

С. В. ЛОНЦИХ
Л. Л. ПЕТРОВ

Стандартные
образцы
состава
природных
сред



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. АКАДЕМИКА А. П. ВИНОГРАДОВА

С. В. ЛОНЦИХ Л. Л. ПЕТРОВ

СТАНДАРТНЫЕ
ОБРАЗЦЫ
СОСТАВА
ПРИРОДНЫХ
СРЕД

Ответственный редактор
доктор технических наук *В. П. Афонин*



НОВОСИБИРСК
«НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1988



5039

Стандартные образцы состава природных сред/Лон-
дих С. В., Петров Л. Л.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-
ние, 1988.—277 с.

ISBN 5—02—028769—5.

Монография — первое в отечественной литературе обобщение опыта создания стандартных образцов состава различных природных сред. Детально освещены все основные этапы разработки образцов, рассмотрен комплекс средств и способов обеспечения правильности при оценке результатов межлабораторного эксперимента, подробно изложены фактические данные по наиболее известным стандартным образцам горных пород, руд, почв, водных растворов и растительных масс.

Книга рассчитана на исследователей, связанных с изучением химического состава природных веществ.

Табл. 68. Ил. 37. Библиогр.: 405 назв.

Рецензенты

доктор технических наук *А. С. Черняк*
доктор геолого-минералогических наук *Б. М. Шмакин*

Утверждено к печати
Институтом геохимии им. академика А. П. Виноградова
СО АН СССР

Получение точной и надежной информации о химическом составе веществ — актуальнейшая задача, которая может быть решена только с привлечением различных физических и химических методов анализа и исследования. Определения химического состава многокомпонентных минеральных веществ и других природных объектов лежат в основе большинства работ, выполняемых в геологии, геохимии, космохимии, океанологии, технологии минерального сырья, агрохимии и других отраслях науки и народного хозяйства. Очевидно, что от качества этих измерений зависит достоверность многих научных гипотез о происхождении и строении Земли и планет Солнечной системы, результативность поисков и разведки, оценка запасов, эффективность и правильность решений во многих областях народного хозяйства.

Ежегодно аналитическая служба страны проводит многочисленные измерения, стоимость которых достигает сотен миллионов рублей. Отличительной особенностью большинства аналитических методов и приборов является условность (относительность) измерений, вследствие чего при выполнении анализа возникает необходимость калибровки аналитических сигналов по веществам с известным составом — стандартным образцам (СО). Отсутствие необходимой номенклатуры СО затрудняет получение достаточно надежной информации о химическом составе веществ. По этим же причинам громадный информационный материал, получаемый в лабораториях различных организаций, часто несопоставим. Все это в значительной мере снижает эффективность научных исследований и промышленных разработок.

Одно из наиболее важных средств, направленных на получение достоверной информации о содержании изучаемых компонентов в минеральных веществах, — создание СО химического состава, которые должны стать основой, обеспечивающей достоверность и единообразие измерений в указанных областях науки и техники. Не менее важная роль принадлежит СО и во внедрении новых экспрессных и высокопроизводительных методов измерений. Необходимость постановки исследований, связанных с аттестацией и выпуском СО минеральных веществ и продуктов их переработки, в последнее время стала очевидной не только физикам и химикам, занимающимся ана-

литическими измерениями, но и исследователям многих других отраслей науки и народного хозяйства.

В предлагаемой вниманию читателя работе предпринята попытка обобщить материалы, касающиеся создания СО многокомплексных минеральных веществ и некоторых других природных сред. Приводится систематизированное изложение этапов и операций, связанных с выпуском СО химического состава таких веществ. Основные этапы их создания включают отбор, подготовку и изучение исходного материала, исследование и оценку его однородности и, наконец, аттестацию образцов по содержанию тех или иных компонентов. При изложении материала мы стремились обобщить имеющийся опыт, накопленный за последние годы как в нашей стране, так и за рубежом, и сделать его доступным для коллективов организаций, приступающих к созданию СО и их внедрению с целью контроля качества аналитических измерений.

Рассмотренные в работе вопросы относятся прежде всего к созданию Государственных стандартных образцов многокомпонентных минеральных веществ, почвенных и растительных масс, но общая схема исследования может быть без каких-либо существенных изменений перенесена на создание СО многих других порошковых материалов, с которыми приходится иметь дело в различных отраслях народного хозяйства.

Нецелесообразно, по-видимому, приводить здесь характеристику и особенности различных методов анализа вещества, так как эти вопросы достаточно полно освещены в специальных монографиях и в периодической литературе. Методики анализа рассматриваются только в той мере, которая необходима для более четкого понимания проблемы.

Мы надеемся, что систематизация информации, касающейся создания СО состава природных сред, принесет известную пользу, так как, с одной стороны, ознакомит широкие круги научной общественности с этим важным вопросом, с другой — позволит повысить эффективность подобного рода разработок, проводимых учреждениями различных министерств и ведомств.

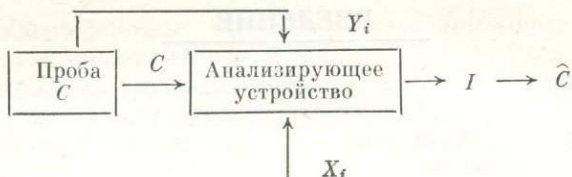
В работах в разные годы принимали участие канд. техн. наук Ю. С. Шафринский, канд. геол.-мин. наук Е. В. Кравченко, канд. физ.-мат. наук Л. А. Берковиц, канд. хим. наук В. А. Григорьев, канд. хим. наук В. Г. Обольянинова, д-р техн. наук А. Н. Смагунова, канд. хим. наук Л. В. Кусакина, канд. геол.-мин. наук И. Я. Коротаева, научные сотрудники и инженеры А. И. Сидоровский, О. А. Дещикова, О. И. Любавина, Е. А. Райкова, И. И. Смоляк, А. С. Сластин, Н. П. Сульдина, О. М. Заковьрин, Е. Г. Емец, В. М. Новиков, Л. А. Персикова, А. К. Паршин, А. Г. Фадеев.

С признательностью мы отмечаем постоянную заинтересованность и внимание к работам по проблеме стандартных образцов природных сред академика Л. В. Таусона. Несомненно также, что создание более 100 типов Государственных стандартных образцов было бы невозможно без активного участия в аттестационных анализах большого числа аналитиков нашей страны, которым авторы выражают свою искреннюю благодарность.

Повышение качества информации о составе различных веществ и материалов, а также эффективность применения методов аналитической химии в науке и производстве в значительной мере связаны с развитием нового научного направления — метрологии анализа веществ и материалов. Метрологические аспекты анализа вещества рассмотрены в работах В. В. Налимова, Д. Доерфеля, А. Б. Шавича, Н. П. Комаря и других исследователей-аналитиков и метрологов [74, 105, 173, 295]. Сейчас происходит интенсивное внедрение метрологии в анализ вещества. Работы в указанной области возглавляются Свердловским филиалом Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии им. Д. И. Менделеева (СФ ВНИИМ) (с 1986 г. он называется Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии стандартных образцов (ВНИИМСО)) и являются также важной составной частью метрологических работ стран-членов СЭВ, при двустороннем сотрудничестве и т. д.

Рассматривая анализ как процесс измерения, мы можем исходить из положений метрологии. С этой точки зрения анализ сводится к измерению свойств исследуемых проб с целью определения их химического состава и заключается в передаче сообщений, информации. Сообщения передаются в форме сигналов, преобразуемых в измерительном устройстве. При анализе такими устройствами служат аналитические установки, методики определений, совокупность операций способа измерений. Химический сигнал, которому соответствует концентрация определяемой компоненты (C), выполняет роль входного по отношению к аналитической установке. На выходе этой установки при анализе возникает выходной аналитический сигнал — I . Задача заключается в нахождении величины входного сигнала — C , по выходному и осуществляется при реализации связи состав — свойство, что производится на основе известного закона действия аналитической установки (теории конкретного метода анализа).

В процессе анализа передаваемый сигнал и само измерительное устройство подвержены воздействию многих факторов, изменяющих и искажающих выходной сигнал. В известной степени условно факторы можно разделить на внешние (X_i), зависящие от условий проведения анализа, и внутренние (Y_i), связанные с особенностью и свойствами анализируемого материала. Это и позволяет представить анализ в таком виде:



и рассматривать величину выходного аналитического сигнала как зависящую не только от концентрации определяемого элемента C , но и от воздействия факторов X_i и Y_i :

$$I = f(C, X_i, Y_i). \quad (0.1)$$

Результатом этих воздействий является то, что в итоге анализа регистрируется не величина истинной концентрации определяемого компонента, а ее оценка \hat{C} , зависящая от разброса значений выходного сигнала, ширина которого оценивается случайными погрешностями; смещения выходного сигнала относительно входного (величина этого смещения характеризует систематические погрешности). Такие воздействия случайного и систематического характера в конечном итоге определяют точность анализа, которая оценивается величиной полной погрешности, включающей ошибки сходимости, воспроизводимости (разброс) и правильности (смещение).

Передаваемый сигнал, как уже указывалось, подвержен воздействию многих факторов, но особенность анализа вещества как измерительного процесса состоит в том, что величина доминирующей погрешности зависит главным образом от физических или химических взаимодействий, протекающих при реализации связи состав — свойство, и обусловлена физико-химическими характеристиками объектов исследования. Так как для ряда методов анализа не разработано достаточно полной теории, то многие методы анализа в значительной мере носят полуэмпирический характер. Это является основным источником погрешностей измерения.

В то же время сложность анализа веществ различного типа существенным образом отличает такого рода измерения от тех, с которыми привыкли иметь дело в экспериментальной физике и классической метрологии.

Под правильностью анализа понимается величина, равная $|\hat{C} - C|$, определяющая степень соответствия между действительным (аттестованным) содержанием элемента и его оценкой, полученной в результате серии измерений, где

$$\hat{C} = \frac{1}{n} \sum C_i.$$

При оценке методов анализа мы вправе предполагать, что найденная концентрация \hat{C} определяемого элемента должна отражать его действительное содержание с погрешностью, величина которой соответствует современным возможностям способа анализа. Если δ — допускаяемый интервал, установленный с учетом требований прак-

тики к способу анализа, то при $|\hat{C} - C| \leq \delta$ различие между действительной концентрацией и ее выборочной оценкой признается незначимым и дисперсия, вычисляемая по формуле

$$S_1^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i (c_i - \hat{C})^2,$$

может быть принята в качестве характеристики точности метода анализа. При $|\hat{C} - C| > \delta$ оценка \hat{C} , полученная по выборке, состоящей из сколько угодно большого числа измерений, является смещенной оценкой действительного содержания, и погрешность метода определяется в виде

$$S = \sqrt{S_1^2 + S_2^2}, \quad (0.2)$$

где S_2^2 — дисперсия, учитывающая неисключенные систематические ошибки и в общем случае характеризующая правильность анализа.

Таким образом, правильности анализа мы придаем статистический характер, считая возможным (если исключены грубые промахи) при соответствующей рандомизации процесса измерений оперировать с ошибками S_2 как со случайными составляющими полной погрешности метода анализа. Собственно, об этом писал в свое время В. В. Налимов, считая, что деление погрешностей, возникающих при анализе, на случайные и систематические условно [173].

Свойства, лежащие в основе одного из методов, могут быть более селективными, чем те, что лежат в основе другого, и, следовательно, в гораздо меньшей степени подвержены воздействию внешних и внутренних факторов в соответствии с (0.1). Поэтому с понятием точности связаны представления об универсальности (специфичности) и чувствительности методов анализа. Метод, обеспечивающий высокую точность при исследовании материалов одного типа, может характеризоваться неудовлетворительными по точности результатами применительно к другим материалам. Отсюда универсальность метода определяется как степень устойчивости основной связи (0.1) и косвенным образом оценивается величиной его полной погрешности (0.2). С величиной погрешности метода анализа связана и другая важная его характеристика — предел обнаружения. Эта величина определяется способностью метода выделить и измерить слабые сигналы, генерируемые от анализируемого элемента. Вследствие шумов измерительное устройство может давать на выходе сигналы даже в случае, если исследуемый элемент в пробе отсутствует. Такие ложные сигналы соответствуют холостому опыту и оцениваются среднеквадратичной погрешностью, вычисленной по результатам измерений.

С погрешностью измерений связана и другая метрологическая характеристика метода анализа, определяемая отношением величины полезного сигнала к величине шума, например при спектральном анализе $I_{\text{д}}/I_{\text{ф}}$. А. Н. Зайдель [82] использует в качестве метрологической характеристики величину, обратную пределу обнаружения

(в английской терминологии *detectivity*). В русском языке можно пользоваться хорошо отражающим суть дела термином «детективность», под которым предлагается понимать свойство метода анализа открывать следовые концентрации определяемых элементов. Очевидно, что с увеличением предела обнаружения детективность метода уменьшается, и наоборот.

Важной метрологической характеристикой выступает представительная информационная масса анализируемой пробы [12], диапазон определяемых содержаний, нижняя (верхняя) граница определяемых содержаний и ряд других [267].

В общем случае изучаемое свойство должно быть достаточно специфическим и зависеть главным образом от содержания определяемого элемента, а в меньшей мере — от других, внешних и внутренних, факторов. Кроме того, оно должно быть достаточно чувствительным к изменению концентрации исследуемого компонента, являться оптимальным, однозначным, простым и помехоустойчивым.

Весьма важная особенность анализа как процесса измерений — то, что почти все современные методы аналитики — это методы относительные, которые необходимо градуировать по СО. Стандартные образцы состава, согласно ГОСТу 8.315-78 [59] и другим руководствам [165, 198], применяются для сличения ранее изготовленных и новых образцов одного и того же типа; для контроля всех стадий разработки новых методик и метрологической оценки параметров вновь создаваемых и внедряемых методик; для метрологической оценки параметров вновь создаваемой анализирующей аппаратуры; для передачи измерительной информации от СОС высших разрядов к тем же типам СОС низших разрядов; для градуировки аппаратуры неdestructивных методов анализа и т. д. Несомненно, что стандартные образцы состава в настоящее время — главное звено в системе обеспечения достоверности аналитической информации. Это вполне объясняет и интерес авторов к данной проблеме, и их желание обобщить накопленный опыт по разработке и применению стандартных образцов природных сред.

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНЫХ СРЕД

Получение точных и надежных данных о содержаниях главных элементов и элементов-примесей в природных образованиях давно уже стало острой необходимостью для углубленных общенаучных и прикладных исследований. Достижение этого возможно только на основе проведения комплекса исследований и разработок, центральное место в котором занимает создание стандартных образцов разнообразных природных веществ и их внедрение в аналитическую службу организаций, занимающихся изучением вещественного состава природных образований.

Современное состояние разработки СО в различных странах и номенклатура уже созданных образцов тесно связаны с развитием промышленности и науки, в частности метрологии, и с некоторыми другими обстоятельствами и имеют уже свою историю, краткое рассмотрение основных моментов которой представляется весьма полезным.

1.1. НЕМНОГО ИСТОРИИ

Начало работ по стандартизации различных веществ и материалов в развитых капиталистических странах относится к концу XIX — началу XX в. В это же время в США, Великобритании, Японии, несколько позднее и во Франции оформились и специальные организации и комитеты, которые ставили своей задачей способствовать широкому развитию стандартизации в промышленности и других областях хозяйства своих стран [78, 253—255]. Создание первых СО природных веществ относится к 1905 г., когда Национальное бюро стандартов США выпустило СО железных руд [333].

В нашей стране работы подобного плана начаты после Великой Октябрьской социалистической революции по инициативе ленинградских и уральских ученых и были в дальнейшем сосредоточены во Всесоюзном научно-исследовательском институте стандартных образцов ВНИИСО (г. Свердловск). На протяжении нескольких десятков лет исследователи Лаборатории стандартных образцов, преобразованной затем во ВНИИСО, накопили богатый опыт и выпустили большое количество материалов, сплавов и руд, в основном для предприятий черной металлургии. Опыт работы ученых этого

коллектива В. М. Соловьева, В. В. Степина, М. И. Цеханского, Ю. Л. Плинера и других был творчески использован рядом исследователей, организовавших выпуск СО для цветной металлургии, геологии, машиностроения [134, 135, 203, 249, 259, 275, 294].

Одним из авторов настоящей монографии совместно с профессором Я. Д. Райхбаумом в течение 1955—1958 годов были проведены исследования, связанные с выпуском СО редкометалльных руд и концентратов [144, 146]. Эти работы, выполненные в Лаборатории физических методов исследования Иркутского государственного института редких металлов (ИРГИРЕДМЕТА), позволили создать 12 СО, аттестованных по содержанию Zr, Nb, Ta, Hf, Be, Li, Sn, In, Ge. Указанные образцы были выпущены в небольших количествах (30—50 кг) и быстро разошлись по лабораториям научно-исследовательских институтов, геологических управлений и горно-обогатительных комбинатов. Проведение работы еще в 50-е годы показало актуальность подобного рода исследований и выявило громадную заинтересованность в СО аналитической службы страны. Существенным недостатком этой работы, как, впрочем, и других исследований, выполненных в ряде отраслевых научно-исследовательских институтов, явилось то, что созданные СО не были обеспечены метрологической аттестацией и обслуживанием и выпущены в весьма небольших количествах.

Начало работ по созданию СО горных пород с установленными содержаниями главных, малых элементов и микропримесей относится к 1949 г. и связано с выпуском первых образцов гранита G-1 и диабазы W-1. В 1951 г. появилась и первая публикация, в которой были приведены данные относительно методики приготовления образцов, первые результаты международного анализа с их интерпретацией. Существенные расхождения аналитических данных, полученных в результате межлабораторного эксперимента, стали неожиданностью как для аналитиков, так и для исследователей, занимающихся изучением химизма горных пород [341].

В процессе создания образцов пород перед авторами разработок стояла дилемма: идти по пути либо приготовления синтетических образцов, в которых отклонение каждого компонента должно быть известно, либо создания СО естественных многокомпонентных минеральных веществ со всеми вытекающими затруднениями в установлении содержаний исследуемых элементов. Вопрос был решен в пользу второго способа, что и следует поставить в заслугу американским исследователям, так как синтетический образец не мог бы соответствовать в полной мере физико-химическим свойствам естественной породы и удовлетворять требованиям различных методов измерений.

Поскольку работа проводилась впервые, следует более подробно остановиться на ней, обсудив как ее слабые стороны, так и достоинства. Штуф для создания первого СО гранита G-1 был взят в виде удлиненного бруса общей массой около 38 кг и очищен с поверхности от пыли, растительных остатков и пр. Процессу дробления предшествовали отбор и изготовление 16 шлифов. Максимальные

размеры частиц измельченного образца составляли 175 мкм. Весь подготовленный порошок перемешивался в течение 5 ч в большой фарфоровой мельнице с небольшим грузом, состоящим из хорошо очищенных кремневых галек, после чего смесь высыпалась на холсты и делилась на две равные части. От одной из этих частей брались четыре навески по 70 г, а затем она подвергалась квартованию на делителе Джонса до получения двух 400-граммовых проб. Указанные навески отбирались для сравнения с исходной пробой. Затем каждая из половин снова перемешивалась и объединялась в одну пробу, из которой в 562 банки расфасовывался материал образца. Аналогичным образом обрабатывалась проба диабаз, с той только разницей, что масса ее составляла ~95 кг и она доводилась до размера частиц 150 мкм и меньше. Количество шлифов из этого образца составляло 12 штук.

К существенным недостаткам в процессе создания этих первых СО следует прежде всего отнести их небольшую массу, отсутствие данных по оценке однородности и сравнительно большие размеры частиц. Последние два фактора могли значительным образом увеличить ошибку при измерениях состава, о чем неоднократно упоминалось в последующих публикациях многих авторов, хотя прямых доказательств тому не было приведено ни в одной работе зарубежных исследователей. Вероятно, нужно согласиться с выводом создателей первых образцов, что один из источников ошибки при применении СО для измерений концентраций элементов в разных пробах связан с влиянием химического состава проб на результаты анализа и что создание большой коллекции СО пород, минералов и почв является острой необходимостью.

Хотя американские исследователи и отмечали важное значение больших запасов СО для длительного меж- и внутрилабораторного анализа, масса первых образцов оказалась явно недостаточной. Дальнейшие публикации касались измерений вещественного состава указанных стандартов в различных лабораториях мира, оценке точности и воспроизводимости этих измерений, интерпретации методов химического и спектрального анализов. Так, уже в 1952 г. был сделан вывод о тенденции занижения содержания SiO_2 и завышения Al_2O_3 [343]. Вывод этот был получен путем испытания правильности анализов на стекле, которое по химическому составу было близко к составу гранитов. Результаты этого испытания обсуждены в работе [342], где, кроме того, представлены материалы оценки точности анализов G-1 и W-1. В качестве предпочтительной оценки установленного содержания принималось арифметическое среднее для всех главных компонентов, за исключением SiO_2 и Al_2O_3 . Сравнение результатов определений Si и Al, полученных в исследуемых пробах и образцах синтетического гранитного стекла (в котором содержание элементов было известно), позволило констатировать наличие систематического расхождения. Поэтому Г. Ферберн [342] вводит поправочные коэффициенты, прибавляя 0,5% к среднему для кремнезема в G-1 и 0,35% к среднему для кремнезема в W-1, соответственно уменьшая количество глинозема.

Р. Стивенс и соавторы [394] в 1960 г. обобщили и обсудили результаты более чем 30 новых анализов. Авторы подтвердили, что занижение для SiO_2 является следствием неполного осаждения кремнезема, которое имело место в большинстве лабораторий.

Следует отметить, что кроме химического и спектрального методов измерений при создании СО до 60-х годов почти не использовались другие физические методы исследования. В 60-х же годах диапазон методов измерений значительно расширился, в основном за счет физических способов анализа (нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный и др.).

В 1960 г. Г. Фридман [350] показал большую роль модального анализа * при создании СО. В частности, им был оценен химический состав образцов по данным модальных исследований G-1 (чего не сделал Г. Ферберн), оказавшийся близким к результатам прямых химических измерений.

Необходимость тщательных межлабораторных модальных анализов и возможность их использования для контроля химических определений подчеркивали и другие исследователи, в частности К. Хайер [361], которым предложено вычислять химический состав из модального не с помощью массовых процентов, а путем вычисления «эквивалентных молекулярных единиц» (по П. Ниггли) или «процентов катионов» (по А. Барту). Однако это предложение не получило поддержки со стороны метрологов.

В 1962 г. с обобщением новых данных по G-1 и W-1 выступили М. Флейшер и Р. Стивенс [349], которые подтвердили ранее высказанное предположение о завышении результатов измерений концентраций Al_2O_3 и занижении концентраций SiO_2 и сопоставили определения главных компонентов по данным различных авторов и выполненные разными методами (химический, спектрографический, квантометрический, нейтронно-активационный и др.). Для целого ряда элементов указан наиболее предпочтительный метод определения. Достаточно подробный обзор работ, проведенных по СО гранита G-1 и диабазы W-1, был опубликован в 1965 г. Е. С. Кабановой [92], а Д. Шоу в своей интересной как для геохимиков, так и для аналитиков книге [307] особо подчеркнул значимость проведенных по этим СО исследований.

К середине 60-х годов скромные запасы G-1 и W-1 были почти полностью исчерпаны, и геологическая служба США совместно с метрологами с 1964 г. приступила к созданию новых шести СО: C-2 — гранита, GSP-1 — гранодиорита, AGV-1 — андезита, PCC-1 — перидотита, DTS-1 — дунита, BCR-1 — базальта. При выпуске этих образцов были учтены недостатки создания G-1 и W-1. Масса исследуемых материалов увеличена до 80—120 кг, размер зерен уменьшен до 74 мкм; большое внимание уделялось исследованию

* Модальный состав — действительный минералогический состав породы, выраженный в массовых процентах. В отечественной литературе данный термин применяется редко, чаще употребляется словосочетание «количественный минеральный состав».

гомогенности и возможностям загрязнения [346, 397]. Подготовка проб к анализам, включая изучение однородности и загрязнения, осуществлялось последовательным выполнением ряда этапов и операций. Дробление отобранных образцов производилось в щековой и валковой дробилках, измельчение — в шаровой мельнице. Перемешивание осуществлялось в специальном смесителе, изготовленном из нержавеющей стали.

Изучение гранулометрического состава подготовленных образцов показало, что свыше 98% порошка составляют частицы размером менее 88 мкм, причем среди них содержится 93% частиц с размерами менее 74 мкм.

Как уже отмечалось, в процессе создания новых СО серьезное внимание уделялось устранению загрязнений при подготовке материала, однако железные стружки не удалялись из смеси из опасения потери магнитных минералов. Допускалась возможность заражения от смесителя, поскольку масса в нем перемешивалась около 300 раз. Оценка возможного заражения от нержавеющей стали при этом производилась по измерению содержания Ni и Cr в образцах на различных стадиях усреднения. Результаты исследования позволили констатировать незначительность такого заражения [397].

Учитывалась и возможность заражения от фарфоровых шаров шаровой мельницы, масса которых после измельчения 1100 кг породы изменилась от 165 до 164 кг, откуда возможность заражения оценивается примерно в 0,1%, из них $\frac{3}{4}$ составляет глинозем. Исследование однородности проводилось по Ni, Cr, Cu и Zr. Как видно из краткого изложения методики подготовки проб, в ней были учтены вопросы, связанные с исследованием однородности аттестуемого материала (по размеру и составу), изучением возможности заражения, размером частиц и массой образцов. Вместе с тем, устраняя недостатки, имевшие место при выпуске G-1 и W-1, создатели новых американских СО не уделили внимания модальному анализу, необходимость и достоинство которого неоднократно отмечались в американской печати; они ограничились общим петрографическим описанием пяти из шести образцов без оценки средних составов и природной дисперсии породообразующих минералов [341, 342].

Ф. Фланаган [346] привел первые предварительные данные о содержании двадцати четырех главных компонентов и микроэлементов. В последующие годы в печати появляются новые сведения, касающиеся состава шести перечисленных СО, уже на значительно большее число элементов — 57 [347]. Примерно в это же время к созданию СО приступили в ГДР (Центральный геологический институт в Берлине) и во Франции (Центр петрографических и геохимических исследований в Нанси) [220, 357, 358, 381—384].

Отмечая важную роль СО как метрологических мер для калибровки приборов, для сравнения результатов анализов, исследователи ГДР уделяют большое внимание массе проб, а также оценке однородности аттестуемого материала и размерам его частиц. Решение о создании собственных СО в ГДР было принято в 1961 г., и основанием к этому послужило то, что количество СО, которое может

быть закуплено у США, явно недостаточно и не в состоянии обеспечить потребности аналитической службы ГДР и ряда других стран. Первыми стандартами ГДР являлись: GM (гранит), BM (базальт), ТВ (глинистый сланец) и КН (известняк), представляющие наиболее распространенные породы земной коры. Были учтены недостатки создания G-1 и W-1, в частности касающиеся массы проб, размера зерен и оценки однородности. Как отмечалось в работах [357, 383], отбор начальной большой валовой пробы массой ~ 1 т, от которой можно всегда отделить 200—400 кг, в состоянии обеспечить измерения не только в ГДР, но и в социалистических странах на достаточно большой период времени. Трудность усреднения таких больших количеств материала потребовала и более тщательной оценки однородности.

Отобранная проба сначала подвергалась дроблению до 20 мм, измельчению в барабанной мельнице до 2 мм и истиранию в шаровой мельнице до 0,09 мм. Рассортировка осуществлялась на шаровой мельнице с отсеиванием зерен больших размеров, вследствие чего избыточное зерно (больше размера сита) составляло 3—5%. По мнению Н. Грассмана, наличие 95% зерен размером 0,09 мм гарантирует достаточную однородность материала. Поскольку для анализов требуются небольшие навески, однородный порошковый материал перед анализом может быть дополнительно истерт до 0,06 мм. Исследование однородности считалось важнейшей задачей и проводилось по большой выборке рентгеноспектральным методом, позволяющим достаточно производительно и с хорошей точностью делать измерения. В некоторых случаях, когда несколько проб давали различные показания, производился химический анализ. Всего по всем четырем образцам было проведено 4500 измерений однородности, результаты которых статистически оценены по схеме дисперсионного анализа. Для оценки однородности с 99%-ной статистической надежностью для различных типов пород использовались разные элементы: для гранита — Rb, Zr, Fe, базальта — Sr, Zr, Mn, глинистого сланца — Zr и Fe и известняка — Fe, Sr. При оценке однородности использовался прием, основанный на сравнении двух средних результатов, каждый из которых получался при анализе 15—16 проб. Гомогенизация считалась достигнутой, если разность $\bar{X}_1 - \bar{X}_2$ в каждом случае была меньше $\Delta\bar{X}$, где $\Delta\bar{X}$ оценивалась по формуле

$$\Delta\bar{X} = \frac{t(p, n) S}{\sqrt{(N_1 - N_2)(N_1 + N_2)}},$$

в которой $t(p, n)$ — табличная величина коэффициента Стьюдента при фиксированных p и n ; N_1 и N_2 — число результатов при установлении \bar{X}_1 и \bar{X}_2 ; S — стандартное отклонение. При установлении рекомендуемых концентраций принимались в расчет результаты измерений, лежащие в доверительном интервале, равном $\bar{X} \pm S$.

В первых своих публикациях Н. Грассман [358] и Р. Шиндлер [383] большое внимание уделяли описанию методов измерений химического состава пород и методикам обработки результатов анализа.

По данным 1967 г. в химических анализах на главные компоненты приняли участие 22 лаборатории. Определялись микропримеси в 15 лабораториях. Измерения проводились химическими, нейтронно-активационными и рентгеноспектральными методами. В последующие годы число лабораторий, принимавших участие в исследованиях, было увеличено, возросло и разнообразие методов. В работах исследователей ГДР при установлении рекомендуемых концентраций учитывались многие факторы: способы анализа, стандартизация операций, возможные погрешности методов измерений и др. Так же как и американские исследователи, создатели СО в ГДР пришли к выводу о завышении содержания глинозема и занижении — кремнезема, происходящим благодаря неполному осаждению кремниевой кислоты, при этом в растворе оставалось до 0,1% SiO_2 [384]. Поэтому при точных измерениях в дальнейших работах химики стали учитывать растворимую часть кремниевой кислоты и вводить поправку в результаты анализов. В своих публикациях исследователи часто приводят информацию о среднем и рекомендуемом содержании аттестуемых компонентов, значения которых нередко могут различаться между собой.

С 1960 г. приступили к созданию СО во Франции. Первый СО гранита GR-1, изготовленный в Центре петрографических и геохимических исследований (Нанси), был очень малой массы (около 12 кг) и его выпуск нельзя признать по этой причине удачным. Но уже последующие образцы, созданные в 1963 г., — граниты GA, GN и базальт BR, были выпущены в количестве от 80 до 160 кг. Обработка отобранных проб заключалась в последовательном дроблении сначала до 6—8 мм, а затем в клещевом дробителе до 3 мм. Полученный материал усреднялся, а затем делился на равные части по 5—10 кг. Каждая из частей дробилась в специальной дробилке до размеров частиц ~ 1 мм и вновь делилась на порции весом до 0,5 кг. Дальнейшее измельчение этих порций производилось в механических фарфоровых мельницах в течение 10 мин, после чего производилось новое квартование до получения окончательных навесок, составляющих 20—40 г. Каждый из образцов указанной массы подвергался дальнейшему истиранию в агатовой ступке до размера частиц 120 мкм, который, по мнению М. Рубо, вполне достаточен для последующих анализов. Полученные таким образом части истертой породы исследовались на однородность с использованием оптического анализатора-квантометра.

Градуировка квантометра для проведения аттестационных измерений осуществлялась по синтезированным «рабочим образцам», приготовленным из спектрально-чистых оксидов и других химических соединений. Такое решение было принято для устранения неуверенности, связанной с возможными систематическими погрешностями методов анализа. Французские исследователи приняли относительно крупный размер частиц, близкий к размерам частиц первых американских образцов G-1 (0,2 мм) и W-1 (0,15 мм), хотя в ряде зарубежных публикаций (в том числе американских и французских авторов), как уже указывалось, давалась критическая оценка такого выбора [307, 336].

Оценивая методы анализа, М. Рубо отмечает, что применение эмиссионного спектрального метода с фотографической регистрацией спектров позволяет решать проблему измерений довольно несовершенным образом. В то же время квантометрический вариант этого метода является эффективным и в достаточной мере надежным способом измерений концентраций главных, малых элементов и микропримесей в горных породах.

В Советском Союзе работы по созданию образцов горных пород проводились в Ленинградском университете [130] и в ИГЕМ АН СССР [280, 281], где были выпущены образцы нефелинового сиенита Lep-X и образцы гранодиорита, мнаскита, диабаза и перидотита. Несмотря на большой объем аналитических измерений исследуемых материалов, они долгое время не были обеспечены метрологической аттестацией и, кроме того, подготовлены в ограниченном количестве. Отмеченных недостатков удалось избежать при создании первых отечественных СО горных пород, включенных в Государственный реестр мер и измерений СССР, а именно траппа, эссекитового габбро и альбитизированного гранита (СТ-1, СГД-1, СГ-1).

Шестидесятые годы, особенно их вторая половина, стали временем интенсивного развития работ, направленных на создание СО минеральных веществ. Кроме СССР и перечисленных выше государств, СО многокомпонентных минеральных веществ были разработаны в Канаде, Великобритании, Колумбии, Швейцарии и других странах. Всего к 1970 г. было создано около 40 СО горных пород и более десяти мономинеральных веществ [93]. Стандартные образцы других природных сред к этому времени практически еще не были разработаны, исключая два стандарта Национального бюро стандартов США — стандартные материалы садовых листьев и бычьей печени [388]. Дальнейшее развитие работ по СО природных веществ оценивается нами как новый, современный этап исследуемой проблематики.

1.2. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Как видно из приведенного выше обзора, обеспечение точности и надежности измерений химического состава многокомпонентных минеральных веществ волнует ученых многих стран. Работы по выпуску СО проводятся различными метрологическими, академическими и отраслевыми организациями. Казалось бы, создание новых СО должно координироваться соответствующими международными организациями и потребность в них удовлетворяться путем кооперации и обмена. Но среди капиталистических государств в этом вопросе согласованности нет. К 1970 г. образцы базальтов выпущены в пяти странах, образцы гранита — в шести и т. д. [93].

Можно также констатировать тот факт, что общим недостатком перечисленных выше работ было отсутствие единообразия в методиках отбора, обработки проб и оценки результатов измерений. На-

зывались различные массы (12—160 кг), рекомендовался разный конечный размер зерен, часто не оценивалась на необходимом уровне однородность исследуемого материала, не использовался модальный анализ и др.

Несомненно, что отсутствие единой методики отрицательно сказывалось на состоянии всей проблемы создания СО и в конечном итоге вносило значительные затруднения при интерпретации результатов измерений, при внедрении в аналитическую службу образцов, изготовленных разными исследователями.

Впервые общие требования к СО веществ и материалов сформулированы в Советском Союзе и оформлены в виде ГОСТа 14263-69 [58].

Соответственно положениям этого ГОСТа, СО состава веществ и материалов представляют собой меры в виде веществ для воспроизведения при определенных условиях, содержания в них всех или части следующих компонентов: элементов, их соединений, изотопов и др. В упомянутом ГОСТе наряду с определением самих СО четко формулировалось их назначение, устанавливалось, что же является их основными метрологическими характеристиками, излагались общие требования к СО. Регламентации ГОСТа 14263-69 были положены нами в основу работ, связанных с осуществлением выпуска СО трех горных пород: траппа (СТ-1), габбро-диорита (СГД-1) и альбитизированного гранита (СГ-1). В процессе создания указанных образцов горных пород и других минеральных веществ и почвенных масс требования ГОСТа, естественно, были дополнены и конкретизированы [136—143]. Конкретизация касалась почти всего комплекса задач, решаемых при создании СО состава природных веществ. В подготовленных публикациях нашли отражение вопросы подготовки материала СО минеральных веществ [149, 298, 299], исследование и оценка однородности подготавливаемого материала СО [126—128], планирование межлабораторного эксперимента [138, 300], аттестационные исследования [16]. Были обсуждены способы и приемы обеспечения достоверности аттестуемых значений [140] и, в частности, применение в этих целях детальных минералого-петрохимических (модальных) исследований [109, 110]. Не были оставлены в стороне и вопросы использования СО в аналитической практике. Часть публикаций была посвящена использованию СО при разработке конкретных методик анализа [14, 67, 72, 268], а другие касались оценки возможностей разных аналитических методов [71, 141, 142]. К 1978 г. коллективом иркутских исследователей были созданы и внедрены в аналитическую службу страны 45 СО природных веществ [145, 264], утвержденных в ранге Государственных СО (ГСО).

Большой вклад в разработку многих общих положений и углубление отдельных частных вопросов стандартизации состава веществ внесла вышедшая в 1976 г. книга Ю. Л. Плинера, В. В. Степина и В. И. Устиновой «Стандартные образцы металлургических материалов» [198]. В ней детально рассмотрены вопросы подготовки материала для выпуска СО, задачи нормирования и расчета однородности вещества СО, процессы установления содержаний аттестуемых

компонентов и вопросы планирования выпуска СО состава. В упомянутой работе обобщен громадный опыт по созданию СО состава и стандартизации, накопленный в черной металлургии.

За рубежом в последние годы активно работают по проблеме СО многие исследователи, но особо отметить надо постоянные публикации С. Аббея [316—320]. Значительным достижением стало создание в 1976 г. международного журнала «Geostandards Newsletter», призванного публиковать сообщения исследователей, изучающих геохимические эталонные вещества, включая обсуждение компилятивных данных. В журнале могут также публиковаться статьи, в которых критически оцениваются методы подготовки геохимических эталонных веществ и обрабатываются эти данные; периодически модернизируются рекомендованные значения; изучаются и каталогизируются доступные геохимические эталонные материалы; разрабатываются вопросы номенклатуры. В нем могут освещаться дискуссионные моменты изготовления (производства) геохимических эталонных веществ в форме диалогов между геоаналитиками и геохимиками.

Подчеркивалось также, что создание и содержание целой гаммы СО с их анализом на все химические элементы — очередная важная задача геохимии, решение которой даст возможность исследовать проблему геохимической эволюции и зональности в природе. Одна из первых публикаций журнала освещала историю создания СО гранита G-1 и диабазы W-1 [324]. Регулярно в журнале публикуются библиографические обзоры по геохимическим стандартам [378, 379].

В журнале кроме перечисленных выше вопросов очень часто рассматриваются также методики анализа тех или иных компонентов с привлечением обширных данных по содержанию изучаемых элементов в различных СО, причем эти публикации условно можно разделить на четыре группы.

К первой следует отнести такие статьи, в которых приводится разработанная для определения одного-трех элементов методика (в рамках того или иного метода) и ее достоинства иллюстрируются на примере анализа широкого круга СО. Здесь и определение Cs в 21 СО методом пламенной спектрометрии [354], и анализ 45 СО методом эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на Be и Zr [402], и определение Mo и W в 13 геохимических эталонных материалах при помощи спектрометрического цинк-дитиолового метода [334], и анализ на U, Th и K методом γ -спектроскопии в различных СО [329], и определение Cl в 30 СО методом рентгеновской флуоресценции [393], и определение F и Cl автоматизированным фотометрическим анализом [351], и анализ на F и общую воду соответственно поноселективным электродом и титрованием по методу Фишера в 33 СО [398], и определение H_2O^+ в 31 СО с помощью автоматизированного анализатора [389], и анализ на Ag, Te и Pd в 17 СО путем масс-спектрометрии с изотопным разведением [367] и т. д. К другой группе можно отнести публикации, где рассматривается определение одного или нескольких компонентов в СО раз-

личными методами и проводится их сопоставление, например [352, 374, 387]. Третью группу подобных публикаций представляют статьи, в которых исследуется небольшое число СО, но применяется многоэлементный метод, например нейтронно-активационный [338, 380, 390]. К четвертой группе можно отнести статьи, в которых тем или иным способом анализируются стандартные материалы нетрадиционного состава, иногда очень сложные для анализа большинством имеющихся методов. Примером здесь могут служить работы по марганцевым конкрециям [337, 372].

Однако наличие специализированного журнала не снижает поток публикаций по СО минеральных и прочих природных веществ в других аналитических изданиях. Так, Ф. Фланаган в 1979 г. опубликовал статью [348], освещающую историю подготовки СО минеральных веществ и дальнейшие программы геологической службы США. Постоянно публикуются сведения о новых СО [345, 356, 377], о дополнительных данных к ранее созданным СО [148, 366], о разработке и апробации методик определения бериллия [400], бора [331], фтора [364], хлора [340], меди и никеля [396], селена [386], благородных металлов [371], редкоземельных; [375] и радиоактивных [247] элементов.

Очень важны в практической работе аналитиков и других потребителей СО, а также их разработчиков сводные обзоры по уже созданным СО. Наиболее известные из них, посвященные получившим международное признание СО горных пород и других минеральных веществ и почв, — обзор С. Аббея [322] и К. Говиндаражу [355]. В СССР и странах СЭВ большой известностью пользуется «Каталог стандартных образцов состава минерального сырья», изданный ВИСом в 1979 г. [98]. Новое издание этого каталога, дополненное свежими данными, вышло в 1983 г. [99]. Значительным достижением следует считать выпуск в 1978 г. в нашей стране новых ГОСТов: ГОСТ 8.315-78 «Стандартные образцы. Основные положения» [59] и ГОСТ 8.316-78 «Аттестация и утверждение государственных стандартных образцов» [60]. ГОСТ 8.315-78 посвящен общим вопросам разработки, утверждения СО, регламентирует порядок их регистрации, учета и применения и заменил упоминавшийся уже ранее ГОСТ 14263-69; ГОСТ 8.316-78, регламентирующий выполнение этапов аттестации и утверждения СО, разработаны впервые. Детально основные положения этих документов будут рассмотрены в соответствующих главах книги, а здесь приведем лишь некоторые статьи ГОСТа 8.315-78, посвященные назначению и классификации СО.

Определение СО. Стандартный образец состава и свойств веществ и материалов — средство измерения в виде вещества (материала), состав или свойство которого установлены при аттестации.

Назначение СО. Стандартные образцы предназначены для обеспечения единства и требуемой точности измерений посредством: градуировки, аттестации и проверки средств измерений; аттестации методик выполнения измерений; контроля правильности результатов измерений; измерения состава и свойств веществ и материалов методами сравнения.

Классификация СО. В зависимости от специфики аттестуемой характеристики СО подразделяются на стандартные образцы состава и стандартные образцы свойств.

Основными метрологическими характеристиками являются значение аттестуемой характеристики СО и значение его погрешности.

В зависимости от установленного порядка утверждения СО подразделяется на следующие категории:

государственные стандартные образцы (ГСО);

отраслевые стандартные образцы (ОСО);

стандартные образцы предприятий (СОП).

Применение СО регламентируется, согласно ГОСТу, нормативно-технической документацией, устанавливающей методы и средства измерений состава и свойств веществ и материалов.

Следует также упомянуть, что по некоторым этапам разработки СО имеется нормативная документация Госстандарта только в виде руководящих документов (РД). И после появления ГОСТов работы в рамках проблемы СО состава — по созданию новых приемов исследования, совершенствованию известных приемов и операций, по разработке новых метрологических документов и т. д. — активно продолжаются. Совершенствуется и организационная структура метрологических организаций. Так, согласно Н. Г. Семенко, быстрое расширение выпуска и применения СО в народном хозяйстве привело к необходимости объединения и координации действий в государственном масштабе; с учетом этого Госстандарт утвердил основополагающий документ (РД 50-154-79), устанавливающий структуру и функции Государственной службы стандартных образцов (ГССО) [235]. ГССО определяется как система научно-исследовательских и производственных организаций, подведомственных Госстандарту, АН СССР, министерствам и ведомствам и объединенных определенными функциями, связанными с созданием и применением СО. Утверждены Госстандартом типовые положения о головных и базовых организациях по стандартным образцам (РД-50-155-79). Совершенно особое значение для повышения качественного уровня аналитических работ имеет утвержденный Госстандартом в 1979 г. документ, зафиксировавший обязательность использования СО в метрологических работах (РД-50-168-79), и начавшаяся в некоторых отраслях народного хозяйства аттестация аналитических лабораторий. По сведениям, приведенным в [235], к 1981 г. в Государственном реестре были зарегистрированы ГСО: для измерения состава черных металлов (номенклатура свыше 700 типов); для измерения состава цветных металлов и сплавов (737 типов); для измерения состава руд, горных пород и других видов ископаемого сырья (188 типов).

Стандартных образцов различных природных сред (исключая минеральные вещества) — почвенных и растительных масс, других биологических субстанций, стандартов состава вод и аэрозолей — почти не имеется (даже в ранге отраслевых!) и, по-видимому, здесь одно из самых актуальных направлений в разработке СО. Приведенные выше данные об организационных мероприятиях Госстандарта, направленных на улучшение разработки, быстрее внедрение и постоянное использование СО свидетельствуют о том, что в настоящее время эта проблема получила в СССР общегосударственное значение.

Активно идут работы по СО в странах народной демократии в рамках как собственных государственных программ, так и СЭВ. Об участии различных государств в международных организациях по стандартизации приводятся данные в статье Л. К. Исаева, где констатируется, что «...в течение ближайшего десятилетия международная кооперация в области СО достигнет высокого уровня, возможно, даже более высокого, чем по другим средствам измерений. Следует ожидать быстрого развития экспорта СО, особенно в развивающиеся страны; можно считать, что экспорт СО — это экспорт элементов научного потенциала...» [90, с. 53].

Перед аналитической химией стояла и несомненно остается в дальнейшем задача увеличения точности определения [4, 83, 84]. Метрологическое обеспечение анализа сейчас, да и в обозримом будущем, в значительной мере основывается на СО состава. Несомненно, что кроме отработки вопросов, связанных с определением оптимальной номенклатуры СО природных сред, на повестке дня стоят задачи расширения круга стандартизуемых параметров. Значит, в дальнейшем будет необходимо активнее включать в число аттестуемых изотопные характеристики, фазовый состав и некоторые свойства веществ. Нужно создавать СО для локальных методов анализа. В связи с ростом требований к точности аналитических определений актуальнейшей становится проблема улучшения качества самих СО. Несомненно в этой связи стремление к оптимизации каждого этапа создания СО, равно как и их оптимизация по снижению трудозатрат. Важным представляется исследование возможности оптимального применения СО при контроле определений, разработке методик, выявлении достоинств и недостатков сравниваемых методов и т. д. Наконец, следует, вероятно, разрабатывать пути нестандартных применений СО, когда вся та огромная информация, которая в них заложена, может быть реализована для решения насущных задач и проблем в смежных отраслях знания.

ГЛАВА 2

СОЗДАНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

При разработке СО выполняются сложные и многопрофильные исследования. Так, для создания СО минеральных веществ необходимы данные петрографии, минералогии, геохимии, знание технологии переработки минеральных веществ, правил применения приемов аналитической химии, математической статистики и теории планирования эксперимента. Согласно Ю. Л. Плинеру и соавторам [198], при разработке СО металлургических материалов кроме упомянутых выше привлекаются сведения из физической химии, металлургии, металловедения, теории резания и других научных дисциплин. Ясно также, что создание СО почвенных и растительных масс

и разнообразных животных сред требует использования данных почвоведения и агрохимии, ботаники и зоологии, биохимии, биогеохимии и медицины, сведений по состоянию исследований в экологической науке и потребностей в таких образцах при мониторинге окружающей среды и в поисковой геохимии. Наряду с известным своеобразием каждого СО, будь то магматическая горная порода или определенного вида почва или СО растительной ткани, имеются, во-первых, общие требования к СО и, во-вторых, процесс создания каждого из них подчиняется в основных моментах общей схеме исследования. Эти общие моменты и будут в первую очередь являться предметом обсуждения в данной главе, в какой-то мере найдут отражение и специфические приемы исследования, характерные только для образцов того или иного типа.

2.1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СО И СХЕМА ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ИХ СОЗДАНИИ

2.1.1. Общие требования к СО

Требования общего плана к СО веществ и материалов обсуждались рядом исследователей. Мы рассмотрим ниже данные двух работ [270, 327]. По мнению К. Тосиясу [270], СО для анализа окружающей среды должны удовлетворять следующим условиям:

однородность: при отборе проб из любой части образца результаты анализов должны совпадать в пределах погрешности метода измерений;

гарантия количества образца: должно быть в наличии такое количество образца, чтобы им можно было снабжать заинтересованные организации в течение по крайней мере 10 лет;

сохранность: даже при длительном хранении образца не должно наблюдаться изменение его состава и загрязнение, образцы не должны взаимодействовать с тарой, в которой они хранятся; не должно происходить взрывов и других явлений, обусловленных выделением газов и нестабильностью продуктов разложения;

соответствующая концентрация исследуемого компонента: не должно наблюдаться значительных отличий от состава анализируемого образца или от концентрации определяемого данным методом исследуемого компонента;

стоимость: для обеспечения возможности широкого использования образцы должны быть недорогими — при этом пути их распределения могут быть самыми разнообразными и образцы должны доходить до потребителей без больших затрат с их стороны.

В работе [327] особо подчеркивается, как одно из общих требований к СО, важность получения потребителем СО следующей информации: конкретных указаний, для каких целей предназначен материал; какова гомогенность материалов и какой объем образца надлежащим образом представляет данный материал.

Общие требования к Государственным стандартам образца в СССР зафиксированы в ГОСТе 8.315-78 [59]. Целесообразно изложить их наиболее полно.

1. Стандартные образцы должны соответствовать требованиям ГОСТа 8.315-78 и нормативно-технической документации на группы стандартных образцов и на стандартные образцы конкретных типов.

2. Стандартные образцы должны удовлетворять требованиям однородности и стабильности.

Согласно рекомендованному приложению 5 рассматриваемого документа, эти термины определяются следующим образом.

Однородность стандартного образца. Характеристика стандартного образца, выражающаяся в постоянстве воспроизводимых образцом значений физической величины во всех экземплярах образца и (или) его частях.

Стабильность стандартного образца. Характеристика стандартного образца, выражающаяся в постоянстве воспроизводимых образцом значений физической величины в течение срока действия образца.

3. При определении погрешности стандартного образца должны быть учтены погрешности методов и средств, применяемых при аттестации; однородность материала, из которого изготовлен образец; стабильность значения аттестуемой характеристики.

4. Метрологические характеристики стандартных образцов нормируются в соответствии с нормативно-технической документацией.

5. Дополнительные характеристики стандартных образцов (структура, конфигурация, размеры, степень дисперсности и т. д.) должны обеспечить возможность применения стандартного образца в соответствии с его назначением.

6. Срок действия стандартного образца устанавливается при аттестации и не должен превышать 10 лет.

7. Стандартные образцы должны обеспечивать возможность выполнения градуировки, аттестации и поверки средств измерений; аттестации методик выполнения измерений; контроля правильности результатов измерений; измерения состава и свойств веществ и материалов методами сравнения с использованием наименьшего числа типов стандартных образцов.

8. К каждому экземпляру стандартного образца или к комплекту стандартных образцов должно быть приложено свидетельство. Требования к построению, содержанию и изложению свидетельств даны в обязательном приложении 1 (ГОСТ 8.315-78).

9. Упаковка каждого экземпляра стандартного образца должна обеспечивать его сохранность при транспортировании и хранении и иметь этикетку, оформленную для ГСО в соответствии с обязательным приложением 2.

Приведенные выше основные требования, регламентируемые ГОСТом, касаются как чисто формальных пунктов относительно оформления документации, так и основных моментов, определяющих существо СО — однородности, стабильности, номенклатуры, срока действия.

2.1.2. Схема исследований при создании СО состава минеральных и других природных веществ

Порядок разработки СО, последовательность проведения исследований и технологических операций в самом общем виде уже закреплены в ГОСТе 8.315-78, где приводятся следующие пункты:

«...Устанавливаются следующие стадии разработки стандартных образцов, выпускаемых разовой партией или отдельными экземплярами:

1-я — составление технического задания на разработку стандартных образцов, метрологическая экспертиза технического задания, его согласование и утверждение;

2-я — выполнение научно-исследовательских и экспериментальных работ по разработке и изготовлению стандартных образцов;

3-я — аттестация стандартных образцов, включающая исследование стандартных образцов с целью установления их метрологических характеристик и метрологическую экспертизу документации по разработке, изготовлению и исследованию стандартных образцов...»

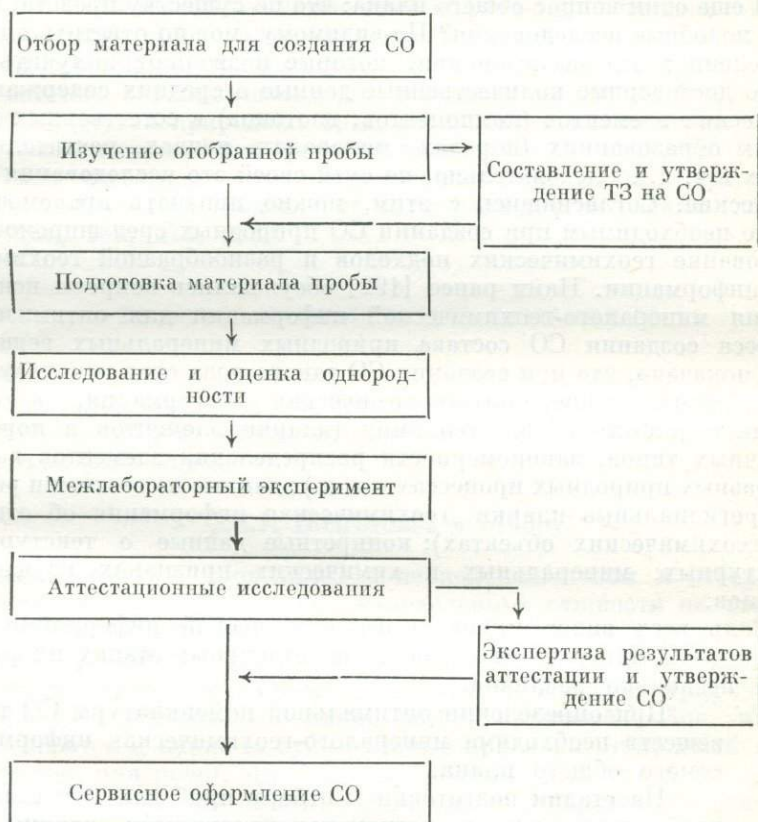
Указанные выше положения ГОСТа 8.315-78, регламентирующие стадии создания СО, записаны в самой общей формулировке, и это несомненное достоинство данного документа, поскольку конкретизация или выделение этапов в каждой стадии были бы связаны с появлением многих трудно устранимых противоречий. Опыт создания СО природных сред показывает, что даже при существующей регламентации порядка проведения работ при разработке СО некоторые неувязки все-таки возникают, хотя возможность их ликвидации предостроительно заложена в самом ГОСТе. Речь идет о начальной стадии исследований, а именно о составлении технического задания (ТЗ) на разработку СО. Здесь явно имеется несколько различных ситуаций.

Так, при начале работ в случае, если функции Заказчика и Разработчика запланированных к созданию СО не совмещены (т. е. Заказчиком на производство СО является одна организация, а Разработчиком — другая) и взгляды Заказчика на существо СО уже достаточно определены, а в некоторых случаях может быть уже и отобран исходный для создания СО материал, то весь комплекс исследований Разработчик действительно может начинать с составления технического задания и представления его на метрологическую экспертизу в Главный центр СО — Свердловский филиал ВНИИМ *. Совершенно обычна ситуация, когда Заказчик и Разработчик, являясь разными организациями и будучи заинтересованы в создании каких-либо СО (имеющих, конечно, общее для какого-то объекта аналитики значение), на стадии начала работ не готовы практически к составлению ТЗ на СО по требованиям, регламентируемым в обсуждаемом ГОСТе, и им совместно приходится проводить большую работу, предшествующую составлению ТЗ. Подобная ситуация иллюстрируется в последующих разделах этой главы на примере подготовительных работ при создании СО речных илов и СО современных рыхлых отложений (подпочвенный горизонт).

Часто встречается ситуация, когда Разработчик СО начинает разработку каких-то определенных типов СО по собственной инициативе и, естественно, как и в предыдущем случае, предварительные исследования открываются не составлением предусмотренного ГОСТом 8.315-78 технического задания, а с самого общего «описания» разрабатываемого СО и с изучения возможности получения исходного для его создания образца. Итак, начальный этап работ, иногда весьма трудоемкий и продолжительный, складывается из подготовки к отбору материала для СО и последующему отбору пробы [193]. Кроме того, для квалифицированного, в соответствии с требованиями ГОСТа, составления ТЗ, предъявляемого на экспертизу в Глав-

* Речь в данном случае и далее, кроме особо оговоренных случаев, идет только о разработке Государственных стандартных образцов (ГСО).

ный центр СО, необходимо предварительное изучение вещественного состава отобранной пробы. В практике работ по созданию СО природных сред бывают ситуации, когда отобранная проба далеко не соответствует намеченному ранее «описанию» (образу), и приходится решать вопрос или о повторном ее отборе, или о прекращении работ по образцу данного типа. Таким образом, при создании СО природных сред объективная и достаточная для составления хотя бы первого варианта ТЗ информация зачастую может быть получена только после предварительного изучения вещественного состава отобранной пробы. С учетом сказанного последовательность работ при создании СО может быть отражена следующей схемой:



Ниже (2.2—2.9) мы подробно осветим все этапы и операции, указанные на приведенной схеме, начиная с отбора материала и кончая утверждением СО. Здесь же уместно привести несколько слов о длительности такого рода исследований.

Время создания СО складывается из времени выполнения работ по каждому этапу, причем самым продолжительным является обычно межлабораторный эксперимент (МЛЭ). Практика свидетельст-

вует, что на создание одного СО природных веществ (или нескольких одновременно) уходит не менее 2,5—3 лет. Подобные же оценки длительности создания ГСО приведены в книге Ю. П. Плинера и соавторов [198]. Обычно в такой срок укладываются работы, для которых началом может служить составление ТЗ (проба для создания СО уже отобрана), а конечным этапом можно принять утверждение СО в Госстандарте (т. е. внесение СО в Госреестр). Если же брать за начало работ по созданию СО подготовку к отбору пробы, а окончанием считать завершение работ по этапу сервисного оформления СО (тиражирование свидетельств, печать этикеток), то общая длительность составит не менее 3,5—4 лет.

И еще один вопрос общего плана: что по существу представляют собой подобные исследования? По-видимому, можно ответить вполне определенно: это исследования, которые позволяют получить довольно достоверные количественные данные о средних содержаниях химических элементов (компонентов, изотопов) в естественных природных образованиях (породах, минералах, почвах, растительных тканях и т. д.). Следовательно, по сути своей это исследования геохимические. Согласившись с этим, можно признать правомочным и даже необходимым при создании СО природных сред широкое использование геохимических подходов и разнообразной геохимической информации. Нами ранее [192] обсуждались вопросы использования минералого-геохимической информации для оптимизации процесса создания СО состава природных минеральных веществ. Было показано, что при создании СО такого рода сред используется разнообразная минералого-геохимическая информация, которая включает: данные общей геохимии (кларки элементов в породах различных типов, закономерности распределения элементов в разнообразных природных процессах и т. д.); данные по геохимии регионов (региональные кларки, геохимическая информация об отдельных геохимических объектах); конкретные данные о текстурных, структурных, минеральных и химических признаках изучаемых образцов.

Роль всех видов минералого-геохимической информации при создании СО минеральных веществ на отдельных этапах их разработки несколько различна.

При определении оптимальной номенклатуры СО таких веществ необходима минералого-геохимическая информация самого общего плана.

На стадии подготовки к отбору проб для создания СО необходимы данные региональной геохимии (районы распространения намеченных к отбору пород, их минералого-геохимическая характеристика).

При подготовке материала СО (дробление, истирание, усреднение) важна минералого-геохимическая характеристика конкретной пробы. Минеральный и химический состав, структурные и текстурные особенности обрабатываемой пробы полностью определяют режимы процессов ее подготовки.

На этапе планирования межлабораторного эксперимента используются все виды минералого-геохимической информации, что дает возможность четко определить круг желательных к аттестации элементов.

На стадии аттестации СО использование всех видов минералого-геохимической информации позволяет осуществлять контроль правильности аттестационных исследований и отбраковывать недостоверные результаты анализа путем применения традиционных для геохимии приемов.

При планировании и проведении исследований по перепроверке СО необходимость использования всего комплекса минералого-геохимической информации очевидна.

Все сказанное выше по поводу использования минералого-геохимической информации при разработке СО минеральных веществ в главном остается справедливым и для исследований, связанных с созданием СО других природных сред, поскольку геохимический подход к объектам окружающей среды по праву является ведущим. Последнее, как известно, показано исследованиями В. И. Вернадского [36, 37], А. П. Виноградова [39, 42] и ряда других ученых [22, 152, 155, 160, 187, 278, 282].

2.2. ОТБОР МАТЕРИАЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СО

Как уже упоминалось (см. 2.1.2), отбор материала для создания СО природных сред представляет часто очень сложную задачу и состоит обычно из двух этапов, последовательное рассмотрение которых и предлагается ниже.

2.2.1. Подготовка к отбору

Исследования, проводимые в период подготовки к отбору материала для создаваемого СО, направлены в сущности на решение двух задач: формирование «образа» создаваемого СО (или серии СО); определение «места» отбора пробы для будущего СО (серии СО). В данном случае «место отбора» — понятие не всегда географическое. Иногда это действительно какой-либо конкретный район, и этим определяются и какие-то существенные признаки отбираемой пробы (например, для почв). Для ряда природных сред, таких как растительные или животные ткани, термин «место отбора» может означать, например, и деревообрабатывающее предприятие, и рыбоконсервный завод и т. д.

Укажем здесь же на важное обстоятельство, несколько отличающее обсуждаемый этап создания СО от последующих. Именно на этом этапе в принципе решается вопрос о допустимых вариациях в «образе» СО, т. е. о той возможной области характеристик, в которую должен будет попасть намеченный к отбору СО. Возможность каких-то вариаций заложены и при решении вопроса о выборе «места» отбора пробы для СО. Все же последующие этапы работ по соз-

данию СО (в случае, если отобранный образец попал в область намеченных характеристик) почти не оставляют исследователям возможности варьирования объектом изучения, а все изменения могут касаться только методов исследования выбранного объекта.

Наиболее простой случай для обсуждаемого этапа — необходимость продублировать уже существовавший (существующий) СО. При этом практически отпадает задача создания «образа» СО, поскольку он известен во всех необходимых деталях и чаще всего нет надобности решать задачу определения «места» отбора. В качестве примера можно привести отбор пробы эссекпитового габбро для создания нового СО, подобного СО СГД-1А. Отбор повторной пробы (СГД-2) был осуществлен в 1983 г. спустя почти 15 лет на том же самом скальном обнажении в центральном участке Далбыркейского штока (в юго-восточной части Восточного Забайкалья) при консультации М. Н. Захарова, отбравшего в свое время и материал для создания СО СГД-1А. Весь этап подготовки к отбору пробы СГД-2 сводился к решению ряда технических задач по организации соответствующего экспедиционного отряда.

Как пример несколько более сложной ситуации можно привести обстоятельства отбора новой пробы траппа, подобного широко используемому в последнее десятилетие аналитиками в нашей стране и за рубежом СО СТ-1А. Очевидно, что «образ» СО траппа детально задан данными по СТ-1А и выяснять его не требовалось. В данном случае основные усилия были затрачены на решение второй задачи — выбор «места» отбора новой пробы. Дело в том, что исходная проба для создания СО СТ-1А была составлена из частных (отдельных) штуфов весом 0,3—1,0 кг, отобранных точечным методом из наиболее распространенных разностей траппов Сибирской платформы по долинам рек Ниж. Тунгуска, Ангара и Вилюй, а также базальтов Норильского района, и повторить подобную пробу практически не представлялось возможным. При оценке «места» отбора новой пробы траппа наряду с имеющимися в литературе аналитическими данными по химизму траппов в различных массивах на Сибирской платформе учитывались также: практическая доступность объекта на обычных средствах экспедиционного транспорта; расстояние до объекта; возможные трудозатраты на отбор пробы. В качестве наиболее оптимального «места» отбора (учитывая, что работы по созданию соответствующих СО проводятся в г. Иркутске) был принят Тулунский силл траппов в Иркутской области с конкретной точкой отбора пробы в старом карьере на окраине г. Тулун. Намеченная проба была отобрана в 1983 г., а с 1985 г. начато выполнение дальнейших этапов исследований этой пробы (СТ-2).

Наиболее сложными оказываются случаи, когда процесс подготовки к отбору включает исследования по созданию «образа» планируемых к разработке СО. Проиллюстрируем это на примере обсуждения некоторых проблем создания СО речных илов (из серии СО современных рыхлых отложений), которые разрабатывались для обеспечения правильности анализов соответствующих проб при поисковых геохимических работах и к настоящему времени утверждены

Госстандартом СССР в качестве ГСО (о СО СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5 см. 5.1.3). Требования к отбору проб для создания СО состава речных илов представлены ниже в той формулировке, которая была принята перед началом проведения работ. Следует заметить также, что они отражают в сущности компромисс между тем, что требовалось бы сделать в принципе, и реальными возможностями в границах запланированного финансирования и плановых сроков работ.

Приведем некоторые общие положения, на которых мы основывались в дальнейшей работе.

Стандартные образцы состава речных илов намечаются к созданию на основе природных ассоциаций.

Желательно, чтобы СО речных илов, планируемые к созданию, характеризовались возможно более широким набором аттестуемых элементов. Минимальный перечень аттестованных элементов-примесей должен соответствовать перечню элементов, обязательных для анализа при литохимических поисках [89].

Пробы речных илов, отбираемые для создания СО, должны по общему химическому составу характеризовать весьма распространенные в условиях Сибири речные илы.

Для успешной аналитической работы любая серия СО состава должна состоять как минимум из двух СО:

— стандартного образца, характеризующего аномально высокие содержания элементов-примесей (на один-два порядка превышающие содержания фоновых показателей для подобных проб исследуемого региона);

— стандартного образца, характеризующего фоновые содержания элементов-примесей для проб речных илов исследуемого региона.

Начальные массы проб, принятых к аттестации в качестве СО, должны составлять не менее 300 кг.

С учетом перечисленных положений, а также условий хозяйственного договора, в рамках которого осуществлялось финансирование этих работ и согласно которому Разработчик в указанные сроки аттестовывает только три СО, было рассмотрено несколько вариантов отбора исходных проб.

Вариант 1. Создание серии СО речных илов из трех СО на какой-либо одной по общему химическому составу матрице, например «илы карбонатные» (вариант 1а). При этом отбираются две пробы карбонатного ила, одна из которых характеризует фоновые, другая — аномально высокие содержания элементов-примесей. Третий СО «ила карбонатного», с промежуточными содержаниями аттестуемых компонентов, создается как композиция двух перечисленных проб. Для реализации этого варианта необходимо отбирать пробы 1 и 2 массой не менее 450 кг. Аналогичные требования предъявляются в случае, если будут отбираться пробы другого состава, например «илы терригенно-карбонатные» (вариант 1б) или «терригенные» (вариант 1в).

Вариант 2. Создание серии СО речных илов с более широкими границами применения за счет аттестации трех проб илов, различных по общему химическому составу. Например, отбираются сле-

дующие пробы (вариант 2 а): проба с аномальными содержаниями элементов-примесей (на один-два порядка выше, чем фоновое значение) — ил «терригенно-карбонатный»; проба с фоновыми содержаниями элементов — ил «терригенный»; проба с фоновыми содержаниями элементов — ил «карбонатный».

Масса каждой отбираемой пробы 300 кг. Возможны и другие подварианты, связанные с особенностями отбора аномальной пробы. Так, можно представить подход (вариант 2б), когда вместо одной пробы с аномальными концентрациями элементов-примесей можно отобрать две — ил «терригенный» и ил «карбонатный» — с целью получения путем композиции пробы, характеризующейся промежуточным химическим составом («терригенно-карбонатным»), или создания за более длительный срок двух серий СО на разных матрицах. Из всех указанных вариантов отбора проб речных илов (пять вариантов) наиболее привлекателен вариант 2б, поскольку при отборе двух проб с фоновыми и двух проб с аномальными содержаниями и последующей аттестации четырех СО аналитические лаборатории могут быть вооружены для анализа основных разновидностей илов тремя сериями рабочих стандартов. Назовем условно предполагаемые СО таким образом:

- речной ил карбонатный фоновый — КФ,
- речной ил карбонатный аномальный — КА,
- речной ил терригенный фоновый — ТФ,
- речной ил терригенный аномальный — ТА,

тогда серии рабочих стандартов для существенно терригенных илов — ТФ; ТФ + ТА (1 : 1); ТА, существенно карбонатных илов — КФ; КФ + КА (1 : 1); КА, терригенно-карбонатных илов — ТФ + КФ (1 : 1); ТФ + ТА + КФ + КА (1 : 1 : 1 : 1); ТА + КА (1 : 1). Возможным недостатком обсуждаемого варианта может явиться то обстоятельство, что пробы КА и ТА не будут иметь широкого набора элементов-примесей с аномальными концентрациями.

Для завершения подготовительных работ к отбору проб речных илов необходимо было для сформировавшихся «образов» этих СО наметить «места» отбора. С целью выполнения указанного этапа работ был создан специальный методический отряд при геохимической партии Центральной комплексно-тематической экспедиции ПГО «Якутскгеология». Согласно проекту работ отряда, проведено камеральное изучение собранных в предшествующие годы материалов геохимических съемок обширных территорий Якутии и к полевому сезону 1981 г. были намечены конкретные участки работ в Алданском, Оймяконском и Томпонском районах Якутской АССР.

Расширять далее круг конкретных примеров вряд ли имеет смысл, поскольку основные моменты рассматриваемого этапа нами проиллюстрированы достаточно подробно. Изложенный выше подход имеет достаточно общий характер и применим при разработке СО самых разнообразных природных веществ: донных отложений морей, почв, вод, растительных и животных сред.

В заключение следует, по-видимому, отметить, что затронутые выше вопросы, связанные с созданием «образа» отдельного СО или

определенной серии СО природных сред, тесно переплетаются с более общей проблемой рассматриваемого направления исследований — разработкой принципов формирования оптимальной номенклатуры СО природных сред.

2.2.2. Отбор пробы

Пробоотбор обычно рассматривается в двух аспектах. С одной стороны, это круг вопросов, скорее даже целая большая проблема, касающаяся представительности пробоотбора. С другой стороны, это вопросы более практического свойства, объединяющие рекомендации и инструкции, обеспечивающие для различных природных сред чистоту отбора, большую устойчивость характеристик и сохранность проб. Вопросы представительности пробоотбора наиболее интенсивно разрабатывались в геологических и горных дисциплинах вообще и особенно в связи с разведкой месторождений полезных ископаемых и подсчетом запасов [5, 94, 111, 115, 221]. Понятие о представительности опробования рассматривается также и в связи с проблемами геохимических исследований и опробования [79, 213].

Можно отметить, что, несмотря на значительный возраст проблемы, вопросы, составляющие ее, решены далеко не полностью. И хотя отбор проб из руд в значительной мере регламентирован (методика отбора проб на месторождениях цветных металлов определяется ГОСТом 14180-80 [57]), даже термин «представительность опробования» четко не определен [221].

Большей частью исследователи понимают под «представительной пробой» «...степень соответствия содержания компонентов в том целом, из которого она отобрана» [115]. И как это ни странно, проблема «представительности проб» в указанном понимании пока не имеет прямого отношения к процессу создания СО на рассматриваемом этапе. Действительно, при создании СО исследователи прилагают усилия для разработки СО наиболее характерных природных сред, но степень соответствия созданных СО определенному объекту (представительность пробы) не оценивается, что вполне понятно при отсутствии соответствующих нормативных требований и при том, что СО выполняет только «измерительную» функцию.

Касаясь другой стороны проблемы, а именно вопросов методики отбора проб различных природных сред, можно, наверное, постулировать какие-то общие требования. Представляется, что какие бы пробы ни отбирались, необходимо, чтобы намечаемая схема операций отбора позволяла обеспечить наибольшую устойчивость аттестуемых характеристик, чистоту отбора, сохранность и невозможность заражения при последующих процессах транспортировки и хранения. Рассмотрим операцию по отбору проб для создания СО различных природных сред на основе накопленного нами опыта и тех положений, которые имеются в литературе.

Отбор проб массивных горных пород. Взятие пробы изверженных и осадочно-метаморфических пород возможно провести в различной обстановке: в естественных обнажениях (останцы и гривы на вер-

шинах и склонах гор, береговые скальные обнажения ручьев, рек, озер), в искусственных выемках строительного назначения (карьеры, дорожные выемки), в коренном залегании в специальных выработках геологического назначения (шурфы, канавы, карьеры, штольни, шахты), в отвалах тех же выработок, из керна скважин, из блоков материала, отобранного для строительных и отделочных работ, и т. д. Породы должны отбираться так, чтобы вся проба была свежей и не содержала верхнего слоя изменившегося материала. Понятно, что чем меньше зерно слагающих пород минералов, тем легче будет обеспечить «представительность» отбора (что нас, как уже упоминалось выше, не очень беспокоит) и достигнуть однородности вещества создаваемого СО. В этом смысле наиболее предпочтительны для отбора стекловатые эффузивные и субвулканические породы. Менее желательны крупно- и гигантозернистые породы, а также породы, неравномерно проработанные метасоматическими растворами.

Очень важно отбирать достаточно большое количество материала, поскольку повторное посещение точки опробования может оказаться дорогостоящим, и поэтому целесообразнее обеспечить отбор избытка материала, чем взять его слишком мало. При прочих равных условиях желательнее производить отбор пробы в таких местах, которые легкодоступны для повторного посещения. Орудиями отбора могут быть бурильные установки, перфораторы, камнерезные комплексы, а чаще всего — кувалды, молотки и зубила. Крупность отбираемых в пробу отдельных кусков регламентируется величиной приемного бункера дробильных устройств. При наличии, например, щековой дробилки с размерами загрузочного блока 175×125 мм вполне приемлемы для обработки штуфы с максимальными размерами (в каждом направлении) по 100 мм. Тара для размещения отбираемой пробы может быть разнообразной, но следует учесть, что в процессе транспортировки куски горных пород взаимно истирают друг друга, протирают материал мешков, и поэтому наилучший вариант — упаковка в прочные и чистые деревянные ящики.

Отбор проб рыхлых отложений производится в различных обстановках и с помощью разных приспособлений [166, 213]. Отбор проб осадков озер и морей ведется с кораблей специальными устройствами. Обычно это черпаки или трубки различных конструкций — ударные или поршневые. С кораблей, оснащенных таким оборудованием, возможен отбор проб осадков со значительных глубин. Например, известные СО морских осадков СДО-1, СДО-2 и СДО-3 (см. 5.1.3) отобраны в Тихом океане (СДО-1 и СДО-2) и Красном море (СДО-3) соответственно с глубин 2962, 4680 и 1350 м [330]. Особого подхода требует, конечно, отбор проб железомарганцевых конкреций. Они отбираются с помощью тралов или при драгировании морского дна.

Отбор проб речных илов не представляет сложной технической задачи и не требует применения специальных технических устройств. Вполне возможно выбрать участки на мелководье или в старых или сезонных руслах ручьев и рек. Так, при отборе проб для СО речных

илов (СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5) придерживались следующей схемы операции. Материал проб отбирался в основном в сухой пойменной части русла, реже со дна водотока, до глубины 15—20 см, и представлен тонкой фракцией (илисто- или песчано-глинистой) пролювиальных отложений. Пробы отбирались в мешочки из плотной ткани размером 20×40 см. На базе экспедиционного отряда пробы высушивались (раздельно фоновые и аномальные) до воздушно-сухого состояния и просеивались через сито с диаметром ячейки 1 мм. Просеянные пробы упаковывались в бумажные мешки «крафт» и полиэтиленовую пленку, а затем в деревянные ящики.

Подобный же подход был использован при отборе проб рыхлых отложений в подпочвенном горизонте (металлометрические пробы в старой терминологии). Пробы для СО рыхлых отложений (СГХМ-1, СГХМ-4), высушенные и просеянные, упаковывались последовательно в мешки «крафт», полиэтиленовую пленку и деревянные ящики и в такой упаковке сохранялись до начала следующего этапа создания СО — подготовки веществ пробы (стирание, гомогенизация).

Отбор проб минералов (концентратов) представляет в основном несравненно более сложную задачу, чем отбор проб горных пород магматического, осадочно-метаморфического и осадочного генезиса. Сложность получения достаточного количества кондиционного материала существенно нарастает с уменьшением распространенности минерала в породах земной коры. Совершенно очевидно, что такие распространенные минералы, как кварц, микроклин или альбит, слагающие иногда отдельные блоки в крупных зональных пегматитах, отобрать в достаточно больших количествах (200—250 кг) значительно легче, чем, например, сфен, или турмалин, или циркон. По-видимому, при планировании работ по отбору пробы того или иного минерала следует внимательно изучить возможности его отбора в минеральных образованиях различного происхождения: пегматитах, скарнах, гидротермальных жилах, грейзеновых телах, а также месторождениях типа россыпей и т. д. Не следует упускать из вида и возможности современных методов выделения минеральных фракций. В самом деле, может оказаться, что более эффективным по ряду показателей будет отбор не отдельных кристаллов интересующего нас минерала в соответствующем рудопроявлении (минералопроявлении), а допустим, достаточное количество дву- или трехминеральной породы с интересующим нас минералом и последующее его выделение способами, например, электромагнитной сепарации или с помощью процессов флотации. Очевидно, что таким же путем могут быть получены и получают реально материал для создания СО концентратов разнообразных руд (например, СО флотоконцентрата золотосодержащей руды СЗК-3 или СО лопаритового концентрата СВТ-16А). Следует при подобных работах иметь в виду и возможности горно-добывающих предприятий. Вероятно, получение необходимого количества флогопита из месторождений Алданской провинции или мусковита из мусковитовых пегматитов Мамского района не должно вызвать серьезных затруднений.

Отбор проб почв в корне отличается от пробоотбора массивных горных пород, более близок по подходу к отбору проб речных илов, но в целом представляет самостоятельную проблему. Вызвано это наличием хорошо дифференцированных горизонтов. При профильном рассмотрении почв выявляется, что существует верхний гумусовый горизонт А, расположенный ниже горизонт В и в основании лежит горизонт В, представленный выветрившимся слоем, образовавшимся из первоначальной породы. При опробовании почв для поиска и разведки полезных ископаемых обычно выбирают один и тот же горизонт в каждой точке пробоотбора [213], причем предполагается, что соответствующий почвенный горизонт всегда доступен. Компромиссный подход предусматривает отбор пробы в каждой точке на определенной глубине, хотя такой прием не всегда обеспечивает попадание в один и тот же горизонт. При отборе пробы почвы для создания СО, конечно, необходимо иметь вполне определенные представления о соотношении в ней веществ различных горизонтов или обеспечить, если это требуется, взятие в пробу вещества только строго определенного горизонта.

Первые в СССР СО почв СП-1, СП-2, СП-3 отбирались следующим образом [30]. Курский чернозем типичный (СП-1) взят с глубины 10—30 см. Это наиболее гумусированная из трех перечисленных почв. Московская дерново-подзолистая почва (СП-2) взята с глубины 17—33 см (горизонт А₂), содержание гумуса низкое. Прикаспийская светло-каштановая почва (СП-3) взята из переходного по гумусу горизонта с глубины 10—20 см. Исходные для изготовления СО пробы были взяты в количестве 200—250 кг. В полевых условиях проведена первичная очистка от посторонних примесей, включая растительные остатки, камни, гальку. Затем почвы загрузжали в деревянные ящики и отправляли в Иркутск, где их доводили до воздушно-сухого состояния, измельчали комья и повторно удаляли посторонние включения. После этого пробы почв были готовы к дальнейшей обработке.

Отбор проб природных вод. Согласно [89, 166, 213], сам сбор представительных проб воды сравнительно прост, а основные трудности связаны с хранением. В указанных работах даны подробные рекомендации и применяемые обычно приемы и устройства при отборе самых различных водных проб — вод малых источников, рек, озер и морей. В этих же работах, по-видимому, существует достаточное число других руководств, дается сжатое изложение приемов первичной обработки таких проб, их консервации и условий хранения. Мы же должны обратить внимание на то обстоятельство, что к настоящему времени не существует не только сколько-нибудь широко известных СО природных вод, но нет и каких-либо определенных суждений по поводу их создания. Существуют и находят определенное применение СО для анализа вод *, но для этой категории СО

* Стандартные образцы для анализа вод СОВ-2П, СОВ-3, СОВ-4, СОВ-5 имеют номера по Госреестру соответственно 1293-80П, 1759-80, 1760-80, 1761-80.

проблемы отбора проб нет, поскольку они представляют собой специально приготовленные растворы солей различных металлов.

Отбор проб растительных материалов. Значительный опыт по отбору проб растительного происхождения накоплен в поисковой геохимии [89, 213]. Здесь опробование осуществляется как по многолетним растениям — сосне, лиственнице, кедру, пихте, ели, березе, иве и осине, так и по различным травянистым растениям. В соответствии с «Инструкцией по геохимическим методам поисков рудных месторождений» [89], при опробовании травянистых растений производится отбор всей надземной части на высоте более 5—10 см для исключения загрязнения проб минеральными частицами почв. При опробовании растений в зоне действия промышленных предприятий необходимо учитывать возможное наличие помех от пыли и загрязнения растений газообразными и легколетучими производственными отходами таких производств, а при отборе проб культивируемых растений необходимо учитывать состав применявшихся при их выращивании удобрений. Необходимый объем отбираемого в пробу материала зависит от ряда факторов, и прежде всего от требуемой конечной массы СО и его сути. Последнее понятно, так как для получения равных количеств сухой массы (высушенной при 105°C) и золы того же растительного материала различие в количестве исходного вещества может составлять 1—1,5 порядка. Поэтому в случае, если предполагается создание стандарта золы растительного материала, уже при отборе пробы совершенно необходимо иметь данные о зольности изучаемого растительного субстрата.

Отбор материала животного происхождения. Материалы животного происхождения крайне разнообразны, но, по-видимому, далеко не все их виды требуют в настоящее время создания соответствующих стандартов. Большое внимание в последние годы в связи с расширением работ по проблемам экологии и широким развертыванием природоохранных мероприятий уделяется исследованию экосистем отдельных рек, озер и морей [166]. В подобных исследованиях крайне важными объектами являются мелкие формы гидробионтов (например, фито-, зоопланктон и др.). Отбор таких гидробионтов следует проводить, используя обычные орудия лова, однако приемные стаканы селей для сбора фито- и зоопланктона должны быть изготовлены из пластмассы. Для любого вида гидробионтов отбирать в пробу следует только что выловленные организмы, и если проба составляется из внутренних тканей, то для вскрытия следует применять инструменты, изготовленные из пластика [166, 170]. Равным образом разделять гидробионты следует в пластиковой или стеклянной кювете, предварительно вымытой детергентами и ополоснутой дистиллированной водой. Пробу необходимо хранить в герметичных пластмассовых или стеклянных сосудах, а также в полиэтиленовых пакетах, из которых при запаивании нужно выдавить избыток воздуха. При хранении отобранной массы более 48 ч материал необходимо заморозить до температуры -20°C . Проба может быть также высушена замораживанием [213], а затем храниться при комнатной температуре длительное время.

Отбор проб природных сред вообще, а отбор проб животного происхождения в особенности должен проводиться при непосредственном участии квалифицированных специалистов данной области знания, поскольку только при этом условии можно рассчитывать на высокое качество создаваемого СО.

2.3. СОСТАВЛЕНИЕ ТЗ НА СО И ИЗУЧЕНИЕ ОТОБРАННОЙ ПРОБЫ

Выше (см. 2.1.2) уже говорилось о том, что составление технического задания на СО не может быть осуществлено без наличия вполне определенного объема информации. Часть необходимых данных может быть получена только путем предварительного изучения отобранной для создания СО пробы. Для пробы, относящейся к минеральным веществам, вполне достаточны данные, полученные при выполнении следующих исследований: изучение ряда прозрачных шлифов (для разнообразных горных пород и минералов) и аншлифов (для массивных руд); выполнение экспрессными методами приближенно-количественных определений элементного (компонентного) состава для элементов, аттестация которых в создаваемом СО планируется.

2.3.1. Техническое задание на СО

Здесь мы приводим требования к содержанию ТЗ и порядок проведения его метрологической экспертизы, изложенные соответственно в рекомендуемом приложении 3 и обязательном приложении 4 ГОСТа 8.315-78 [59]. Имеет смысл изложить только самые основные моменты этих документов, поскольку реальная работа по составлению ТЗ предполагает их непосредственное использование.

Техническое задание на разработку СО должно состоять из следующих разделов: наименование и область применения СО; основание для разработки; назначение СО; технические требования к СО; экономические показатели; стадии разработки.

В разделе ТЗ «Наименование и область применения» следует указывать наименование СО и условное обозначение или индекс образца, если таковые имеются, наименование организации-разработчика (при необходимости — наименования организаций-соисполнителей), наименование основных отраслей народного хозяйства, в которых предполагается применение СО.

В разделе «Основание для разработки» следует указывать наименование директивного документа или плана, предусматривающего разработку данного типа СО, а также сведения о новизне и наличии аналогичных типов СО.

В разделе «Назначение СО» следует указать метрологическое назначение СО, стандарт на марку материала, при испытаниях которого предстоит применять данный СО, и стандарт на методы испытаний (анализа) материалов, для которых предназначен данный тип

СО, наименование средств измерений, для метрологического обеспечения которых предназначен СО.

В разделе «Технические требования» нужно перечислить требования, определяющие показатели качества и эксплуатационные характеристики с учетом действующих стандартов. Раздел должен состоять из следующих подразделов: показатели назначения; требования к исходному материалу, из которого изготавливается СО; специальные требования; требования безопасности; требования к маркировке и упаковке; требования к транспортированию и хранению; дополнительные требования.

В разделе «Экономические показатели» надо указывать число экземпляров СО, планируемое к выпуску, сведения, характеризующие экономическую целесообразность выпуска СО данного типа, а также ориентировочные сроки, в течение которых будут удовлетворены потребности страны в СО данного типа.

В разделе «Стадии разработки» необходимо назвать стадии разработки СО, а также мероприятия по внедрению СО (порядок реализации СО, включение в поверочные схемы, в стандарты методов испытаний, разработка методических указаний по применению и контролю применения СО и др.).

Детально регламентирован упомянутыми выше приложениями ГОСТа 8.315-78 и порядок проведения метрологической экспертизы проектов ТЗ на разработку ГСО, что обеспечивает для разработчиков СО полную ясность по комплексу организационных вопросов.

2.3.2. Исследование материала отобранной пробы

Как следует из данных, приведенных выше, для правильного составления ТЗ на создаваемый СО необходима минимальная информация, которая может быть получена только при изучении материала отобранной пробы. Кроме того, последующее более детальное исследование материала пробы может дать ряд материалов, которые вызовут необходимость коррекции технического задания или проекта Свидетельства на стандартный образец. При детальном изучении состава и свойств отобранной пробы коррекция ТЗ вполне вероятна по разделам «Наименование и область применения СО» и «Технические требования» в подразделе «Показатели назначения». В процессе разработки СО, особенно на стадиях усреднения вещества образца и оценки однородности вещества СО для минеральных веществ, необходимы знания о минеральном составе и другие характеристики распределения компонентов (элементов) в исходной пробе. Так, совершенно очевидно, что при прочих равных условиях пробу с большей природной неоднородностью (существенные вариации в минеральном составе отдельных штуфов) необходимо более тщательно усреднять, чем пробу изначально более равномерно-зернистую (малые изменения минерального состава от штуфа к штуфу).

Иногда детальные данные о пробе могут уже в начальной стадии создания СО «повысить» интерес к какому-то образцу (или группе образцов), или, наоборот, показать, что некоторые из предпола-

гаемых применений данного образца не могут быть реализованы. Как пример можно привести фрагмент истории разработки СО горных пород карбонатного состава СИ-2 и СИ-3. Исследование минерального состава этих проб дало возможность уже на стадии их подготовки осознать, что, во-первых, и проба СИ-2, и проба СИ-3 среди СО карбонатных и силикатно-карбонатных пород, имеющих в странах СЭВ, своеобразны и индивидуальны, а, во-вторых, с появлением этих СО уже можно будет говорить о системе СО карбонатного и силикатно-карбонатного состава.

С другой стороны, при постановке работ по созданию СО СИ-2, СИ-3 и ССЛ-1 предполагалось, что хорошо аттестованные пробы пород Среднего Тимана могут, кроме аналитических задач, помочь в решении вопросов стратиграфического расчленения осадочно-метаморфических пород в этом и в соседних регионах. Однако оказалось, что первичная природа проб СИ-2 и СИ-3 в значительной мере затупевана последующими метасоматическими процессами, причем последние развивались крайне неравномерно. Так, доломитизация известняка СИ-2 проявляется пятнами, участками, прерывистыми маломощными прослоями. Вариацию значений отношения объемных количеств кальцит/доломит (по 18 шлифам) можно представить по следующей выборке: 1,11; 4,6; 7,65; 7,70; 4,62; 5,9; 3,77; 0,4; 0,8; 1,5; 0,61; 0,52; 0,263; 1,6; 4,6; 2,22; 1,1; 0,45. Видно, что соотношение кальцита и доломита в отдельных участках исходной пробы менялось более чем в 70 раз. И хотя сам образец СИ-2 теперь достаточно хорошо гомогенизирован (утвержден в качестве ГСО!), применение его в целях корреляции толщ вряд ли возможно, поскольку сопоставление данных должно проводиться для пород с той же, что и у СО СИ-2, степенью доломитизации. Предварительные сведения о пробах (например, данные о минеральном составе горных пород или о фазовом составе, о константах отдельных фаз других природных веществ) могут оказаться важными и на стадии аттестации СО, и при его использовании, особенно если иметь в виду нетрадиционные способы применения СО.

Исследование материала отобранной пробы может выполняться с различной степенью детальности. В простейшем случае изучаются только те характеристики пробы, которые не обязательны в аттестации и в «Свидетельстве на стандартный образец», но данные по которым необходимы при выполнении последующих этапов создания образца. Такие данные могут приводиться в «Свидетельстве на стандартный образец» в качестве дополнительных, некоторые же из них даются только в отчетах о выполненной работе. Обычно из подобных данных составляется небольшое краткое описание исходной пробы, причем форма его не регламентируется. В качестве примеров ниже мы даем описание трех проб, служивших исходным материалом для создания известных в аналитической практике отечественных стандартов горных пород — СТ-1А (трапп), СГД-1А (габбро эссекситовое) и СГ-1А (альбитизированный гранит).

Трапп. Проба составлена из частных штуфов массой 0,3—1,0 кг, отобранных точечным методом из наиболее распространен-

Таблица 2.1

Петрохимическая и номенклатурная характеристика исходной пробы «трапп»

| Основные характеристики | Трапп СТ-1А | Платобазальт | Долерит | Диабаз (I. Naumann, F. Zirkel) |
|-------------------------|-------------|--------------|---------|--------------------------------|
| | | Р. Дэли | | |
| <i>a</i> | 6,5 | 6,7 | 7,4 | 8,3 |
| <i>c</i> | 6,3 | 6,1 | 6,0 | 6,2 |
| <i>b</i> | 29,3 | 29,5 | 28,6 | 25,9 |
| <i>S</i> | 57,9 | 57,7 | 58,0 | 59,6 |
| <i>a/c</i> | 1,0 | 1,1 | 1,2 | 1,3 |
| <i>Q</i> | -3,5 | -4,1 | -4,8 | -3,6 |

ных разностей траппов Сибирской платформы по долинам рек Ниж. Тунгуска, Ангара и Вилюй, а также из базальтов Норильского района. Являясь производными базальтовой магмы, траппы имеют большое значение как аналоги по химическому составу таких пород, как базальты, кимберлиты, диабазы, перидотиты. Траппы Сибирской платформы охватывают около 1,5 млн км² и с ними связано большое число различных месторождений и проявлений полезных ископаемых. Минеральный состав СТ-1А следующий: плагиоклаз состава андезин — лабрадор 45—55%, моноклинный пироксен 10—45, оливин 2—18, титаномагнетит 3—8, ильменит 2—4%, а также апатит, иддингсит, серпентин, хлорит, тальк, серицит, соссюрит, лейкоксен. Петрохимически исходная проба относится к железистому типу траппов. По валовому химическому составу она близка к платобазальту, долериту и диабазу. Результаты пересчета содержаний породообразующих элементов по методу А. Н. Заварицкого показывают практически полное совпадение основных числовых характеристик пробы СТ-1А и платобазальта (табл. 2.1). От долерита и диабазы она отличается несколько меньшей величиной параметров *a* и *s* и большей — параметра *b*, что свидетельствует об ее более основном и меланократовом характере.

Изготовленный СО траппа СТ-1А может быть использован для контроля правильности определения макро- и микроэлементов при анализе обширной группы пород основного и среднего состава нормального (щелочно-земельного) ряда, таких как базальты и платобазальты, диабазы, долериты, оливиновые и кварцевые диабазы, кварцевые долериты, андезитобазальты, андезиты, габбро, нориты, оливиновые габбро, троктолиты, кварцевые габбро, диориты, кварцевые диориты.

Габбро эссекитовое. Проба отобрана в юго-восточной части Восточного Забайкалья из центрального участка Далбыркейского штока, сложенного дифференцированными породами габбро-монцонитового состава.

Минеральный состав его следующий: плагиоклаз состава андезин — лабрадор 35—45%, моноклинный пироксен 15—28, оливин 3—8, калиевый полевошпат 8—20, нефелин 4—7, биотит 2—10,

Петрохимическая и номенклатурная характеристика исходной пробы «габбро эссекситовое»

| Основные характеристики | Габбро эссекситовое СГД-1А | Габбро эссекситовое | Габбро | Диорит | Монцонит |
|-------------------------|----------------------------|---------------------|--------|--------|----------|
| | | | | | |
| <i>a</i> | 10,5 | 10,6 | 7,1 | 10,7 | 13,8 |
| <i>c</i> | 4,7 | 6,2 | 8,7 | 6,1 | 4,7 |
| <i>b</i> | 30,5 | 26,3 | 27,0 | 16,7 | 15,6 |
| <i>S</i> | 54,3 | 56,9 | 57,2 | 66,5 | 65,9 |
| <i>a/c</i> | 2,2 | 1,7 | 0,82 | 1,75 | 3,0 |
| <i>Q</i> | -17,1 | -13,6 | -8,5 | +5,5 | -1,5 |

апатит 2—5%, а также ильменит, магнетит, идингсит, хлорит, карбонат, серицит. Петрохимически исходная проба ближе всего стоит к семейству щелочных габброидов (табл. 2.2). От нормального габбро ее отличает большая величина параметра *a*, отражающая относительное число атомов щелочных металлов, входящих в алюмосиликаты, меньшее количество полевошпатовой извести (параметр *c*) и значительный дефицит кремнезема (параметр *Q*). От диоритов и монцонитов, сходных по величине параметра *a*, габбро эссекситовое отличается значительно более меланократовым характером (параметр *b*) и еще более резким дефицитом кремнезема (*Q* и *S*).

Изготовленный СО габбро эссекситового СГД-1А может быть использован для контроля правильности определения макро- и микроэлементов при анализе основных и средних пород нормального и щелочного ряда: габбро, габбро-монцонитов, габбро-сиенитов, эссекситов, тералитов, эссексит-диабазов, трахидолеритов, диоритов, андезитов, трахиандезитов, монцонитов, латитов.

Альбитизированный гранит отобран из отвалов одной из разведочных скважин Лосевского массива в Северном Казахстане. С ним связан целый ряд редких металлов. В формировании гранита этого типа значительную роль сыграли постмагматические процессы. Он характеризуется гетерогенностью состава с большими колебаниями в содержании породообразующих минералов: плагиоклаз состава альбит 15—65%, микроклин 8—45, кварц 12—40%. Из аксессуарных минералов постоянно присутствуют колумбит, циркон (малакон), касситерит, магнетит, спорадически встречаются ортит, монацит, сфен, флюорит. Поскольку альбитизированный гранит является в какой-то мере метасоматизированной породой, точных петрохимических аналогов ему среди «классических» магматических пород быть не может. Наиболее близкими к нему по валовому химическому составу и значению основных характеристик (табл. 2.3) оказываются щелочной гранит, натровый аляскит и гранитовый аплит.

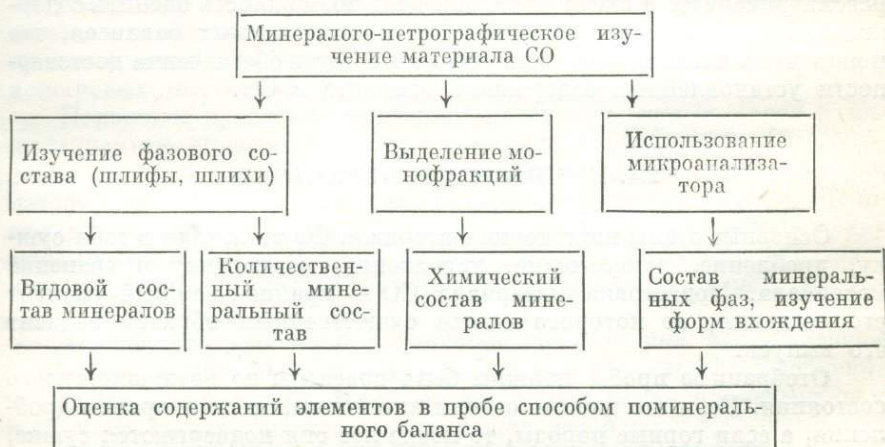
Изготовленный СО альбитизированного гранита СГ-1А может быть использован для контроля правильности определения макро- и микроэлементов при анализе кислых и ультракислых пород пор-

Петрохимическая и номенклатурная характеристика исходной пробы «альбитизированный гранит»

| Основные характеристики | Альбитизированный гранит СГ-1А | Щелочной гранит (Р. Дэли) | Натровый аляскит (B. Mauritz, A. Vendl) | Гранитовый аплит (С. Chelius) |
|-------------------------|--------------------------------|---------------------------|---|-------------------------------|
| <i>a</i> | 17,4 | 15,6 | 17,6 | 15,9 |
| <i>c</i> | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,9 |
| <i>b</i> | 2,0 | 4,1 | 2,1 | 1,8 |
| <i>S</i> | 80,4 | 80,2 | 80,2 | 81,6 |
| <i>a/c</i> | 87 | 156 | 176 | 17,7 |
| <i>Q</i> | +25,8 | +29,1 | +25,1 | +30,3 |

мального и щелочного ряда: лейкогранитов, аляскитов, аплитов, гранит-порфиров, гранофиров, липаритов, риолитов, кварцевых порфиров, а также метасоматически измененных и редкометаллических щелочно-земельных и щелочных гранитов. Кроме свободного описания, подобно приведенным выше примерам, может быть выполнено описание образца, регламентированное по той или иной форме. Здесь можно упомянуть форму, которая принята для представления данных по пробам, отобраным для создания СО в рамках государств — членов СЭВ. Упомянутое краткое описание носит название «паспорт образца» и предназначено для минеральных веществ. В паспорте находят отражение следующие сведения: название горной породы (минерального сырья); изготовитель стандарта; место отбора; геологическая характеристика; петрографо-минералогическая характеристика; ориентировочный состав (в пересчете на сухое вещество), %; требуемые определения (в сухом веществе).

Для полиминеральных веществ можно в качестве оптимального рассматривать следующий комплекс минералого-петрографических и аналитических исследований отобранных проб:



Основой минералого-петрографического изучения материала пробы для СО является ее детальная петрографическая характеристика, включающая количественный подсчет породообразующих минералов, их диагностику с помощью оптических, рентгеновских, иммерсионных и других методов. Такая диагностика должна проводиться по представительному количеству шлифов из расчета не менее 10 штук на 100 кг для гомогенных и 20 — для гетерогенных пород.

Дополнительная информация о минеральном составе, особенно в отношении второстепенных и акцессорных минералов, может быть получена при изучении шлихов. Однако эта часть исследований очень трудоемкая и характеризуется значительными погрешностями в оценках из-за несовершенства способов выделения тяжелых концентратов, потерь акцессорных минералов в процессе дробления и обогащения, а также ошибок визуальных измерений при подсчете содержаний минералов. В идеале определения видового и количественного минерального состава пробы хотелось бы так же, как и аттестационные анализы элементного состава, поставить на межлабораторном уровне. Тогда более обоснованными были бы данные по среднему минеральному составу и несомненно целесообразной оказалась бы широкая статистическая обработка с определением законов распределения минералов в пробе и с оценкой природной дисперсии породообразующих и акцессорных минералов.

В представленной схеме исследования предусмотрен отбор мономинеральных фракций породообразующих и акцессорных минералов с последующим измерением их состава физическими и химическими методами анализа. Дополнительные возможности реализуются с привлечением к исследованию электронного микронзонда, с помощью которого можно с успехом определять химический состав разнообразных минеральных фаз на основные составляющие их компоненты и получать интересную и важную информацию о формах вхождения различных элементов. В итоге такого комплексного исследования возможен расчет и сопоставление нормативных и модальных составов, оценка их согласованности. Кроме того, выполнение всех рассматриваемых в схеме операций дает возможность оценить содержание элементов в образце способом поминеральных балансов, что может быть использовано как одно из средств обеспечения достоверности установленных содержаний элемента в СО.

2.4. ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛА СО

Основные этапы подготовки материала СО включают в себя сушку, дробление, измельчение, усреднение, расфасовку и хранение материала. Подготовка материала СО — крайне важный момент его создания, от которого самым существенным образом зависит его выпуск.

Отобранные пробы должны быть доведены до воздушно-сухого состояния. Если это донные осадки или почвы, то до операции дробления, а если горные породы, то после нее они подвергаются сушке,

которая должна проводиться в помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией. При этом должны быть приняты меры предосторожности против заражения исследуемых образцов посторонними примесями. Для сокращения времени, необходимого для просушивания образцов, используется подогрев исходного материала с помощью электроплит при температуре не выше 80°C. Влажность высушенной при указанных условиях пробы колеблется в пределах 0,5—0,7%.

В общем случае просушивание материала почвенных масс или дробленого материала горных пород производится в специальном помещении, обогреваемом электрокалориферами при хорошей вентиляции. Относительная влажность воздуха в таком помещении должна быть постоянной и находиться в пределах 50—70% при 20°C и атмосферном давлении, постоянном для данного региона.

Исходный для усреднения материал СО целесообразно выдерживать в помещении, в котором производится его подготовка в течение 14—16 сут, до достижения постоянной массы. Отдельные разработчики СО [279] рекомендуют перед перемешиванием выдерживать измельченные пробы при нормальных климатических условиях от двух до пяти лет.

2.4.1. Дробление (измельчение)

В процессе создания СО одно из главных мест занимает механическая обработка отобранного материала. В последние годы появились физические способы разрушения и измельчения, главным образом связанные с высокочастотными электрическими колебаниями. При измельчении небольших количеств материала применяются, например, ультразвуковые измельчители, искровые электрогидравлические дробилки и т. п. Основной же прием видоизменения массивных объектов до порошков по-прежнему базируется на следующей схеме пробоподготовки. Во-первых, дробление материала на конусных или щековых дробилках. Последующее дробление проводится на валковых дробилках. Измельчение самого большого порядка достигается обработкой материала в дисковых истирателях или в шаровых мельницах.

Первичное дробление кускового материала горных пород в нашей практике производится на щековых дробилках типа ДЩ 150 × 180 или ДЩ 200 × 100. Соответственно исходный для дробления материал должен иметь размеры кусков не более 80—100 мм. Щековая дробилка настраивается таким образом, чтобы зазор между щеками был не более 20 мм. При последующем дроблении этот зазор постепенно доводится до 1—2 мм, при таком зазоре размер кусков дробленого материала будет ~5 мм.

Дальнейшее дробление материала до размеров кусков менее 5 мм производится в валковых дробилках типа ДВ-120. Дробление исходного материала на валковых дробилках также производится в несколько этапов. Постепенно уменьшая зазор между валками, добиваются выхода материала размером около 1 мм. Первоначальная

настройка валковой дробилки осуществляется с помощью самого исходного материала СО (самонастраивающиеся дробилки) таким образом, чтобы не было резких ударов, т. е. чтобы валки работали мягко.

Для дробления горных пород применялись щековые и валковые дробилки завода «Амурский металлист». Степень дробления на щеках составляла ~ 25 (материал раздавливался от исходных размеров 100—120 до 4—5 мм) и на валках ~ 5 (на входе 4—5 мм, на выходе 1 мм). После пропускания через них различных материалов общей массой около 2500 кг рабочие части дробилок заметных изменений не претерпели. Исходя из этого можно полагать, что заражение горных пород за счет дробления при использовании дробилок указанного завода незначительно.

Измельчение материала, раздробленного до размеров 1 мм, обычно происходит или на дисковых истирателях, или в шаровых мельницах. Ранее [149] для этой цели нами применялись дисковые истиратели Уфимского завода горного оборудования. Режимы измельчения подбирались таким образом, чтобы была достигнута крупность конечного продукта с размером максимальных частиц не более 74 мкм. При этом имелось в виду, что более крупный размер частиц, как это было при создании G-1 и W-1 и некоторых других зарубежных СО, может привести к неполному разложению навески при анализе, а также будет препятствовать достижению необходимой однородности распределения элементов в образце при усреднении. С другой стороны, при чрезмерном переизмельчении материала возрастает опасность заражения продуктами износа измельчительного оборудования. Поэтому было важно выполнить оценку степени заражения при измельчении пород на дисковых истирателях. Такие исследования были проведены при создании комплекса СО горных пород, представленных траппом (СТ-1А), эссекситовым габбро (СГД-1А) и альбитизированным гранитом (СГ-1А). Материалом дисков служил отбеленный чугун ГОСТа 1412-54 следующего состава, %:

| Fe | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr |
|-------|------|------|------|------|------|-------|----|
| 94,34 | 3,23 | 1,48 | 0,73 | 0,15 | 0,07 | Следы | |

В процессе работы диски взвешивались в начале и после пропускания через них около 100 кг материала. Потеря в массе составляла соответственно для траппа 0,039 кг, для эссекситового габбро 0,09 и для альбитизированного гранита 0,43 кг. Если провести расчеты на железо металлическое, пользуясь данными о составе дисков, то получим следующие цифры: для траппа — 0,037%, габбро эссекситового — 0,085 и альбитизированного гранита — 0,400%. Многократное определение элементарного железа в образцах по методикам, изложенным в работах [75, 272, 276], показало наличие его в траппе в количестве 0,03%, габбро-диорите — 0,08 и альбитизированном граните — 0,38%. Сопоставление данных анализа СО и учета потери в массе дисков показало близкие результаты, хотя в

Степень заражения образцов материалом дисков, %

| СО | Fe | C | Si | Mn | P | S |
|-----------------------------|------|-------|--------|--------|---------|---------|
| Трапп | 0,03 | 0,001 | 0,0005 | 0,0003 | 0,00005 | 0,00002 |
| Габбро эссекситовое | 0,08 | 0,003 | 0,001 | 0,0008 | 0,0001 | 0,00005 |
| Альбитизированный гранит | 0,38 | 0,013 | 0,006 | 0,004 | 0,0006 | 0,0003 |

первом случае несколько меньшие, что может быть объяснено незначительным окислением материала дисков в момент перехода его в образцы.

Оценка степени заражения СО некоторыми элементами за счет загрязнения материалом дисков приведена в табл. 2.4. Данные, касающиеся заражения образцов (см. табл. 2.4), показывают, что оно невелико по сравнению с заражением, о котором сообщалось в работе [397]. Для таких материалов, как трапп и эссекситовое габбро, дисковые истиратели Уфимского завода вполне приемлемы, однако по альбитизированному граниту, учитывая аттестованное содержание железа в нем, степень заражения все-таки существенна.

В последние годы при измельчении дробленого материала проб нами используются главным образом шаровые мельницы типа МБЛ-50. Мельница загружается стальными шарами диаметром от 10 до 56 мм. Диаметр и общая масса мелющих шаров зависят от твердости измельчаемого материала. Размеры и масса комплекта шаров каждый раз для различных по твердости СО устанавливаются экспериментально. Так, при твердом материале СО используют шары более крупных размеров. Время измельчения зависит от загрузки мелющих тел, твердости измельчаемого материала СО и его количества.

Режим измельчения выбирается таким, чтобы на выходе измельченный материал имел размер частиц, равный или меньший 80 мкм. Если в процессе измельчения происходит агрегация (слипание) частиц, это указывает на то, что дальнейшее измельчение необходимо прекратить и установить меньший интервал времени измельчения. Если в процессе измельчения на шаровой мельнице не удается добиться необходимого размера частиц, проводится просеивание измельченного материала через сита с размерами ячеек 80 мкм, и более крупный материал вновь доизмельчается. При этом обычно применяются виброистиратель типа Т-75 или дисковые истиратели. Максимальная загрузка одной из четырех камер виброистирателя 200 г.

При анализе минеральных веществ и материалов пробы обычно истираются до состояния пудры (размер частиц около 74 мкм). Очевидно, что и материал СО должен иметь такой же размер частиц. Уже упоминалось, что присутствие в аналитических навесках более крупных частиц может привести к неполному разложению анализи-

Таблица 2.5

Соотношение массы n размеров шаров при оптимальном режиме измельчения материала СО СНК-1 и СДО-1

| Один шар | | Всего шаров | Общая масса шаров, кг |
|--|----------|-------------|-----------------------|
| диаметр, мм | масса, г | | |
| <i>СО СНК-1, время измельчения 1 ч, масса 10 кг, общая масса всех шаров 82,67 кг</i> | | | |
| 54 | 640 | 10 | 6,4 |
| 42,6 | 315 | 66 | 21 |
| 31,5 | 130 | 120 | 15,6 |
| 25,5 | 66 | 300 | 19,8 |
| 19,5 | 31,7 | 310 | 9,8 |
| 16 | 16 | 625 | 10 |
| <i>СО СДО-1, время измельчения 8 мин, масса 12 кг, общая масса всех шаров 94, кг</i> | | | |
| 31,5 | 130 | 296 | 38,5 |
| 25,5 | 66 | 430 | 28,4 |
| 19,5 | 31,7 | 500 | 15,8 |
| 16 | 16 | 750 | 12 |

руемого материала, а также к неблагоприятным для достижения необходимой однородности условиям распределения элементов в образце при усреднении.

При чрезмерном измельчении материала не исключена опасность агрегации при перемешивании самых мелких частиц, поглощения влаги воздуха, приводящих к осложнениям в процессе гомогенизации и анализа.

Таким образом, при выборе режимов измельчения материала СО должны учитываться перечисленные моменты, так чтобы было достигнуто разрушение окомкованных частиц и истирание включений твердых частиц размером крупнее 80 мкм, без уменьшения в размере более мелких. Это как раз и достигается обычно оптимальной загрузкой мельниц, размером и количеством мелющих тел при выбранном ранее времени измельчения. В качестве примера в табл. 2.5 приведены оптимальные размеры и соотношения, выбранные при измельчении кобальтоникелевой руды СНК-1 и СО донного осадка СДО-1. Специальные исследования позволили выяснить, что заражение проб при оптимальном режиме измельчения практически не влияет на действительные содержания элементов, устанавливаемые в СО.

2.4.2. Усреднение материала СО

При подготовке материала СО одно из существенных требований предъявляется к его однородности по химическому и гранулометрическому составу. Для горных пород средством обеспечения химической однородности наряду с измельчением материала является его усреднение.

Усреднение материала СО производилось на смесителе с вращающимся столом диаметром 1500 мм и механически встряхиваю-

щими ситами с ячейками размером 1 мм. Частота встряхивания составляла 115 имп/мин, скорость вращения стола — 4,5 об./мин. Перед усреднением измельченный материал рассыпался в десятилитровые бидоны, после чего из них отбирались пробы на оценку первичной неоднородности. Подача материала на механические сита, закрепленные в диаметрально противоположных опорах над столом, производилась двумя сотрудниками. Операция поступления порошков на вращающийся стол из бидонов и в бидоны со стола рандомизировалась. За цикл усреднения принимается процесс, начинающийся подачей материала на механические сита, затем на смеситель и оканчивающийся снятием перемешанного вещества со стола.

Отбор материала для оценки степени механического усреднения осуществляется по нечетным циклам в количестве 10 проб из разных мест стола. В конце последнего цикла смешения (им может быть 10, 15, 20-й и т. д. циклы) отбиралось необходимое количество проб для оценки химической неоднородности SO . При создании первых отечественных SO горных пород (утвержденных в ранге ГСО) на этап усреднения материала SO обращалось очень большое внимание. Так, при отработке режима гомогенизации учитывалось, что в траппе (СТ-1А) колебания главных породообразующих минералов — плагиоклаза и пироксена, составляющих основную массу породы долеритов и габбро-долеритов, — несущественны, что, в свою очередь, должно было обеспечить однородность образца после его пробоподготовки. Базальты как основная часть траппов также являются породой гомогенной, и элементы, входящие в их состав, распределены равномерно. Отсутствие необходимых, хотя бы приближенных, расчетов по аксессуарам не позволяло судить об их природной дисперсии, что было очень важно, поскольку акцессорные минералы — основные концентраты малых элементов и микропримесей.

Колебания средних содержаний плагиоклаза, пироксена, биотита, составляющих главную массу породы габбро эссекситового (СГД-1А), так же как нефелина и апатита, вокруг крайних значений незначительны, что предопределяло возможность получения однородной искусственной смеси этих компонентов.

Значительные опасения относительно невозможности достижения необходимой степени однородности вызывал альбитизированный гранит (СГ-1А). Разности данной породы отличаются неравномерностью состава с резкими колебаниями количеств главных породообразующих минералов. Колебания обусловлены неравномерностью метасоматоза. Распределение же акцессорных минералов в альбитизированном граните в общем относительно равномерное, однако наблюдается отчетливая тенденция к накоплению некоторых из них (колумбит, циркон, флюорит и др.). Однако тщательно проведенный процесс усреднения (30 циклов для каждой из указанных проб) обеспечил необходимую однородность вещества SO , в том числе и SO альбитизированного гранита.

Изучение степени механического усреднения может успешно осуществляться с помощью приближенно-количественного спектрального анализа (ПКСА) или каким-либо экспрессным количест-

венным методом. Преимуществом ПКСА в данном случае является его основное достоинство — многоэлементность. Под контролем оказываются сразу различные по свойствам группы элементов, что в значительной мере гарантирует надежность заключения об эффективности проведенного усреднения. Использование какого-либо количественного метода при анализе цикловых проб требует разумного выбора элементов-индикаторов, поскольку ряд элементов может быть равномерно распределен в пробах как конечных, так и самых начальных циклов усреднения. Поэтому данные ПКСА представляются просто необходимыми, поскольку их наличие позволяет, во-первых, осуществлять контроль за процессом механического усреднения обрабатываемой пробы, а во-вторых, получить реальную информацию о действительно варьирующих элементах и тем самым информативно наметить элементы-индикаторы для исследования химической однородности подготовленной пробы.

Для иллюстрации можно привести материал исследования цикловых проб создаваемого в настоящее время СО траппа (СТ-2). Пробы в процессе усреднения были отобраны: перед началом (0 цикл), а также после завершения 1, 3, 5, 7, 10 и 15-го циклов. Для каждого цикла исследовалось по 10 проб. Все 70 проб анализировались приближенно-количественным спектральным методом. Оценка содержаний осуществлялась для В, Sb, Pb, Sn, Cu, As, Cr, Co, Mo, W, Ga, Ge, Mn, V, Be, Ag, Ni, Zn, Ti, Nb. Содержания В, As, Sb, W и Nb во всех пробах, а Pb для большинства проб оказались ниже предела обнаружения применявшейся методики. Для Be и Ge вариации содержаний не наблюдается. Для Cu, Co, Ga, Mn, V, Ag, Ni, Zn и Ti отмечается заметное уменьшение вариации содержаний от первых циклов усреднения к последующим. Для ряда элементов из названных выше это проиллюстрировано на рис. 2.1. Данные этого рисунка подтверждают эффективность проведенной операции смешения пробы СТ-2 и показывают, что для конкретной пробы наиболее существенно выравнивание составов происходит в период осуществления 0—7 циклов смешения. Дальнейшие циклы меняют величину стандартного отклонения содержаний рассматриваемых элементов лишь незначительно.

Вещество СО (после последнего цикла усреднения) исследуется по программе оценки однородности. Кроме того, обязательно изучается его гранулометрический состав, а иногда исследуются и минеральный состав, гигроскопичность, удельная поверхность, удельные и объемные массы и т. д. После заключения о достигнутой однородности (такое заключение делается по завершению цикла специальных исследований, см. 2.6) материал СО расфасовывается обычно в 100-миллилитровые полиэтиленовые банки с плотно завинчивающимися крышками и вкладышами герметизации. В таком виде основная масса вещества СО сохраняется до завершения работ, а необходимая для проведения исследований по программе межлабораторного эксперимента — рассылается организациям, в нем участвующим.

Приведенная выше технология подготовки проб СО надежно апробирована в ходе ее многолетнего использования. К началу

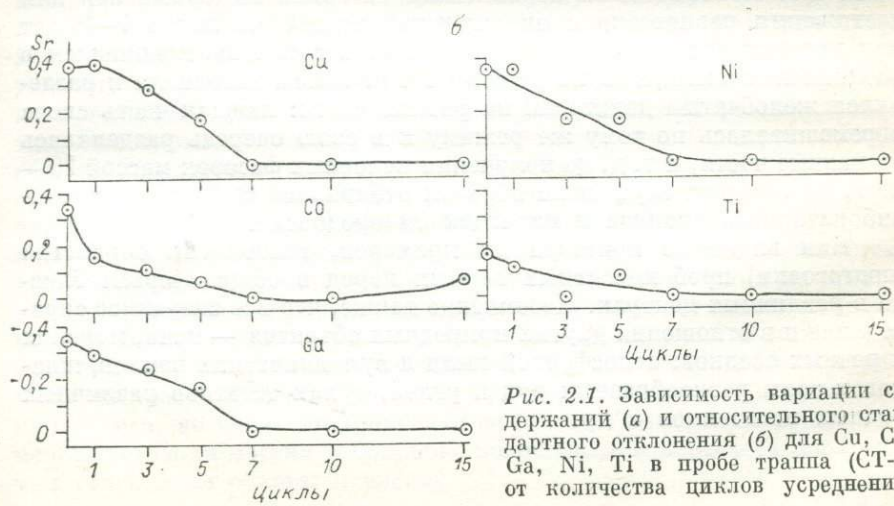
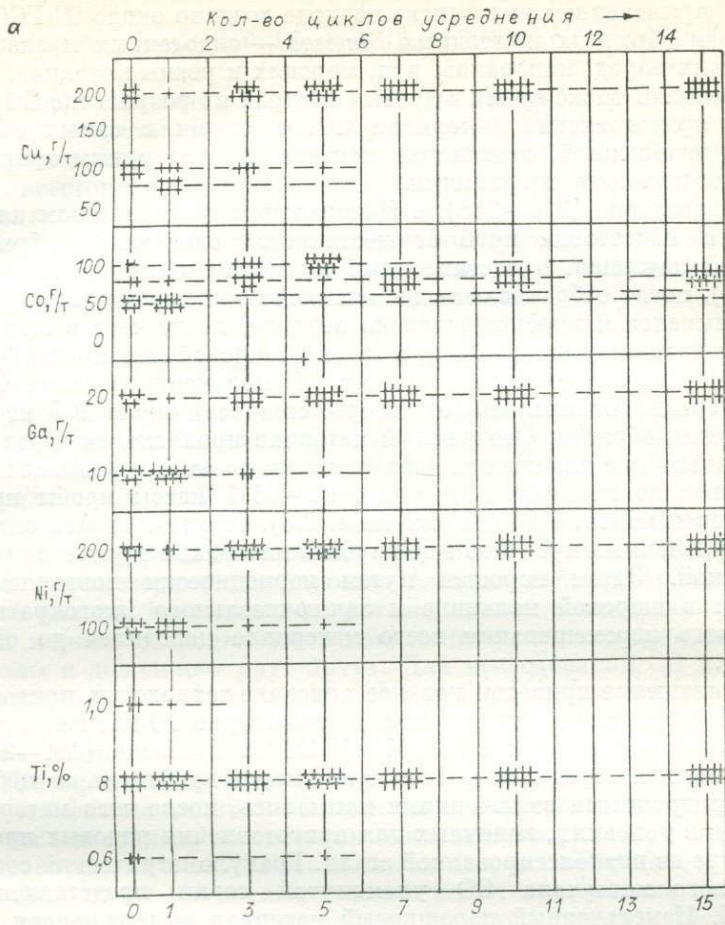


Рис. 2.1. Зависимость вариации содержания (а) и относительного стандартного отклонения (б) для Cu, Co, Ga, Ni, Ti в пробе траппа (СТ-2) от количества циклов усреднения.

1985 г. с применением указанного подхода создано около 90 ГСО состава разнообразных природных веществ — эндогенных и экзогенных горных пород, минералов, руд, морских и речных осадков, почвенных масс. В то же время в других центрах по разработке СО технология приготовления материала СО, совпадая в самых общих чертах с изложенной, отличается, конечно, аппаратурным оформлением и отдельными операциями.

Так, согласно [216—218], в Центральном геологическом институте ГДР подготовка проб осуществляется следующим образом. Исходный материал, представленный крупноколотым щебнем (масса ~ 1 т), после отбраковки выделявшихся по внешнему виду кусочков промывался и просушивался на воздухе, после чего в щековой дробилке размельчался до 20 мм и затем в шаровой мельнице с фаянсовым вкладышем доводился до 2 мм. Из полученного размельченного материала отбиралось (отчетвертовывалось) около 200 кг для изготовления образца. Отобранный материал пропускался через шаровую мельницу с вкладышем и фаянсовыми шарами и размельчался по порциям до получения не менее 90—95% массы пробы крупностью зерен мельче 0,09 мм (см. табл. 2.6). Промежуточное отделение размельченных кусочков еще грубого материала осуществлялось сортировкой. Затем порошок путем периодически повторяемого смешения в шаровой мельнице и заключительного многократного тщательного перемешивания всего материала доводился до однородности.

В заключение приведем краткое описание технологии приготовления СО, применявшейся при изготовлении серии СО магматических горных пород, созданных в ИГЕМ АН СССР. Согласно [231—234], образцы горных пород в виде блоков или керна дробились до щебня, куски с инородными включениями изымались, после чего материал истирался в условиях, типичных для приготовления рядовых проб в аппаратуре из низколегированной стали. Гранулометрический состав порошкового материала СО упомянутой серии представлен в табл. 2.7. Измельченный порошковый материал выдерживался для достижения равновесия с окружающей средой не менее 1—2 лет при нормальных атмосферных условиях, а затем перемешивался в специальном смесителе по режиму 1 ч/кг массы материала и разделялся желобчатым делителем на равные части: каждая часть снова перемешивалась по тому же режиму и в свою очередь разделялась на равные части, и т. д. до получения конечных фасовок массой 20—40 г, из которых случайным образом отбирались выборки для межабораторного анализа и изучения однородности.

Как видно из приведенных примеров, технология обработки (подготовки) проб массивных горных пород в общих чертах близка в различных центрах. Несомненно также, что все сказанное справедливо и в отношении других природных объектов — почв, морских и речных осадков, атмосферной пыли и вулканических пеплов, шлаков и золы разнообразных руд и углей, сухих остатков различных водных источников и др.

2.5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВА СО

Совершенно очевидно, что чем детальней изучены состав и свойства вещества СО, тем более высокого уровня можно достичь при обеспечении его аттестационных характеристик. С другой стороны, всестороннее изучение вещества СО может обеспечить и более правильное и полное использование его в аналитической практике. В связи с этим ниже излагаются способы исследования гранулометрического и минерального состава образцов и некоторые рекомендации, касающиеся измерения их влажности.

2.5.1. Гранулометрический состав образцов

Дисперсность порошков можно определять при помощи либо гранулометрического анализа, либо по удельной поверхности, поскольку оба эти показателя характеризуют состояние измельченного материала [328, 344]. Считается [344], что очень тонкий порошок с частицами размером менее нескольких десятых долей микрометра легче и быстрее анализировать, определяя удельную поверхность, а для крупнозернистого порошка следует выбрать гранулометрический анализ. На самом деле эти два аспекта определения дисперсности порошков не так уж независимы; фактически же они тесно связаны и дополняют друг друга. Для исследований СО и при той крупности частиц, которая реально наблюдается в подготовленных порошках горных пород, более интересны и важны гранулометрические данные.

Дисперсность материала образца в значительной мере определяет его физико-химические свойства и является важным фактором при исследовании и обеспечении однородности. Способы измерения размеров частиц в настоящее время весьма разнообразны [328, 344]. Для этих целей применяют седиментацию, просеивание, микроскопию, рассеяние света, фотографию, лазерную теневую фотографию, голографию, разнообразные приемы с измерением электрических характеристик и центрифугирование. Согласно [328], ни один из упомянутых выше способов (приборов) нельзя считать универсально применимым для всех диапазонов распределений размеров частиц. Некоторые из новых приборов и методов, такие, например, как счетчик Культера или разработанный в ГЕОХИ АН СССР электрический импульсный метод измерения размеров частиц [45, 46], не нашли пока широкого применения, в одном случае из-за дефицитности подобных приборов, в другом — из-за некоторых сложностей аппаратного оформления. Дополнительные ограничения на широкое распространение указанных приемов накладывает невозможность при их использовании выделить необходимое количество материала фракций для различных исследований. Этим же недостатком страдают микроскопические и фотографические методы, обладающие, кроме того, не очень высокой достоверностью измерения из-за разнообразия форм частиц и больших погрешностей пересчета поперечных сечений на объемы и массы.

До сих пор при изучении гранулометрического состава веществ и материалов чаще всего пользуются ситовым методом, допуская при этом, что частицы порошка имеют одинаковую форму и их минимальный размер в выделенных фракциях соответствует размеру ячеек сита, через которое пропускается исследуемый порошок. Значительный недостаток данного метода состоит в серьезных трудностях при выделении фракций с размером частиц менее 40 мкм. Для примера приведем гранулометрический состав СО нефелинового сиенита (СНС-2):

| | | | | | |
|-------------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| Размер частиц, мкм | >80 | 63—80 | 50—63 | 40—50 | <40 |
| Масса частиц фракции, % | 0,23 | 12,9 | 12,42 | 11,82 | 62,63 |

Информация о гранулометрическом составе, приводимая разработчиками СО и основанная обычно на данных ситового анализа, как правило, позволяет только констатировать, что размеры основной массы частиц не превышают определенной величины. Это хорошо видно из данных табл. 2.6 и 2.7.

Достижение необходимой надежности при установлении гранулометрических характеристик усложняется тем, что горная порода представляет собой многокомпонентное вещество со сложным минеральным составом, при измельчении которого получают частицы с различными удельным весом, формой и объемом. Осмысление подобных данных, полученных различными исследователями, затрудняется также тем обстоятельством, что в целом они трудно сопоставимы: как правило, разные исследователи использовали и различные шкалы для измерения размеров частиц вещества СО.

В мировой практике для получения дисперсных характеристик геологических и почвенных объектов продолжают применять и седиментационный анализ. Принцип его состоит в экспериментальном определении скорости оседания частиц дисперсной фазы, суспензированной в какой-либо дисперсионной среде.

Одним из главных условий правильно выполненного седиментационного анализа является подбор агрегативно устойчивой фазы, т. е. такого состояния системы, дисперсная фаза которой состоит из

Т а б л и ц а 2.6

Гранулометрический состав некоторых СО, созданных в ГДР и принятых в качестве стандартов СЭВ [216—218]

| Размер частиц, мкм | Масса частиц фракции, % | | | |
|--------------------|-------------------------|----------------------|--------------|-------------|
| | Глинистый сланец (ТВ) | Углистый сланец (ТС) | Базальт (ВМ) | Гранит (ГМ) |
| Свыше 0,3 мм | 0 | 0,1 | Следы | |
| 0,25—0,3 | Сл. | 0,1 | 0,1 | 0,2 |
| 0,15—0,25 | » | 5,1 | 0,3 | 0,7 |
| 0,09—0,15 | 0,5 | 4,2 | 2,4 | 3,5 |
| 0,06—0,09 | 4,9 | 1,3 | 7,7 | 12,1 |
| Меньше 0,06 | 94,6 | 89,2 | 89,5 | 83,5 |

Распределение массы частиц по размерам для порошкового материала СО магматических горных пород серии МУ, МО, МК и МЩ [231—234], %

| СО | | Размер частиц, мм | | | | |
|--------|---------------|-------------------|---------|---------|--------|--------|
| Индекс | Наименование | <0,1 | <0,09 | <0,08 | <0,065 | <0,050 |
| МУ-1 | Перидотит | 99,1 | 90,3 | Не опр. | 78,2 | 62,9 |
| МУ-2 | Дунит | 100,0 | Не опр. | 87,0 | 66,0 | 56,2 |
| МУ-3 | Горнблендит | 99,9 | » | 93,7 | 77,1 | 66,3 |
| МУ-4 | Кимберлит | 99,9 | » | 98,2 | 90,5 | 84,1 |
| МО-1 | Диабаз | 94,1 * | 78,6 | Не опр. | 68,1 | 56,2 |
| МО-2 | Базальт | 99,8 | Не опр. | 92,8 | 74,4 | 64,8 |
| МО-3 | Габбро | 99,7 | » | 93,8 | 81,6 | 72,0 |
| МО-4 | » | 99,7 | » | 96,8 | 89,6 | 81,7 |
| МО-5 | Рудное габбро | 99,8 | » | 98,0 | 89,4 | 82,5 |
| МО-6 | Анортозит | 99,8 | » | 95,1 | 76,0 | 65,8 |
| МК-1 | Гранодиорит | 99,2 | 92,9 | Не опр. | 84,1 | 73,5 |
| МК-2 | » | 99,0 | Не опр. | 91,4 | 80,2 | 73,3 |
| МК-3 | Гранит | 100,0 | » | 86,7 | 62,9 | 52,7 |
| МК-4 | » | 99,6 | » | 92,1 | 73,9 | 64,7 |
| МЩ-1 | Миаскит | 99,2 | 90,7 | Не опр. | 80,1 | 66,9 |
| МЩ-2 | Маршуполит | 99,7 | Не опр. | 87,3 | 73,3 | 64,2 |
| МЩ-3 | Уртит | 100 | » | 92,1 | 69,4 | 58,6 |
| МЩ-4 | Луаврит | 98,5 | » | 91,1 | 76,3 | 67,9 |

* 99,9% менее 0,125.

первичных частиц и длительное время сохраняет исходное распределение по их размерам.

Степень агрегативной устойчивости непосредственно связана с величиной оптической плотности и может служить удобной характеристикой системы при подборе дисперсионных сред для исследуемого материала. Чем выше агрегативная устойчивость системы, тем более надежно оценивается ее оптическая плотность [310].

Для выбора дисперсионной среды определялась оптическая плотность приготовленных суспензий в воде, глицерине, этиловом спирте различной плотности. Измерения проводились на фотозлектрическом колориметре-нефелометре ФЭК-56. В результате этих операций в качестве дисперсионной среды был выбран этиловый спирт с оптической плотностью 0,804—0,870. Средние размеры частиц определялись по скорости оседания частиц, пропорциональной квадрату их размеров.

Прибором для выполнения седиментационного анализа служили торсионные весы с максимальной нагрузкой 1 г и чувствительностью 1 мг. Концентрация твердой фазы в спирте составляла 0,5—0,6%. Суспензия готовилась предварительным взбалтыванием в течение 5—10 мин, а затем выливалась в сосуд для седиментации, после чего включались весы и фиксировалось оседание частиц во времени.

Максимальное количество осевшего порошка (Q предельное) за время τ определялось графическим методом [273]. На основании данных о привесе исследуемого порошка (Δn) за время его оседания τ строилась кривая седиментации, которая может анализироваться

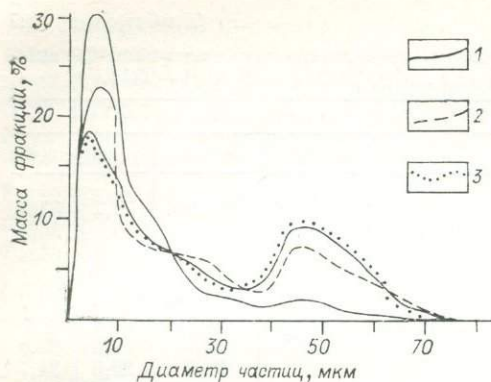


Рис. 2.2. Дифференциальные кривые распределения частиц в СО траппа (1), эссекитового габбро (2) и альбитизированного гранита (3).

как графическим [273, 290], так и математическим [289] методами. Количество полностью осевшей за данное время диспергированной фазы определялось по отрезку, отсекаемому на оси ординат касательной, проведенной к точке кривой, соответствующей фиксированному времени. Размеры частиц рассчитывались, исходя из закона Стокса, выражающего зависимость

$$r = k \sqrt{\frac{H}{\tau}},$$

где r — радиус частиц, мкм; k — константа Стокса; H — высота оседания частиц, см; τ — время оседания частиц, с. Данные изучения гранулометрического состава по тем же наиболее известным СО представлены в табл. 2.8.

Основная масса материала (около 90%) во всех СО состоит из частиц размером менее 40 мкм, причем частиц размером менее 12 мкм около 50% (см. табл. 2.8). В крупных фракциях (+40—80 мкм) сосредоточено незначительное количество материала: 2,7% для траппа, 13,6 — для эссекитового габбро и 15,7% для альбитизированного гранита.

На основании данных, представленных в табл. 2.8, построены дифференциальные кривые распределения частиц СО, которые изоб-

Таблица 2.8

Гранулометрический состав СО траппа, габбро эссекитового и альбитизированного гранита по данным седиментационного (—4—40 мкм) и ситового (+40—80 мкм) анализов, %

| Интервал дисперсности, мкм | Трапп СТ-1А | Габбро эссекитовое СГД-1А | Альбитизированный гранит СГ-1А | Интервал дисперсности, мкм | Трапп СТ-1А | Габбро эссекитовое СГД-1А | Альбитизированный гранит СГ-1А |
|----------------------------|-------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------|---------------------------|--------------------------------|
| | | | | | | | |
| <4 | 18,5 | 15,0 | 18,0 | 28—32 | 2,5 | 4,2 | 4,0 |
| 4—8 | 30,0 | 23,0 | 16,0 | 32—36 | 2,0 | 3,5 | 3,4 |
| 8—12 | 14,0 | 10,2 | 13,5 | 36—40 | 1,5 | 3,0 | 3,3 |
| 12—16 | 12,0 | 7,5 | 8,5 | 40—50 | 2 | 7,5 | 8,7 |
| 16—20 | 8,5 | 7,0 | 7,0 | 50—60 | 0,6 | 5,0 | 6,6 |
| 20—24 | 5,0 | 6,5 | 6,0 | 60—80 | 0,1 | 1,1 | 0,4 |
| 24—28 | 3,3 | 6,5 | 4,6 | | | | |

Примечание. Приведены средние результаты из восьми определений.

ражают относительное содержание отдельных фракций дисперсионной системы в виде площади, ограниченной частью кривой и осью абсцисс (рис. 2.2). Каждая фракция может быть представлена в виде прямоугольника, основанием которого служит интервал диаметров данной фракции, высотой — количественное содержание данной фракции в системе [273]. Первый максимум кривой для траппа и эссекситового габбро соответствует диаметру частиц 5 мкм, а для альбитизированного гранита — 3 мкм. Второй максимум для всех трех стандартов находится в пределах 45 мкм, хотя для траппа он почти не заметен.

В работах [116, 211, 223] указывается, что гранулометрический состав порошковых проб значительно влияет на точность и правильность результатов физических методов анализа. Исходя из данных рекомендаций и имеющегося опыта аналитических измерений, мы пришли к выводу, что исключительно важно достижение одинаковых характеристик степени измельчения материала СО и рядовых анализируемых проб. В первом приближении этого можно достигнуть путем доизмельчения стандартных и обычных проб на одном и том же оборудовании, но можно и выбрать метод, при использовании которого эффект влияния крупности частиц на результаты анализа незначителен. Самым же идеальным выходом было бы применение такого измельчительного оборудования, которое позволило бы получить дисперсные порошки с заданным гранулометрическим составом.

Удельная и объемная массы СО трех наиболее детально изучавшихся горных пород определялись по методике, указанной в [29, 88]. Образцы перед этим выдерживались в течение 6 сут при 20°C и относительной влажности воздуха 24%. Удельный вес для траппа составляет 2,97 г/см³, эссекситового габбро — 2,99 и альбитизированного гранита — 2,65 г/см³. Объемный вес от предельно рыхлого до предельно плотного состояния менялся для траппа от 0,81 до 1,34 г/см³, эссекситового габбро — от 0,91 до 1,51 и альбитизированного гранита — от 0,83 до 1,37 г/см³. Величина удельной поверхности, вычисленная хроматографически по методу тепловой адсорбции аргона [29], составила для траппа 2,01 м²/г, эссекситового габбро — 2,00 и альбитизированного гранита — 1,62 м²/г.

2.5.2. Измерение влажности образцов

Отсутствие единообразного подхода к измерению концентраций гигроскопической влаги (H₂O⁻) при проведении расчетов компонентного состава минерального сырья не позволяет получить надежную информацию об ее содержании в исследуемых пробах. При сравнении результатов межлабораторного аттестационного анализа СО горных пород наблюдается большой разброс в содержаниях гигроскопической воды. Так, для траппа, эссекситового габбро и альбитизированного гранита эти колебания составляют соответственно 0,12—0,70, 0,01—0,30 и 0,01—0,25%.

Исходя из прописей к результатам аттестационных анализов, можно заключить, что высушивание было единственным методом, который применяли все участники межлабораторного исследования.

В своем информационном письме мы ставили перед лабораториями условие: производить расчет процентного содержания отдельных компонентов по отношению к навеске абсолютно сухого образца. Это должно было облегчать задачу сравнения результатов анализа различных лабораторий, поскольку исходные пробы одного и того же материала находились в различных аналитических организациях, расположенных в местах с неодинаковыми климатическими условиями, среди которых особое значение имеет относительная влажность воздуха. Известно, что содержание гигроскопической воды зависит от давления водяных паров в окружающем воздухе. Таким образом, величина влажности образцов в различных местах — величина переменная, тогда как химический состав сухой части материала неизменен. Для однозначности его расшифровки необходимо было тщательно учитывать влажность в каждом конкретном случае.

В литературе не приводятся строго регламентированные рекомендации по определению гигроскопической воды. В одних источниках [3, 65, 114, 132] количество влаги относят к исходной навеске (воздушно-сухой пробе), в других [1, 35, 215, 244] — к высушенной (абсолютно сухой пробе). В некоторых работах [6, 9, 56, 207] не содержалось информации, к какой навеске относят содержание воды после ее удаления из пробы. Все это вместе с несоблюдением методики учета удаления влаги в процессе высушивания, охлаждения в эксикаторе и взвешивания и могло привести к столь широкому интервалу в разбросе данных по влажности.

Рассчитывая влажность по рекомендациям, опубликованным в различных руководствах, экспериментатор должен четко представлять, какой физический смысл вкладывается в данное понятие. В работах [3, 65, 114, 132] относительная влажность обозначает количество весовых единиц воды, содержащихся в 100 весовых единицах воздушно-сухого материала, а в работах [1, 35, 215, 244] — количество весовых единиц воды, приходящихся на 100 весовых единиц абсолютно сухого вещества. При экспериментальном изучении влагоемкости СО расчет процентного содержания H_2O производился нами по формуле

$$W = \frac{a-b}{b} \cdot 100\%,$$

где a — воздушно-сухая навеска, г; b — абсолютно сухая навеска, г. В этом случае имеет место довольно наглядная картина, иллюстрирующая изменение влажности относительно одного и того же количества сухой части исследуемого образца. Помещая СО в различные по влажности условия и измеряя содержание влаги в нем, будем иметь дело с изменением количества H_2O при неизменной величине сухой части навески.

Результаты определения H_2O в воздушно-сухой навеске СО, в пересчете на сухой вес, приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Результаты измерений влажности в СО горных пород, выдержанных в течение 6 сут при 20°C и относительной влажности воздуха 25%

| Образец | Среднее содержание, % | Дисперсия | Доверительный интервал, % |
|--------------------------------|-----------------------|-----------|---------------------------|
| Трапп СТ-1А | 0,470 | 6,0 | 0,021 |
| Габбро эссекситовое СГД-1А | 0,171 | 2,2 | 0,012 |
| Альбитизированный гранит СГ-1А | 0,110 | 3,4 | 0,016 |

Примечание. Для всех образцов число измерений равно 8. Доверительный интервал для установленной величины, характеризующей влажность, определялся для уровня значимости 0,05.

При изменении влажности воздуха гигроскопичность образцов может достигать для траппа 2,2%, габбро-диорита — 1,30 и альбитизированного гранита — 0,60%, т. е. увеличиваться до предельного содержания соответственно в 4,7; 7,7 и 5,4 раза. В общем случае данные о содержании анализируемых компонентов в навеске должны быть после их определения умножены на коэффициент K , который находится по формуле $K = \frac{100 + W}{100}$. В тех случаях, когда аналитики учет гигроскопической влаги производят по формуле

$$W_1 = \frac{a - b}{a} \cdot 100\%,$$

данные о содержании исследуемых компонентов следует представлять, умножив их на коэффициент K_1 , определяемый в этом случае из выражения $K_1 = \frac{100}{100 - W_1}$. При этом для одного и того же материала при расчете влаги по формулам для W и W_1 K и K_1 равнозначны. Приведенные рекомендации позволяют ввести единообразный подход к решению задач, связанных с оценкой гигроскопической влаги в различных веществах и материалах.

2.5.3. Изучение минерального состава СО

Нам не удалось встретить ни одной работы, в которой было бы уделено внимание исследованию минерального состава СО. Обычно проводится лишь изучение исходной горной породы [341, 357, 394], и полученные при этом минералогические характеристики автоматически переносят на конечный продукт. Поступать подобным образом не всегда правомочно, поскольку в процессе дробления и измельчения могут происходить значительные изменения как в структуре,

так и в формах существования различных природных соединений. Например, способ и степень измельчения слоистых и асбестовидных минералов оказывают существенное влияние на фазовые превращения. Работами Г. В. Шмаковой [306], А. И. Цветкова и Е. П. Вальяшихиной [287] показано, что слюды при растирании претерпевают физико-химические и структурные изменения. Термограммы слюд, полученные после их растирания в обычной ступке, являются переходными к термограммам гидрослюд. Авторы названных выше работ предлагают измельчение производить с соблюдением особых мер предосторожности, например методом настрига. В работе [179] указывается, что при растирании желтой модификации свинца (ромбической) в агатовой ступке происходит переход ее в красную (тетрагональную) модификацию.

В ИГиГ СО АН СССР проводились исследования по мокрому измельчению горных пород [68]. Установлено, что в результате действия воды и металлического железа могут происходить значительные изменения первоначальных минералов. В процессе нагрева минералы также могут претерпевать изменения и переходить в иные формы. Так, в работе [302], содержащей материалы исследования природного минерала церуссита ($PbCO_3$), показано, что при $T = 285^\circ C$ он может полностью разлагаться до оксидов свинца и углерода. А. И. Цветков [286], изучая термографическим методом реакцию термической диссоциации смитсонита ($ZnCO_3$), установил, что разложение этого минерала интенсивно происходит при $370-400^\circ C$ с образованием оксидов цинка и углерода. Другие авторы [301] подтверждают, что полное разложение смитсонита может быть достигнуто при $425^\circ C$ в инертной атмосфере за 60 мин. В. П. Иванова провела интересные исследования термического разложения хлоритов, К. М. Федотьев — гидратов глинозема и водных боратов, А. И. Цветков — безводных карбонатов [286].

В процессе измельчения горных пород возможен разогрев дисков стирателей, и, несмотря на незначительное время нахождения материала в зоне измельчения (3—4 с), не исключены различные физико-химические преобразования отдельных минералов. В этой связи представляло интерес изучить минеральный состав порошков СО для сравнения его с первоначальным состоянием исходных горных пород. Одновременно изучалось распределение минералов по классам. Исследование минералогических характеристик осуществлялось по дифрактограммам, регистрируемым на дифрактометре УРС-50 ИМ при напряжении на трубке 30 кВ и силе тока 8 мА.

В качестве примера на рис. 2.3 приведены дифрактограммы СО траппа СТ-1А и его фракций с диаметром частиц больше и меньше 20 мкм. Расшифровка этой дифрактограммы позволяет установить, что СО траппа представлен андезином (до 50%), анортитом (15—20%), моноклинными пироксенами (до 20%) и магнетитом (титаномагнетитом) (около 5%). В отличие от исходной породы, в СО траппа не фиксируются гялосидерит и другие минералы группы оливина. Заметного перераспределения минералов ни в одной из фракций образца не наблюдается. Стандартные образцы СГД-1А и СГ-1А по

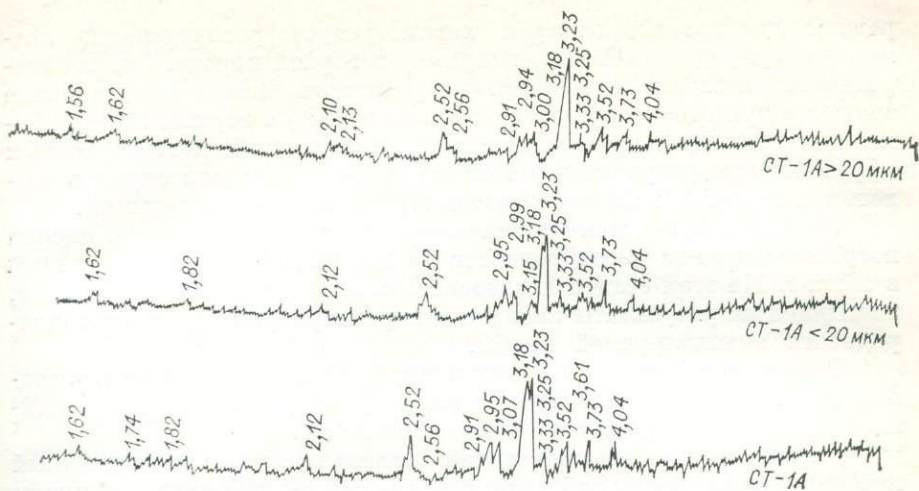


Рис. 2.3. Диффрактограммы СО траппа и его фракций < 20 и > 20 мкм.

минеральному составу в основном тождественны исходным пробам. Исключением является также отличие исходной породы габбро эссекситового от состава СГД-1А по гиалосидериту. Вполне вероятно, что этот минерал в процессе измельчения может приобретать рентгеноаморфные свойства или переходить в новую форму образования.

2.6. ИССЛЕДОВАНИЕ И ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ

Одно из весьма существенных отличий метрологии анализа веществ и материалов от традиционных видов измерений заключается во вкладе, который может вносить в общую погрешность измерений погрешность, формируемая из-за неравномерности распределения исследуемого элемента (компонента) в объекте анализа.

Может оказаться так, что погрешность анализа * пробы пренебрежимо мала по сравнению с погрешностями, вносимыми на стадиях пробоотбора и пробоподготовки. Поэтому при анализе проб, отобранных от объекта исследования, так же как и в процессе создания СО, одним из важных является этап, связанный с исследованием и оценкой неоднородности и выбором представительной массы пробы для анализа.

Равномерность распределения исследуемого элемента в веществе оценивается погрешностями, характеризующими неоднородность такого распределения. Различают неоднородность, связанную с при-

* Под погрешностью анализа здесь понимается погрешность, характеризующая сходимость результатов определения концентраций элемента в полностью рандомизированном веществе (т. е. в веществе, в котором данный элемент распределен идеально равномерно).

родной дисперсией, которая характеризует распределение элемента в природном объекте, например в горной породе. Эта неоднородность, назовем ее макронеоднородностью, имеет существенное значение при отборе представительных образцов горных пород, технологических проб и в большой степени определяет достоверность и эффективность разработок в технологии минерального сырья в геологии, геохимии и многих других отраслях науки и техники.

Не менее существенное значение имеют исследование и оценка погрешности из-за неоднородности на стадии отбора пробы, идущей в анализ. На этой стадии исследователь оперирует с погрешностью, влияющей на результаты анализа и характеризующей микронеоднородность анализируемой пробы.

В настоящей работе мы будем иметь дело именно с микронеоднородностью материала исследуемого образца, которую в дальнейшем будем называть просто неоднородностью.

В лабораторию для проведения анализа поступает измельченный материал, называемый лабораторной пробой. От лабораторной пробы отбирается небольшая часть ее массы, идущая непосредственно на анализ (аналитическая навеска). При проведении параллельных определений обычно используют две, три или большее число аналитических навесок, сумму которых удобно рассматривать как информационную массу [12].

С учетом погрешностей, характеризующих неоднородность распределения элемента в лабораторной пробе, информационная масса может быть представительной (для нее погрешность из-за неоднородности статистически незначима по сравнению с погрешностью метода анализа) и непредставительной, когда погрешность из-за неоднородности имеет существенное значение.

Под химической неоднородностью обычно понимают различие химического состава отдельных информационных масс, составляющих лабораторную пробу.

В общем случае (не раскрывая существа каждого из способов, но чтобы читатель имел представление о проблеме однородности) интересно рассмотреть сводную таблицу (табл. 2.10), содержащую информацию об основных формах, используемых для оценки представительной навески (ПН) пробы для анализа.

Из данных табл. 2.10 следует, что изучение процессов, протекающих при усреднении материала СО, с учетом всех факторов, сопутствующих перемешиванию, является неоднозначной и достаточно сложной проблемой.

Следует различать первичную неоднородность вещества, обусловленную неравномерным распределением элементов и минералов-носителей в исходном материале до его измельчения и усреднения; химическую неоднородность, определяющую изменчивость содержания аттестуемого элемента в различных частях исследуемого материала после его измельчения и усреднения.

Для построения достаточно строгой модели, позволяющей получить более полную характеристику качества подготовки материала СО и рекомендации, касающейся его применения для анализа, вво-

дятся также понятия остаточной и механической неоднородности.

Остаточная неоднородность определяется статистической природой распределения частиц в исследуемом веществе и характеризует однородность рандомизированного образца.

Механическая неоднородность характеризует качество усреднения материала СО и оценивает, по сути дела, работу измельчительного и смесительного оборудования. Она определяется в основном гранулометрическими показателями образца — внутри- и межфракционной неоднородностью состава. Внутрифракционная неоднородность состава, в свою очередь, определяется неравномерным распределением частиц одной крупности внутри образца. Межфракционная неоднородность состава характеризуется изменением содержания элементов в частицах разной крупности. Чем хуже усреднена смесь, тем больше ошибка механической неоднородности, и совершенно очевидно, что эта ошибка имеет максимальное значение в перемешанном материале, т. е. $S_{\text{ХН}} \rightarrow S_{\text{МН}} \rightarrow S_{\text{ПН}}$, где $S_{\text{ХН}}$ — среднеквадратичная погрешность химической неоднородности, $S_{\text{МН}}$ — среднеквадратичная погрешность механической неоднородности, $S_{\text{ПН}}$ — среднеквадратичная погрешность первичной неоднородности. Чем качественнее процесс усреднения, тем меньше $S_{\text{МН}}$ и в предельном случае, когда смесь полностью рандомизирована: $S_{\text{МН}} = 0$ и $S_{\text{ХН}} \rightarrow S_{\text{ОН}}$, где $S_{\text{ОН}}$ — среднеквадратичная погрешность остаточной неоднородности.

Величина ошибки остаточной неоднородности может быть оценена с помощью формул, учитывающих статистические законы распределения частиц в материале СО, и зависит от степени его измельчения (размера частиц), концентрации анализируемого элемента, величины аналитической навески, физических, химических и минералогическо-петрографических характеристик образца.

Получение оценок характеристики однородности СО состава дисперсных материалов в качестве одного из важнейших показателей качества СО предусмотрено нормативными документами Госстандарта. Введен в действие специальный ГОСТ 8.531-85 (СТ СЭВ 4569-84), заменивший действовавшие Методические указания (РД 50—429—83). ГОСТом предусмотрен довольно четкий и ясный план получения оценок характеристик однородности и наименьшей представительной массы. Возьмем сейчас оценки характеристики однородности СО, которая выражается в виде среднего квадратичного отклонения $\sigma_{\text{Н}}$ случайной составляющей погрешности от неоднородности для проб заданной массы M .

Суть исследования сводится к измерению содержания аттестуемого компонента в нескольких пробах, которые отобраны случайным образом от всего материала СО, и последующей обработке результатов по схеме однофакторного дисперсионного анализа.

В пункте 1.2 ГОСТа 8.531-85 указано, что оценку характеристик однородности проводят для всех аттестуемых компонентов СО. Имеется, однако, примечание к этому пункту, которое гласит: «По согласованию с Главным центром СО в обоснованных случаях допускается оценивать характеристики однородности только для

Основные формулы для оценки представительной навески (по [147])

| № п/п | Автор, год | Формула для ПЦ | Примечание |
|-------|--|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | Н. Везин, 1886 [205] | $M = Kd_M^3$ | K — коэффициент, зависящий от степени неоднородности. |
| 2 | Г. Брунтон, 1896 [199] | $M = \frac{\left(\frac{C_\delta}{C} - 1\right) f \rho d_M^3 n_1}{\delta^2}$ | n_1 — количество недостающих или избыточных зерен богатейшего минерала в сокращенной пробе. |
| 3 | К. Демонд, Р. Хальфердаль, 1922 [339] | $M = Kd_M^\alpha$ | α — коэффициент, зависящий от соотношения диаметров частиц. |
| 4 | Ф. Гауле и Е. Бенедетти-Пихлер, 1928 [200] | $M = \frac{(C_1 - C_2)^2 p_1 p_2 \rho_1 \rho_2 d_M^3}{\sigma^2 \rho^3}$ | |
| 5 | С. Бейли, 1928 [112] | $M = \frac{P_1 C d_M^3 \rho}{\sigma^2}$ | |
| 6 | Ф. Мика, 1928 [369] | $M = \frac{a \left(C_1 - \frac{\rho_2}{\rho_1} C_2\right)^3 \rho_1 d_M^3}{\delta^2}$ | $a = \frac{3}{4} \pi \frac{\rho_2^2 / \rho_1^3}{2 \frac{\rho_2}{\rho_1} - 1}$ |
| 7 | Г. О. Чечотг, 1933 [293] | $M = Kd_M^2$ | |
| 8 | В. А. Новиков, 1940 [175] | $M = \frac{\rho_1 d_{CP}^3}{\sigma^2 C_1}$ | |
| 9 | М. Таггарт, 1945 [252] | $M = \frac{(p_1 \rho_1 + p_2 \rho_2)^2 p_1 p_2 \rho d_{CP}^3 t^2}{\delta^2 \rho_1 \rho_2}$ | |

- 10 П. Гп, 1955 [360]
- 11 Ю. А. Ткачев, 1960 [269]
- 12 Г. И. Прейгерзон, 1964 [204]
- 13 А. Вильсон, 1964 [403]
- 14 К. Штанге, 1967 [391]
- 15 Т. Висман, 1969 [401]
- 16 Д. А. Краснов, 1969 [112]
- 17 С. Петхо, 1969 [195]
- 18 Л. В. Василевская, Ю. Л. Плипер, 1973 [32]
- 19 М. Н. Альбов, Ю. К. Панов, 1974 [5]

$$M = \frac{fqlbd^3_M}{\sigma^2}$$

$$M = \frac{\left(1 - \frac{C\rho}{C\delta\rho_1}\right) Q}{(1-p) \frac{C\delta^2 Q}{C\delta\rho_1 f d_{cp}^3} + 1 - \frac{C_1\rho}{C\delta\rho_1}}$$

$$M = 2d_{cp}^3 \rho t^2 \sigma^2 / \delta^2$$

$$M = \frac{(C_1 - C_2) P_1 P_2 \rho_1 \rho_2 d_{cp}^3}{\delta^2 \rho}$$

$$M = \frac{P_1}{1 + 2 \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{i}{n}\right) \kappa}$$

$$M = \frac{A}{B}$$

$$M = \frac{t^2 \left(\frac{1}{P_c} - 1\right) d_{cp}^3}{\delta^2}$$

$$M = \frac{fC^2 (2\rho_M/\rho) d_M^3}{\delta^2}$$

$$M = \frac{N_{\min}}{N} m$$

$$M = \frac{t^2 C_1^2 P_1 P_2 \rho_1 d_B^3}{\delta^2}$$

q — параметр величины зерна (0,3—0,8);
 l — параметр степени раскрытия (0,5—0,8);
 b — параметр минералогического состава.

Q — масса пробы до сокращения, p — вероятность выполнения условия формулы.

κ — коэффициент корреляции частиц.

A, B — коэффициенты неоднородности и сегрегации соответственно.

P_c — весовая доля свободных зерен-сростков.

ρ_M — удельная плотность свободных зерен минерала.

N_{\min}, N — число частиц в пробе заданное минимальное и реально полученное.

d_B — размер вкрапленности рудного минерала.

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|---|--|---|
| 20 | К. Ингамельс, 1974 [363] | $M = \frac{(C - C_2)(C_1 - C_2) \rho_1 d_M^3}{\delta_{абс}^2}$ | $\delta_{абс}$ — абсолютная дисперсия. |
| 21 | Р. С. Рубинович, Н. Я. Золотарева, 1974 [219] | $M = \frac{mV_H^2}{\delta^2} t^2$ | V_H — среднеквадратичная погрешность неоднородности. |
| 22 | Г. И. Биргер, Б. С. Брук, 1977 [23] | $M = \frac{\sigma^2}{\delta^2} m$ | |
| 23 | Л. В. Кусакина, С. В. Лончих, 1978 [129] | $M = \frac{9F_p \sigma_{он} m}{\sigma}$ | $\sigma_{он}$ — дисперсия остаточной неоднородности. |
| 24 | А. А. Куликов, А. Б. Куликова, А. Г. Миронов, 1979 [124] | $M = n j \rho_1 d_M^3 / C_1$ | |
| 25 | И. Я. Коротаева, Л. В. Кусакина, С. В. Лончих, В. З. Заххабаева, 1979 [108] | $M \geq \frac{9F_p C \rho C_K V_K}{\sigma}$ | $C_K = \sum_{i=1}^K C_i q_i,$ $V_K = \sum_{i=1}^K V_i q_i,$ |
| | | | C_i , q_i , V_i — концентрация, массовая доля, объем частиц i -той фракции. |
| 26 | В. З. Козин, 1980 [103] | $M = k_0(d) \int_0^{d_{\max}} d^3 \omega(d) dd$ | k_0 — коэффициент, учитывающий функцию распределения опробуемого материала по крупности и свойства средних по размеру кусков руды, $\omega(d)$ — функция распределения кусков по крупности. |

27 М. Р. Лифлянд, 1980 [133]

$$M = \frac{\sum_{i=1}^k m_i^2 P(m_i)}{C_1 \delta^2 \sum_{i=1}^k m_i P(m_i)}$$

28 В. В. Иссерс, 1981 [91]

$$\ln M = A_0 + A_1 \sigma + A_2 \sigma^2 + A_3 \sigma^3$$

29 Т. Г. Студенникова, Я. Д. Райхбаум, В. Д. Малых, С. И. Прокопчук, В. Г. Дроков, 1981 [258]

$$M = (m/n) n_0$$

30 В. А. Сапожников, Д. П. Налобин, 1981 [225]

$$M = \frac{d_{\text{ср}} (C_{\text{max}} - \bar{C}) (C_{\text{min}} - \bar{C})}{\sigma^2}$$

31 В. А. Сапожников, Д. П. Налобин, 1983 [226]

$$M = \frac{C_1^2 m (V_m^2 + 2V_m V_x \kappa + V_x^2)}{\sigma_n^2}$$

m_i — масса частиц i -го класса, $P(m_i)$ — плотность вероятности массы одной частицы.

A_0, A_1, A_2, A_3 — коэффициенты полинома.

n_0 — количество навесок, необходимое для обеспечения представительности.

$\bar{C}, C_{\text{min}}, C_{\text{max}}$ — среднее, минимальное и максимальное содержания компонента.

V_x, V_m — коэффициент вариации содержания компонента по частицам и по массе, σ_n^2 — дисперсия погрешности пробоподготовки, κ — коэффициент корреляции между массой частиц и содержанием в них исследуемого элемента.

Примечание. M — масса пробы; $d_m, d_{\text{ср}}$ — размер максимального и среднего зерен; $\rho, \rho_1, \rho_2, \rho_\delta$ — удельная плотность соответственно смеси рудных, нерудных зерен, самого богатого куска смеси; f — поправочный коэффициент формы зерна; P_1, P_2, P_i — весовые доли рудных и нерудных зерен i -той фракции; $C, C_1, C_2, C_\delta, C_i$ — концентрация компонента соответственно смеси, рудных, нерудных зерен, самого богатого куска i -той фракции; σ — относительная дисперсия; m — масса элементарной навески пробы; n — число элементарных навесок пробы; t — квантиль нормального распределения; δ — предельно допустимая заданная точность с заданной доверительной вероятностью; F_p — квантиль критерия Фишера при доверительной вероятности p .

компонентов-индикаторов. При этом необходимо показать, что для всех остальных аттестуемых компонентов вклад погрешности от неоднородности в погрешность СО практически незначителен». Цитированное примечание дает возможность разрабатывать СО состава природных сред на большой круг компонентов, поскольку объем аналитической информации, необходимой для изучения однородности, в этом случае все-таки меньше, чем количество аналитической информации, необходимое для установления содержаний 20—30 компонентов.

Все необходимые операции, порядок их проведения, квалификация операторов, которые могут выполнять эти операции, — все это достаточно четко и кратко изложено в упомянутом ГОСТе [61].

Отбор проб для исследования однородности проводят после приготовления материала СО перед его расфасовкой. От всей массы материала СО случайным образом отбирается N проб определенной массы M . Необходимое число проб устанавливается с помощью таблицы. Оно зависит от количества параллельных определений и величины соотношения $\Delta_d/\sigma_{сх}$, где Δ_d — допускаемое значение погрешности СО, а $\sigma_{сх}$ — случайная составляющая погрешности измерений (ошибка сходимости, если все измерения выполняются в короткий промежуток времени). Чем больше величина $\Delta_d/\sigma_{сх}$, тем больше параллельных определений, тем меньше N . При этом крайние объемы аналитических данных различаются более чем в 7 раз. Обработка результатов измерений расписана очень детально. После определения величины σ_n ее сравнивают с величиной погрешности аттестации Δ_a (когда она уже определена) или с величиной допускаемой погрешности СО (Δ_d), известной из ТЗ. Если соотношение $\sigma_n \leq \frac{1}{8} \Delta_a$ выполняется, то погрешностью от неоднородности пренебрегают. В этом случае считают, что характеристика погрешности СО $\Delta_{СО}$ равна Δ_a . В противном случае погрешность неоднородности учитывают в величине погрешности СО по соответствующей формуле. При разработке СО реальных природных веществ достигнуть выполнения указанного соотношения между σ_n и Δ_a при существующих методических средствах очень сложно. Ранее, в отсутствие ГОСТа 8.513-85, при утверждении ТЗ между этими величинами допускались несколько другие численные соотношения (например, $\sigma_n = 1/3 \Delta_a$). Эти иные соотношения, принятые в ТЗ, определяли тогда и условия вычисления массы наименьшей представительной пробы.

Несколько по-иному строятся доказательства достаточной однородности СО при использовании для этой цели компонентов-индикаторов. Выбор компонентов-индикаторов, конечно, должен опираться на данные предварительного изучения объекта (пробы) или на имеющиеся (и подтвержденные) сведения о сравнительной вариабельности компонентов в данном веществе. Для проб полиминеральных веществ такие данные появляются в результате детального минералогического и петрографического и геохимического изучения стандартизируемой пробы. Результаты тщательно выполненного минералогического и петрографического изучения позволяют оценить величину ошибки

первичной неоднородности еще до измельчения и усреднения материала СО, а также выбрать такие элементы-индикаторы неоднородности, по которым целесообразно контролировать степень гомогенизации материала и оценивать ошибки химической и остаточной неоднородностей.

Дисперсия остаточной неоднородности для элементов, содержащихся в горных породах, может быть рассчитана по уравнению

$$S_{\text{он}}^2 = \sum_{i=1}^m C_i \cdot C'_i \cdot d_i \cdot \frac{V}{M},$$

где m — количество минералов-концентраторов анализируемого элемента в СО; C_i — концентрация этого элемента в i -м минерале; C'_i — доля концентрации исследуемого элемента во всем СО, вносимая i -м минералом; d_i — плотность i -го минерала; V — объем частицы средней величины; M — масса пробы, отбираемая на анализ от общей массы СО [128].

Дисперсия первичной неоднородности может быть определена по уравнению

$$S_{\text{пн}}^2 = \sum_{i=1}^m C_i C'_i.$$

Таким образом, $S_{\text{пн}}^2$ равняется $S_{\text{он}}^2$ при $M = 1$ г, $V = 1$ см³, $d = 1$ г/см³ [127]. Например, по величине ошибок первичной неоднородности, а также с учетом аналитических возможностей и точностных метрологических характеристик определения элементов индикаторами неоднородности были выбраны: в СТ-1А — Zr, Pb; в СГД-1А — Zr; в СГ-1А — U, Th, Pb, Zr. Для указанных, а также и для всех остальных аттестованных элементов, в табл. 2.11 приведены результаты вычисленных ошибок остаточной неоднородности, подтверждающие справедливость выбора перечисленных выше элементов в качестве индикаторных.

Дальнейший ход исследований направлен на получение экспериментальных оценок погрешности неоднородности (химической неоднородности) для выбранных элементов-индикаторов. При экспериментальном изучении в данном случае можно следовать приведенным выше рекомендациям ГОС а 8.531-85 и использовать схему однофакторного дисперсионного анализа. Примерно такие же рекомендации содержатся и в других работах (например, [123]). После получения аналитических данных рассчитываются значения σ_n для всех компонентов-индикаторов, а вычисленные значения сравнивают с величиной Δ_a по условию $\sigma_n \leq 1/8 \Delta_a$ (или другому условию, оговоренному в ТЗ). И если оказывается, что оценка характеристики неоднородности для компонентов-индикаторов удовлетворяет принятому ранее в ТЗ условию, а выбор элементов-индикаторов был достаточно убедительно обоснован, тогда можно считать, что все компоненты, аттестуемые в СО, обладают необходимой степенью однородности. По результатам исследования однородности делается за-

Относительная среднеквадратичная погрешность остаточной неоднородности материала СО СТ-1А, СГД-1А, СГ-1А (навеска 1 г)

| Образец | Элементы | S_{OH} | |
|--|--|---|------|
| СТ-1А | Li, Ba, Be, Sc, Ni, Co, Cu, Rb, Sr, Ga, Si, Al, Ca, Na, K, Mg, Fe _{зак} , H ₂ O ⁺ | 0,02 | |
| | Nb, Ta, Cr, V, Ti, Fe _{ок} , Mn | 0,06 | |
| | Cs | 0,15 | |
| | B, Y, Cl, P, PЗЭ | 0,24 | |
| | Sn, F | 0,5 | |
| | Zr, Th, U, Zn | 1,1 | |
| | W, Ge, Mo, S | 2,70 | |
| | Pb | 5,8 | |
| | СГД-1А | Li, Be, Rb, Sr, Ba, Sc, Ca, Na, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, B, Si, Mg, Al, Fe _{ок} , Fe _{зак} , H ₂ O ⁺ | 0,05 |
| | | V, Ta, Nb, Cr, Ti, Mn | 0,14 |
| Pb, Sn, Cs, F, Cl, K, P, P. З. Э. | | 0,3 | |
| Zr, Th, U, Hf, Mo, Ge, W, S, As | | 1,9 | |
| Li, Rb, Sr, Ba, Cs, B, Si, Al, Cu, Na, H ₂ O ⁺ | | 0,05 | |
| СГ-1А | Sc, Mg, K | 0,2 | |
| | Ni, Cu, V, Cr, Sn, F, Ti, Fe _{зак} | 0,4 | |
| | Zr, Hf, Be | 1,2 | |
| | Nb, Ta, Zn, Fe _{ок} | 1,7 | |
| | Cl, P, Y, P. З. Э. | 2,1 | |
| | Th, U, Pb, S, Mo, As, W, Mn | 3 | |

ключение о качестве подготовки материала СО и принимается решение об их пригодности для аттестационных измерений состава.

Заканчивая краткое обсуждение этого важного и интересного вопроса, следует еще отметить, что разработанные способы, основанные на расчетах, позволяют получать разнообразные оценки параметров, необходимых при подготовке минеральных проб и исследовании однородности СО [123, 127]. Здесь можно упомянуть и выбор степени измельчения образца, и оценку процесса усреднения с выбором оптимального числа циклов усреднения, и расчет величины остаточной неоднородности, и оценку погрешностей внутри- и межфракционной неоднородностей состава, и выбор представительной навески. Возможность расчета ряда указанных параметров, несомненно, способствует снижению затрат на экспериментальные работы.

2.7. ПЛАНИРОВАНИЕ И ПРОВЕДЕНИЕ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Среди исследований, осуществляемых при разработке СО, несмотря на важность и ответственность всех уже рассмотренных выше операций, центральное место занимает, конечно, этап получения достоверной аналитической информации. Интересно, что подходы к получению аналитической информации при создании СО не совсем однозначны и, пожалуй, вызывают наиболее острые дискуссии [184, 209, 333, 388].

Согласно данным работ [333, 388], в одном из наиболее авторитетных в мире учреждений, связанных с проблемами разработки СО, — Национальном бюро стандартов (США) — применяется три способа аттестации. Первый предусматривает измерение состава (свойства) с помощью ранее утвержденного стандартного метода. Стандартным считается метод, обеспечивающий необходимую точность измерений (здесь точность подразумевает и воспроизводимость, и правильность определений). Если такой метод существует, то он применяется к анализу материала, создаваемого СО, причем для минимизации вероятности субъективной систематической ошибки эту работу должны выполнить независимо два или более аналитика. Второй способ основан на использовании двух или более независимых надежных методов анализа. Надежным в понимании авторов работы [333] является метод с высокой воспроизводимостью, но с недостаточной полной изученностью систематических ошибок, хотя последние должны быть малы относительно полной неопределенности конечного аттестованного значения. Третий способ предусматривает использование ряда (множества) лабораторий; при этом предполагается, что это будут лаборатории высокой технической компетентности, хорошо знакомые с исследуемым материалом. Заявлено, что для Национального бюро стандартов основным служит первый способ, а третий применяется только в случае невозможности получить аналитические данные первым или вторым способом.

Однако оказывается, что в практике создания многоэлементных СО природных веществ, в частности минеральных, в США, Франции, Канаде, СССР, ГДР и других странах используется главным образом межлабораторный аттестационный анализ. В нашей стране практика проведения межлабораторных экспериментов (МЛЭ) по аттестации СО состава различных веществ обобщена в соответствующих методических указаниях [212], согласно которым в МЛЭ следует применять методики выполнения измерений концентраций, основанные на различных физических и химических принципах*. Реально в последние годы в МЛЭ по аттестации сложных минеральных веществ разнообразного генезиса, а также почвенных и растительных масс используется целый комплекс аналитических методов: грави-

* В период подготовки рукописи к печати введен в действие ГОСТ 8.532-85 «Стандартные образцы состава веществ и материалов. Порядок межлабораторной аттестации», заменивший упомянутые выше РД 50-270-81.

Сведения о частоте использования аналитических методов при определении элементов в СО минеральных веществ (за 1980—1985 годы)

| Частота использования, раз | Методы анализа | | |
|----------------------------|----------------|--------------------------|---|
| | химические | физио-химические | физические |
| 0—10 | Be, Ga, Sn, V | Si, Ti, K, Na, Ga, Ba, V | Mg, K, Na, P |
| 10—20 | Ag, Au, Nb, Zr | Al, Ca, Co, Cr, Sr | |
| 20—30 | | Fe, Ni, Pb | Al, Li |
| 30—40 | Mn | Mn, Mg | Ti, Mn |
| 40—50 | | Cu | Zn, Rb |
| 50—60 | Ti, Ca | Cd, Zn, Ag, Rb | Cd, Cu |
| 60—70 | Fe, Mg | Au | |
| 70—80 | Al | Li | Ni, Pb, Co, Cr, Nb, |
| 80—90 | Si | K, Na | Sr, Zr |
| 90—100 | P, S | | Be, Ga, La, Yb, В, Ba, Mo, Sc, Sn, V, Y |

метрический, титриметрический, потенциометрический, полярографический, флуориметрический, фотометрический, экстракционный фотометрический, эмиссионно-спектральный, пламенно-фотометрический, химико-спектральный, рентгеноспектральный, рентгенорадиометрический, атомно-абсорбционный, нейтронно-активационный.

У нас в стране пока редко применяются методы масс-спектрометрии, атомно-флуоресцентной спектрометрии и получившие широкое распространение за рубежом методы спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Анализ накопленных материалов аттестации СО минеральных веществ показывает, что для определенного элемента процент полученных данных за счет того или иного метода остается довольно стабильным, несмотря на некоторые изменения в составе участников МЛЭ. В первую очередь это связано с уровнем развития и освоения в широкой практике тех или иных методов анализа. Данные о частоте использования методов при анализе элементного состава природных веществ даны в табл. 2.12.

Разделение методов анализа на три группы довольно условное и отражает долю операции «мокрой химии» в процессе анализа. Сведения о частоте использования разнообразных конкретных методов анализа при решении подобных задач имеются в литературе [311 и др.].

Круг лабораторий-участников МЛЭ складывается во взаимодействии двух процессов: предложения разработчика к данной лаборатории об участии в аттестационных анализах; реакции лаборатории на сделанное предложение. Следует заметить, что за рубежом именно в этой операции разработки СО имеются серьезные организационные успехи. Выражаются они в функционировании широкой

кооперации лабораторий (более 100) для аттестационных анализов создающихся стандартных материалов природных веществ. Участие в данной кооперации престижно для каждой лаборатории, поскольку в сеть аттестационных допускаются наиболее квалифицированные лаборатории. В отечественной практике аттестации СО природных сред пока преобладает стихийный механизм образования связей в рассматриваемой системе [184]; в этой же работе отмечено как приятное исключение положение в Мингео СССР, где ежегодно разрабатывается «План выполнения аттестационных исследований СО». Однако для разработки ГСО наиболее эффективным решением проблемы МЛЭ была бы организация межведомственного планирования.

Согласно [212], к лабораториям, которые допускаются к аттестационным исследованиям СО, необходимо предъявлять следующие требования. Во-первых, они (лаборатории) сами должны быть аттестованы в соответствии с правилами, предусмотренными в нормативных документах; во-вторых, в намеченной лаборатории должны быть освоены методы анализа, намеченные для выполнения аттестационных исследований; в-третьих, выбранные лаборатории должны в прошлом уже иметь опыт выполнения анализа подобных материалов. Опыт нашей страны, да и других стран показывает, что когда в аттестацию включают лаборатории, которые в своей текущей работе анализируют такой или подобный вид материалов, то результаты получаются обычно наиболее хорошими.

Планирование МЛЭ практически осуществляется разработчиком при работе с картотекой, в которой имеются сведения о многих аналитических лабораториях, специализирующихся на анализе состава природных сред. Сведения картотеки о поставленных в лаборатории методиках анализа и анализируемых элементах пополняются и корректируются по результатам предыдущих МЛЭ, при посещении лабораторий и изучении публикаций. Этап планирования МЛЭ завершается направлением в выбранные лаборатории соответствующих документов. Обычно это письмо-заказ, содержащее данные о рассылаемых на аттестационные исследования образцах; условия проведения эксперимента; положения о форме выдачи результатов исследований. Высылается также бланк планирования МЛЭ. По получении указанной информации в лабораториях определяют отношение к сделанному предложению и сообщают о своем решении разработчику. Бланк планирования МЛЭ должен заполняться авторитетным и ответственным специалистом лаборатории — руководителем, техническим руководителем, главным методистом.

Статистика последних лет (по данным МЛЭ, проведенных в 1980—1986 годы) показывает, что реально принимает участие в аттестационных исследованиях примерно две трети организаций от числа тех, в которые посланы предложения, а наиболее активными участниками этих МЛЭ являются многие лаборатории Мингео СССР, ряда институтов АН СССР, некоторых вузов и отдельные лаборатории Минцветмета СССР. Ряд учреждений участвует практически во всех без исключения МЛЭ, составляя тем самым наиболее стабильную часть лабораторий-участниц.

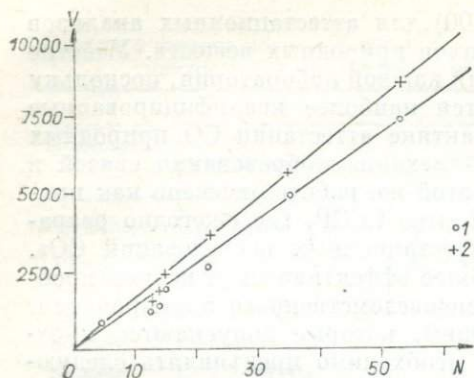


Рис. 2.4. Корреляция числа аттестованных N в СО элементов (компонентов) с объемом аналитической информации V (количественные элементопределения), полученной в процессе межлабораторного эксперимента (на один СО).

1 — корреляционная зависимость N от V_1 , где V_1 — объем аналитической информации, использованной для аттестации N элементов; 2 — корреляционная зависимость N от V_2 , где V_2 — полный объем аналитической информации, полученной при межлабораторном эксперименте (V_2 использован для аттестации N элементов и для получения информационных значений для M элементов). Для построения графиков использованы СО ГК, SW и SpA (ГДР), MV (Венгрия), СО золотосодержащих материалов (СЗР-2, СЗК-3, СЗХ-3, СЗХ-4), речных илов (СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5), горных пород (СТ-1А, СТ-1А, СГД-1А).

Количество и структура аналитических данных, получаемых в процессе проведения МЛЭ, тесно связаны со сроками его выполнения и с числом и квалификацией лабораторий-участниц. В этой связи обратим особое внимание на количество аналитической информации, положенной в основу данных, приводимых в свидетельстве (сертификате) на СО. Не будет преувеличением сказать, что для СО горных пород, аттестованных на 55—60 элементов, объем полученной аналитической информации составляет (для каждого СО) не менее 9—10 тыс. количественных элементопределений. Подобная оценка подтверждается и при специальном рассмотрении корреляционной зависимости между числом аттестованных элементов и объемом аттестационной информации (рис. 2.4).

Приводимые графики, подтверждая тезис об огромном объеме аналитической информации, необходимой для аттестации многоэлементных СО, показывают также, что для аттестации даже нескольких элементов объем полученной информации должен быть не ниже определенного уровня. А вот здесь и кроются основные трудности, поскольку объем информации о разных элементах весьма и весьма неравномерен. Обычная ситуация, когда при общем количестве 50—55 участников число результатов по порообразующим компонентам достигает 30—40, а для микроэлементов колеблется в весьма широком интервале — от 1 до 30—33. Для многих элементов данные получить не удастся вообще, на что не раз обращалось внимание в литературе [279, 281 и др.]. К трудно аттестуемым относятся редкоземельные элементы, элементы группы благородных и платиновых металлов, неметаллы (S, Se, Te, Cl, Br, I), а также As, Sb, Bi, Cd, Ta, Nb, Hf, W. В. Г. Хитров [279] отчетливо показал связь количества получаемой в МЛЭ информации с действительным содержанием элемента в образце. Из установленных в работе [279] зависимостей, посвященных оценке количества численной информации об элементах, получаемой из МЛЭ, следует, что самым действенным средством увеличения количества численной информации является снижение предела обнаружения для таких элементов.

Таблица 2.13

Сравнение величины стандартных отклонений для ряда компонентов в обр. СГХ-1 по результатам всех лабораторий (S_1) и данным, представленным дисциплинированными лабораториями (S_2)

| Компо- нент | Все лаборатории | | Дисциплиниро- ванные лабора- тории | | Компо- нент | Все лаборатории | | Дисциплиниро- ванные лаборато- рии | |
|---------------------------------|-----------------|--------|--|--------|-------------------------------|-----------------|--------|--|--------|
| | n_1 | S_1 | n_2 | S_2 | | n_1 | S_1 | n_2 | S_2 |
| SiO ₂ | 24 | 1,023 | 10 | 0,38 | P ₂ O ₅ | 22 | 0,0245 | 9 | 0,02 |
| Al ₂ O ₃ | 27 | 1,212 | 10 | 0,157 | MnO | 36 | 0,036 | 13 | 0,0207 |
| MgO | 30 | 0,387 | 11 | 0,37 | V | 23 | 0,0039 | 8 | 0,0018 |
| CaO | 29 | 1,183 | 11 | 1,74 | Cr | 25 | 0,0018 | 10 | 0,0019 |
| ΣFe ₂ O ₃ | 29 | 0,46 | 11 | 0,482 | Co | 21 | 0,0007 | 11 | 0,0005 |
| TiO ₂ | 32 | 0,0806 | 10 | 0,0264 | Ni | 25 | 0,0015 | 10 | 0,001 |
| Na ₂ O | 25 | 0,1104 | 11 | 0,0584 | Cu | 19 | 0,0008 | 5 | 0,0006 |
| K ₂ O | 24 | 0,207 | 9 | 0,165 | Pb | 17 | 0,0008 | 6 | 0,0009 |

При определении количества независимых результатов, достаточных для установления с необходимой точностью аттестационных значений, нужно исходить из нормы погрешности на СО и учитывать погрешности, характеризующие точность МЛЭ. Однако при кажущейся легкости выполнения такой оценки (даже при наличии данных по ряду предыдущих МЛЭ!) гарантировать ее близость к реальным результатам, получаемым в МЛЭ, довольно трудно. Связано же это со сложностью в оценках квалификации лабораторий, что непосредственно влияет и на оценку их числа. Высококвалифицированных лабораторий среди участников МЛЭ по ряду причин обычно не хватает, а участие неквалифицированных резко ухудшает качество полученной аналитической информации. Иллюстрацией сказанному могут служить данные табл. 2.13, в которой помещена часть материалов, полученных в процессе проведения МЛЭ по аттестации СО речных илов (СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5). Было замечено, что, как правило, лабораторий-участниц, приславшие наряду с результатами аттестации также и подробную информацию о контрольных определениях (назовем их «дисциплинированными») дают результаты, более близкие к аттестованным, и их данные редко попадают на края выборки, систематизированной по возрастанию концентрации. Проведенными расчетами показано (см. табл. 2.13), что в большинстве случаев стандартное отклонение содержаний для приводимых компонентов значительно больше при учете всех данных (S_1) и существенно снижается (S_2) при учете данных, представленных «дисциплинированными» лабораториями.

Приведенные результаты позволяют в принципе говорить о возможности получения тех же самых результатов аттестации (по величине погрешности установленного содержания) при значительном уменьшении числа участников МЛЭ. Это заставляет сделать вывод о необходимости отработки способов аттестации с привлечением малого количества лабораторий-участниц, обладающих значительным набором аналитических методов, высокой квалификацией и метрологической культурой.

Не вызывает особых сомнений, что в деле планирования и проведения межлабораторных экспериментов очень много острых и наболевших вопросов [184]. Здесь можно упомянуть о необходимости оптимизации связей между разработчиками СО и участниками МЛЭ, о возможности повышения эффективности МЛЭ за счет координации мероприятий, направленных на управление качеством аналитических работ (аттестация СО, межлабораторный контроль, аттестация методик анализа). Решение задач аттестации методик и проведения межлабораторного контроля в рамках аттестационных исследований СО позволит избавиться от ненужного дублирования аналитических работ и направлять высвободившиеся силы аналитиков на выполнение аттестационных анализов.

В заключение необходимо особо отметить значительную роль, которую играют лаборатории-участницы аттестационных анализов в создании так необходимых в аналитике СО природных веществ. Мы полностью поддерживаем высказывание авторов работы [281, с. 7] о том, что «лаборатории-участницы межлабораторного анализа стандартов, как нам представляется, — это лучшие аналитические лаборатории страны, аналитики и руководители которых сознают всю важность работ по стандартизации и снижению межлабораторных ошибок и не боятся известного риска показать, возможно, недостаточно удовлетворительные результаты».

2.8. УСТАНОВЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СО

Этот этап исследований, как и этап изучения однородности и проведения межлабораторных аттестационных анализов, — несомненно, один из важнейших, что подтверждается хотя бы уже тем, что его проведение в значительной мере регламентировано соответствующим нормативным документом [212].

Следует предостеречь от иногда бытующего еще взгляда, что все сложности на этом этапе можно преодолеть за счет правильно выбранного алгоритма для расчета установленного содержания и оценки погрешности аттестации. Здесь авторы без всяких сомнений являются сторонниками высказывания Т. Г. Гексли, сделанного им около 120 лет назад в одной из научных дискуссий: «Математику можно сравнить с мельницей искуснейшей конструкции, которая перемелет ваш материал сколь угодно тонко; но будьте уверены — то, что вы получите, целиком зависит от того, что вы заложили; и как самая великолепная мельница в мире не сможет извлечь пшеничную муку из гороха, так и страницы формул не дадут правильного ответа, исходя из неточных данных» (цит. по [284]).

Краеугольным камнем предыдущего, да и обсуждаемого этапов служит стремление получить при аттестационных анализах и использовать при обработке информацию, полученную принципиально различными аналитическими методами, нескоррелированными друг с другом. Метрологическая оценка методов и возможных источников

погрешностей наряду с теоретическими знаниями и экспериментальным опытом аналитиков обеспечивает постановку и проведение работ по созданию СО.

Без этих этапов профессионального оценивания информации формализованные приемы оценок межлабораторных измерений вряд ли могли бы привести к успеху. С другой стороны, для решения подобных задач обработки данных (оценивание средних, установление погрешности аттестации) предлагается много различных схем [53, 54, 117, 159, 173, 208, 315] и, конечно, для конкретного использования требуется сделать разумный выбор из возможного. Как оказалось, приемы обработки аналитической информации различными разработчиками СО были избраны неодинаковые [16, 150, 172, 174, 198]. Поскольку все предложенное рассмотреть детально не представляется возможным, мы постараемся обсудить общие моменты этого этапа работ и проиллюстрировать изложение некоторыми конкретными частными примерами. Так, приведем кратко схему обработки аттестационных анализов, которая долгое время использовалась разработчиками СФ НИИФТРИ, а позднее НИИПФ при Иркутском государственном университете [16, 150]. С применением упомянутого подхода было разработано и утверждено [145] около 50 ГСО. Схема обработки данных включала такие этапы:

рассмотрение результатов измерений, полученных различными лабораториями, и исключение «грубых промахов» в сериях измерений;

проверка гипотезы о том, что все выборочные дисперсии результатов отдельных серий измерений служат оценками одной генеральной дисперсии;

сравнение средних значений результатов лабораторий, участвующих в аттестационных анализах;

установление генерального среднего, его доверительных пределов, относительной погрешности в определении среднего.

Хорошо известно, что при обработке небольшого числа измерений одна грубая ошибка может привести к существенному искажению результатов. Наиболее надежным методом исключения «грубых промахов» является детальный анализ условий измерений. В то же время такой анализ по отдельным сериям измерений, выполненных в большом числе лабораторий различными методами, представляет собой весьма трудоемкую задачу, решить которую не всегда возможно. Поэтому в большинстве случаев при аттестации СО приходится прибегать к статистическим критериям для оценки резко выделяющихся результатов анализа («грубых промахов»).

Авторы ряда работ [173, 208, 283] предлагают несколько способов для проверки гипотезы об однородности результатов измерений. Наибольшее распространение при этом получил r -критерий, основанный на применении r -распределения [173]. Этот прием используется следующим образом.

Допустим, имеется m серий результатов измерений: $X_{1j}, X_{2j}, \dots, X_{ij}, \dots, X_{mj}$ ($j = 1, m$) и пусть i -й результат j -й серии вызывает сомнение. Для оценки надежности результата подсчитыв-

ваются средние значения \bar{X}_j и среднеквадратичные отклонения (S_j) для каждой из m серий:

$$\bar{X}_j = \frac{\sum_{i=1}^{n_j} X_{ij}}{n_j}; \quad S_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_j} (X_{ij} - \bar{X}_j)^2}{n_j - 1}}. \quad (2.8.1)$$

Затем определяются относительные отклонения r_{ij} для i -го результата j -й лаборатории:

$$r_{ij} = \frac{|X_{ij} - \bar{X}_j|}{S \sqrt{(n_j - 1)/n_j}} \quad (j = \overline{1, m}). \quad (2.8.2)$$

Последнее выражение подчиняется r -распределению с числом степеней свободы $f = n - 2$. Если величина r_{ij} для любого i -го измерения не превосходит по абсолютной величине табличного значения r при выбранном уровне значимости p , то данный результат совместим с остальными. В противном случае результат отбрасывается и заново подсчитываются \bar{X}_j и S_j . Далее необходимо провести сравнение всех выборочных дисперсий (S_j^2) и всех выборочных средних (\bar{X}_j), полученных по сериям измерений (разными методами, методиками в различных лабораториях), т. е. выяснить, можно ли считать рассматриваемые результаты выборками из одной генеральной совокупности.

При проверке гипотезы о том, что все имеющиеся выборочные дисперсии — это оценки дисперсии одной генеральной совокупности, удобно пользоваться критерием Бартлета [208, 283]. В этом случае составляется выражение, приближенно распределенное как

$$B = 2,303 \left(f_1 \lg S_1^2 - \sum_{j=1}^m f_j \lg S_j^2 \right), \quad (2.8.3)$$

где $f_1 = \sum_{j=1}^m f_j$ — общее число степеней свободы; $S_1^2 = \frac{\sum_{j=1}^m f_j S_j^2}{f_1}$ — средневзвешенная дисперсия.

Вычисленная по формуле (2.8.3) величина сопоставляется с табличным значением χ_p^2 с числом степеней свободы $f = (m - 1)$. Если $B = \chi_p^2$ (при $P = 0,05$), то различие между дисперсиями считается незначимым. Если же окажется, что $B > \chi_p^2$, то с табличным значением сравнивается отношение B/C , где величина C вычисляется по формуле

$$C = 1 + \frac{1}{3(m-1)} \left(\sum_{j=1}^m \frac{1}{f_j} - \frac{1}{f_1} \right). \quad (2.8.4)$$

Лишь когда $B/C > \chi_p^2$, разницу между дисперсиями следует считать статистически значимой. В этом случае отбрасываются самая большая

и самая малая дисперсии, а к оставшимся снова применяется критерий Бартлета, и т. д. до тех пор, пока B/C не станет меньше χ^2_p .

Третья задача, которая решается при аттестации СО, заключается в сравнении средних всех серий измерений. Такое сравнение возможно при условии, что различие дисперсий всех выборок незначимо. Проверка гипотезы равенства средних сводится к проверке различия между двумя дисперсиями: межлабораторной (S^2) и средневзвешенной (S_1^2), где

$$S^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (\bar{X}_j - \bar{X})^2, \quad \bar{X} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \bar{X}_j \quad (2.8.5)$$

с числом степеней свободы $f = m - 1$ и f_1 [74, 208, 283]. Если величина $F = S^2/S_1^2$ меньше табличного значения $F(f, f_1)$ при выбранном уровне значимости, то гипотеза о принадлежности средних значений одной генеральной совокупности принимается и проверка на этом можно заканчивать. В противном случае проводится попарная проверка всех средних значений при помощи критерия Дункана. Для этого средние значения упорядочивают по убыванию и ранжируют. Разница между двумя любыми средними значениями (\bar{X}_j, \bar{X}_k), определяемая выражением

$$q_{jk} = \frac{|\bar{X}_j - \bar{X}_k|}{S} \sqrt{\frac{2n_j n_k}{n_j + n_k}} \quad (2.8.6)$$

где n_j, n_k — число результатов при вычислении \bar{X}_j, \bar{X}_k , считается статистически значимой, если q_{jk} больше табличного значения критерия Дункана [74]. Если такую проверку провести для всех возможных комбинаций значений \bar{X}_j , то можно составить таблицу взаимных различий между выборочными средними значениями.

При рассмотрении и оценке результатов аттестационных анализов могут быть приняты следующие положения:

средние содержания элемента в пробе, найденные разными лабораториями и характеризующиеся различными дисперсиями, признаются статистически равноправными, так как нет оснований отдавать предпочтение какому-либо из результатов, за исключением резко отличающихся, специально обсуждаемых;

установленное в результате статистической обработки и критического обсуждения специалистов-аналитиков межлабораторное среднее (\bar{X}) принимается в качестве оценки «истинного» содержания аттестуемого элемента в образце (C_0);

отклонения средних значений серий измерений от межлабораторного среднего ($\Delta_j = \bar{X}_j - \bar{X}$) являются оценками правильности результатов соответствующих лабораторий. При рассмотрении результатов всей совокупности имеющихся методов отклонения считаются случайными величинами и оцениваются среднеквадратической погрешностью (S), вычисляемой по формуле (2.8.5).

При аттестации СО устанавливаются как рекомендуемые концентрации элементов, так и область рассеяния результатов измере-

ний, характеризующая при заданной доверительной вероятности качество аттестационных исследований. В предположении, что имеет место нормальный закон распределения результатов межлабораторных исследований, доверительные границы для аттестуемой концентрации C_0 устанавливаются в виде [208]

$$\bar{X} - \Delta \leq C_0 \leq \bar{X} + \Delta, \quad (2.8.7)$$

где величина погрешности аттестации Δ выбирается в зависимости от доверительной вероятности, принятой при решении конкретной задачи.

При погрешности межлабораторных измерений S и статистической уверенности, равной 95%, точность аттестации характеризуется величиной

$$|C_0 - \bar{X}| \leq t_p \frac{S}{\sqrt{m}}, \quad (2.8.8)$$

где m — число серий измерений (лабораторий), t_p — коэффициент Стьюдента с $f = m - 1$.

Для удобства сравнения характеристик точности аттестационных исследований при разных содержаниях элемента в пробах целесообразно указывать величину относительной погрешности межлабораторного определения содержания элемента в пробе

$$S_{\text{отн}} = \frac{\Delta}{\bar{X}} \cdot 100\%. \quad (2.8.9)$$

Как видно из равенства, уменьшение $S_{\text{отн}}$ возможно за счет улучшения результатов межлабораторных исследований, т. е. за счет повышения точности и надежности методик измерений, используемых при аттестационных анализах. Кроме того, повышение точности аттестации возможно при использовании статистических приемов «отсеивания» сомнительных результатов, не удовлетворяющих выбранным критериям.

Значительный объем вычислительных операций на этапе аттестационных исследований сделал необходимым разработку программ и перевода всех указанных вычислений на ЭВМ. Это было произведено, по-видимому, большинством разработчиков СО состава около 10—15 лет назад.

Вопрос о видах распределения аналитических данных, получаемых в межлабораторном эксперименте, волновал многих исследователей, но данные не были однозначны. Очень детальную работу, направленную на оценку симметричности распределения результатов, провели А. К. Паршин и А. Г. Фадеев [186]. Результаты этого исследования показали, что наряду с симметричными распределениями довольно значительная часть исследованных выборок дает асимметричные распределения (с левой и правой асимметрией).

Анализ и унификация информации, получаемой в межлабораторном эксперименте, приводят к выделению четырех типов распределения результатов:

равномерное, без центра сгущения. Здесь минимальная информация и наибольшая неопределенность;

симметричное распределение. В данном случае самая благоприятная ситуация, где совпадают математическое ожидание, медиана и др.;

несимметричное распределение. Здесь математическое ожидание, медиана и другие оценки не совпадают и надо выбрать наиболее правильную оценку, что представляет собой нетривиальную задачу;

двумодальное (полимодальное) распределение. Это не статистическая задача. Истина здесь не может находиться на середине, должно быть одно распределение.

Кроме многообразия вида функций распределения содержаний осложняющим фактором в выполнении аттестационных расчетов является и недостаточное количество данных в выборках. Выше уже отмечалось (2.7), что по некоторым элементам (и в определенном интервале содержаний) информация может составить всего 7—10 независимых определений. Для многих микроэлементов получаемая информация составляет 10—15 независимых определений. Наиболее обеспечены информацией обычно элементы, которые выступают в строении исследуемого образца как главные конститuenty. Для алюмосиликатных пород такими будут Si, Al, Fe, Ca и др.; для животных тканей — H, O₂ (вода), Ca и щелочные элементы. С каждым новым межлабораторным экспериментом подтверждается, что:

систематические погрешности серьезно превышают погрешности воспроизводимости;

воспроизводимость и правильность методик выступают как независимые параметры.

Отсюда следует, что для обеспечения корректности операций оценки установленного содержания (и погрешности аттестации) необходимо отказаться от предпочтения тем методам, в которых хороша воспроизводимость или выполнено большее число параллельных определений.

Малое количество данных в выборках не дает возможности установить соответствие результатов тому или другому закону распределения. Это, в свою очередь, означает, что правильная оценка аттестованного (установленного) значения очень затруднена. Выход здесь в применении для обработки информации непараметрических критериев.

Убедителен в этих условиях подход, рекомендованный в методических указаниях «Порядок проведения межлабораторного аттестационного анализа и установления основных метрологических характеристик государственных стандартных образцов состава веществ и материалов» (РД-50-270-81) [212]. Этот подход предусматривает возможность применения к исследуемой выборке, в зависимости от ее показателей ($n > 50$ или $15 < n \leq 50$) и соответствия нормальному закону, рекомендованного и обычного для этого случая хода вычислений.

Если гипотеза о согласии отвергается или число данных в выборке мало ($n \leq 15$), дальнейшая обработка результатов направле-

на на выяснение симметричности распределения ряда по критерию симметрии Вилкоксона. В зависимости от результата проверки симметричности ряда дальнейший ход обработки данных различен.

При подтверждении гипотезы о симметричности ряда данных используют для вычисления оценку Ходжеса — Лемана, представляющую собой медиану ряда полусумм вида $y_m = \frac{X_i + X_j}{2}$ ($i \geq j$; $m = 1, 2, \dots, \frac{n(n+1)}{2}$), а X_i, X_j — элементы исследуемой выборки объема n . Оценка Ходжеса — Лемана — эффективная и устойчивая оценка центра распределения для широкого класса симметричных распределений, что достаточно убедительно продемонстрировано в работе [227].

При несимметричном распределении аналитических данных в выборке для вычисления аттестованной характеристики используют медиану ряда. Для медианы также показана большая, чем для среднего арифметического, устойчивость к виду эмпирического распределения и «засорению» выборки проиллюстрировано [227]. На ряде совокупностей экспериментальных данных проиллюстрировано, что рекомендуемые непараметрические оценки не проигрывают, а в ряде случаев имеют даже более узкий, чем арифметическое среднее, доверительный интервал. Все действия по вычислению установленного содержания и характеристики погрешности содержания детально разбираются на примерах.

Методическими указаниями предусматривается только неформальная отбраковка отдельных результатов (профессиональный анализ условий выполнения определений). Ряд разработчиков использует и формализованные приемы отбраковки результатов. Так, В. Г. Хитров и соавторы [172] для выделения ненормальных (аномальных) значений применяли способ Диксона [208], рекомендуемый также и рядом других исследователей [117 и др.]. Разработчиками из Института прикладной физики при Иркутском государственном университете в последние годы для исключения аномальных значений используется несколько другой подход [63]. Исходная совокупность X_n упорядочивается по возрастанию и находится величина

$$S_n = \max_{i=1, n-1} (X_{i+1} - X_i),$$

называемая максимальным спейсингом X_n . Критическое значение $S_{n,p}$ величины S_n , согласно [70], рассчитывается по формуле

$$S_{n,p} = 1 - \left(1 - P^{\frac{1}{n-1}}\right)^{\frac{1}{n}}$$

где p — заданная доверительная вероятность (обычно $p = 0,95$). Если $S_n = S_{n,p}$, то соответствующие элементы X_n исключаются. Процедура исключения продолжается, пока максимальный спейсинг S_n превосходит свое критическое значение $S_{n,p}$.

Результаты аттестации СО гранита СГ-3

| Компонент | Характеристика МЛЭ | | | Результаты обработки | | | |
|------------------------------------|--------------------|---------|----|----------------------|------------|---------------|----------|
| | n | R/2 | m | $\bar{\mu}$ | Δ_a | Δ_d | δ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| SiO ₂ | 49 | 3,46 | 5 | 74,76 | 0,15 | 0,35 | 0,02 |
| TiO ₂ | 61 | 0,24 | 20 | 0,26 | 0,01 | 0,02 | 0,004 |
| Al ₂ O ₃ | 49 | 2,22 | 10 | 10,64 | 0,07 | 0,25 | 0,005 |
| Fe ₂ O ₃ общ | 61 | 1,78 | 12 | 4,50 | 0,07 | 0,21 | 0,01 |
| FeO | 37 | 0,40 | 3 | 1,61 | 0,05 | 0,10 | 0,006 |
| MgO | 41 | 0,21 | 15 | 0,10 | 0,02 | 0,02 | 0,003 |
| MnO | 63 | 0,065 | 6 | 0,120 | 0,005 | 0,009 | 0,001 |
| CaO | 63 | 0,43 | 10 | 0,32 | 0,02 | 0,04 | 0,007 |
| K ₂ O | 46 | 0,48 | 13 | 4,64 | 0,06 | 0,25 | 0,003 |
| Na ₂ O | 47 | 0,68 | 5 | 4,24 | 0,05 | 0,23 | 0,003 |
| P ₂ O ₅ | 39 | 0,11 | 13 | 0,024 | 0,003 | 0,003 | 0,0006 |
| П. п. п. | 23 | 0,17 | 9 | 0,27 | 0,02 | 0,02 | 0,003 |
| Li | 23 | 0,0020 | 6 | 0,0052 | 0,0004 | 0,0008 | 0,0001 |
| F | 23 | 0,022 | 1 | 0,062 | 0,005 | 0,007 | 0,001 |
| Sc | 24 | 0,00043 | 2 | 0,00046 | 0,00008 | Нет данных | 0,00002 |
| Cr | 28 | 0,0024 | 7 | 0,0031 | 0,0003 | 0,0004 | 0,00007 |
| V | 19 | 0,0037 | 4 | 0,0006 | 0,0001 | 0,0001 | 0,00002 |
| Ni | 23 | 0,0015 | 5 | 0,0006 | 0,0001 | 0,0001 | 0,00002 |
| Cu | 29 | 0,0003 | 2 | 0,0012 | 0,0001 | 0,0002 | 0,00002 |
| Zn | 30 | 0,007 | 3 | 0,014 | 0,002 | 0,002 | 0,0005 |
| Ga | 18 | 0,0034 | 3 | 0,0027 | 0,0004 | 0,0004 | 0,00007 |
| Be | 22 | 0,0008 | 4 | 0,0005 | 0,0001 | 0,0001 | 0,00002 |
| B | 12 | 0,0020 | 5 | 0,0011 | 0,0003 | 0,0003 | 0,00005 |
| Co | 17 | 0,00088 | 0 | 0,00013 | 0,00003 | 0,00003 | 0,000006 |
| Ge | 6 | 0,00008 | 0 | 0,00022 | 0,00003 | 0,00004 | 0,00001 |
| Rb | 31 | 0,004 | 7 | 0,014 | 0,001 | 0,002 | 0,0002 |
| Sr | 19 | 0,0020 | 8 | 0,0008 | 0,0002 | 0,0002 | 0,00008 |
| Y | 19 | 0,0047 | 2 | 0,0058 | 0,0012 | Нет данных | 0,0003 |
| Zr | 28 | 0,044 | 9 | 0,047 | 0,005 | 0,005 | 0,003 |
| Nb | 17 | 0,0024 | 4 | 0,0017 | 0,0002 | 0,0002 | 0,00004 |
| Mo | 15 | 0,00012 | 6 | 0,00017 | 0,00003 | 0,00004 | 0,000004 |
| Sn | 23 | 0,0005 | 0 | 0,0005 | 0,0001 | 0,0001 | 0,00003 |
| Cs | 13 | 0,00030 | 4 | 0,00045 | 0,00003 | 0,00008 | 0,00002 |
| Ba | 20 | 0,025 | 9 | 0,009 | 0,002 | 0,002 | 0,0002 |
| La | 20 | 0,0020 | 1 | 0,0045 | 0,0005 | Нет данных | 0,0001 |
| Ce | 21 | 0,0027 | 0 | 0,009 | 0,001 | То же | 0,0005 |
| Nd | 11 | 0,002 | 1 | 0,005 | 0,001 | » | 0,0005 |
| Sm | 11 | 0,0004 | 0 | 0,0010 | 0,0001 | » | 0,00005 |
| Eu | 9 | 0,00004 | 3 | 0,00004 | 0,00001 | » | 0,000008 |
| Th | 15 | 0,0019 | 5 | 0,0008 | 0,0001 | 0,0002 | 0,00005 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|----|---------|---|---------|---------|---------------|----------|
| Lu | 8 | 0,00004 | 0 | 0,00009 | 0,00002 | Нет данных | 0,000006 |
| Yb | 17 | 0,0004 | 0 | 0,0007 | 0,0001 | То же | 0,00001 |
| Hf | 10 | 0,0007 | 1 | 0,0012 | 0,0002 | » | 0,0001 |
| Ta | 8 | 0,00026 | 2 | 0,00011 | 0,00002 | 0,00002 | 0,00001 |
| Pb | 29 | 0,0022 | 5 | 0,0010 | 0,0002 | 0,0002 | 0,00012 |
| U | 8 | 0,00022 | 1 | 0,00018 | 0,00003 | 0,00003 | 0,00002 |
| Tb | 9 | 0,00006 | 2 | 0,00017 | 0,00003 | Нет данных | 0,00002 |

Примечание. n — число независимых результатов измерений, полученных при проведении МЛЭ; $R/2$ — полуразмах результатов МЛЭ, характеризующий качество аналитических работ; m — число результатов МЛЭ, признанных аномальными либо исключенных по другим критериям; $\bar{\mu}$ — аттестованное содержание компонента в образце; Δ_a — погрешность аттестации (полуширина доверительного интервала); Δ_d — допустимая величина погрешности; δ — погрешность неоднородности распределения компонента, рассчитанная для навески 0,1 г.

В качестве оценки $\hat{\mu}$ аттестуемого содержания μ используется средневзвешенная величина

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \int_{x_i}^{x_{i+1}} x \omega_i(x) dx}{\sum_{i=1}^{n-1} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \omega_i(x) dx}$$

где $\omega_i(x) = (a_i x + b_i)^{-l}$, $l = 3$, $i = 1, \bar{n}$; $a_i = \frac{2i}{n} - 1$, $b_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j - \frac{2}{n} \sum_{j=1}^i x_j$.

Изучение величины $\hat{\mu}$, проведенное в работе [63], показало, что она является несмещенной и устойчивой оценкой математического ожидания в широком классе симметричных и несимметричных законов распределения.

Погрешность Δ оценки $\hat{\mu}$ можно представить в виде $\Delta = \frac{t_p \cdot R}{\sqrt{n}}$, где $R = X_n - X_1$ — размах X_n , t_p — вероятностный параметр, выбираемый так, чтобы с вероятностью $p = 0,95$ интервал $[\mu - \Delta, \mu + \Delta]$ покрывал математическое ожидание μ . Для объемов выборки $n \geq 10$ значение $t_{0,95} = 0,75$.

Рассмотренный алгоритм аттестации проверен при обработке материалов ряда МЛЭ, накопленных при создании большого числа СО различных минеральных веществ и других природных объектов [63], и допущен к применению по согласованию с Главным центром

СО, в соответствии с примечанием к пункту 4.6 Методических указаний (РД 50-270-81).

Материалы аттестации СО гранита СГ-3 иллюстрируют применение только что изложенного подхода. Результаты аттестации для тех компонентов, число независимых результатов которых, а также величины погрешности аттестации ГСО соответствуют современным метрологическим требованиям [177], приведены в табл. 2.14.

2.9. РАСЧЕТ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНЫХ МАСС МАТЕРИАЛА СО

Оценка минимально допускаемой к анализу массы пробы СО является одним из заключительных этапов его разработки. Согласно ГОСТу 8.531-85 [61, с. 5], под наименьшей представительной пробой понимается минимальная масса порции материала СО, при использовании которой в указанных условиях в течение срока действия СО воспроизводимые образцом значения физической величины находятся в заданных пределах. Для оценки наименьшей представительной массы пробы существует несколько подходов. Начнем с наиболее простого, рекомендуемого в ГОСТе 8.531-85. В соответствии с этим документом и при наличии необходимых аналитических возможностей оценку характеристик однородности проводят для всех аттестуемых компонентов. В этом случае разработчик имеет для всех аттестуемых компонентов (элементов) значения погрешности неоднородности σ_n и, следовательно, без всяких дополнительных операций может оценить для каждого элемента массу наименьшей представительной пробы M_{\min} .

Если при утверждении технического задания разработчиком не согласованы специальные условия оценки однородности (см. 2.6), то вычисления массы наименьшей представительной пробы осуществляют по формуле

$$M_{\min} = \frac{64\sigma_n^2}{\Delta_a^2} M_0,$$

где σ_n — погрешность неоднородности компонента (элемента), оцененная экспериментально, для пробы массой M_0 ; Δ_a — погрешность аттестации этого же компонента (элемента) при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Если же при утверждении ТЗ специально оговорены другие предельные условия учета погрешности неоднородности в общей погрешности СО (ранее допускалось, например, $\sigma_n \leq 1/3\Delta_a$), то при вычислении M_{\min} это учитывалось изменением численного коэффициента $\left(M_{\min} = \frac{9\sigma_n^2}{\Delta_a^2} \cdot M_0 \right)$.

В случае, если оценка характеристики однородности СО состава дисперсных материалов выполнялась по элементам-индикаторам

и экспериментально установленных значений погрешности неоднородности для всего набора аттестуемых компонентов (элементов) не имеется, приходится использовать расчетные данные. Для оценки представительных навесок используют величины погрешности неоднородности, полученные по формуле для расчета дисперсии остаточной неоднородности (см. 2.6). Обычно рассчитывается относительная среднеквадратическая погрешность остаточной неоднородности распределения элементов ($S_{r,OH}$) для единичной массы (1 г). Величина абсолютной погрешности $\sigma_{OH} = S_{r,OH} \cdot C_a$. Тогда $M_{min} = 9 \cdot \left(\frac{C \cdot S_{r,OH}}{\Delta_a} \right)^2$. Следует также иметь в виду соотношение $\sigma_1^2 m_1 =$

$= \sigma_2^2 m_2$, которое как раз начинает уверенно выполняться с масс, равных или больших, чем масса наименьшей представительной пробы. В табл. 2.14 наряду с установленными (аттестованными) содержаниями компонентов и величинами погрешности аттестации даны погрешности неоднородности распределения компонентов, рассчитанные для навески 0,1 г. Из представленных данных следует, что условие $\sigma_n \leq 1/3 \Delta_a$, согласованное в ТЗ, выполняется не для всех компонентов. Поэтому было принято для большинства аттестуемых компонентов представительную массу навески для анализа выбрать равной 0,1 г, а для тех компонентов, для которых необходимое условие не соблюдалось, а именно для Cs, Ce, Ti, F, Hf, Pb, Sm, Tb, Th, Ta, Eu, V, Zr, U, Nd, равной 0,5 г. В этом случае пересчитанное значение погрешности неоднородности для всех компонентов удовлетворяет метрологическим требованиям.

Вообще представительные массы проб для различных компонентов в одном СО меняются в довольно широких пределах. Для минеральных веществ это прежде всего объясняется различным распределением компонентов в минералах. Кроме этого, существенное значение имеют величины установленных доверительных интервалов. Чем больше Δ_a , тем меньше представительная масса M_{min} . Так, для TiO_2 в СГХМ-1 при содержании 0,63% доверительный интервал равен 0,02% при допустимом значении 0,04%. Увеличение доверительного интервала до его допустимого значения приводит к уменьшению навески с 0,6 до 0,1 г. Поэтому в некоторых случаях, при большой величине представительной массы пробы, имеет смысл существенно увеличить доверительный интервал, тем самым уменьшив M_{min} . Пример такого преобразования представлен в табл. 2.15.

Для методов анализа, оперирующих с навесками, меньшими, чем определяемые из рассмотренных соотношений (M_{min}), пользуются следующим правилом. От анализируемого образца берется навеска не менее рассчитанной M_{min} , дополнительно измельчается и перемешивается, и от такой пробы каким-либо общепринятым способом отбирается необходимая для анализа масса пробы. Таким образом, выбирая навеску массой M_{min} , аналитик исключает влияние погрешности из-за неоднородности на точность результатов анализа. Если методика анализа не позволяет варьировать величину аналитической навески, то исключить влияние погрешности неоднородности возможно путем увеличения числа анализируемых проб.

Пересчитанные значения погрешности аттестации Δ_a^* и минимальной представительной массы M_{\min}^* для ряда компонентов в СО серии СГХМ

| Образец | Компонент | Δ_d | Δ_a | $M_{\min, r}$ | Δ_a^* | $M_{\min, r}^*$ |
|---------|--------------------------------|------------|------------|---------------|--------------|-----------------|
| СГХМ-1 | TiO ₂ | 0,04 | 0,02 | 0,6 | 0,04 | 0,1 |
| | CaO | 0,24 | 0,10 | 0,4 | 0,20 | 0,1 |
| | Cu | 0,0010 | 0,0002 | 0,6 | 0,0005 | 0,1 |
| СГХМ-2 | TiO ₂ | 0,05 | 0,02 | 0,6 | 0,04 | 0,1 |
| СГХМ-3 | Fe ₂ O ₃ | 0,21 | 0,11 | 0,7 | 0,20 | 0,2 |
| | MnO | 0,03 | 0,02 | 0,6 | 0,03 | 0,2 |
| СГХМ-4 | SiO ₂ | 0,33 | 0,15 | 0,6 | 0,27 | 0,2 |

Для выбора количества таких навесок рекомендуется пользоваться неравенством

$$\frac{F_p(f_1, f_2)}{m} \leq \frac{M_a S_a^2}{10 M_1 \cdot S_{\text{OH}}^2},$$

где M_a — необходимая аналитическая навеска, S_a^2 — дисперсия результатов анализа, S_{OH}^2 — дисперсия остаточной неоднородности, рассчитанная для навески M_1 .

Обозначив правую часть неравенства через h , определив ее и табличное значение критерия Фишера для доверительной вероятности 0,95 и $f_1 = m - 1$, а $f_2 = \infty$, можно определять число аналитических навесок, необходимых в этом случае:

| | | | | | | | | | |
|-----|-----|---|------|------|------|------|------|------|------|
| h | 1,9 | 1 | 0,65 | 0,48 | 0,36 | 0,30 | 0,25 | 0,20 | 0,13 |
| m | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 12 |

Вероятно, детальное исследование накопленных в литературе материалов и получение свежей информации в связи с созданием новых образцов дадут возможность разработки каких-то других подходов к оценке минимальной представительной массы пробы. Один из таких подходов [12, 147, 224] приводится ниже. Он позволяет находить представительную навеску для каждой конкретной пробы на основании анализа ее части. Способ основан на разбиении исходной лабораторной пробы на элементарные навески, каждая из которых анализируется отдельно. При проведении параллельных определений обычно используют две, три или большее число аналитических навесок, сумму которых для удобства последующих рассуждений в [12] назвали информационной массой. С учетом погрешностей, характеризующих неоднородность распределения исследуемых материалов в лабораторной пробе, информационная масса может быть представительной (для которой погрешность из-за неоднородности статистически незначима по сравнению с полной

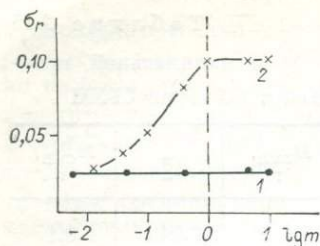


Рис. 2.5. Зависимости относительного стандартного отклонения σ_r от величины элементарных навесок m для рандомизированной (1) и сегрегированной (2) проб (по [224]).

понимать различие химического состава отдельных информационных масс, образующих лабораторную пробу.

Для практической реализации способа «прямой» оценки представительной массы пробы необходимы экспрессные методы анализа. С этой целью в [224] использован экспрессный спектральный анализ с фотоэлектрической регистрацией спектра и обработкой результатов на ЭВМ. Порошковая проба способом вдвухания вводится в мощный источник возбуждения спектра — двухструйный плазмотрон. Через определенные равные промежутки времени сигнал с ФЭУ подается на ЭВМ. Величина массы пробы, вводимой за это время в разряд, представляет собой навеску — m . МикроЭВМ рассчитывает значения концентрации определяемого элемента в каждой i -й навеске, которую обозначим C_i . Пусть среднеарифметическая концентрация равна \bar{C} , а относительные среднеквадратические отклонения — $V_{\bar{C}}$, тогда

$$V_{\bar{C}} = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{1}{k} \sigma^2}, \quad \sigma^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (\bar{C} - C_i)^2, \quad \bar{C} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k C_i.$$

Анализ ведется до выполнения условия, когда при некоторой навеске $i = n$

$$V_{\bar{C}} \leq \delta F_p(f_1, f_2),$$

т. е. при достижении заданной точности подача пробы в плазмотрон прекращается.

При проверке пробы на сегрегацию с помощью ЭВМ последовательно объединяются соседние навески по две, три и т. д. для построения зависимости $V_{\bar{C}}$ от массы навесок. Для рандомизированной пробы такая зависимость представляет собой прямую линию (рис. 2.5).

В предлагаемом способе автоматически учитываются все факторы, определяющие величину представительной навески: гистограмма распределения частиц определяемого элемента по размерам, количество частиц и степень рандомизации. Первые два фактора определяют значения C_i и их разброс относительно среднего значения, а следовательно, и дисперсию σ^2 . Степень рандомизации частиц и наличие сегрегации учитываются зависимостью $V_{\bar{C}}$ от раз-

мера навески. Значит, предложенный способ не требует какой-либо априорной информации о пробе.

После окончания аттестационных исследований усилия разработчиков завершаются составлением научно-технического отчета и другой документации, которая требуется в соответствии с ГОСТом 8.316-78 [60]. Некоторые организации-разработчики перед завершением составления необходимой документации проводят экспертно-технический совет для обсуждения результатов аттестации. На экспертно-технический совет приглашаются ведущие специалисты-аналитики тех лабораторий, которые принимали участие в аттестационных анализах. При этом разработчики стараются обеспечить участие в работе совета специалистов, владеющих различными аналитическими методами. Подобный дополнительный контроль полученных результатов, несомненно, способствует обеспечению более высокого качества аттестации СО.

Все операции по метрологической экспертизе документации и порядку утверждения ГСО нормированы ГОСТом 8.316-78. Там оговорено, кто выполняет метрологическую экспертизу, какие виды документации представляются для этого организацией-разработчиком, что рассматривается в процессе метрологической экспертизы документации, сроки экспертизы. После утверждения всех представленных материалов в Госстандарте рассматривавшиеся СО вносятся в Государственный реестр средств измерений, прошедших государственные испытания, в раздел «Стандартные образцы».

ГЛАВА 3

КОМПЛЕКС СРЕДСТВ И СПОСОБОВ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРАВИЛЬНОСТИ ПРИ ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МЛЭ

Информация, полученная в результате МЛЭ, может быть эффективно использована в том случае, если эксперимент правильно спланирован. Рассмотрим вопросы, связанные с реализацией МЛЭ, направленного на установление действительных содержаний элементов в наиболее сложных природных объектах — поликомпонентных дисперсных веществах — горных породах. Межлабораторный анализ при разработке СО известных горных пород (СТ-1А, СГД-1А, СГ-1А) проводился с помощью принципиально различных химических и физических методов. Этот принцип, положенный нами в основу аттестационных исследований, обусловил целый ряд трудностей, главная из которых заключалась в том, что результаты анализов, полученные таким образом, характеризовались во многих случаях значительным размахом. Для нескольких элементов это

Таблица 3.1

Результаты аттестации СО СТ-1А, СГД-1А и СГ-1А по содержанию некоторых элементов-примесей, мас. % (по данным аттестации 1974 г.)

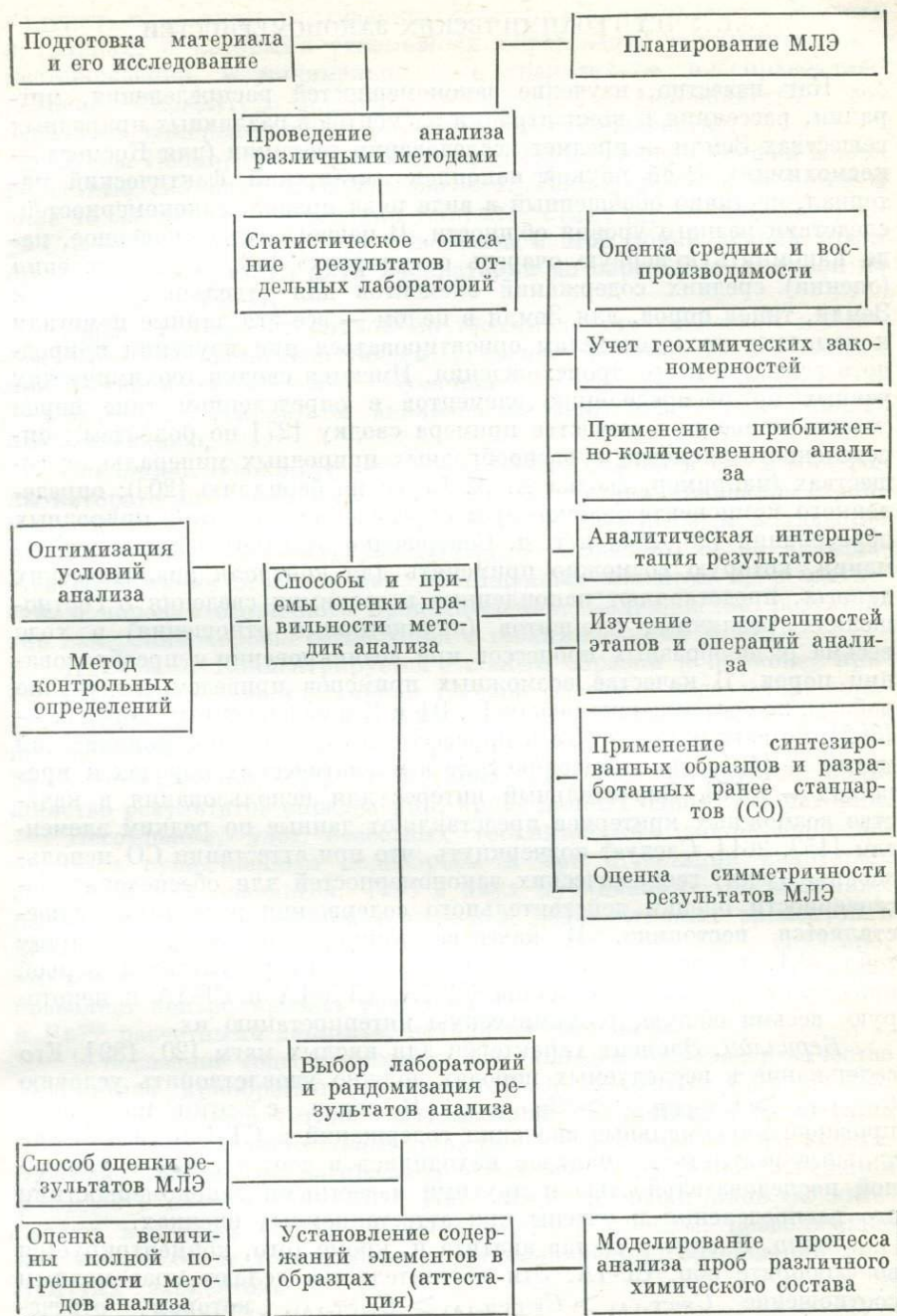
| Элемент | Образец | Число лабораторий (методов) | Размах | | Установленное содержание | Данные ПКСА |
|---------|---------|-----------------------------|---------|--------|--------------------------|-------------|
| | | | min | max | | |
| Be | СТ-1А | 12 | 0,00005 | 0,0003 | 0,00010 | 0,0002 |
| | СГД-1А | 14 | 0,00007 | 0,0008 | 0,00020 | 0,0005 |
| | СГ-1А | 15 | 0,00073 | 0,0013 | 0,0011 | 0,001 |
| F | СТ-1А | 17 | 0,01 | 0,08 | (0,032) | 0,05 |
| | СГД-1А | 18 | 0,085 | 0,20 | 0,12 | 0,2 |
| | СГ-1А | 18 | 0,067 | 0,48 | 0,30 | 0,4 |
| Ni | СТ-1А | 26 | 0,0017 | 0,014 | 0,0090 | 0,008 |
| | СГД-1А | 26 | 0,001 | 0,009 | 0,005 | 0,003 |
| | СГ-1А | 18 | 0,00031 | 0,0025 | 0,0011 | 0,0005 |
| Cu | СТ-1А | 23 | 0,013 | 0,044 | 0,022 | 0,02 |
| | СГД-1А | 24 | 0,0043 | 0,017 | 0,0068 | 0,01 |
| | СГ-1А | 23 | 0,0014 | 0,01 | 0,0031 | 0,002 |
| Rb | СТ-1А | 15 | 0,001 | 0,01 | 0,0016 | Не опр. |
| | СГД-1А | 18 | 0,003 | 0,009 | 0,0073 | » |
| | СГ-1А | 18 | 0,07 | 0,16 | 0,11 | 0,1 |
| Sr | СТ-1А | 20 | 0,009 | 0,032 | 0,027 | 0,02 |
| | СГД-1А | 20 | 0,09 | 0,32 | 0,23 | 0,2 |
| | СГ-1А | 8 | 0,001 | 0,01 | 0,0020 | 0,002 |
| Zr | СТ-1А | 19 | 0,005 | 0,046 | 0,013 | 0,015 |
| | СГД-1А | 19 | 0,013 | 0,04 | 0,024 | 0,015 |
| | СГ-1А | 19 | 0,052 | 0,091 | 0,072 | 0,05 |

Примечание. Данные ПКСА—результаты приближенно-количественного спектрального анализа, представленные по шкале, кратной $\frac{8}{\sqrt{10}}$.

иллюстрируют данные табл. 3.1. Отсутствие прецизионных методов анализа еще более осложняло работу.

Для достоверной оценки результатов межлабораторного анализа и реализации программы аттестации, удовлетворяющей требованиям ГОСТа 14263-69 [58] (существовавшего в тот период времени), потребовалось разработать комплекс средств и способов, позволяющий минимизировать область возможных погрешностей при оценке результатов МЛЭ. Рассмотренный ниже комплексный подход к проблеме может быть положен в основу обеспечения достоверности аттестованных результатов при разработке СО природных веществ сложного химического состава. В зависимости от типа объекта исследований отдельные операции комплекса могут быть изменены.

Этапы и операции этого комплекса приведены на схеме.



Рассмотрим некоторые из них.

3.1. УЧЕТ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

Как известно, изучение закономерностей распределения, миграции, рассеяния и концентрации элементов в различных природных веществах Земли — предмет исследования геохимии (для Космоса — космохимии). Этой наукой накоплен гигантский фактический материал, частично обобщенный в виде ряда правил, закономерностей, следствий разного уровня общности. В нашем случае, наверное, надо напомнить в первую очередь о «кларках» [43, 399]. Значения (оценки) средних содержаний элементов для отдельных оболочек Земли, типов пород, для Земли в целом — все эти данные помогали и помогают исследователям ориентироваться при изучении природного вещества и его происхождения. Имеются сводки геохимических данных по распределению элементов в определенном типе пород (можно привести в качестве примера сводку [27] по бокситам); определенного элемента в разнообразных природных минеральных веществах (например, сводка А. А. Беуса по бериллию [20]); определенного компонента (элемента) в определенном же типе природных образований [28, 291] и т. д. Совершенно отдельную волну информации, которую возможно применять для контроля аналитических данных, представляют накопленные в геохимии сведения о соотношениях различных элементов (индикаторные отношения) в ходе весьма разнообразных процессов при возникновении и преобразовании пород. В качестве возможных примеров приведем следующие работы: по соотношению между Tl, Rb и K в изверженных породах — [362]; по вариациям Nb/Ta в процессе дифференциации фонолитовой магмы — [404]; по отношению S/Se в магматических породах и процессах — [395]. Значительный интерес для использования в качестве возможных критериев представляют данные по редким элементам [153, 261]. Следует подчеркнуть, что при аттестации СО использование (учет) геохимических закономерностей для обеспечения достоверности оценки действительного содержания элементов осуществляется постоянно. В качестве примера рассмотрим данные табл. 3.4, представляющие небольшую часть результатов первой аттестации известных образцов СТ-1А, СГД-1А и СГ-1А и некоторую, весьма общую, геохимическую интерпретацию их.

Бериллий. Элемент характерен для кислых магм [20, 189]. Его содержание в исследуемых породах должно удовлетворять условию $C_{\text{Be(СГ-1А)}} > C_{\text{Be(СГД-1А)}} > C_{\text{Be(СТ-1А)}}$. В связи с этим подлежали проверке максимальные значения содержаний в СТ-1 и СГД-1. Остальные результаты анализов находились в соответствии с указанной последовательностью и другими известными закономерностями его распределения и учтены при аттестационных оценках.

Фтор. Входит в состав апатита и, кроме того, концентрируется во флюорите обр. СГ-1А. Эти обстоятельства делают правомочным соотношение $C_{\text{F(СГ-1А)}} > C_{\text{F(СГД-1А)}} > C_{\text{F(СТ-1А)}}$, которому отвечают результаты анализов и установленные содержания.

Никель. Имеет тенденцию избирательно концентрироваться в темноцветных магниевых минералах (сульфидная форма — халь-

копирит, пирротин). Повышенные содержания его следует ожидать в трапзах, с которыми связывается образование медно-никелевых месторождений, и минимальные — в гранитах, т. е. справедливо условие $C_{Ni(CT-1A)} > C_{Ni(CGД-1A)} > C_{Ni(CG-1A)}$. Большинство результатов измерений отвечает указанному неравенству.

Медь. Изоморфно входит в сульфиды и в меньшей степени в темноцветные силикаты и оксиды железа. Таким образом, остается в силе то же условие, что и для никеля: $C_{Cu(CT-1A)} > C_{Cu(CGД-1A)} > C_{Cu(CG-1A)}$. Несколько завышенными с этой точки зрения представлялись результаты двух лабораторий по обр. СГ-1А и одной из них по обр. СГД-1А.

Рубидий. Элемент близок по геохимическим свойствам калию, с которым он изоморфно связан. Для него должно быть в первом приближении справедливо условие $C_{Rb(CG-1A)} > C_{Rb(CGД-1A)} > C_{Rb(CT-1A)}$. Результаты анализов не противоречат сделанному предположению.

Стронций. Геохимически Sr наиболее близок к Ca, в минералы которого он входит изоморфно (при отсутствии минералов стронция). В зависимости от концентраций Ca находится и количество Sr: $C_{Sr(CGД-1A)} > C_{Sr(CT-1A)} > C_{Sr(CG-1A)}$. Особенно резко повышается содержание Sr в породах, обогащенных апатитом и, в частности, в породах вторичного происхождения. Большинство результатов измерений хорошо согласуется с геохимическими данными.

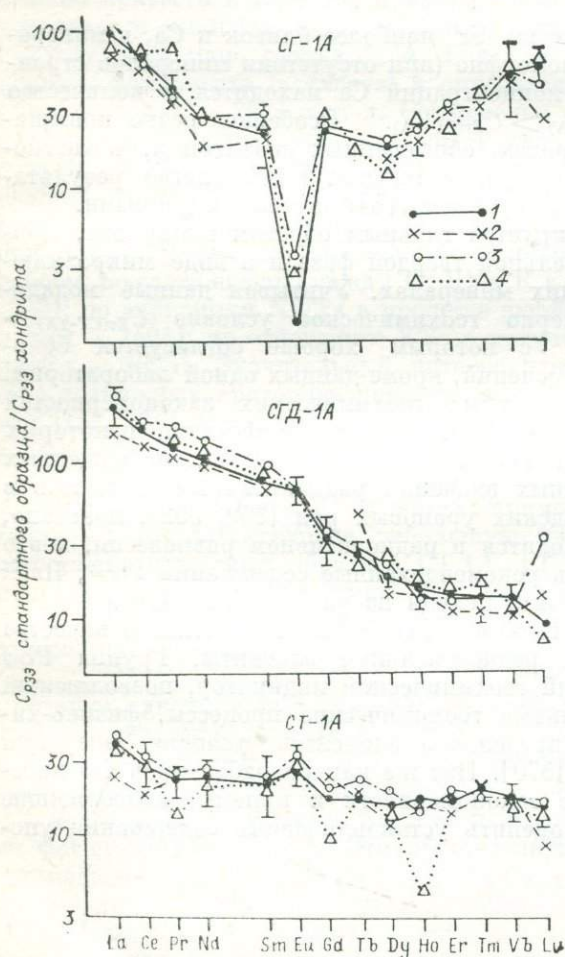
Цирконий. Концентрируется главным образом в цирконе, присутствующем в самостоятельной твердой фазе и в виде микровключений в породообразующих минералах. Учитывая данные модальных измерений, закономерно геохимическое условие $C_{Zr(CG-1A)} > C_{Zr(CGД-1A)} > C_{Zr(CT-1A)}$, с которым хорошо согласуется большинство результатов определений, кроме данных одной лаборатории.

Несомненно, учет известных геохимических закономерностей является существенным подспорьем и при аттестации некоторых специфических элементов. Так, в двух публикациях, посвященных разработке рекомендованных значений радиоактивных элементов в четырех стандартах канадских урановых руд [359, 392], показано, что все четыре руды находятся в радиоактивном равновесии, и это позволяет контролировать рекомендованные содержания Po^{210} , Ra^{226} и Rn^{222} расчетными данными, исходя из равновесия с U^{238} .

В последние годы в геохимии все большее значение в качестве индикатора приобретают редкоземельные элементы. Группа РЗЭ представляет собой чуткий геохимический индикатор, позволяющий исследовать фундаментальные геохимические процессы, физико-химические параметры распределения элементов, условия генерации флюидов и магм и т. д. [370]. Нас же как разработчиков СО интересуют в данном случае закономерности и приемы, позволяющие как можно более точно оценить устанавливаемые содержания упомянутых элементов.

Оценка правильности методов определения РЗЭ

Правильность анализа в геологических пробах может качественно контролироваться, исходя из геохимических законов распределения РЗЭ. Прежде всего учитываются корреляционные связи между содержаниями элементов, в частности известное правило преобладания четных РЗЭ над нечетными. Кроме того, нередко используют распределение нормализованных значений содержаний РЗЭ [11, 285]. При построении таких распределений, как правило, применяют нормирование к средним содержаниям РЗЭ в хондритах (каменных метеоритах), которые по современным представлениям отождествляют со средним составом мантии земли. Графики нормализации по хондритам стали при геохимических исследованиях основным способом сопоставления содержания РЗЭ в различных объектах [11]. Обычно эти графики представляют собой плавные кривые



с возможными аномалиями по Eu, который значительно перераспределяется при резком преобладании двухвалентной его формы, и в меньшей степени по Се, также способному менять валентность. Возникающие на кривых распределения пики, которые не могут быть объяснены с геохимических позиций, свидетельствуют о возможных погрешностях анализа. Нормализованные по хондритам

Рис. 3.1. Нормализованные по хондриту [11] распределения содержания редкоземельных элементов в СО горных пород СГ-1А (альбитизированный гранит), СГД-1А (габбро) и СТ-1А (трапп), найденные по аттестованным значениям (1) и по средним результатам различных методов: бумажная хроматография (2), эмиссионный спектральный (3), нейтронно-активационный (4) анализы (представлены доверительные интервалы аттестации).

кривые распределения РЗЭ использовались, например, для проверки правильности анализа с возбуждением спектра в индуктивно связанной плазме. При анализе шести СО геологической службы США получены плавные кривые с аномалиями по Eu.

Стандартные образцы СГ-1А, СГД-1А и СТ-1А существенно различаются характером нормализованных распределений РЗЭ (рис. 3.4) и соответствуют различным геохимическим видам. Для СГ-1А наблюдается типичное для гранитов симметричное распределение РЗЭ с глубоким Eu-минимумом, для СГД-1А — характерное для габбро-диоритов асимметричное распределение, обогащенное легкими РЗЭ с уклоном в сторону иттербия без Eu-максимума. Для СТ-1А получено распределение РЗЭ, близкое к первичному, с небольшим обогащением легкими лантанидами и слабовыраженными Eu-максимумом. Совместно с кривыми аттестованных значений C_0 содержания РЗЭ в СО, нормированных к средним содержаниям в хондритах [11], на рис. 3.4 даны доверительные интервалы аттестованных значений и нормированные к средним содержаниям в хондритах значения средних результатов \bar{C} для каждого из трех методов анализа. Аттестованные содержания C_0 , а в большинстве случаев и средние результаты \bar{C} отдельных методов дают плавные кривые, соответствующие данной геохимической закономерности (см. рис. 3.4). Вместе с тем для некоторых элементов имеются необоснованные пики. Так, резкий спад данных нейтронно-активационного анализа (радиохимический метод) по Pr, Gd, Ho в СТ-1А явно указывает на занижение результатов анализа, полученных указанным методом.

3.2. СПОСОБ ПОМИНЕРАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ (МОДАЛЬНЫХ ОЦЕНОК)

Способ поминеральных балансов, как известно [261], — чрезвычайно эффективное средство изучения распределения элемента в разнообразных породах, выяснения фаз его рассеяния и концентрации и, следовательно, познания геохимической истории элемента в определенных процессах. С другой стороны, способ поминеральных балансов (модальных измерений) очень интересен и как один из приемов обеспечения правильности установления концентраций элементов в минеральных веществах при аттестации СО [109, 110].

Поликкомпонентное минеральное вещество представляет собой композицию минералов, каждый из которых является закономерной комбинацией элементов. Создание СО, как указывалось, сводится к получению из породы порошкового материала определенной крупности и однородного по химическому и гранулометрическому составу, а затем к определению в нем компонентов путем разложения или прямыми методами. Однако возможна и обратная задача без разложения минералов: зная количество минерала, его состав (речь идет о породообразующих минералах, формулы которых общеиз-

Таблица 3.2

Результаты расчета концентраций K_2O , Al_2O_3 и SiO_2 в микроклине

| Компонент | Молекулярная масса | Относительное количество компонента | $C_э$, % |
|--------------|--------------------|-------------------------------------|-----------|
| $1/2K_2O$ | 47,1 | 16,9 | 5,8 |
| $1/2Al_2O_3$ | 51,0 | 18,3 | 6,3 |
| $3SiO_2$ | 180,3 | 64,8 | 22,3 |

Примечание. Σ молекулярной массы — 278,4.

двухкомпонентного. Определение его состава (количества реальных минералов, слагающих породу!) и есть модальный анализ [335]. Очевидно, общее содержание компонента в породе или веществе составит сумму его содержаний в каждом из минералов.

В качестве примера можно рассмотреть расчет концентрации элементов в микроклине (табл. 3.2), формула которого известна ($KAlSi_3O_8$ или $1/2 K_2O \cdot \frac{1}{2} Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$). Содержание микроклина в образце гранита G-1 определено равным 34,4 мас. %.

Как уже указывалось, установление содержаний главных компонентов в породах с помощью таких расчетов несложно из-за достаточной легкости диагностирования минералов и определения их количества. При этом использование нескольких серий измерений в значительной мере минимизирует ошибки в установлении концентраций исследуемых компонентов.

Гораздо сложнее обстоит дело при определении микропримесей, но и здесь в ряде случаев могут быть использованы преимущества метода модальных измерений. Для иллюстрации рассмотрим пример, связанный с установлением концентрации циркония, около 80% которого концентрируется в минерале-носителе цирконе. В самом же цирконе теоретическое (молекулярное) содержание элемента составляет $\sim 49,5\%$. По характеру циркон относится к числу минералов-«космополитов», однако количество его в породах, как правило, составляет $n \times 10^{-2}\%$ для гранитов, $n \times 10^{-3}\%$ и меньше для габбро и $n \times 10^{-4}\%$ для траппов, кимберлитов и других пород. Содержание циркония, например в «гипотетическом граните», выражается следующим количеством:

$$\frac{49,5 \cdot 0,01}{100} = 0,0049\%.$$

Даже допуская потери при определении количества циркона в граните до 50% (что практически исключается при строгих модальных измерениях, когда минералогический анализ производится во всех продуктах обогащения), т. е. получив 0,005% циркона, содержание

известны), определять содержание элемента с помощью выражения

$$C_э = \frac{C_m \cdot C'}{100},$$

где $C_э$ — количество элемента в образце за счет данного минерала, C_m — количество минерала, C' — концентрация элемента в минерале. Таким образом, задача сводится к распознаванию минерала, определению его количества и установлению в нем содержания исследуемого

же количественного минерального

циркония выразится величиной 0,0025%. Полученный интервал концентраций $0,0025 \div 0,0049$ лежит в пределах колебания результатов измерений различными методами анализа.

Еще сложнее обстоит дело при аттестации пород на элементы, изоморфно связанные с минералами, которые сами, в свою очередь, присутствуют в малых количествах. В частности, почти весь гафний обычно связан с цирконом, и здесь мы имеем случай, когда концентрация его выходит за пределы чувствительности многих методов анализа. Если же иметь дело с минералами, присутствующими в породах в еще меньших количествах, чем циркон, и концентрирующими всю или основную массу того или иного элемента, то преимущество метода модальных измерений как одного из приемов получения достоверной информации становится очевидным. Это преимущество реализуется, даже если иметь в виду значительные погрешности в определении количества минералов и концентраций в них исследуемых элементов. Как еще один пример применения способа поминеральных балансов (модальных пересчетов) можно привести опыт предварительной аттестации СО редкометалльного пегматита [109]. Такая предварительная аттестация на базе способа поминеральных балансов была выполнена одновременно с аттестацией этого стандарта обычным путем.

Петрографическими и минералогическими методами установлено, что в состав пегматита входит около 20 минералов, главными из которых являются кварц (среднее содержание 24,91%), альбит (41,59%), микроклин (16,47%), сподумен, амблигонит и големквистит (15,37%), мусковит (1,82%). Редкометалльные минералы представлены поллучитом (1,40%), танталитом (0,035%), касситеритом (0,065%) и бериллом (0,147%).

Аттестации подлежали Ta, Nb и Cs. Дополнительно была оценена также концентрация Li. Совокупность всех проведенных исследований позволила сделать следующие выводы.

1. Ta, Nb, Cs и Li присутствуют практически во всех главных и редкометалльных минералах (изоморфно и за счет микровключений).

2. Основными минералами-концентраторами являются: для Ta и Nb — танталит ($\sim 76\% \text{Ta}_2\text{O}_5$ и $\sim 75\% \text{Nb}_2\text{O}_5$) и касситерит ($\sim 6\% \text{Ta}_2\text{O}_5$ и $\sim 9\% \text{Nb}_2\text{O}_5$); для Cs — поллучит ($\sim 70\% \text{Cs}_2\text{O}$); для Li — сподумен ($\sim 97\% \text{Li}_2\text{O}$). Несмотря на то, что неизбежны были некоторые неточности в оценках количества минералов (из-за неизбежной потери минералов при шлиховом анализе), пересчеты на концентрации элементов в СО показали большую близость к результатам собственно аттестационных анализов (табл. 3.3).

Сходимость результатов, полученных при балансовых пересчетах и обычных аттестационных исследованиях (особенно для Ta и Nb), свидетельствует, во-первых, о больших достоинствах и точности модального анализа и, во-вторых, о его роли своеобразного внутреннего стандарта при аттестации СО.

Применение способа для контроля правильности оценок содержания породообразующих компонентов (и некоторых второстепен-

Таблица 3.3

Содержание элементов по данным балансовых подсчетов на основе модального анализа и аттестационным измерениям, мас. %

| Компонент | Содержание по балансовому подсчету X | Интервалы содержания по результатам МЛЭ | Среднее содержание \bar{X} по данным МЛЭ | Относительная ошибка $\frac{ X-\bar{X} }{X} \cdot 100\%$ |
|--------------------------------|--|---|--|--|
| Ta ₂ O ₅ | 0,029 | 0,025—0,034 | 0,0295 | 1,7 |
| Nb ₂ O ₅ | 0,01 | 0,01—0,017 | 0,01 | 0 |
| Cs ₂ O | 1,11 | 1,1—1,4 | 1,25 | 11,2 |
| Li ₂ O | 0,66 | 0,7—0,9 | 0,8 | 17,5 |

ных элементов — 1% — 0,1%) связывается сейчас с возможностями микронзондового анализа (см. схему на с. 41). При выполнении поминеральных балансов для микроэлементов основные затруднения связаны с осуществлением процессов разделения минералов. В некоторых случаях можно и для малых элементов использовать уже имеющиеся сводки данных, например В. В. Ляховича [153].

Дальнейшее развитие и совершенствование этого способа являются предметом самостоятельного исследования.

3.3. ПРИМЕНЕНИЕ ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Метод эффективен, когда результаты количественных определений находятся в области «ненадежных оценок» из-за недостаточной чувствительности измерения аналитического сигнала. Кроме того, исключение операций, связанных со специальной подготовкой проб к анализу, позволяет в ряде случаев избежать «заражения» исследуемых материалов, исключить возможные погрешности из-за недостаточной чистоты реактивов, других сопутствующих количественному анализу операций. Все это способствовало успешному применению, казалось бы, тривиального при аттестационных исследованиях метода измерений для оценки «области погрешностей» и выбора способов анализа, результаты которых можно использовать при статистической обработке данных межлабораторного исследования.

Градуировка приближенно-количественного метода осуществлялась по имевшимся в нашем распоряжении СО гранита G-1 и диабазы W-1. Для устранения влияния размера частиц на результаты измерений введение пробы в разряд осуществлялось не способом вдвигания порошков (хотя этот прием дает меньшую величину ошибки сходимости), а испарением проб из канала угольного электрода. Источником возбуждения спектра служила электрическая дуга переменного тока ($V = 220$ В), питаемая от стабилизатора ST-5000,5 фирмы «Тесла». Регистрация спектров элементов проводилась на фо-

топластинках (спектральные — тип 1, чувствительность — 6 единиц ГОСТа) в две экспозиции: первая при силе тока 12 А в течение 45 с и вторая при силе тока 18 А в течение 100 с. При этом использовался спектрограф ДФС-8 (решетка 1200 штрихов/мм).

Для интерпретации спектрограмм применялся способ появления аналитических линий, если измеряемые концентрации находились на пределе чувствительности метода. В том случае, когда концентрация анализируемых элементов была значительно выше предельных содержаний, при интерпретации спектрограмм использовался способ сравнения [144]. Результаты анализа представлялись по шкале, кратной $\sqrt[8]{10}$, в виде цифр для каждого порядка определяемой концентрации, равных соответственно 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 7; 10.

Опыт организованных таким образом работ показал, что для многих элементов (Be, F, V, Co, Cu, Zn, Ge, Sr, Y, Mo, Pb) применение предложенного нами способа оценки «области погрешностей» — эффективное средство отсеивания сомнительных результатов определений.

Кроме рассмотренных способов проводилась аналитическая интерпретация результатов определений. Она основывалась на изучении основных параметров методик измерений. К ним были отнесены предел обнаружения, величина навески для анализа, способ градуировки методики определений, оценка воздействия посторонних элементов и ряд других факторов. Аналитическая интерпретация, проведенная с участием специалистов в области химических и физических методов анализа, в ряде случаев давала положительные результаты.

Там, где это было необходимо, осуществлялась оценка методик и ошибок отдельных этапов и операций анализа. Такое изучение планировалось по схемам многофакторного дисперсионного метода. Полученные результаты позволяли судить об «области погрешностей» отдельных методов анализа, а также указывали путь дальнейшего их совершенствования.

Существенное значение для обеспечения правильности межлабораторного анализа имело применение синтезированных образцов и осуществление контроля по имеющимся стандартам. Для реализации этого приема использовались СО базальта ВСР-1, андезита АГВ-1, гранита G-2 и других пород, поступивших в наше распоряжение от геологических служб США, Канады, Франции. Указанные образцы в зашифрованном виде передавались в лаборатории, участвующие в исследовании, и анализировались одновременно с пробами.

Если результаты анализа элементов в зашифрованных СО оказывались в пределах погрешности методов измерений с аттестованными их концентрациями, то данные исследуемых проб принимались в рассмотрение. Если же совпадения не наблюдалось, то использовались другие способы проверки. Необходимо отметить, что такое сравнение не было окончательным для суждения о правильности установленных концентраций. Оно рассматривалось в нашей работе лишь в качестве одного из способов, входящих в комплекс средств обеспечения правильности аттестационного анализа.

3.4. ПРОВЕРКА СОГЛАСОВАННОСТИ СО

При наличии достаточно большой коллекции СО возможно поставить специальное исследование проверки согласованности полученных (устанавливаемых) значений для вновь аттестуемых и для имеющихся в коллекции СО. Наиболее наглядными здесь будут методы анализа, требующие градуировочных зависимостей. К ним можно отнести методы атомной спектроскопии, некоторые способы рентгеновского спектрального анализа, большинство ядерно-физических методов. Конкретная методика, которой намечают воспользоваться в этих целях, должна быть достаточно подробно исследована. Имеется в виду изученность методики по части влияния матричных эффектов на результаты анализа. Как примеры подобной проверки, результаты которой в первом приближении довольно удовлетворительны для всех участвовавших в ней СО, можно привести данные рис. 3.2 и 3.3.

В первом случае (рис. 3.2) представлен по существу градуировочный график, построенный по данным для выборки известных СО кремнекислого состава при использовании для сличения СО методики спектрального определения фтора в горных породах [311]. Из представленного на рис. 3.2 графика видно, что какого-либо серьезного «нарушения» в положении точек на графике, для специально выбранной «узкой» по общему химическому составу группы СО (по существу все граниты!), не наблюдается.

В случае спектрального определения лантана (см. рис. 3.3) приведен не аналитический график, а график, отражающий поле корреляции между аттестованными и полученными в анализе при съемке на одной пластинке значениями концентраций лантана для СО горных пород базальтового, диоритового, гранодиоритового и гра-

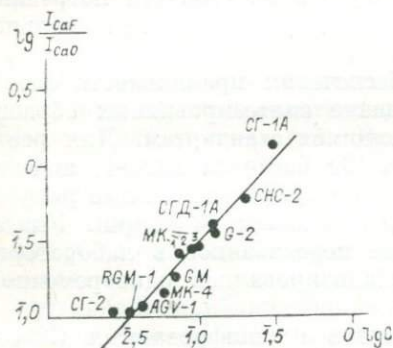


Рис. 3.2. Аналитический график

$\lg \frac{I_{CaF}}{I_{CaO}} = f(\lg C)$, построенный по СО магматических пород среднего и кислого состава.

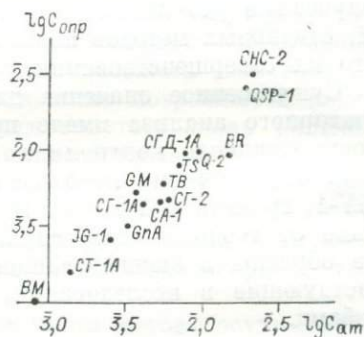


Рис. 3.3. Поле корреляции между значениями содержаний лантана, полученными в анализе (спектральный метод) и аттестованными в стандартных образцах горных пород базальтового, диоритового, гранодиоритового и гранитного составов.

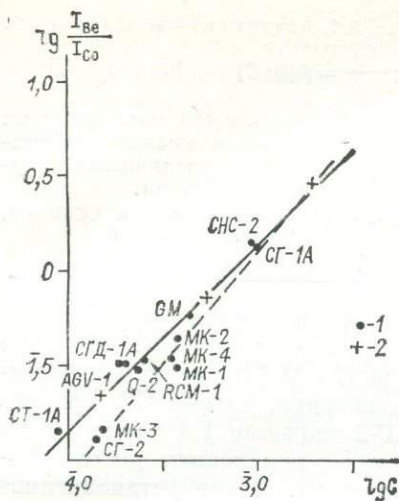


Рис. 3.4. Аналитический график $\lg \frac{I_{\text{Ве}}}{I_{\text{Со}}} = f(\lg C)$ для СО образцов гранитного состава.

1 — СО ИГК—НИИФФ, СО ИГЕМ, стандарты Геологической службы США, СО гранитов ГДР; 2 — градуировочные образцы.

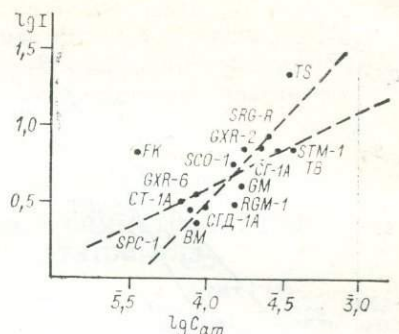


Рис. 3.5. Поле корреляции значений аналитического параметра ($\lg I$) и аттестованных значений ($\lg C_{\text{ат}}$) для СО разнообразных горных пород при спектральном определении малых содержания W.

нитного составов. Поскольку в методике эмиссионного спектрального определения редкоземельных элементов [311] влияние общего химического состава проб в значительной мере нивелировано, сопоставление таких различных по матрице СО вполне обосновано. На основе данных рис. 3.3 также можно сделать вывод о довольно благоприятном положении дел с «правильностью аттестации» содержания лантана сопоставленных здесь СО. (График для лантана лезбено предоставлен авторам канд. физ-мат. наук Е. В. Смирновой.)

Несколько иная ситуация отражена на рис. 3.4. Здесь осуществлялась проверка согласованности установленных значений содержания Ве в СО гранитоидного состава (образцы СССР, США, ГДР). Методика количественного эмиссионного спектрального анализа определения Ве [311] хорошо изучена в отношении влияния состава проб на результаты анализа. В сообществе пород алюмосиликатного состава (исключая ультраосновные породы, требующие отдельной градуировки) влияние матрицы устранено. На графике точки располагаются таким образом, что получены две пересекающиеся в области концентрации 10 г/т Ве прямые. Расхождение, конечно, не очень велико, но фиксируется в экспериментах постоянно. Наличие дополнительной пунктирной прямой линии (за основную принята сплошная прямая) базируется на точках 1; 2; 4 и 5. Точки для СО 4 и 5 не согласованы между собой (см. рис. 3.4). Относительно же точек 1 и 2 можно высказать предположение, что для них установленные содержания при аттестации были значительно завышены в связи с проявлением эффекта метрологического завышения ме-

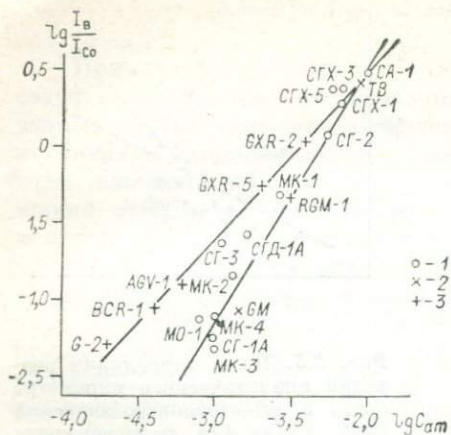


Рис. 3.6. Аналитические зависимости

$\lg \frac{I_B}{I_{Co}} = f(\lg C)$ (линия $B\lambda = 2497,6 \text{ \AA}$) для СО магматических пород среднего и кислого состава-разработанных различными организациями.

1—3 — СО, разработанные в СССР (1), ГДР (2), США (3).

тодик на пределе определения концентраций [313]. И если для СО МК-3 это только предположение, то для СО гранита СГ-2 значение 1,4 г/т для Ве в связи с появлением достаточного количества новых данных переаттестовано. Новое установленное значение содержания Ве в СО гранита СГ-2 принято в 1,0 г/т. При таком значении Ве в СО СГ-2 точка 1 переместится практически на основную линию (см. рис. 3.4).

На рис. 3.5 (любезно предоставленном нам канд. физ-мат. наук А. И. Кузнецовой) демонстрируется случай, имеющий место при проверке согласованности установленных содержаний W в коллекции различных СО горных пород. Методика эмиссионного спектрального определения малых количеств W [311] характеризуется пределом обнаружения, весьма близким к содержаниям W во многих из использованных на рис. 3.5 СО. В связи с этим понятно, что ошибки определения здесь очень значительны и интерпретация согласованности рекомендуемых значений использованных СО должна быть крайне осторожной. Исходя из положения СО на графике (см. рис. 3.5), можно лишь поставить под сомнение величину рекомендованного содержания W в СО FK и, может быть, в образце сланца TS. Из рассматриваемого примера следует также вполне определенное требование: применять для проверки согласованности СО методики с пределами обнаружения, в 3—4 раза более низкими, чем содержания элемента в сравниваемых образцах.

В заключение рассмотрим наиболее, пожалуй, сложный случай. Поскольку требуемый запас по пределу обнаружения в методике эмиссионного спектрального определения бора в минеральных веществах имеется и в значительной мере известны эффекты влияния общего химического и минерального состава [194, 311], приводимые на рис. 3.6, данные свидетельствуют о наличии больших несогласий в рекомендованных значениях содержаний бора в рассматриваемой коллекции СО. Приводимая на рис. 3.6 ситуация весьма закономерно фиксируется не только в каждой из спланированных подобным же образом и проведенных по упомянутой методике (просыпка) съемок, но и при спектральном определении бора испарением из канала электрода. К сожалению, в арсенале аналитических методов определения малых содержаний бора (имеются в виду широко при-

меняемые) кроме эмиссионного спектрального анализа можно упомянуть еще лишь спектрофотометрический. В ближайшее время требуется провести срочную проверку согласованности установленных содержаний бора в СО выбранной коллекции названным методом.

3.5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ О СИММЕТРИЧНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ МЛЭ

Как уже упоминалось, важное значение для обеспечения правильности аналитических данных при анализе вблизи предела обнаружения имеет учет эффекта «метрологического завышения» результатов, на существование которого в своих работах обращает внимание Б. Я. Юфа [313, 314]. Суть эффекта в том, что если действительное содержание элемента менее чем в 2—3 раза превосходит пределы их обнаружения, то это кроме увеличения случайной погрешности анализа приводит обычно к получению неправильного (завышенного) результата.

А. К. Паршин и А. Г. Фадеев [186] обработали около 1900 выборок из материалов аттестации отечественных и зарубежных СО горных пород. Оценивалась симметричность распространения результатов анализов при межлабораторных экспериментах по аттестации СО минеральных веществ. Результаты обработки такой информации позволили авторам работы [186] установить, что функции распределения результатов в выборках можно разделить на три больших класса. Наряду с классом симметричных функций распределения (ФР) выделяются также класс ФР с левой асимметрией и класс ФР с правой асимметрией. Обобщенные результаты оценок видов функций распределения для большого числа элементов по данным работы [186] приведены в табл. 3.4.

А. К. Паршин и А. Г. Фадеев [186] при интерпретации полученных результатов обратились к отмеченному ранее Б. Я. Юфой [314] факту наличия левой асимметрии ФР результатов определения элементов при установлении их у предела обнаружения. По аналогии появление ФР с правой асимметрией трактуется ими как эффект влияния на результаты анализа при работе по методикам вблизи верхних пределов определяемых концентраций.

Конечно, подобная интерпретация эффектов появления право- и левоасимметричных функций распределения и соответственно несимметричных функций плотности распределения результатов (гистограмм) требует дальнейших исследований и доказательств. Тем не менее факт получения резко асимметричной функции плотности распределения результатов, характерной для работы у предела обнаружения установлен нами при аттестации содержаний Sr в щелочном граните СГ-3. Фактические данные, полученные в результате МЛЭ и принятые к обработке, соответствуют первой выборке в табл. 3.5 (этап I).

Зависимость асимметрии ФР результатов МЛЭ при установлении действительных содержаний ряда элементов в СО от интервала определяемых содержаний

| Интервал содержания, мас. % | Класс ФР с левой асимметрией | Класс симметричных ФР | Класс ФР с правой асимметрией |
|-----------------------------|---|---|--|
| 0,00003— —0,0003 | Be, B, Sc, V, Co, Ni, Ga, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, La, Yb, Ta, Au, Pb, U | Ge, Eu, Th | |
| 0,0003— —0,001 | Li, Be, B, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, La, Ce, Yb, Ta, Pb | Nb, Sm, Hf, Th, U | Au |
| 0,001—0,003 | Li, Be, B, P, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Ta, Pb | Zn, Ga, Nb, Ag, Sb, Th, U | Au |
| 0,003—0,007 | B, F, Al, P, V, Cr, Mn, As, Sr, Y, Zr, Cs, Ba, Ce, Nd, Ta | Li, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Nb, La, Th, U | Sc, Pb |
| 0,007—0,03 | F, Na, Mg, Al, P, S _{общ} , Ti, Cr, Mn, Zr, Ba, Ta | Li, Cl, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Nb, La, U | Pb |
| 0,03—0,3 | H ₂ O ⁺ , Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe _{общ} , Fe _{зак} | Li, F, P, S _{общ} , V, Cr, Mn, Cu, Rb, Sr, Ba, Zr | Zn, Pb |
| 0,3—1 | H ₂ O ⁺ , Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe _{общ} | P, S _{общ} , Ti, Sr, Zr | F, Fe _{зак} , Pb |
| 1—3 | H ₂ O ⁺ , Mg, Al, Si, Ca, Fe _{общ} | Na, K | F, Ti, Fe _{зак} |
| 3—10 | Al, Ca | Mg, Si, K, Fe _{общ} | Na, Fe _{зак} |
| 10—20 | | Mg, Si, Ca | Al, S _{общ} , Fe _{общ} |
| 20—40 | | | Al, Si |

Таблица 3.5

Независимые результаты аналитических определений Sr в образце щелочного гранита (СГ-3), полученные в МЛЭ (этап I) и при проведении дополнительных аналитических исследований (этапы II и III)

| Этап I | | Этап II | | Этап III | |
|--------|---------|---------|---------|-------------|---------|
| Метод | Sr, г/т | Метод | Sr, г/т | Метод | Sr, г/т |
| РСА | 7 | РСА | 7 | РСА | 5 |
| РСА | 8 | ЯФ | 7 | РСА | 7 |
| РСА | 9 | РСА | 8 | ЯФ | 7 |
| РСА | 9 | РСА | 9 | ЭСА (ICP) | 7,3 |
| ЭСА | 11 | РСА | 9 | МС (из. р.) | 7,7 |
| ЭСА | 11 | ЭСА | 11 | ЭСА (ICP) | 7,8 |
| ЭСА | 13 | ЭСА | 11 | ЯФ | 8 |
| РСА | 14 | ЭСА | 13 | РСА | 8 |
| АА | 17 | РСА | 14 | МС (из. р.) | 8,3 |
| ЭСА | 23 | ЭСА | 15 | РСА | 9 |
| ЯФ | 24 | АА | 17 | РСА | 9 |
| ЭСА | 24 | ЯФ | 21 | ЭСА | 11 |
| АА | 26 | ЭСА | 23 | ЭСА | 11 |
| РСА | 28 | ЯФ | 24 | ЭСА | 13 |
| ЭСА | 29 | ЭСА | 24 | РСА | 14 |
| АА | 46 | АА | 26 | ЭСА | 15 |
| | | РСА | 28 | АА | 17 |
| | | ЭСА | 29 | ЯФ | 21 |
| | | АА | 46 | ЭСА | 23 |
| | | | | ЯФ | 24 |
| | | | | ЭСА | 24 |
| | | | | АА | 26 |
| | | | | РСА | 28 |
| | | | | ЭСА | 29 |
| | | | | АА | 46 |

Несомненно, что при обработке полученных на этапе I данных оценка установленного содержания была бы близка (если иметь в виду медиану) к 16 г/т, а при игнорировании результата 46 г/т приблизилась бы к 14 г/т. Однако были получены определения Sr, выполненные масс-спектрометрическим методом с изотопным разбавлением практически по схеме независимых контрольных определений (параллельные были зашифрованы). Все определения прекрасно сходились (при среднем 7,7 г/т), кроме того, в этой же партии был проанализирован в зашифрованном виде СО гранита GH. Поскольку полученные для гранита GH значения 9,35 г/т Sr практически совпадают с аттестованным (10 г/т), а метод масс-спектрометрического анализа с изотопным разбавлением принят для Sr как прецизионный, было решено, во-первых, продлить срок сбора информации по Sr, во-вторых, привлечь к выполнению его определений не-

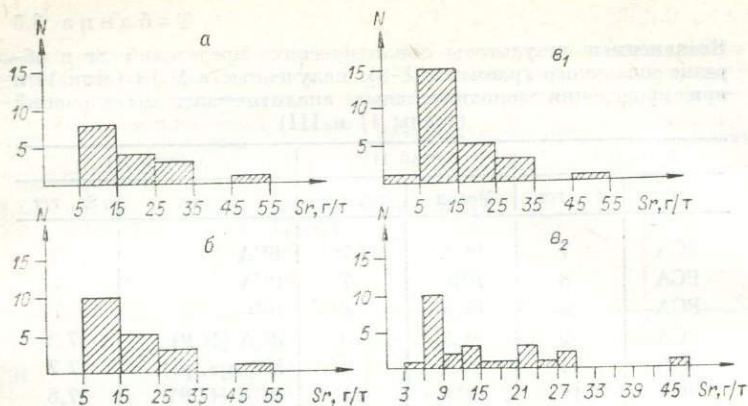


Рис. 3.7. Гистограммы, характеризующие распределение содержаний Sr в выборках, построенных по данным межлабораторного эксперимента.

а, б — данные первого (а) и второго (б) этапов МЛЭ, в — данные третьего этапа МЛЭ (в₁ и в₂ — в разном масштабе).

сколько организаций, владеющих методами определения Sr с большим запасом по пределу обнаружения (γ -спектрометрия, масс-спектрометрия с изотопным разбавлением, эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой). Пока размещались пробы для «экстренного» МЛЭ, были получены еще данные от трех организаций (в табл. 3.5 они выделены жирным шрифтом). По результатам обработки выборки, представленной в колонке «Этап II», по отношению к оценкам данных предыдущей выборки («Этап I») ничего практически не изменилось. Гистограмма также резко асимметрична (рис. 3.7), а оценки (по медиане) составляют: в случае учета результата 46 г/т — 15 г/т, в альтернативном — 14,5 г/т. При детальном исследовании выборки значений, имевшихся на этапе II, было отмечено наличие нескольких мод, которые затем совершенно отчетливо «вырисовывались» при пополнении выборки новыми данными на этапе III (см. рис. 3.7, гистограмма б₂). Все шесть значений, полученные в результате «экстренного» МЛЭ, не превышали 10 г/т Sr (в табл. 3.5 выделены жирным шрифтом) и характеризуются очень небольшим разбросом. Участникам «экстренного» МЛЭ сообщалось только, что проба гранитного состава, а содержания стронция невелики, по-видимому, менее 50 г/т. Поскольку мода при значении 8 г/т резко выделялась на фоне остальных мод, а кроме того, значения, близкие к 8 г/т, получены наиболее надежными при анализе малых содержаний методами, на Экспертном совете было решено не учитывать результаты, превышающие 11 г/т, и утверждено в качестве установленного в СО СГ-3 содержание Sr 8 г/т. В начальной же выборке результатов (см. табл. 3.5, этап I) определения, близкие к аттестованному, составляли всего 1/3 от общего количества данных в выборке.

Несомненно, приемы и способы, которые можно применить для обеспечения правильности устанавливаемого результата по полученной выборке данных, не исчерпываются тем, что изложено выше. Вероятно, в этом плане важны также разработка и использование прецизионных методов анализа или использование аналитических методов с досконально изученными и оцененными ошибками каждого из этапов проведения анализа и всех составляющих полной ошибки метода (сходимость, воспроизводимость, правильность) [143]. Обсуждение путей и способов разработки методик анализа с «улучшенными» параметрами, конечно, предмет отдельного рассмотрения. Здесь же хотелось отметить, что такие методики крайне необходимы при аттестационных исследованиях СО и при этом (если они имеются) их использование наиболее рационально в рамках самого МЛЭ. Это может существенно удешевить выполнение межлабораторного анализа, а кроме того, потребуются затратить меньше усилий на обеспечение правильности устанавливаемых в аттестации значений.

Можно указать также на важность правильного выбора контрольного аналитического метода в случае, если используемые для аттестации методы обнаруживают значительные расхождения. Так, при аттестационных исследованиях повышенных концентраций Та и Nb (от 0,1% и выше) в связи с имевшим место расхождением в результатах физических и химических методов анализа был привлечен для контрольных определений рентгеноспектральный метод. Выбор этого метода обусловлен достаточно высокой его воспроизводимостью в области указанных концентраций и меньшей зависимостью результатов анализа от типа химической связи элементов [151]. Применение выбранного метода позволило, наряду с другими приемами обеспечения достоверности результатов, создать серию СО тантал-ниобевых руд и продуктов их переработки (серия СО СВТ).

Способы и приемы, описанные в данной главе, имеют значение для понимания методологии разработки СО природных сред. Они позволяют еще раз подчеркнуть неоднократно высказанный выше тезис о том, что проблема разработки СО природных веществ — это проблема комплексного применения различных методов аналитической химии, методов метрологии, программирования и применения ЭВМ, методов планирования экстремальных экспериментов, физико-химического моделирования, а также общих и частных достижений гео- и космохимии.

ГЛАВА 4

УСТОЙЧИВОСТЬ АТТЕСТОВАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК, СОХРАННОСТЬ СО И ПОВТОРНАЯ АТТЕСТАЦИЯ

Один из актуальных вопросов, который возникает при исследованиях, связанных с проблемой СО, — устойчивость метрологических характеристик аттестуемых материалов. Во многих областях

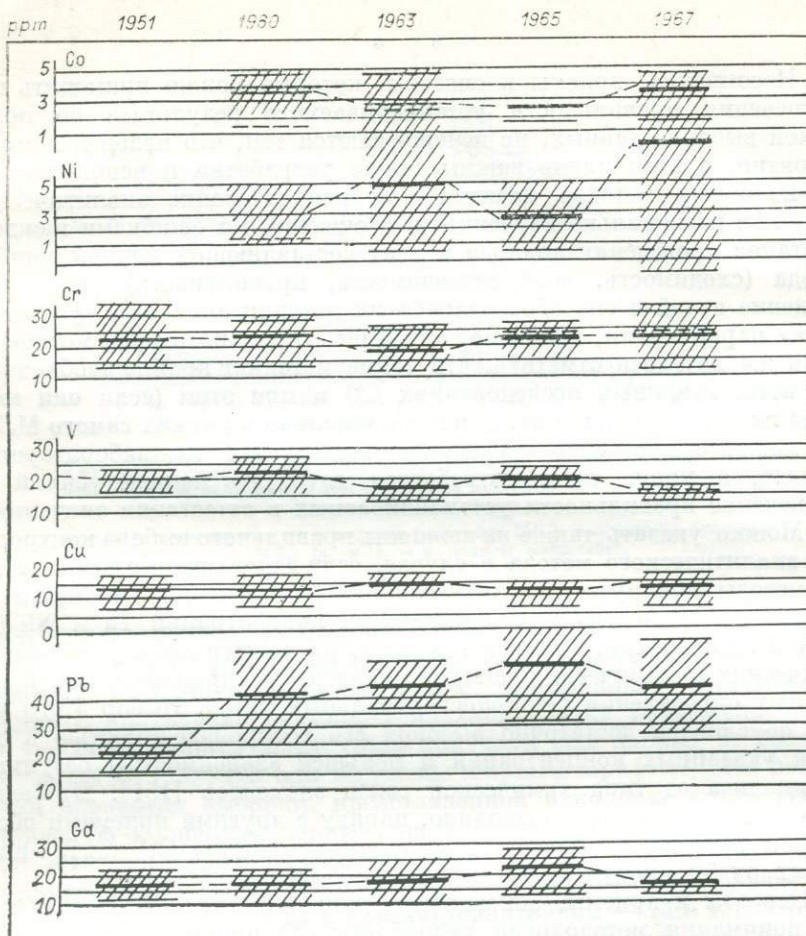


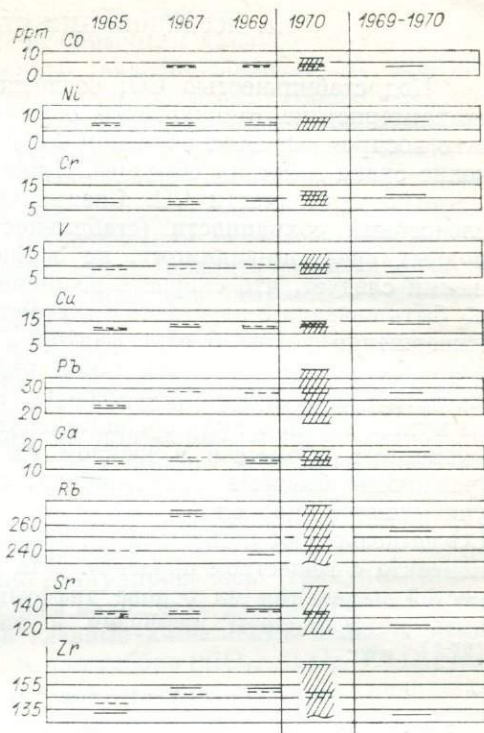
Рис. 4.1. Динамика оценок средних содержаний и ошибок определения Co, Ni, Cr, V, Cu, Pb, Ga в образце С-1 за 1951—1967 годы.

Прямая — среднее содержание исследуемого элемента по результатам межлабораторного анализа; штрих — установленная концентрация элемента. Заштрихованная область диаграммы обозначает погрешность аттестации (доверительный интервал при $P = 0,68$).

науки и техники постоянство результатов анализа, проведенных при повторных измерениях в тех же условиях, является одним из наиболее важных требований. Представляет интерес проследить за тем, насколько изменяются аттестованные характеристики СО во времени. Информацию об этом можно получить, рассматривая динамику создания образцов G-1 и W-1 [347].

Данные, полученные Р. Шиндлером [385] при сравнении метрологических характеристик аттестации американского образца G-1 (среднеквадратичных погрешностей межлабораторного анализа и средних концентраций исследуемых элементов), для некоторых эле-

Рис. 4.2. Динамика оценок средних содержаний и ошибок определений Co, Ni, Cr, V, Cu, Pb, Ga, Rb, Sr, Zr в образце GM за 1965—1970 годы.



ментов приведены на рис. 4.1. Для большинства элементов аттестация уже при первой обработке (1951 г.) дает удовлетворительное совпадение средних и рекомендуемых концентраций, за исключением определений Pb.

Информация, касающаяся определения этих же элементов в СО GM, дана на рис. 4.2 [385]. На этом рисунке использованы те же обозначения, что и на предыдущих, за исключением колонки «1970», в которой доверительный интервал дается величиной не S , а $\pm \frac{t(p, n) S}{\sqrt{N}}$, где $p = 0,95$, n — число степеней свободы, а N — число лабораторий (методов).

Прошло более 10 лет, прежде чем были установлены содержания указанных элементов в американских образцах, однако вариации рекомендуемых содержаний оказались не так уж и значительны и были вызваны в основном применением новых более совершенных методов анализа.

Вопрос о стабильности (устойчивости) установленных характеристик СО далеко не прост и очень важен практически. Действительно, утверждая СО, органы Госстандарта не только утверждают его аттестуемые характеристики, но и гарантируют потребителям СО устойчивость этих характеристик в течение вполне определенного срока. Вероятно, имеет смысл рассмотреть факторы, определяющие стабильность (устойчивость) аттестованных характеристик СО более детально, по двум основным, как нам представляется, направлениям: первое — это стабильность (сохранность) вещества СО, второе — изменение установленных характеристик и методы анализа. Следует также кратко осветить вопросы, связанные с повторной аттестацией СО (переаттестацией).

4.1. ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ СО

Под стабильностью СО, согласно ГОСТу 8.315-78, понимается «характеристика стандартного образца, выражающаяся в постоянстве воспроизводимых образцом значений физической величины в течение срока действия образца». Ниже мы рассмотрим имеющиеся сведения о сохранности СО. Специально поставленных широких исследований сохранности (стабильности) вещества различных природных сред, по-видимому, не осуществлялось. Из общих соображений следует, что скорость возможных изменений в системе должна быть связана с агрегатным состоянием вещества. И если выделить (совершенно условно) этот фактор в качестве преобладающего, то, очевидно, можно записать такой ряд нарастания стабильности веществ: газы — жидкости — твердые тела. При подобной ранжировке нужно иметь в виду сравнительную скорость осуществления диффузионных процессов в каждом из названных состояний веществ (различные быстрые химические взаимодействия и превращения не учитываются, поскольку считается, что условия хранения веществ СО не позволяют агентам таких взаимодействий получить доступ для контакта с веществом образца). Для иллюстрации соотношения скоростей изменения на основе диффузионных процессов можно сравнить коэффициенты диффузии в различных средах. Оказывается [274], что:

| Коэффициент диффузии, м ² /с | | |
|--|--|---|
| для газовых компонентов в газе, при 0°С | для растворимых веществ в жидкости, при 20°С | для твердой фазы в твердом |
| Водород в кислороде $0,7 \cdot 10^{-4}$ | NaCl в воде $1,1 \cdot 10^{-9}$ | Au в Рb, при 20°С $4 \cdot 10^{-4}$ |
| Пары воды в воздухе $0,23 \cdot 10^{-4}$ | Сахар в воде $0,3 \cdot 10^{-9}$ | Самодиффузия, Рb при 285°С $7 \cdot 10^{-15}$ |
| Пары этилового спирта в воздухе $0,10 \cdot 10^{-4}$ | | |

Наглядно прослеживается, что величины коэффициентов диффузии разнятся в газообразных, жидких и твердых телах в сотни тысяч и миллионы раз и, следовательно, скорость изменения веществ на основе этого эффекта весьма различна. Здесь же надо заметить, что если не происходит нарушения герметичности упаковок (или отсутствия обмена вещества с атмосферой через материал упаковки), диффузионные процессы ведут, как известно, к равномерному распределению вещества по всему занимаемому им объему, т. е. выравниванию химического потенциала вещества.

Кроме диффузионных процессов в реальной действительности наблюдаются процессы целенаправленного газового обмена (инфильтрация), в частности изменение влажности, а также воздействие разнообразных по параметрам вибраций. Вот на этих процессах остановимся несколько подробнее.

Изучение влияния разнообразных вибраций и сотрясений на порошки различных СО — это одно из самых популярных экспериментальных исследований при рассмотрении стабильности СО [87,

107, 198, 242, 243], причем упомянутые эксперименты близки и по замыслу проведения, и по схеме обработки данных. Обычно применяют какие-то серийные аппараты, дающие возможность использовать различные режимы вибрации (сотрясения). Паковки с веществом СО (их чаще всего около десяти) закреплялись так, чтобы могли осуществляться заданные колебания с целью исследования эффекта воздействия вибрации. Содержание каждой паковки (банки, пенала) делили на три части для выявления верхнего, среднего и нижнего слоев и подвергали аналитическим исследованиям для определения некоторых элементов. Затем аналитические данные обрабатывались статистически и выяснялись результаты вибрационных воздействий на вещество СО.

Для горных пород имеются данные работ [107, 242, 243]. Так, при исследовании результатов вибрационного воздействия на вещество СО «Доломит — ДМ» и «Габбро — ГВ» были взяты по семь фасовок этих СО и поставлены на платформу аппарата для просеивания (вибрация с частотой 60 Гц в течение 30 ч). Такое же число фасовок этих образцов устанавливалось на платформу качающейся машины, где они подвергались сотрясению (качанию) также 30 ч. Результаты воздействия таковы: вещество уменьшилось в объеме на 5—10%, а также значительно гранулировалось (гранулы диаметром 1—2 мм). Анализы трех слоев паковок (верхний, средний и нижний) были выполнены на все главные компоненты и для доломита (CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CO_2), и для габбро (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O). Обработанные результаты представлены в виде детальных таблиц [243] и показывают, что дегомогенизации материала исследовавшихся СО не произошло. Хорошим подтверждением такому заключению явились результаты проведенного в работе [243] гранулометрического анализа трех слоев, которые показали, что и расслоения частиц по величине также не наступило. Эти данные приведены нами в табл. 4.1.

Более важное значение эксперименты подобного плана имеют, конечно, для СО таких объектов, составляющие которых очень заметно различаются по плотности [87]. К ним можно в первую очередь отнести руды, особенно таких металлов, как серебро, золото, платина, характеризующихся весьма высокими значениями плотности. Учитывая, что удельный вес золота значительно превышает удельные веса остальных составляющих породу минералов, можно было полагать, что под влиянием вибрации произойдет расслаивание исследуемого материала относительно золотых частиц. Выяснение этого вопроса очень важно для составления рекомендаций по хранению и транспортировке золотосодержащих СО.

Влияние на однородность рандомизированных продуктов исследовали, моделируя разные условия хранения и транспортировки образцов. Были проведены две серии экспериментов, отличающихся условиями вибрации. В обоих случаях измельченную до размеров $< 0,07$ мм и рандомизированную пробу помещали в полиэтиленовые пеналы с плотно закрывающимися крышками, высота пенала 6,5 см, диаметр 3,5 см. В процессе вибрации проба уплотнялась — высота

Гранулометрический состав верхнего, среднего и нижнего слоев вещества СО «Габбро—ГВ», подвергнутого вибрационному воздействию (по данным работы [243])

| № п/п | Фракция, мм | Слой \bar{X} | | | $F_{\text{табл}}=4,28$ | $t_{\text{табл}}=2,18$ |
|-------|-------------|----------------|--------------|-------------|------------------------|--------------------------------------|
| | | верх- ний | сред- ний | ниж- ний | | |
| 1 | $>0,2$ | 0,2 | 0,2 | 0,2 | $F = 1$ | $t = 0$ |
| 2 | 0,2—0,09 | 3,8 | 3,7 | 3,8 | $F_{3,2} = 2,46$ | $t_{1,2} = 1,34$ $t_{2,3} = 1,25$ |
| 3 | 0,09—0,063 | 2,2 | 2,2 | 2,1 | $F_{2,1} = 3,40$ | $t_{1,2} = 1,34$ $t_{2,3} = 1,25$ |
| 4 | $<0,063$ | 93,8 | 93,9 | 93,9 | $F_{3,1} = 1,67$ | $t_{1,2} = 1,34$ $t_{1,3} = 1,34$ |

столбика пробы в пенале уменьшалась с 6,2 до 4,5—3,5 см. После вибрации каждый пенал разрезали на три равные части, в каждой из которых определяли содержание золота экстракционно-атомно-абсорбционным методом (несколько параллельных определений).

Первая серия исследований проводилась на вибростенде с частотой вибрации 50 Гц, амплитудой 1,1 мм. Время вибрации от 0,5 до 60 мин. Результаты эксперимента представлены в табл. 4.2. Вторая серия экспериментов осуществлялась на вибростенде марки ВУС-500-200. Условия вибрации таковы: амплитуда колебания 2 мм, частота 40 Гц, время вибрации 6 ч (условия движения самолета); амплитуда колебания 2 мм, частота 60 Гц, время вибрации 10 ч (условия движения поезда) [97]. Результаты исследований приведены в табл. 4.3.

Материалы табл. 4.2 и 4.3 наглядно демонстрируют, что расслаивания материала образцов не наблюдается, несмотря на разницу в массе золотонесущих частиц и других минералов. Содержания золота в разных частях (верх, середина, низ) образцов одинаковы, дисперсии содержаний не изменялись.

Отсутствие расслаивания при вибрации дает возможность ожидать отсутствия этого эффекта и при обычных условиях хранения порошков СО. В то же время корректная интерпретация наблюдаемой устойчивости к расслаиванию при вибрационном воздействии весьма затруднительна. Вероятно, силы сцепления между частицами сильно возрастают при уменьшении их размера и расстояния между ними [73], и в этом случае разница в удельном весе уже не играет значительной роли.

Результаты исследования процесса сегрегации под влиянием вибрационного воздействия

| СО | Навеска для анализа, г | Au в разных частях пеналов, г/т | Продолжительность вибрации, мин | | | | |
|-------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------|------|------|------|
| | | | 0,5 | 1,0 | 5,0 | 20 | 60 |
| Руда № 1 | 5 | C ₁ | 4,2 | 4,3 | 4,2 | 4,3 | 4,2 |
| | | C ₂ | 4,1 | 4,3 | 4,2 | 4,3 | 4,2 |
| | | C ₃ | 4,1 | 4,2 | 4,2 | 4,2 | 4,3 |
| Руда № 2 | 5 | C ₁ | 4,0 | 4,0 | 4,3 | 4,2 | 4,2 |
| | | C ₂ | 4,4 | 4,6 | 4,3 | 3,9 | 4,0 |
| | | C ₃ | 4,7 | 4,2 | 4,2 | 4,2 | 4,3 |
| Флотоконцентрат | 2 | C ₁ | 43,0 | 40,4 | 41,6 | 41,6 | 39,8 |
| | | C ₂ | 41,6 | 40,8 | 40,6 | 39,2 | 39,7 |
| | | C ₃ | 40,6 | 41,0 | 40,7 | 40,0 | 41,0 |
| Хвосты флотации | 7 | C ₁ | 0,93 | 0,92 | 0,86 | 0,93 | 0,92 |
| | | C ₂ | 0,93 | 0,88 | 0,91 | 0,99 | 0,89 |
| | | C ₃ | 0,93 | 0,88 | 0,97 | 0,96 | 0,88 |
| Хвосты гравитации | 7 | C ₁ | 1,8 | 1,8 | 1,9 | 1,9 | 2,0 |
| | | C ₂ | 1,9 | 1,7 | 1,9 | 1,9 | 1,9 |
| | | C ₃ | 1,9 | 1,8 | 1,9 | 1,9 | 1,0 |

Примечание. C₁, C₂, C₃ — содержания золота в разных частях пеналов (C₁ — верхняя, C₂ — средняя, C₃ — нижняя части); каждое значение содержания Au — среднее арифметическое из пяти определений.

Разработчики и пользователи СО изучали воздействие агрессивных газов на их сохранность. Известны опыты С. Славова [242, 243], изучавшего воздействие агрессивной среды (пары кислот) на СО горных пород — «Доломита — ДМ» и «Габбро — ГВ». По три фасовки с этими СО были размещены соответственно в среде, содержащей пары HCl, а также в среде с парами HF, H₂SO₄. Кроме того, три фасовки СО «Доломита — ДМ» и четыре фасовки СО «Габбро — ГВ» хранились в рабочем помещении лаборатории. При указанных условиях образцы простояли 132 календарных дня. Проверка паковок на содержание Cl, F и S после таких выдержек в указанных средах производилась различными аналитическими методами. Результаты определения Cl, общей серы (S) и F показали, что никаких изменений в составе верхнего слоя каждой паковки (фасовки) для обоих СО не наблюдалось. Следовательно, при использовании упаковок с плотно (герметично) закрывающимися крышками не нужно специального помещения для сохранения образцов во время работы с ними.

Очень важны для понимания того, насколько внимательно должны аналитики относиться к проблеме влажности образцов, данные, касающиеся почв (СП-1, СП-2, СП-3). В период обработки

Результаты исследования процесса сегрегации на вибростенде ВУС-500-200

| | Аи, г/г | | | |
|------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | «Поезд» | | «Самолет» | |
| | Пенал I | Пенал II | Пенал I | Пенал II |
| <i>Руда № 1</i> | | | | |
| Часть верхняя | 4,50 4,40; 4,60; 4,70 | 4,20; 4,10; 4,60; 4,60 | 4,00; 4,00; 4,40; 4,20 | 4,40; 4,40 |
| средняя | 4,40; 4,40; 4,00; 4,00 | 4,40; 4,20; 4,10; 4,00 | 3,40; 3,40; 4,60; 4,40 | 4,50; 4,50; 4,10 |
| нижняя | 4,10; 4,20 | 4,20; 4,40 | 4,00; 4,10; 4,60; 4,60 | 4,30; 4,30; 4,50; 4,50 |
| Среднее | 4,16 | 4,31 | 4,20 | 4,40 |
| Дисперсия | 0,1681 | 0,0441 | 0,1730 | 0,0196 |
| <i>Хвосты флотации</i> | | | | |
| Часть верхняя | 0,80; 0,90 | 0,90; 0,85 | 0,88; 0,90; 0,95 | 0,93; 0,93 |
| средняя | 0,93; 0,90 | 1,00; 0,89 | 1,05; 1,05 | 0,80; 0,90 |
| нижняя | 1,00; 0,93 | ,90; 0,93 | 0,90; 0,88 | 0,90; 1,00 |
| Среднее | 0,91 | 0,91 | 0,94 | 0,91 |
| Дисперсия | 0,0050 | 0,0026 | 0,0058 | 0,0042 |
| <i>Флотоконцентрат</i> | | | | |
| Часть верхняя | 35,2; 36,0; 37,5; 37,0 | 37,5; 37,5; 37,5; 37,5 | 37,5; 35,8; 35,8; 35,8 | 36,7; 36,7 35,0; 35,0 |
| средняя | 38,3; 38,2 38,2; 38,2 | 37,5; 38,3 35,8; 35,0 | 38,3; 38,3 35,2; 35,0 | 37,5; 37,5 36,7; 37,5 |
| нижняя | 38,2; 38,3 37,5; 38,3 | 36,7; 37,5 37,5 38,3 | 37,5; 38,2 38,3; 37,5 | 35,3; 35,3 37,3; 35,3 |
| Среднее | 37,6 | 37,2 | 36,9 | 36,3 |
| Дисперсия | 0,97 | 0,93 | 1,64 | 1,01 |

материалов, полученных в МЛЭ по аналитическому исследованию почв, было обращено внимание на то, что разброс в определении гигроскопической влаги в отдельных СО для разных лабораторий настолько велик, что превышение максимальных содержаний над минимальным достигает 3—5 раз. Было замечено также, что самые малые величины гигроскопической влажности (H_2O) наблюдались или в лабораториях, расположенных в сухих районах страны, или если анализы выполнялись в зимнее время, когда в лабораторных

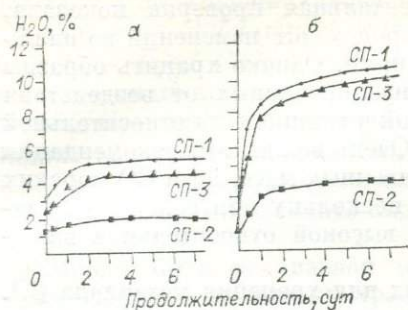


Рис. 4.3. Зависимость насыщения образцов влагой от времени выдержки при $T = 20^\circ\text{C}$ и влажности воздуха 75 (а) и 95 % (б).

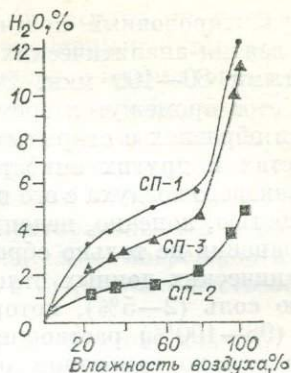


Рис. 4.4. Зависимость насыщения образцов почв влагой от относительной влажности воздуха при $T = 20^\circ\text{C}$ и $P = 720$ мм рт. ст.

помещениях относительная влажность воздуха минимальна. И наоборот, самые высокие содержания такой воды отмечаются для лабораторий, находящихся во влажных районах и к тому же выполнивших анализы в летнее время, при высокой относительной влажности воздуха.

Для полного понимания сущности и величины эффектов потери влажности и насыщения влагой образцов почв были поставлены специальные эксперименты. Моделирование влажности окружающего воздуха осуществлялось в термостатированном шкафу из органического стекла емкостью $1,5 \text{ м}^3$, где в течение определенного промежутка времени выдерживались необходимые параметры упругости водяного пара. Влажность воздуха фиксировалась аспирационным психрометром, а ее величины устанавливались по психрометрическим таблицам.

Детально изучен ход насыщения образцов почв влагой в зависимости от относительной влажности воздуха 75 и 95% (рис. 4.3). В обоих случаях интенсивное поглощение образцами водяных паров из воздуха происходит в течение первых 24 ч, затем оно замедляется и практически прекращается после 7 сут выдержки. Предельная величина насыщения образцов влагой достигается в условиях максимальной влажности воздуха после 7 сут выдержки (для СП-1 — 12,10%, СП-2 — 4,57 и СП-3 — 11,30%). Зависимость между содержанием H_2O в исследованных образцах и влажностью воздуха в широком диапазоне ее колебаний представлена на рис. 4.4.

Стандартные образцы почв СП-1, СП-2 и СП-3 при исходных содержаниях гигроскопической воды 3,82; 1,28 и 2,29% (в момент расфасовки в полиэтиленовые герметичные емкости влажность воздуха в цехе подготовки проб составляла 34%) могут потерять ее при влажности воздуха 24% — 0,73; 0,22 и 0,08% и приобрести при влажности воздуха 100% — 8,28; 3,29 и 9,01% (см. рис. 4.4).

Ориентировочный подсчет показывает, что флаконы с СО за время взятия аналитических навесок за весь срок службы остаются открытыми 80—100 мин. Экспериментальная проверка показала, что за этот промежуток времени не происходит изменений во влажности в образцах с открытыми крышками. Однако хранить образцы в пакетах и других емкостях, не изолированных от воздействия окружающего воздуха с его переменной в течение года относительной влажностью, конечно, недопустимо. Очень важны эти рекомендации для хранения не только образцов почвенных масс, но и СО морских и океанических донных отложений, поскольку они содержат поваренную соль (2—5%), которая при высокой относительной влажности (98—100%) растворяется.

Несколько замечаний о емкостях для хранения материала СО. Как показывает опыт наших работ и имеющиеся литературные данные, наиболее часто употребляются для хранения СО порошкообразных веществ полиэтиленовые мешочки различной емкости и полиэтиленовые и стеклянные банки емкостью от 50 до 300 г с плотно закрывающейся крышкой. Однако для хранения разных образцов и обеспечения стабильности различных характеристик универсального материала не имеется. Действительно, наиболее удобны полиэтиленовые банки емкостью 0,1 л с вкладышами герметизации. Однако ряд материалов требует хранения в склянках или пластмассовых банках из-за риска перехода заметных количеств полиэтилена в материал из-за царапин на внутренней поверхности емкостей. Это могут быть порошки чугунов, сталей, ряда ферросплавов [198] и некоторых минеральных веществ [357]. Есть претензии к полиэтиленовой таре и по другим поводам. В работе [257] была показана непригодность этого материала для хранения порошковых проб, содержащих ртуть, так как ртуть растворима в полиэтилене и относительно легко диффундирует через него. Для сохранения ртути в порошках горных пород наиболее пригодны стеклянные емкости с притертыми пробками.

Согласно ГОСТу 8.315-78, срок действия СО устанавливается при аттестации и не должен превышать 10 лет. Понятно, что такой срок наиболее обоснованно можно назначать для изверженных горных пород с малыми значениями П. п. п.; меньшие, но все-таки значительные сроки (5—7 лет) будут вполне обоснованы для метаморфических и осадочно-метаморфических пород. Для СО на основе таких природных материалов, как почвенные массы, осадки морей, растительные массы, вероятно, нельзя назначить максимальный срок действия.

Принятый сейчас для доказательства стабильности подход прост и в целом довольно убедителен. Во-первых, необходимо обоснованно выбрать элементы-индикаторы стабильности. К ним следует относить в первую очередь такие элементы (компоненты), которые с наибольшей вероятностью по сравнению с другими могут быть подвержены сегрегации, или частичной потере из упаковок при хранении, или изменению концентрации компонента (например, $\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3$) при изменении окислительно-восстановительных условий. Затем в течение некоторого, не очень большого, промежутка времени (год, два

года и т. д.) в нескольких организациях (несколькими методами в одной организации) в независимом эксперименте выполняются повторные определения намеченных элементов-индикаторов. Образец считается стабильным, если соблюдается условие $|\Delta C| \leq 1/3 \Delta_a$ или $|\bar{C}_2 - \bar{C}_1| \leq 1/3 \Delta_a$. Здесь C_1 — среднее значение концентрации элемента-индикатора в период, например, аттестационных исследований; C_2 — среднее значение концентрации этого же элемента-индикатора (определенное теми же лабораториями, что и для \bar{C}_1) через временной промежуток более 1 года; Δ_a — погрешность аттестации выбранного элемента-индикатора в СО, стабильность которого проверяется.

Может быть реализован и несколько другой подход, когда осуществляется сравнение хранящихся в обычных условиях проб СО (в обычных фасовках) с дополнительно изолировавшимися ранее пробами (хранение в запаянных ампулах и т. д.). Другие условия — временной интервал, независимый эксперимент и т. д. — такие же, как отмечено выше.

Проиллюстрировать сказанное можно данными, полученными при аттестации СО гранита СГ-3, которая проходила в достаточно длительные сроки (1981—1985 годы), что позволило провести экспериментальные исследования оценки стабильности метрологических характеристик с высокой надежностью. Для этого в некоторые организации, использующие для анализа экспрессные методы, был в разные сроки в зашифрованном виде направлен материал СО. Организациям было предложено проанализировать пробы на содержание железа и кальция. Полученные результаты представлены ниже:

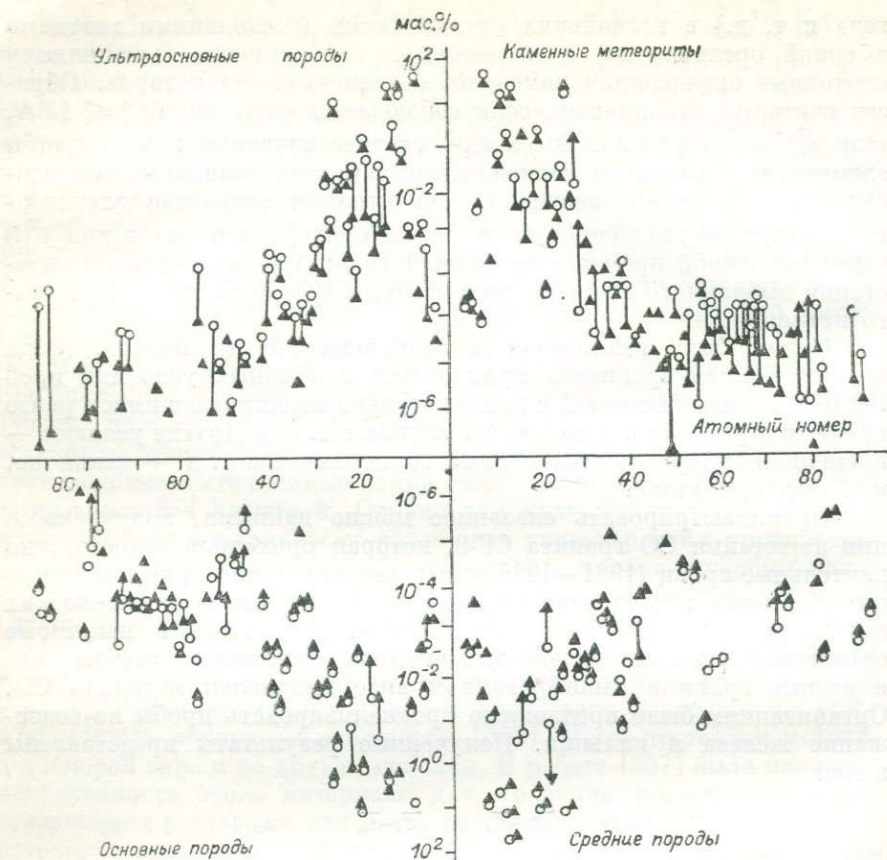
| Компонент | $\bar{C}_2 - \bar{C}_1$ | $\bar{C}_4 - \bar{C}_1$ | $\Delta_a/3$ |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|
| Fe ₂ O ₃ общ | -0,01 | 0,005 | 0,02 |
| CaO | 0,004 | -0,002 | 0,01 |

Примечание. $\bar{C}_1, \bar{C}_2, \bar{C}_4$ — средние содержания элементов, полученные соответственно в 1981, 1983 и 1985 годах.

Как видим, отклонения между ними имеют случайный характер и во всех случаях не превышают 1/3 погрешности аттестации СО. Эти данные подтвердили стабильность образца и в значительной мере обеспечили назначение для СО СГ-3 максимального срока действия (10 лет).

4.2. ИЗМЕНЕНИЕ АТТЕСТОВАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Существует еще одно обстоятельство, мешающее назначению бессрочного действия аттестуемым (или перееаттестуемым) СО любых веществ и материалов. Это — совершенствование методов анализа и, как следствие, возможность вскрытия допущенных ранее ошибок аттестации или, например, возможность серьезного уменьшения величины погрешности аттестации для одного или ряда элементов.



Говоря о возможности вскрытия допущенных ранее ошибок аттестации, мы имеем здесь в виду именно процесс закономерных ошибок аттестации, преодоление которых возможно только на основе коренного совершенствования старых методов анализа или применения абсолютно новых с лучшими характеристиками. Это можно проиллюстрировать на примере известных уже закономерностей и эффектов, обнаруживающихся при работе аналитиков в области порога чувствительности методик. Наиболее полно об этом сказано в работах Б. Я. Юфы [313, 314].

Так, в области порога чувствительности любой методики результаты анализов не являются количественными. Интерпретация таких данных приводит к систематическим погрешностям оценок средних, геохимической дисперсии и коэффициентов корреляции. По существу, в данной области результаты анализов по величине воспроизводимости — полуколичественные, а их математическое ожидание завышено на порядок величины случайной погрешности. Завышение результатов анализов оказывается практически несущественным в случаях, когда определяемая величина оказывается

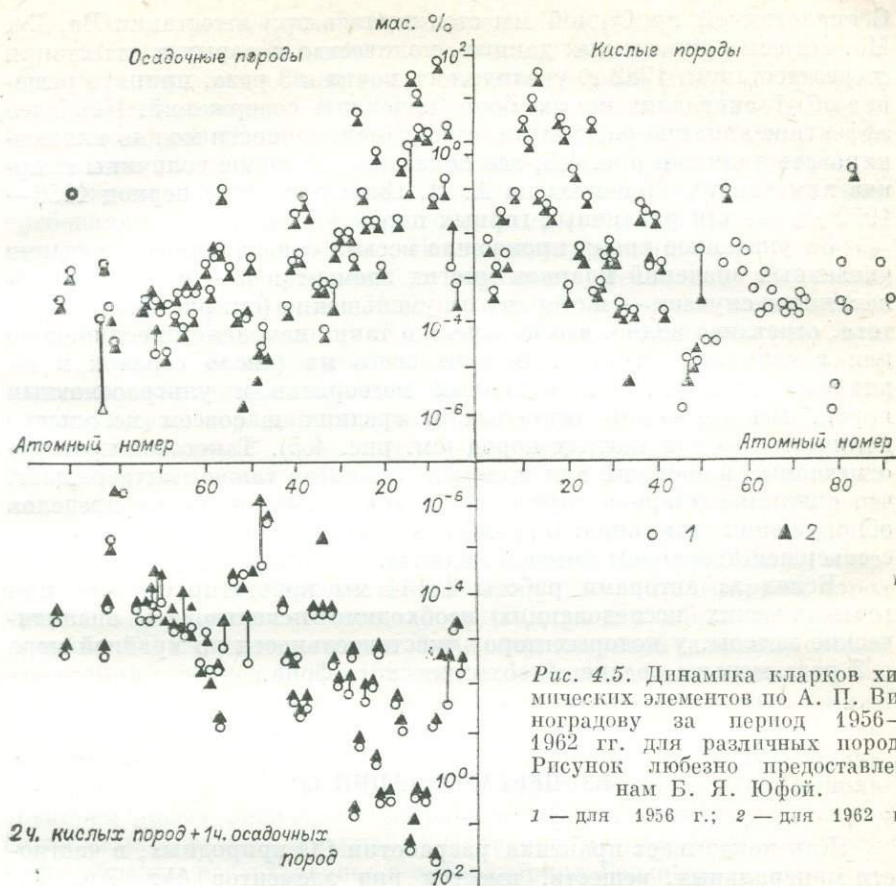


Рис. 4.5. Динамика кларков химических элементов по А. П. Виноградову за период 1956—1962 гг. для различных пород. Рисунок любезно предоставлен нам Б. Я. Юфой.
1 — для 1956 г.; 2 — для 1962 г.

в 2—3 раза больше порога чувствительности метода [314]. Примеров именно такой ситуации с результатами анализов в области порога чувствительности у нас много, поскольку подобные данные нередки в МЛЭ при аттестации СО. Достаточно вспомнить уже упоминавшийся случай с установлением величины содержания стронция в СО целочного гранита СГ-3, когда абсолютное большинство полученных традиционными методами данных было завышено по отношению к результатам, полученным методами с более низкими пределами обнаружения, в 2—2,5 раза.

Подобные ситуации встречаются и при выполнении исследований для перееаттестации СО. Действительно, при обработке данных, собранных с 1973 по 1982 г. по СО траппа (СТ-1А), эссекситового габбро (СГД-1А) и альбитизированного гранита (СГ-1А) выявился ряд позиций, по которым оказалось необходимым пересмотреть установленные ранее значения. Так, содержания серы во всех трех образцах горных пород были ранее определены завышены, поэтому аттестованные характеристики были приняты по аттестации 1982 г.

С аналогичной проблемой мы столкнулись при аттестации Ва, Ве, Мо. На основании новых данных, количество которых к аттестации (перееаттестации) 1982 г. увеличилось почти в 3 раза, принято решение об установлении новых, более надежных содержаний. Наиболее эффективное влияние рассматриваемой закономерности можно иллюстрировать данными рис. 4.5, где показано изменение величины кларков химических элементов по А. П. Виноградову за период 1956—1962 годов, для различных горных пород [41, 43].

За указанное время произошло весьма существенное изменение численных значений кларков многих элементов и — в преобладающем числе случаев — в сторону их уменьшения (см. рис. 4.5). Кроме того, отчетливо видно, что количество таких изменений неодинаково для различных объектов. Больше всего их (число стрелок и их длина!), пожалуй, для каменных метеоритов и ультраосновных пород, меньше — для основных и средних и совсем небольшое количество — для кислых пород (см. рис. 4.5). Такое соотношение отмечаемых изменений для кларков элементов также подтверждает, что динамика кларков определяется динамикой снижения пределов обнаружения для анализируемых химических элементов в связи с совершенствованием методов анализа.

Вслед за авторами работы [314] мы констатируем, что при геохимических исследованиях необходимо использовать аналитические методы, у которых порог чувствительности по крайней мере в 3 раза меньше среднего геохимического фона.

4.3. ПЕРЕАТТЕСТАЦИЯ СО

Как показывает практика разработки СО природных, в частности минеральных, веществ, имеется ряд элементов (Ag, Au, Ta, Mo, W, In, Pt, РЗЭ и др.), для которых получить достаточное для аттестации количество независимых результатов — очень и очень сложная задача. Обычно в таких случаях характерно следующее:

мало организаций, где на хорошем уровне поставлены методики анализа кларковых содержаний таких элементов;

часто трудно привлечь некоторые из них к участию в выполнении анализов;

сложность аттестации на указанные элементы состоит еще и в том, что, имея даже весьма значительное число независимых результатов, из-за большого размаха их значений не удается установить их содержание с погрешностями, удовлетворяющими метрологическим требованиям.

Подобное положение очень похоже на замкнутый круг. В самом деле, отсутствуют надежные методики определения каких-то элементов — трудно аттестовать необходимое количество СО по этим элементам — имеется недостаточное количество СО с установленными содержаниями таких элементов — невозможно на хорошем уровне проводить анализы и разрабатывать методики их определения.

Выход из сложившегося положения, вероятно, в том, чтобы для уже созданных СО, постоянно накапливая необходимую информацию, а возможно, и проводя дополнительные МЛЭ, переводить в ранг «аттестованных» все большее число элементов [148]. В этом отношении, наверное, целесообразно и коррекцию некоторых установленных ранее результатов, и установление для ряда элементов содержания с погрешностями, удовлетворяющими метрологическим требованиям, совмещать с исследованиями стабильности СО с целью продления срока их действия. Источниками дополнительной информации для СО, выпущенных в обращение несколько лет назад, наряду с дополнительными МЛЭ по этим образцам или новыми МЛЭ по только что создающимся СО, могут быть и публикации результатов в печати. На необходимость публикации новых результатов определения концентраций элементов в СО, полученных различными методами, уже обращалось внимание в ряде работ [145, 148, 184].

Осуществление дополнительной аттестации СО — нечастое явление. Совершенно очевидно, что такое мероприятие можно проводить для СО, имеющих большой запас вещества и, кроме того, пользующихся популярностью у аналитиков (матрицы СО соответствуют широко распространенным и часто анализируемым природным материалам). Указанным требованиям вполне отвечали СО горных пород гранита СТ-1А, эссекситового габбро СГД-1А и альбитизированного гранита СГ-1А, для которых была осуществлена дополнительная аттестация в период 1982—1983 годов. Информация поступала здесь, как уже отмечалось выше, по мере проведения межлабораторных экспериментов, связанных с созданием новых СО. Ряд элементов, определение которых представляет сложную аналитическую задачу, подвергался специальному дополнительному исследованию с использованием новых физических методов измерений. Некоторые данные содержались в отечественной литературе [7, 182]. Кроме того, наши образцы исследовались в лабораториях Геологической службы Канады и Центра петрографических и геохимических исследований Франции [323]. В итоге была собрана информация более чем от 100 отечественных и зарубежных организаций.

Первоначально ставилась задача доаттестации СО, т. е. дополнительной аттестации тех элементов, содержания которых при аттестации 1973 г. вообще установить не представлялось возможным (они приводились в информационной таблице), а также элементов, содержания которых были определены на недостаточном метрологическом уровне (значения концентраций приводились в скобках без доверительного интервала). Определенный интерес представляло провести аттестацию также и для тех элементов, содержания которых были установлены вполне надежно, так как число независимых результатов за прошедший период увеличилось в 2—3 раза. В этом случае была возможность одновременно провести оценку стабильности состава СО во времени.

Сравнительная оценка результатов аттестации 1973 и 1982—1983 годов показала, что весь комплекс рассматривавшихся в образцах СТ-1А, СГД-1А и СГ-1А элементов можно разбить на три группы.

К первой группе относятся элементы (компоненты), новые данные о концентрациях которых не отличаются либо имеют статистически незначимые отличия от установленных ранее содержаний. В эту группу вошли следующие элементы (компоненты): в *СО СТ-1А*: SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , H_2O^+ , В, Со, Сг, Сu, Ga, Ge, Li, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Ta, V, Zn, Zr; в *СО СГД-1А*: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO , MgO , Na_2O , K_2O , H_2O^+ , В, Ва, Ве, Се, Со, Сг, Сs, Сu, F, Ga, Ge, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Та, Th, V, Zn, Zr; в *СО СТ-1А*: TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MnO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , H_2O^+ , В, Ва, Со, Сг, Сs, Сu, F, Ga, Ge, Li, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Та, Th, U, V, Zn, Zr, W. Содержания перечисленных элементов (компонентов) в СО оставлены без изменения (по результатам аттестации 1973 г.).

Ко второй группе отнесены элементы, новые результаты о содержании которых имеют значимое статистическое отличие от установленных значений их концентраций. К этим элементам относятся: в *СО СТ-1А*: CaO, Cs, S; в *СО СГД-1А*: CaO, P_2O_5 , S; в *СО СТ-1А*: SiO_2 , CaO, MgO, Mo, S.

В третью группу входят элементы, которые были ранее аттестованы без доверительного интервала (их содержания приводились в свидетельствах в скобках), а также элементы, концентрации которых давались ранее в информационной таблице и которые в 1982—1983 годах представилось возможным аттестовать. К ним относятся: Ag во всех трех СО, Cd в СО СТ-1А, W в СО СГ-1А, As в СГД-1А, U в СГД-1А и СТ-1А и Th в СТ-1А.

Значительным успехом проведенной доаттестации (переаттестации) явилось коренное улучшение положения с оценкой содержаний редкоземельных элементов. Так, в СО эссекитового габбро удалось аттестовать практически все редкоземельные элементы. В СО траппа значения содержаний Dy, Tb, Gd, Ho, Er и Tm приводятся теперь как рекомендуемые. Для СО альбитизированного гранита (СГ-1А) в качестве рекомендованных значений приняты содержания Gd, Dy, Eu, Er, тогда как для остальных элементов редких земель содержания аттестованы с установленными доверительными интервалами.

К сожалению, для ряда элементов даже после дополнительной аттестации (переаттестации) 1982—1983 годов не представилось возможным оценить содержания на требуемом метрологическом уровне. Поэтому концентрации С, Cl, Au, As, Tl, Cd в СО СТ-1А; Au, Sb, Bi в СГ-1А; Au, Cl в СГД-1А определены ориентировочно. Все установленные при переаттестации 1982—1983 годов содержания элементов в образцах траппа (СТ-1А), габбро (СГД-1А) и гранита (СГ-1А) приведены в соответствующих таблицах в гл. 5.

Выполненный комплекс исследований по переаттестации СО трех перечисленных выше пород позволяет констатировать следующее.

На основе сопоставления результатов определения содержаний макрокомпонентов и микроэлементов за почти десятилетний срок между аттестациями (1973 и 1982 годы) исследована стабильность упомянутых СО. Статистическая незначимость в расхождении уста-

повлеченных содержаний для подавляющего большинства элементов говорит о неизменности химического состава всех трех образцов за прошедший срок.

Статистическая незначимость в расхождении установленных содержаний для большинства элементов свидетельствует также о большой действительности применяемого на этапе аттестации комплекса средств и способов обеспечения правильности ее проведения. Результаты переаттестации показали, что зачастую даже трех-четыре-кратное увеличение объема информации не вносит существенных изменений в аттестованные ранее значения.

Проведено уточнение (уменьшение погрешности) установленных содержаний ряда элементов.

Установлены содержания ряда элементов, аттестовать которые ранее не представлялось возможным. Особым достижением здесь нужно считать коренное улучшение ситуации с редкоземельными элементами, которые приобрели в геохимических исследованиях последнего десятилетия важное индикаторное значение.

Опыт выполненной переаттестации трех наиболее известных у нас в стране СО горных пород показывает, что при тщательном плашировании и выполнении всех мероприятий и исследований по переаттестации можно существенным образом повысить качество вовлекаемых в этот процесс СО природных сред.

ГЛАВА 5

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ПРИРОДНЫХ СРЕД

В последние десятилетия круг анализируемых природных образований заметно расширился. В первую очередь здесь надо упомянуть о пробах реголита, отобранных на поверхности Луны советскими автоматическими станциями серии «Луна», и о большой коллекции лунных образцов, доставленных на Землю американскими астронавтами. Многие изменилось и в исследовании природных сред самой Земли. Кроме горных пород, почв, растений и животных сред континентов, являющихся объектами исследования не одно столетие, изучается, а значит, и анализируется состав горных пород, растительного и животного мира океанов. Поступают на анализ материалы разнообразных глубоководных осадков, железомарганцевых конкреций и базальтов из скважин, пробуренных на океанском дне, ткани океанических растений, рыб и других животных, проходит аналитический контроль продукция, получаемая на подводных плантациях морской капусты и гребешков. Значительно шире стал круг объектов, связанных с охраной среды обитания человека. Анализируются пробы почв, воды и воздуха, отбираемые во всех уголках земного шара, пробы снегового покрова в Северном полушарии и многовековые льды Гренландии и Антарктиды. Постоянно и в гро-

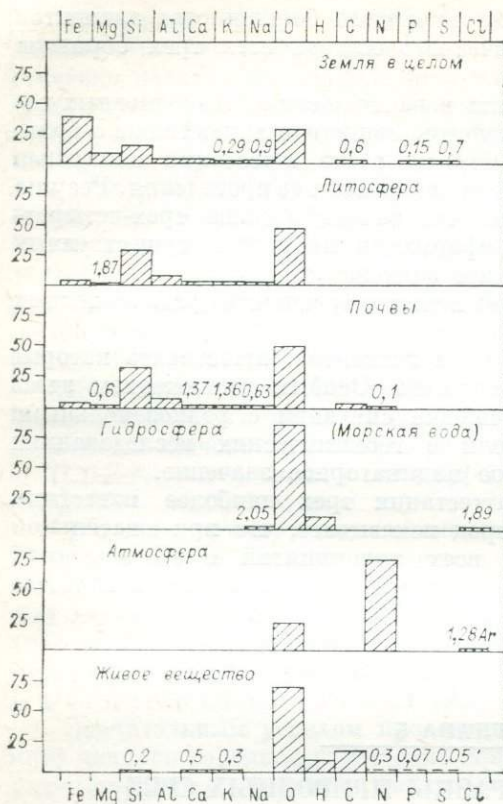


Рис. 5.1. Диаграмма, отражающая средний элементный состав Земли в целом и поверхностных ее оболочек (данные по А. П. Виноградову, взято из [113]).

мадных количествах (ежедневно миллионы определенных) анализируются пробы крови, мочи, мягких и костных тканей человека и др.

Данные, накопленные к настоящему времени в геохимии, показывают, что главных элементов, составляющих все природные среды нашей планеты, всего 12—15. Вне всякого сомнения, в такой перечень должны быть включены: O, Si, Fe, Mg, Al, Ca, K, Na, H, C, N, P, S (и Cl?). Диаграммы, отражающие средние элементные составы некоторых земных оболочек, а также и элементный состав Земли в целом, приведены на рис. 5.1. Подобное совмещение диаграмм

позволяет, во-первых, наглядно показать, что состав Земли в целом серьезно отличается от состава земных оболочек (очень существенную долю составляют для планеты в целом Fe и Mg), а во-вторых, проследить наиболее важные тенденции в изменении элементного состава поверхностных оболочек. Видно, что при переходе от литосферы к почвам и далее последовательно к живому веществу наряду с уменьшением содержания Fe и Mg снижается доля Si и Al и определенно возрастает роль биогенных элементов — O, H, C, N.

В то же время понятно, что вклад атмосферы, гидросферы и биосферы в массу верхней оболочки Земли — земную кору — очень незначителен. Действительно, по подсчетам К. Ранкамы и Т. Сахама [376], если принять массу биосферы за одну условную единицу, то масса атмосферы составит 300 единиц, гидросферы — 69 000 единиц, а верхней литосферы — 10^6 единиц.

Здесь же необходимо обратить внимание на давно известное, но очень важное для аналитики природных сред обстоятельство, заключающееся в значительном сближении составов проб различных природных сред, если для сопоставления с горными породами и почвами привлекать вместо проб вод сухие остатки, а вместо живого вещества — озоленные субстраты (рис. 5.2).

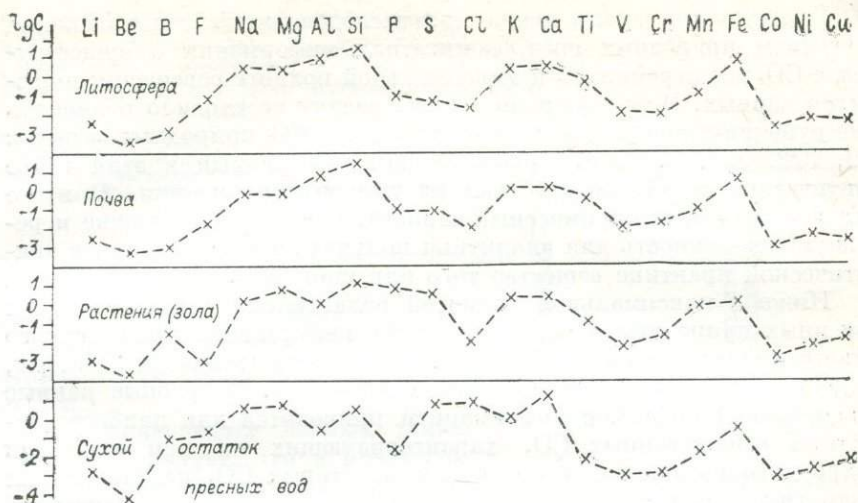


Рис. 5.2. Сопоставление средних составов литосферы, почв, золы растений и сухих остатков пресных вод суши по ряду элементов.

Элементный состав литосферы, почвы и золы растений приведен по данным А. П. Виноградова и Д. П. Малюги [43, 160]. Элементный состав сухих остатков пресных вод суши рассчитан нами по данным о химическом составе пресных вод, приведенном в работе С. Л. Шварцева [303].

Относительно других элементов в различных природных средах можно сказать следующее. Всем известное положение о том, что в любом природном образце содержатся все химические элементы, справедливо, конечно, и в этом случае. Сведения же о распространенности второстепенных и примесных элементов мы будем приводить далее, рассматривая тот или иной вид природных сред. Кроме того, информация о распространенности элементов в том или ином природном объекте заложена и в данных о составах соответствующих СО.

Весь ход развития аналитики за последние десятилетия постоянно требовал и требует в настоящее время увеличения точности определения широкого круга элементов в различных природных объектах. Это, в свою очередь, привело к развертыванию ряда программ, направленных на существенное увеличение числа разрабатываемых СО природных веществ. Наибольшее внимание (судя по количеству имеющихся СО!) уделяется минеральным веществам — горным породам, минералам, рудам. Отражен в существующей уже номенклатуре СО почвенных масс, растений и ряд других объектов природной среды.

В то же время необходимо отметить, что работы по созданию СО состава природных сред к настоящему моменту активно не координируются ни в одной из зарубежных стран. В нашей стране успехи в деле организации и регулирования вопросов создания СО несомненны. Налажена координация как во времени (5-летние планы), так и по типам природных сред.

Представляя, сколь ценна для исследователей, занимающихся изучением природных сред, конкретная информация о существующих СО, мы стремились к максимальной полноте освещения имеющихся данных. В то же время в нашу задачу не входило подменять уже существующие обзоры и каталоги по СО природных веществ [99, 322, 355, 373], и, следовательно, помещаемый в этой главе фактический материал требовал разумного ограничения. В итоге был реализован компромиссный вариант, учитывающий также и реальную возможность для аналитики получить и использовать в аналитической практике вещество того или иного СО.

Ниже с максимальной полнотой излагаются данные о СО тех или иных природных сред, включающие информацию только самого общего плана: название образца, страна, организация-разработчик, сведения о количестве аттестованных элементов. Подробные данные с конкретной цифровой информацией приводятся для наиболее известных отечественных СО, характеризующих тот или иной тип природного материала, а также для некоторых СО, разработанных в других странах-членах СЭВ. Приведенная ниже информация базируется на сведениях из упомянутых выше обзоров и каталогов [99, 322, 355, 373], известных публикаций [145, 172, 240, 264, 279, 281], большом перечне Свидетельств на СО [216—218, 231—234 и др.] и материалах нашего архива. Числовая информация о составах СО природных сред, приводимая ниже в таблицах, не может в полной мере заменить Свидетельства на СО, являющиеся официальными документами и содержащими сведения, необходимые и обязательные для применения СО.

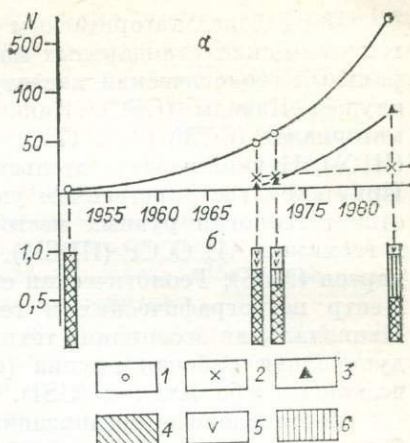
5.1. СО МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ (ГОРНЫЕ ПОРОДЫ, МИНЕРАЛЫ, РУДЫ)

Как уже упоминалось, в большинстве наиболее развитых стран национальные программы по стандартизации возникли как реакция на неотложные запросы металлургической промышленности. В связи с этим наибольшее количество СО состава создано к настоящему времени именно для объектов (сырье и продукция) черной и цветной металлургии [198, 235, 333].

По относительно старым данным [333], из приблизительно 620 СО состава, имеющих в распоряжении Национального бюро стандартов США, более половины, а именно 355, принадлежат черным (243) и цветным (112) металлам. Руды и некоторые продукты строительного характера (огнеупоры, цементы, стекло) составляют в приводимом в [333] списке примерно 60 образцов, или около 10%, а объекты окружающей среды — 25 образцов, или около 4%. Примерно такая же ситуация с распределением СО состава по категориям материалов наблюдалась к 1981 г. и у нас в стране. Так, по данным, приведенным Н. Г. Семенко [235], при общем числе ГСО 2100 типов для измерения состава черных металлов насчитывается свыше 700 типов,

Рис. 5.3. Изменение во времени для получивших международную известность СО горных пород, минералов и почв (а — числа образцов, б — доли разных видов СО).

1 — общее количество; 2 — СО минералов; 3 — СО осадочных и осадочно-метаморфических пород и почв; 4 — магматические горные породы; 5 — минералы; 6 — осадочно-метаморфические породы и почвы.



цветных металлов и сплавов — 737, а состава руд и другого ископаемого сырья — 188 типов ГСО, или около 9%.

Из приводимых данных также отчетливо следует, что в номенклатуре стандартизированных природных материалов не наблюдается должного соответствия их распространенности в природе. Например, вполне очевидна ббльшая, чем это наблюдается в земной коре, представительность СО минеральных веществ с повышенными по сравнению с кларком содержаниями различных металлов — железа, магния, титана, меди, алюминия, золота, платины и др., т. е. руд. Отмеченное обстоятельство вполне понятно, но, вероятно, следует при рассмотрении данных СО минеральных веществ скорректировать фактический материал с учетом этого несоответствия.

Представлялось интересным оценить некоторые временные закономерности формирования номенклатуры СО природных сред. Такие данные, отражающие динамику формирования количественного и качественного состава СО геохимических материалов (рис. 5.3), были получены на основе анализа литературных материалов [93, 264, 322, 324, 355]. Зависимости, отражающие по годам рост общего числа международно известных СО природных минеральных веществ, числа СО осадочных и осадочно-метаморфических пород и почвенных масс, изменение числа СО минералов, даны на рис. 5.3, а; на рис. 5.3, б эти же данные приведены в относительных количествах. Наглядно видно, что за последние 15 лет идет бурное нарастание количества СО осадочно-метаморфических пород и разнообразных рыхлых отложений (и почв), а темпы разработки СО изверженных горных пород относительно снизились. Отмеченные тенденции имеют вполне простое объяснение. К 1970—1975 годам основные развитые страны мира имели определенный перечень СО состава изверженных пород. В это же время заметно усилилось внимание аналитических служб к образованиям немагматического генезиса и почвенным массам, вызванное резким возрастанием объемов поисковых работ и, конечно, активизацией исследований по проблемам охраны окружающей среды. Зафиксированная на рис. 5.3 ситуация — это отражение возросшего интереса разработчиков СО к образованиям осадочного и осадочно-метаморфического происхождения.

К наиболее авторитетным в мире организациям-разработчикам геохимических стандартных материалов относятся: в ГДР — Центральный геологический институт (ZGI), в Канаде — Геологическая служба Канады (GSC), Канадский проект создания стандартных материалов (CCRMP), в СССР — Институт геохимии СО АН СССР (ИГХ), Научно-исследовательский институт прикладной физики при Иркутском государственном университете (НИИПФ при ИГУ), Институт геологии рудных месторождений, петрологии, минералогии и геохимии АН СССР (ИГЕМ), в США — Национальное бюро стандартов (NBS), Геологическая служба США (USGS), во Франции — Центр петрографических и геохимических исследований (CRPG), Национальная ассоциация технических исследований (ANRT), Международная рабочая группа (GIT — IWG), в Японии — Геологическая служба Японии (GSI).

Перечисленные организации разработали большинство из апробированных в международной аналитической практике СО [322, 355]. Получили известность также серии СО, созданные в Китае — в Институте прикладной геофизики и геохимии (IGGE) и в ЮАР — в Национальном институте металлургии (NIM). Весьма известны отдельные СО, созданные в Англии (BCS), Норвегии (ASK), Болгарии (IGB), Чехословакии (UNS). В странах СЭВ наряду с упомянутыми выше СО, созданными в СССР, ГДР, Болгарии и Чехословакии, имеют признание также СО минеральных веществ, разработанные в Венгрии и Польше.

Прежде чем перейти к систематическому рассмотрению данных по СО различных минеральных веществ, следует еще кратко остановиться на вопросе стандартизации природных веществ Космоса — метеоритов и лунных пород. К настоящему времени основные разновидности лунных пород изучены очень детально и данные о них помещены в обычные краткие справочники [113], а аналитическая информация об отдельных образцах, доставленных лунниками и «Аполлонами», составляет обширные тома [66, 171]. Согласно справочнику [113], в результате упомянутых работ с полной достоверностью выявлены главные особенности химического, минерального и петрографического состава горных пород поверхности Луны, отобранных из восьми районов. По структурному признаку выделено четыре типа лунных пород: пузырьчатые со стекловидными пузырьками (тип А), кристаллические (тип В), брекчиевидные (тип С) и лунная пыль (тип D). Для основных разновидностей лунных пород кристаллического строения, представленных морскими базальтами, габбро-анортозитами, анортозитами, норитами (неморские базальты) и дацитами, колебания в составах укладываются, как правило, в следующие пределы, %: по SiO_2 — 40,5—61,0, по Al_2O_3 — 9,7—35,5, по FeO — 0,2—19,0, по TiO_2 — от 0,4—11,4, по CaO — 6,3—19,7, по MgO — 0,1—12,2, по Na_2O — 0,3—0,7, по K_2O — 0,1—2,0. Приведенные данные говорят о том, что матрицы составов лунных пород не требуют, по-видимому, специальных СО и в указанных пределах чаще всего можно подобрать какие-то уже созданные ранее СО горных пород. Исключение составляют, пожалуй, наиболее

титанистые породы Луны, поскольку самые высокие содержания титана в стандартах изверженных горных пород относятся к стандарту рудного габбро МО-5 (см. табл. 5.3) и составляют $6,99 \pm 0,12\%$.

О составе метеоритов информация в настоящее время весьма значительная [368]. Выделяется три основных типа метеоритов: каменные, железокаменные и железные. Каменные метеориты, состоящие в основном из кислорода, кремния, магния, железа, кальция, подразделяются на две большие группы: хондриты и ахондриты. Железокаменные метеориты состоят примерно из равных количеств кремния, магния, кислорода и никелистого железа. Последнее является основной составляющей железных метеоритов.

Однако минералогия метеоритов не столь проста, как можно было бы ожидать, исходя из малого числа основных составляющих метеориты элементов. Так, в метеоритах известны [113] минералы различных классов: простые вещества — 11 (в том числе алмаз, медь, золото); карбиды, силициды, нитриды, фосфиды — 10; сульфиды — 22 (в том числе из распространенных — пирит, пирротин, сфалерит); оксиды и гидрооксиды: 19 (в том числе ильменит, кварц, кристобалит, магнетит, перовскит, рутил, тридимит, хромит, шпинель); силикаты — 53 (из распространенных — альбит, анортит, битовнит, гиперстен, диопсид, калиевый полевой шпат, лабрадор, нефелин, оливин, олигоклаз, плагиоклаз, серпентин, форстерит); фосфаты — 8 (в том числе хлорапатит); сульфаты — 4 (один из них гипс); карбонаты — 6 (в том числе доломит, кальцит); хлориды — 4 (магнезит, сидерит).

В химическом составе метеоритного вещества можно «выделить» две особенности. Во-первых, химический состав метеоритов как некоторой совокупности природных минеральных тел варьирует необычайно широко. Вторым своеобразным свойством можно считать уникальность состава каждой из основных разновидностей метеоритов. Вероятно, при наличии практической надобности в СО метеоритов вполне логичным было бы взять за реперные составы для них наиболее характерные представители в каждой из упомянутых групп. Природные минеральные вещества нашей планеты весьма разнообразны. Достаточно упомянуть, что только минералов установлено на Земле более двух тысяч, а горных пород различного состава и происхождения — определено несколько сотен. Единого подхода к классификации всего множества горных пород не предложено и, как показал А. Н. Заварицкий, это весьма сложный вопрос, поскольку «...в области горных пород нет такого очевидного, само собой понятного принципа классификации, как общность происхождения, как кровное родство в органическом мире, который мог бы быть положен в основание естественной системы. С другой стороны, здесь нельзя удовлетвориться определенно поставленным, выбранным по тем или иным соображениям принципом, как в минералогии, где таким принципом являются химические формулы минералов и их кристаллические структуры. ...Именно изучение геологических процессов, которые приводят к образованию горных пород, дает основания для разделения их на главные группы горных пород —

изверженных, осадочных и метаморфических» [80, с. 9]. И далее продолжим цитировать А. Н. Заварицкого: «Группы эти в общем достаточно ясно обособлены одна от другой и обладают каждая совокупностью признаков, настолько характерных и своеобразных, что каждую из них удобнее рассматривать в отдельности» [80, с. 9]. Выше мы уже упоминали о том, что число международно известных стандартных геохимических материалов приближается к 200, а число разнообразных СО руд — в 3—4 раза больше. По-видимому, просто необходимо рассматривать СО в соответствии с существующими основами классификации упомянутых природных веществ.

5.1.1. СО изверженных горных пород и некоторых их минералов

В геологической науке принято считать, что типичные изверженные (или магматические) горные породы образовались путем застывания и кристаллизации магмы — силикатного расплава, содержащего растворенные в нем летучие вещества. Изверженные горные породы по глубине их кристаллизации принято подразделять на два больших класса: интрузивные — обычно полнокристаллические породы, застывшие на глубине, и эффузивные — обычно мелкозернистые (а чаще с преобладанием стекла) породы, застывание которых произошло на земной поверхности. Конечно, имеются и промежуточные по глубине образования породы, кристаллизация которых происходила очень близко к земной поверхности, — субвулканические образования. Важно отметить, что как интрузивные, так и субвулканические и хотя бы частично раскристаллизованные вулканические породы состоят главным образом из одних и тех же минералов, которые носят название породообразующих. Это кварц, плагиоклаз, щелочной полевой шпат, оливин, амфибол, пироксен, флогопит, биотит, нефелин. Количественные соотношения породообразующих минералов для важнейших групп изверженных горных пород, по данным А. Н. Заварицкого [80], представлены на рис. 5.4.

Отдельные группы горных пород связаны между собой постепенными переходами в связи с тем, что при уменьшении количества одного минерала возрастает количество другого минерального вида (см. рис. 5.4). Совершенно очевидно, что постепенность переходов по минеральному составу между упоминавшимися группами пород должна проявляться и в постепенной смене их химических составов. В связи с этим понятны трудности создания четкой классификации изверженных горных пород по данному признаку. Тем не менее значительными достоинствами в плане классификации рассматриваемых пород обладает диаграмма в координатах «кремнезем — сумма щелочей» (рис. 5.5, а), детально рассмотренная в работе [101].

Как давно уже принято в петрологии, для выделения групп изверженных пород (ультраосновных, основных, средних, кислых) используется содержание кремнезема. По данным работы [101], группы магматических пород по степени щелочности, т. е. по относительному содержанию суммы щелочей (различному для разных групп), разделяются на петрохимические ряды (нормальные, суб-

Рис. 5.4. Относительное количество главных минералов в важнейших типах изверженных горных пород (по А. Н. Заварицкому [80]).

щелочные, щелочные). В пределах групп и рядов выделяются семейства горных пород, каждое из которых находит себе определенное положение в координатах «кремнезём — сумма щелочей» (см. рис. 5.5, а). Но, конечно, учитывая тезис о непрерывности составов и постепенности переходов между магматическими породами, выделение семейств в известной мере условно.

Используя в своих целях упомянутую диаграмму (см. рис. 5.5, а, б), мы принимаем, таким образом, для дальнейшего использования те границы между группами, на которых основывается диаграмма:



| Породы | SiO ₂ , % |
|----------------|----------------------|
| Ультраосновные | 30—44 |
| Основные | 44—53 |
| Средние | 53—64 |
| Кислые | 64—78 |

На диаграмме (см. рис. 5.5, б) нанесены наиболее известные СО изверженных горных пород и некоторых минералов, представленные в обзорах [322, 355]. Даже поверхностный взгляд на расположение точек на диаграмме показывает, что наибольшая плотность (представительность) характерна для пород нормального ряда и для субщелочных разновидностей, что в конечном счете отвечает распространенности различных разновидностей в природе. Последнее, по-видимому, тоже требует краткого рассмотрения, поскольку распространенность различных разновидностей пород, несомненно, каким-то образом должна сказываться на количестве тех или иных СО, т. е. в соответствующих размерах находить отражение в используемой номенклатуре СО.

Детальные подсчеты для территории всего земного шара, вероятно, отсутствуют, однако для отдельных регионов данные о распространенности пород в литературе имеются. Так, уже более полувека известны вошедшие, кстати, во многие справочные издания и монографии данные Р. Дэли [77] для территории США, а также и для более обширного региона — Северной Америки.

Для территории СССР подобные общие закономерности выявлены С. П. Соловьевым [250] на основе детального анализа распространенности горных пород в отдельных регионах. Известны данные для Кольского полуострова с Карелией, Украины, Урала, Кавказа и Крыма, Средней Азии, Западной и Восточной Сибири и для Дальнего Востока и Якутии.

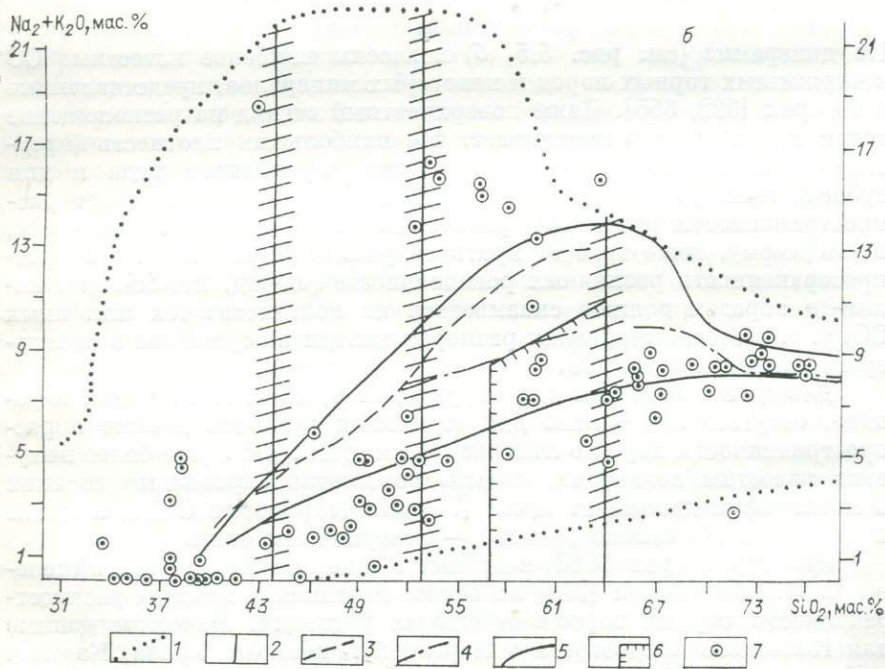
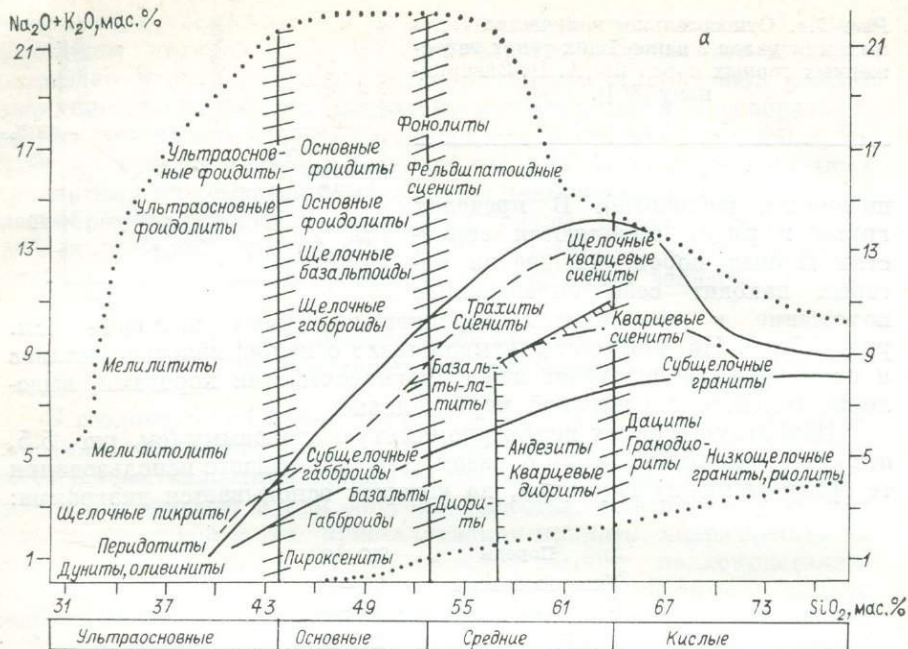
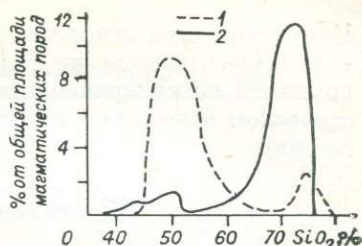


Рис. 5.6. Относительная распространенность изверженных горных пород с различным содержанием кремнекислоты (по площади распространения на континентах). Данные С. П. Соловьева [250].

1 — эффузивные и 2 — интрузивные породы.



Для нас интересны, конечно, только самые общие сведения о распространенности различных разновидностей пород, и поэтому приведем сравнительные данные по СССР и США (сопоставлено на основе данных Р. Дэли и С. П. Соловьева А. Н. Заварицким [80]), %:

| | СССР | США |
|-----------------|------|------------|
| Интрузии | | |
| кислые | 48,7 | 35 |
| основные | 2,3 | 5 |
| Эффузии | | |
| основные | 35,1 | 45 |
| кислые | 13,5 | 12,5 |
| Щелочные породы | 0,4 | Нет данных |

Упомянем также о наиболее важных особенностях распространения разных типов изверженных горных пород, твердо установленных в геологической науке: преобладание гранитных пород среди интрузивных горных пород; преобладание базальтов и андезитов среди эффузивных; отношение гранитов к габбро вообще не менее 10; отношение базальтов и андезитов к риолитовым породам, вероятно грубо около 3—4; за исключением докембрийских щитов, распространение кислых интрузивных пород, с одной стороны, и основных эффузивных, с другой, выражается не очень расходящимися цифрами; щелочные изверженные горные породы распространены мало. Наглядно иллюстрирует приведенные выше положения рис. 5.6.

Использование диаграмм рис. 5.5, а, б как основы для рассмотрения имеющихся СО изверженных (магматических пород) не означает, однако, что мы не будем делать отступлений от логики классификации составов, задаваемых ею.

Так, следуя привычкам аналитиков и сложившемуся подходу в петрологической литературе [308], СО пород щелочного ряда различной кремнекислотности мы рассмотрим совместно отдельно.

Рис. 5.5. Классификационная диаграмма SiO_2 — $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ для магматических горных пород (а) и размещение в полях этой диаграммы наиболее известных СО подобного генезиса (б).

1 — область распространения химических составов магматических горных пород; 2 — граница разделения магматических горных пород на группы по содержанию кремнезема с «полями неопределенности»; 3 — нижняя граница распространения щелочных пород, содержащих фельдшпатоиды; 4 — нижняя граница поля распространения безфельдшпатоидных щелочных пород, содержащих щелочные пироксены и амфиболы; 5 — область распространения субщелочных пород; 6 — граница распространения пород, содержащих больше 5% кварца; 7 — составы СО магматических пород.

Кроме того, при отнесении СО к той или иной группе магматических пород учитываются не только приведенные выше границы между группами по кремнекислотности, но и ряд других важных в диагностическом отношении признаков (в первую очередь — минеральный состав).

СО состава ультраосновных пород

Группа ультраосновных пород петрохимически характеризуется как сообщество пород с низкими значениями SiO_2 ($< 44\%$) и высокими содержаниями MgO и FeO (иногда и Fe_2O_3). Согласно классификационной диаграмме «кремнезем — сумма щелочей» (см. рис. 5.5, а), граничным для разделения ультраосновных и основных пород принято значение $\text{SiO}_2 = 44\%$. Однако петрографически принято включать в группу ультраосновных несколько более широкое сообщество, и главным признаком здесь является отсутствие в породах полевых шпатов (что петрохимически выражается в низких значениях Al_2O_3). Широко распространенные разновидности пород этой группы встречаются только в интрузивных формах, а их эффузивные аналоги неизвестны. Распространенность пород этой группы среди изверженных пород очень мала. Все сведения о распространенности отражены в диаграмме С. П. Соловьева (см. рис. 5.6).

Номенклатура СО состава ультраосновных пород, получивших международную известность, насчитывает 14 образцов (табл. 5.1). Около 2/3 образцов такого типа охарактеризовано на 33—38 элементов, слабее изучены серпентиниты SW (ГДР) и S-15 (ЮАР), а наиболее полная информация имеется по двум образцам США — дуниту (DTS-1) и перидотиту (PCC-1) (см. табл. 5.1).

Каким же образом имеющиеся СО ультраосновных пород отражают природную реальность? Согласно [80], по минеральному и химическому составу имеется около 60 видов бесполовошпатовых изверженных горных пород, получивших особое название, но довольно уверенно разбиваемых (объединяемых?) на четыре группы.

Группа оливиновых горных пород. Эти горные породы — дуниты — состоят преимущественно из оливина, в качестве второстепенных примесей в оливиновых породах встречается хромит или магнетит. В свежем виде дуниты встречаются довольно редко, обычно они в какой-то мере серпентинизированы, а иногда и целиком превращены в змеевики (серпентиниты). Из 14 СО, приведенных в табл. 5.1, к этой группе относятся четыре дунита (СДУ-1, МУ-2, DTS-1, NIM-D), два серпентинита (SW, S-15) и серпентин (UB-N). Другая распространенная группа — перидотиты — представлена обычно породами, состоящими преимущественно из двух минералов — оливина и пироксена; в небольших количествах наблюдаются и некоторые другие минералы. Назовем основные разновидности перидотитов:

пироксеновые перидотиты

с моноклинным пироксеном — верлиты;

с ромбическим пироксеном — саксониты и гарцбургиты;

Данные о наиболее известных СО состава ультраосновных пород

| № п/п | Страна | Организация-разработчик | Наименование образца | Индекс СО | Приведенные элементы | | |
|-------|---------|--|---|-----------|----------------------|---------------------|------------------|
| | | | | | Всего | Основные компоненты | Элементы-примеси |
| 1 | ГДР | Центральный геологический институт | Серпентинит | SW | 14 | 9 | 5 |
| 2 | RHP | Институт геологии и минеральных ресурсов Академии геологических наук Китая | Ультраосновные породы | DZE-1 | 38 | 12 | 26 |
| 3 | | | | DZE-2 | 38 | 12 | 26 |
| 4 | СССР | Институт геологии рудных месторождений, петрологии, минералогии и геохимии АН СССР | Перидотит Дунит Горнблендит Кимберлит Дунит | МУ-1 | 36 | 15 | 21 |
| 5 | | | | МУ-2 | 33 | 15 | 18 |
| 6 | | | | МУ-3 | 35 | 15 | 20 |
| 7 | | | | МУ-4 | 37 | 15 | 22 |
| 8 | | Институт геохимии СО АН СССР | Дунит | СДУ-1 | | | |
| 9 | США | Геологическая служба США | Дунит Перидотит | DTS-1 | 67 | 15 | 52 |
| 10 | | | | PCC-1 | 65 | 15 | 50 |
| 11 | Франция | Национальная ассоциация технических исследований | Серпентин | UB-N | 35 | 15 | 20 |
| 12 | ЮАР | Совет по минеральным технологиям | Дунит Кимберлит Серпентинит | NIM-D | 33 | 14 | 19 |
| 13 | | | | S-7 | 23 | 10 | 13 |
| 14 | | | | S-15 | 17 | 9 | 8 |

как с моноклинным, так и с ромбическим пироксенами — лерцолиты;

роговообманковые перидотиты;

слюдяные перидотиты.

Только два из приводимых в табл. 5.1 СО относятся к этой группе (МУ-1 и PCC-1).

Третью, менее распространенную в природе группу ультраосновных пород составляют пироксениты с примыкающими к ним горнблендитами. Среди известных СО эта группа представлена одним образцом — горнблендитом МУ-3.

Отдельную группу, согласно [80], составляют жильные и гипабиссальные ультраосновные бесполовошпатовые породы — пикриты, кимберлиты и меймечиты. Среди СО, приведенных в табл. 5.1, имеются два образца кимберлитов (МУ-4 и S-7).

Из 14 СО состава ультраосновных пород, перечисленных в табл. 5.1, для практической работы аналитикам обычной лаборатории институтов геолого-географического профиля АН СССР,

Химический состав СО ультраосновных пород, мас. %

| Компонент | СДУ-1, дунит | МУ-1, перидотит | МУ-2, дунит | МУ-3, горяблендит | МУ-4, кимберлит | SW, серпентинит |
|------------------------------------|--------------|-----------------|---------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| SiO ₂ | 39,7 | 45,54±0,07 | 35,07±0,14 | 37,95±0,12 | 37,66±0,26 | 39,05±0,09 |
| TiO ₂ | | 0,107±0,008 | (0,056±0,018) | 1,91±0,05 | 0,97±0,03 | 0,016±0,002 |
| Al ₂ O ₃ | 0,97 | 1,84±0,09 | (0,32±0,06) | 14,24±0,11 | 2,66±0,13 | 0,66±0,04 |
| Fe ₂ O ₃ общ | 8,90 | 11,58±0,10 | 10,06±0,13 | 18,26±0,15 | 7,57±0,08 | 7,40±0,06 |
| Fe ₂ O ₃ | | 1,76±0,15 | (5,96±0,28) | 7,46±0,20 | 5,08±0,18 | |
| FeO | | 8,83±0,12 | (3,69±0,27) | 9,72±0,13 | 2,24±0,11 | (2,00±0,16) |
| MnO | 0,12 | 0,183±0,008 | 0,176±0,011 | 0,144±0,005 | 0,111±0,013 | 0,083±0,003 |
| MgO | 42,0 | 37,12±0,13 | 42,40±0,21 | 12,70±0,08 | 26,96±0,17 | 38,50±0,12 |
| CaO | 1,58 | 1,26±0,05 | 0,22±0,06 | 11,04±0,12 | 6,42±0,11 | 0,18±0,02 |
| Na ₂ O | | 0,105±0,009 | (0,048±0,014) | 2,14±0,05 | 0,087±0,010 | 0,013±0,002 |
| K ₂ O | | 0,044±0,006 | (0,025±0,008) | 0,382±0,010 | 0,412±0,014 | (0,014±0,005) |
| P ₂ O ₅ | | (0,036±0,007) | (0,027±0,006) | (0,032±0,008) | 0,216±0,009 | (0,026±0,007) |
| H ₂ O ⁺ | | (1,73±0,15) | (10,83±0,30) | (1,56±0,35) | (8,98±0,30) | 13,6±0,2 |
| H ₂ O ⁻ | | (0,13±0,02) | (0,52±0,03) | (0,09±0,02) | (3,23±0,32) | |
| CO ₂ | | 0,69±0,06 | 0,46±0,05 | (0,13±0,05) | 5,71±0,13 | (0,29±0,05) |
| B | | (0,0006±0,0002) | | | (0,007±0,002) | |
| Ba | | 0,0066±0,0012 | (0,006±0,002) | 0,0099±0,0014 | 0,025±0,003 | |

| | | | | | | |
|----|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| Be | | (0,00008±0,00004) | | (0,00007±0,00002) | 0,00014±0,00002 | |
| Co | 0,012 | 0,0159±0,0011 | 0,0129±0,0013 | 0,0074±0,0007 | 0,0073±0,0008 | 0,010±0,001 |
| Cr | 0,33 | 0,320±0,016 | 0,22±0,03 | 0,0015±0,0003 | 0,068±0,006 | 0,2540±0,0083 |
| Cu | 0,0033 | 0,0140±0,0012 | 0,0027±0,0006 | 0,074±0,009 | 0,0035±0,0004 | 0,00070±0,00024 |
| F | | (0,024±0,006) | (0,029±0,011) | 0,035±0,008 | (0,07±0,02) | |
| Ga | | 0,00059±0,00007 | (0,0010±0,0006) | 0,0025±0,0004 | 0,00068±0,00012 | |
| Ge | | 0,00016±0,00003 | (0,00014±0,00008) | (0,00022±0,00007) | (0,00011±0,00004) | |
| Mo | | 0,00013±0,00002 | 0,00014±0,00003 | 0,00013±0,00002 | 0,00013±0,00002 | |
| Nb | | | | | 0,0038±0,0006 | |
| Ni | 0,22 | 0,160±0,015 | 0,133±0,014 | 0,0057±0,0006 | 0,106±0,011 | 0,2250±0,0056 |
| Pb | | 0,00067±0,00009 | (0,0005±0,0002) | 0,00049±0,00008 | 0,00062±0,00011 | (0,00187) |
| S | | 0,030±0,004 | 0,011±0,003 | 0,054±0,006 | 0,032±0,005 | |
| Sc | | 0,00113±0,00012 | (0,0006±0,0002) | 0,0058±0,0008 | 0,00091±0,00014 | |
| Sn | | 0,00032±0,00007 | 0,00022±0,00004 | 0,00029±0,00005 | 0,00025±0,00005 | |
| Sr | | (0,005±0,002) | | 0,028±0,003 | 0,028±0,003 | |
| V | | 0,0039±0,0004 | 0,00069±0,00012 | 0,065±0,008 | 0,0047±0,0006 | 0,00190±0,00041 |
| Y | | (0,0008±0,0004) | (0,0008±0,0002) | 0,0014±0,0003 | 0,00091±0,00012 | |
| Yb | | 0,00015±0,00004 | (0,00009±0,00004) | 0,00022±0,00006 | (0,00010±0,00003) | |
| Zn | | 0,0137±0,0014 | 0,0089±0,0011 | 0,0091±0,0011 | 0,0063±0,0007 | 0,00580±0,00085 |
| Zr | | 0,0021±0,0004 | (0,0023±0,0007) | 0,0041±0,0007 | 0,0083±0,0012 | |

Примечание. Для СДУ-1 представлены данные предварительной оценки компонентов.

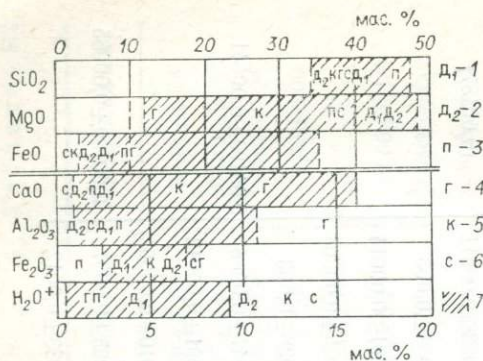


Рис. 5.7. Поле составов ультраосновных пород и положение в нем некоторых СО пород этого семейства.

1 — дунит СДУ-1; 2 — дунит МУ-2; 3 — перидотит МУ-1; 4 — горнблендит МУ-3; 5 — кимберлит МУ-4; 6 — серпентинит SW; 7 — интервал колебания компонента в семействе ультраосновных пород по данным [80].

еще время лишь те шесть СО, которые разработаны в СССР и ГДР, а именно СДУ-1, МУ-1, МУ-2, МУ-3, МУ-4, SW.

Установленные значения содержаний и погрешности аттестации для перечисленных СО приведены в табл. 5.2. Следует заметить, что и в табл. 5.2, и в других подобных таблицах этой главы, где приводятся аттестованные характеристики СО различных типов, помещены данные только двух категорий качества.

Первая категория — аттестованные, т. е. приводимое значение содержаний элементов установлено с погрешностью, величина которой меньше или равна допустимой по нормативным документам [177] погрешности аттестации.

Вторая категория — установленные ориентировочно, т. е. приводимое значение содержаний элемента установлено с погрешностью, величина которой превышает допустимое значение. Установленное ориентировочно значение дается в табл. 5.2 и далее в других таблицах в скобках независимо от того, приводится оно со значением погрешности аттестации или без него. Аттестованные значения, как правило, приводятся с погрешностью аттестации и при отсутствии подобных данных это будет оговорено специально.

В соответствии с имеющимися в литературе данными о вариациях химического состава ультраосновных пород [80] была построена диаграмма, отражающая для основных породообразующих компонентов поле составов такого типа пород (заштрихованный участок). На упомянутую диаграмму нанесены для тех же компонентов данные по СО СДУ-1, МК-1, МУ-3, МУ-4 и SW (рис. 5.7).

По породообразующим компонентам рассматриваемые шесть СО ультраосновных пород достаточно хорошо перекрывают заштрихованное поле диаграммы. Некоторую неравномерность можно констатировать для Al_2O_3 и FeO (см. рис. 5.7).

Для элементов-примесей (см. табл. 5.2) необходимо отметить весьма небольшой круг затронутых аттестацией элементов, а кроме того, и очень незначительное число элементов, содержания которых действительно установлены (аттестованы). Сюда относятся главным образом элементы группы железа — Co, Cr, Ni, V, а кроме того, Mo, Cu, Pb, Sn и Zn. Несомненно, в пробах ультраосновных пород

лабораторий различных вузов страны, а также обычной лабораторной службы МИНГЕО СССР реально получить в настоя-

с большим трудом определяются литофильные элементы, содержания которых крайне малы (Li, Rb, Cs, Be). Затрудняет аттестационные анализы и наличие обычно высокого содержания высокотемпературной воды. Вероятно, наиболее рационально (при достаточных запасах вещества рассматриваемых СО) проводить цикл исследований по их доаттестации, т. е. уточнению содержаний элементов, которые установлены ориентировочно, и по получению надежных оценок для элементов, ранее не затрагивавшихся такими исследованиями. На основании данных табл. 5.2 нетрудно получить информацию о возможном применении упомянутых там СО ультраосновных пород для градуирования при анализе на те или иные компоненты и, конечно, для контроля правильности анализа.

СО состава основных пород

Группа изверженных пород основного состава включает породы с содержанием SiO_2 от 44 до 53% [101]. Как уже упоминалось ранее, эффузивные разновидности пород этой группы (и гипабиссальные члены), а именно базальты и долериты, в несколько раз по распространенности на Земле превосходят plutонические разности, представленные габбро и анортозитами. Общеизвестно подавляющее развитие базальтовых пород в океанических областях (дно морей, океанов, океанические острова, островные дуги) и очень значительное — на континентах. При этом на континентах отмечена следующая специфика распространения пород основного состава: анортозиты занимают большие площади на щитах; габброиды встречаются главным образом в складчатых областях; базальты получили широкое развитие и в складчатых областях, и в устойчивых участках земной коры.

Сведения о СО состава основных пород представлены в табл. 5.3. На эффузивные разновидности основных пород (базальты) приходится 12 СО, гипабиссальные аналоги (долериты, диабазы) — 4, глубинные представители (габбро, нориты, анортозиты) — 12 СО (см. табл. 5.3). Наиболее полно охарактеризованные СО основных пород — базальты геологических служб Японии (JB-1) и США (BCR-1) и образцы Института геохимии СО АН СССР — трапп (СТ-1А) и эссекитовое габбро (СГД-1А). Из диаграммы $\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (см. рис. 5.5) следует, что в секторе составов основных пород упомянутые 28 СО довольно равномерно закрывают поле составов пород нормального ряда и значительно менее плотно — поле составов пород субщелочного ряда. Более детально это видно на рис. 5.8, представляющем участок диаграммы $\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, посвященный породам основного состава. В поле пород щелочного ряда, отвечающих по кремнекислотности основным разностям (SiO_2 от 44,0 до 53,0%), не имеется ни одного СО. Довольно значительное количество СО попадает в «поля неопределенности» на границах раздела с ближайшими типами пород, а кроме того, несколько СО (BR, BE-N, MO-3, MO-5, MRG-1) образуют поле составов, не характерное (в рамках используемой диаграммы) для

Данные о наиболее известных СО состава основных пород

| п/п № | Страна | Организация-разработчик | Наименование образца | Индекс СО | Приведенные элементы | | |
|-------|----------|--|-----------------------|-----------|----------------------|---------------------|------------------|
| | | | | | Всего | Основные компоненты | Элементы-примеси |
| 1 | Болгария | Геологическое предприятие | Габбро | GB | 16 | 11 | 5 |
| 2 | ГДР | Геологический институт | Базальт | BM | 41 | 14 | 27 |
| 3 | Италия | Группа «Офиолиты» | Габбро (офиолитовое) | GOG-1 | 25 | 10 | 15 |
| 4 | Канада | Проект исследований | Габбро | MRG-1 | 52 | 14 | 38 |
| 5 | СССР | Институт геохимии СО АН СССР | Трапп | СТ-1А | 64 | 14 | 50 |
| 6 | | | Габбро (эссекситовое) | СГД-1А | 62 | 14 | 48 |
| 7 | | Институт геологии рудных месторождений, петрологии, минералогии и геохимии АН СССР | Базальт | МО-2 | 38 | 15 | 23 |
| 8 | | | Габбро | МО-3 | 37 | 15 | 22 |
| 9 | | | » | МО-4 | 38 | 15 | 23 |
| 10 | | | Габбро (рудное) | МО-5 | 35 | 15 | 20 |
| 11 | | | Анортозит | МО-6 | 35 | 15 | 20 |
| 12 | США | Геологическая служба США | Диабаз | W-1 | 74 | 15 | 59 |
| 13 | | | Базальт | BCR-1 | 72 | 15 | 57 |
| 14 | | | » | BIR-1 | 37 | 14 | 23 |
| 15 | | | Диабаз | DNC-1 | 42 | 14 | 28 |
| 16 | | | Базальт | BHVO-1 | 51 | 14 | 37 |
| 17 | | | Диабаз | W-2 | 45 | 14 | 31 |
| 18 | | Национальное бюро стандартов | Базальт | NBS-688 | 34 | 13 | 21 |
| 19 | Франция | Центр исследований | Базальт | BR | 47 | 15 | 32 |
| 20 | | Национальная ассоциация технических исследований | Диорит | DR-N | 50 | 15 | 35 |
| 21 | | Международная исследовательская группа | Базальт | BE-N | 49 | 15 | 34 |
| 22 | | | Анортозит | AN-G | 45 | 15 | 30 |
| 23 | ЮАР | Совет по минеральным технологиям | Норит | NIM-N | 39 | 14 | 25 |
| 24 | | | Долерит | S-18 | 22 | 10 | 12 |
| 25 | Япония | Геологическая служба Японии | Базальт | JB-1 | 72 | 15 | 57 |
| 26 | | | » | JB-2 | 58 | 14 | 44 |
| 27 | | | » | JB-3 | 30 | 14 | 16 |
| 28 | | | Габбро | JGB-1 | 29 | 14 | 15 |

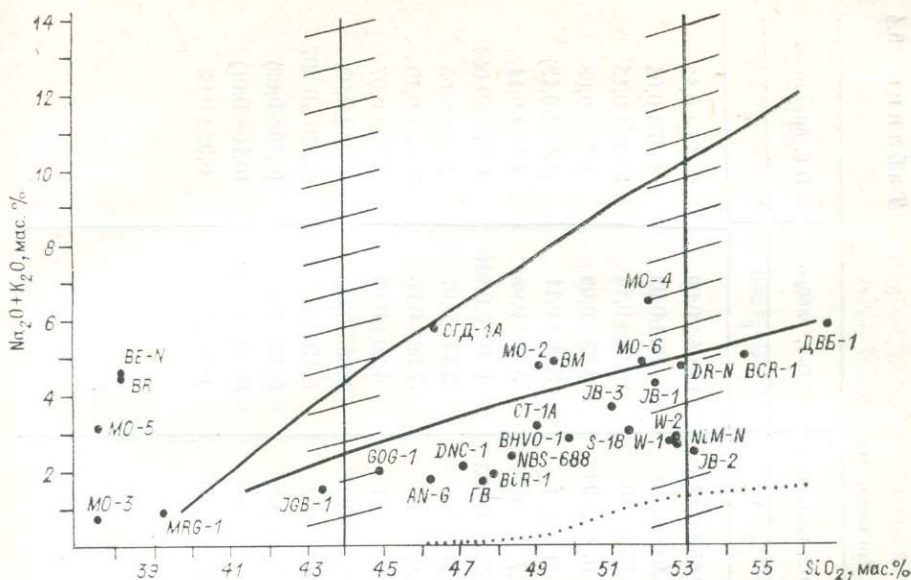


Рис. 5.8. Поле составов основных пород (часть диаграммы $\text{SiO}_2-(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$) и расположение на ней СО того же состава.

основных пород. Как наиболее типичные СО для рассматриваемых разновидностей магматических пород и в качестве наиболее доступных для аналитической работы в отечественных лабораториях для подробной характеристики выбраны следующие СО: трапп (СТ-1А), эссекситовое габбро (СГД-1А), базальт (МО-2), габбро (МО-4), апортит (МО-6) и базальт из ГДР (ВМ) (табл. 5.4).

СО изверженных пород среднего состава

Согласно классификационной диаграмме, которую мы используем для подразделения СО изверженных пород на группы [101], к породам среднего состава надо относить образования с содержанием кремнекислоты в интервале 53,0—64,0%. Основное место в этом интервале занимает группа диорита — андезита. С одной стороны, указанные породы тесно примыкают к группе габбро — базальта, а по большим значениям кремнекислоты — к группе гранодиорита — дацита. Распространенность диоритовых и андезитовых пород несомненно меньше, чем пород состава габбро — базальт. Соотношение между плутоническими и эффузивными представителями в рассматриваемой группе в значительной мере в пользу андезитовых пород. Так, по А. Н. Заварицкому [80], на долю диоритов приходится около 2% (1,8%) всей массы изверженных горных пород, а на долю андезитов и их палеотипных аналогов — 23%.

По минеральному составу к диоритам относят породы бескварцевые или с небольшим количеством кварца (<6% по [80] и <5%

Химический состав СО пород основного состава, мас. %

| Компонент | ВМ, базальт | СТ-1А, трапп | СГД-1А, эссекситовос габбро | МО-2, базальт | МО-4, габбро | МО-6, анортзит |
|------------------------------------|----------------|---------------|-----------------------------|---------------|--------------|----------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| SiO ₂ | 49,51±0,07 | 49,1±0,1 | 46,4±0,1 | 49,15±0,12 | 52,04±0,09 | 51,77±0,12 |
| TiO ₂ | 1,14±0,02 | 1,85±0,03 | 1,71±0,04 | 1,65±0,03 | 1,02±0,02 | 1,87±0,04 |
| Al ₂ O ₃ | 16,23±0,10 | 14,23±0,09 | 14,88±0,07 | 16,53±0,10 | 16,94±0,14 | 22,78±0,15 |
| Fe ₂ O ₃ общ | 9,68±0,04 | 15,22±0,14 | 11,66±0,24 | 11,07±0,09 | 9,93±0,09 | 6,26±0,08 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,60±0,09 | | | 2,50±0,11 | 3,89±0,11 | (1,08±0,13) |
| FeO | 7,28±0,06 | 10,26±0,11 | 6,86±0,06 | 7,71±0,08 | 5,43±0,08 | 4,66±0,11 |
| MnO | 0,145±0,005 | 0,21±0,01 | 0,17±0,01 | 0,164±0,003 | 0,187±0,010 | 0,076±0,004 |
| MgO | 7,46±0,05 | 5,74±0,07 | 7,0±0,1 | 6,56±0,06 | 3,74±0,07 | 2,10±0,05 |
| CaO | 6,46±0,06 | 10,20±0,11 | 10,97±0,08 | 8,87±0,06 | 7,36±0,06 | 10,06±0,10 |
| Na ₂ O | 4,64±0,06 | 2,49±0,03 | 2,82±0,04 | 3,74±0,07 | 4,20±0,09 | 4,04±0,07 |
| K ₂ O | 0,20±0,01 | 0,70±0,01 | 2,96±0,05 | 0,98±0,02 | 2,25±0,06 | 0,76±0,03 |
| P ₂ O ₅ | 0,105±0,006 | 0,21±0,01 | 1,01±0,03 | 0,40±0,02 | 0,476±0,014 | 0,140±0,007 |
| H ₂ O ⁺ | 3,62±0,05 | 0,97±0,14 | 0,83±0,11 | 1,34±0,08 | (1,67±0,16) | (0,30±0,05) |
| H ₂ O ⁻ | | | | | (0,08±0,02) | (0,10±0,01) |
| CO ₂ | 1,34±0,03 | | | (0,13±0,03) | 0,37±0,04 | 0,36±0,02 |
| Ag | | (0,00001) | 0,000010±0,000005 | | | |
| As | 0,0139±0,00043 | (0,00015) | 0,00018±0,00002 | | | |
| Au | | (0,000005) | (0,0000002) | | | |
| B | | 0,0015±0,0002 | 0,0016±0,0002 | | | |

| | | | | | | |
|----|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Ba | 0,0250±0,0010 | 0,023±0,006 | 0,13±0,01 | 0,030±0,003 | 0,13±0,02 | 0,051±0,008 |
| Be | 0,000130±0,000015 | 0,00009±0,00001 | 0,00020±0,00004 | 0,00023±0,00004 | 0,00029±0,00004 | 0,00009±0,00002 |
| Cd | | (0,00001) | | | | |
| Ce | 0,00220±0,00022 | 0,0026±0,0007 | 0,015±0,001 | | | |
| Cl | | (0,043) | (0,022) | | | |
| Co | 0,00360±0,00029 | 0,0046±0,0005 | 0,0040±0,0005 | 0,0037±0,0003 | 0,0024±0,0002 | 0,0023±0,0004 |
| Cr | 0,0121±0,0006 | 0,014±0,001 | 0,0055±0,0004 | 0,0099±0,0012 | 0,0021±0,0003 | 0,0036±0,0004 |
| Cs | 0,00020±0,00004 | 0,00009±0,00001 | 0,00038±0,00004 | | | |
| Cu | 0,00430±0,00025 | 0,022±0,002 | 0,0068±0,0007 | 0,0061±0,0006 | 0,0100±0,0010 | 0,0031±0,0007 |
| Dy | | (0,0005) | 0,0006±0,0001 | | | |
| Er | | (0,0004) | 0,00032±0,00007 | | | |
| Eu | 0,00011±0,000007 | 0,00023±0,00006 | 0,0005±0,0001 | | | |
| F | 0,0265±0,0043 | 0,025±0,005 | 0,12±0,01 | 0,048±0,007 | (0,069±0,014) | (0,023±0,014) |
| Ga | 0,00160±0,00014 | 0,0016±0,0002 | 0,0019±0,0002 | 0,0022±0,0002 | 0,0024±0,0002 | 0,0017±0,0003 |
| Gd | | (0,0005) | 0,0010±0,0003 | | | |
| Ge | | 0,00016±0,00004 | 0,00015±0,00002 | 0,00011±0,00002 | 0,00011±0,00009 | |
| Ho | | (0,00013) | 0,00012±0,00003 | | | |
| La | 0,00090±0,00012 | 0,0014±0,0002 | 0,008±0,002 | 0,0040±0,0008 | 0,0046±0,0007 | |
| Li | 0,00720±0,00064 | 0,0014±0,0002 | 0,0014±0,0003 | 0,00093±0,00010 | 0,0013±0,0002 | |
| Lu | 0,000041±0,000006 | 0,00005±0,00001 | (0,00003) | | | |
| Mo | | 0,00017±0,00004 | 0,00015±0,00005 | 0,00018±0,00003 | 0,00020±0,00004 | (0,00010±0,00004) |
| Nb | | 0,0008±0,0001 | 0,0008±0,0001 | | | (0,0009±0,0002) |
| Nd | 0,00150±0,00033 | 0,0015±0,005 | 0,007±0,001 | | | |
| Ni | 0,0057±0,0004 | 0,0090±0,0006 | 0,0050±0,0005 | 0,0086±0,0009 | 0,0014±0,0002 | 0,0010±0,0002 |
| Pb | 0,0013±0,0002 | 0,0005±0,0001 | 0,0017±0,0002 | 0,0012±0,0002 | 0,0020±0,0003 | 0,0007±0,0002 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----|-------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| Pr | | $0,00027 \pm 0,00006$ | $0,0015 \pm 0,0005$ | | | |
| Rb | $0,00100 \pm 0,00015$ | $0,0016 \pm 0,0002$ | $0,0073 \pm 0,0004$ | $0,0014 \pm 0,0004$ | $0,0042 \pm 0,0005$ | |
| S | | $0,04 \pm 0,01$ | $0,014 \pm 0,006$ | $(0,009 \pm 0,003)$ | $(0,007 \pm 0,002)$ | $0,069 \pm 0,007$ |
| Sb | $0,00023 - 0,000045$ | $(0,0001)$ | $(0,00015)$ | | | |
| Sc | $0,00340 \pm 0,00021$ | $0,0043 \pm 0,0005$ | $0,0027 \pm 0,0003$ | $0,0022 \pm 0,0003$ | $0,0024 \pm 0,0003$ | $0,0023 \pm 0,0005$ |
| Sm | $0,00036 \pm 0,00003$ | $0,0005 \pm 0,0002$ | $0,0017 \pm 0,0001$ | | | |
| Sn | $0,000200 \pm 0,000023$ | $0,00035 \pm 0,00009$ | $0,00037 \pm 0,00006$ | $0,0007 \pm 0,00008$ | $0,00055 \pm 0,00007$ | $(0,00022 \pm 0,00008)$ |
| Sr | $0,0220 \pm 0,0008$ | $0,027 \pm 0,003$ | $0,23 \pm 0,02$ | $0,050 \pm 0,005$ | $0,081 \pm 0,010$ | $(0,059 \pm 0,015)$ |
| Ta | | $0,00012 \pm 0,00004$ | $0,00011 \pm 0,00004$ | | | |
| Tb | | $(0,0001)$ | $0,00014 \pm 0,00002$ | | | |
| Th | $0,00030 \pm 0,00013$ | $0,00026 \pm 0,00008$ | $0,0009 \pm 0,0001$ | | | |
| Tm | | $(0,00007)$ | $0,00005 \pm 0,000002$ | | | |
| U | | $0,00008 \pm 0,00002$ | $0,00020 \pm 0,00005$ | | | |
| V | $0,0190 \pm 0,0014$ | $0,032 \pm 0,002$ | $0,024 \pm 0,002$ | $0,015 \pm 0,002$ | $0,022 \pm 0,003$ | $0,013 \pm 0,002$ |
| W | $0,00009 \pm 0,00002$ | $0,00007 \pm 0,00001$ | $0,00010 \pm 0,00001$ | | | |
| Y | $0,00270 \pm 0,00033$ | $0,0034 \pm 0,0007$ | $0,0030 \pm 0,0004$ | $0,0029 \pm 0,0004$ | $0,0038 \pm 0,0007$ | $(0,0016 \pm 0,0005)$ |
| Yb | $0,00030 \pm 0,00003$ | $0,00038 \pm 0,00008$ | $0,00029 \pm 0,00005$ | $0,00026 \pm 0,00005$ | $0,00028 \pm 0,00005$ | $(0,00013 \pm 0,00005)$ |
| Zn | $0,0120 \pm 0,0007$ | $0,015 \pm 0,001$ | $0,012 \pm 0,001$ | $0,0082 \pm 0,0008$ | $0,0077 \pm 0,0008$ | $0,0083 \pm 0,0013$ |
| Zr | $0,0100 \pm 0,0006$ | $0,013 \pm 0,001$ | $0,024 \pm 0,002$ | $0,019 \pm 0,002$ | $0,016 \pm 0,002$ | $0,0072 \pm 0,0011$ |

по [101]) и содержащие преимущественно плагиоклазы и темноцветные минералы. Среди темноцветных могут присутствовать роговая обманка, иногда пироксен или биотит. Типичные диориты содержат обычно 30—35% роговой обманки, которая частично замещается пироксеном или слюдой. Для таких пород средней состав плагиоклаза отвечает обычно андезиту. При содержании кварца от 5(6) до 10% порода получает название «кварцсодержащий диорит», а при еще большем количестве кварца — «кварцевый диорит».

Андезиты — это вулканические, излившиеся на поверхность и там застывшие породы, соответствующие по химическому составу диоритам (диоритам, кварцсодержащим диоритам, кварцевым диоритам). Андезитовые породы так же, как диориты, разделяют обычно по характеру преобладающего цветного минерала: роговообманковые, гиперстеновые, авгитовые или слюдяные андезиты. Нередко встречаются андезитовые породы, где наблюдается пара цветных минералов, а среди таковых особенно часто попадаются андезиты совместно с гиперстеном и авгитом.

Количество SO_2 , представляющих горные породы этой группы, невелико (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Данные о SO_2 изверженных пород среднего состава

| № п/п | Страна | Организация-разработчик | Наименование образца | Индекс SO_2 | Приведенные элементы | | |
|-------|----------|--|----------------------|---------------|----------------------|---------------------|------------------|
| | | | | | Всего | Основные компоненты | Элементы-примеси |
| 1 | Болгария | Институт геологии | Мопционит | MB | 24 | 13 | 11 |
| 2 | Канада | Канадский проект создания стандартных исследовательских материалов | Спенит » | SY-2 SY-3 | 54 | 14 | 40 |
| 3 | | | | | 57 | 14 | 43 |
| 4 | Норвегия | Комитет по анализу следов элементов | Лаврицит | ASK-1 | 58 | (9) | 49 |
| 5 | СССР | НИИФ при ИГУ ИГЕМ АН СССР | Андезит Диабаз | ДБА-1 МО-1 | 40 | 15 | 25 |
| 6 | | | | | Разрабатывается | 70 | 15 |
| 7 | США | Геологическая служба | Андезит | AGV-1 | 26 | 14 | 12 |
| 8 | Таиланд | Бюро минеральных ресурсов | Тоналит | T-1 | 26 | 14 | 12 |
| 9 | Япония | Геологическая служба | Андезит | JA-1 | 55 | 14 | 41 |

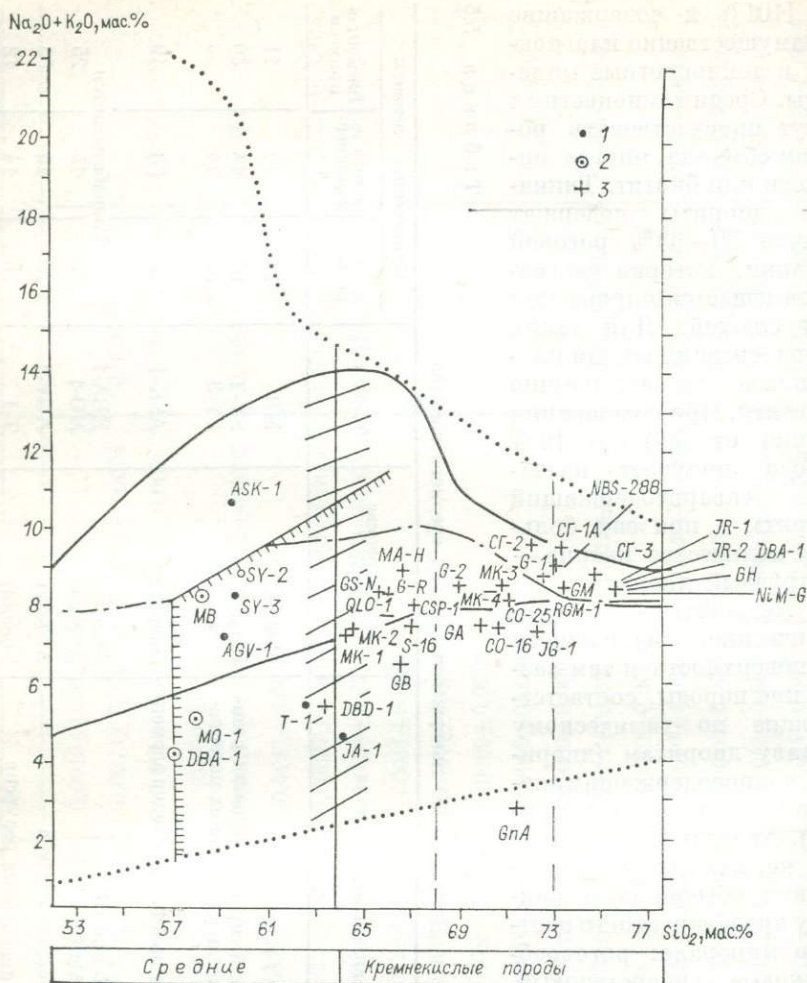


Рис. 5.9. Поле составов средних и кислых пород (соответствующая часть диаграммы $\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$) и расположение на ней СО магматических пород того же состава.

1, 2 — СО состава средних пород (для 2 деталиные данные приведены в табл. 5.6);
3 — СО состава кремнекислых пород.

Напоминаем, что здесь рассматриваются СО, соответствующие породам нормального и субщелочного рядов, а разновидности, соответствующие породам щелочного ряда, будут обсуждены далее (см. 5.11).

Все девять СО, приведенные в табл. 5.5, нанесены на диаграмму (рис. 5.9), представляющую фрагмент диаграммы $\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ для средних и кремнекислых пород. Большое количество СО средних пород относится к субщелочному ряду и, кроме

Химический состав СО изверженных пород среднего состава, мас. %

| Компонент | ДВА-1, андезит | МО-1, диабаз | МВ, монцитит |
|------------------------------------|----------------------------|-----------------|---------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| SiO ₂ | 57,09 (РСА); 57,50 (ФМ) | 57,98±0,08 | 58,28±0,14 |
| TiO ₂ | 0,65 (ФМ) | 1,24±0,02 | 0,60±0,01 |
| Al ₂ O ₃ | 17,95 (АА) | 13,95±0,08 | 16,58±0,06 |
| Fe ₂ O ₃ общ | 7,65 (АА) | 11,57±0,09 | 6,51±0,05 |
| Fe ₂ O ₃ | | 2,12±0,11 | |
| FeO | 3,17 | 8,50±0,09 | 3,28±0,12 |
| MnO | 0,46 (АА) | 0,142±0,003 | 0,125±0,004 |
| MgO | 3,14 (АА) | 3,18±0,05 | 2,84±0,06 |
| CaO | 8,14 (АА) | 6,35±0,05 | 5,56±0,10 |
| Na ₂ O | 3,41 (ПФ); 3,46 (РСА) | 3,01±0,03 | 3,39±0,07 |
| K ₂ O | 0,83 (РСА); 0,85 (ПФ) | 2,04±0,03 | 4,76±0,07 |
| P ₂ O ₅ | 0,14 (ФМ) | 0,194±0,009 | 0,223±0,008 |
| H ₂ O ⁺ | | (0,60±0,07) | |
| H ₂ O ⁻ | | 0,11±0,01 | |
| CO ₂ | | 0,24±0,02 | 0,20±0,02 |
| П. п. п. | | | 0,79—0,05 |
| B | 0,0013 (ЭСА) | (0,0008±0,0003) | |
| Ba | 0,038 (ЭСА) | 0,069±0,006 | |
| Be | 0,00005 (ЭСА) | 0,00016±0,00002 | |
| Co | 0,0017 (АА); 0,0022 (ЭСА) | 0,0034±0,0003 | 0,0014±0,0002 |
| Cr | 0,0029 (АА); 0,0031 (ЭСА) | 0,0021±0,0003 | 0,0027±0,0003 |
| Cu | 0,0033 (АА); 0,0039 (ЭСА) | 0,0059±0,0005 | 0,0114±0,0004 |
| F | 0,01 (ФМ); 0,03 (ЭСА) | 0,046±0,006 | |
| Ga | 0,0021 (ЭСА) | 0,0023±0,0002 | |
| Ge | 0,00016 (ЭСА) | 0,00017±0,00003 | |
| La | 0,00035 (ЭСА) | (0,0044±0,0015) | |
| Li | 0,0007 (ПФ) | 0,00066±0,00013 | 0,0020±0,0002 |
| Mo | < 0,0001 (ЭСА) | 0,00027±0,00006 | |
| Nb | | 0,00084±0,00013 | |
| Ni | 0,0012 (АА); 0,0010 (ЭСА) | 0,0020±0,0002 | |
| Pb | 0,0011 (АА); 0,00055 (ЭСА) | 0,0022±0,0003 | 0,0033±0,0004 |
| Rb | 0,0010 (ПФ) | 0,0066±0,0014 | 0,0167±0,0009 |
| S | 0,02 (ГР) | 0,086±0,006 | |
| Sc | | 0,0033±0,0004 | 0,0017±0,0003 |
| Sn | 0,00022 (ЭСА) | 0,00059±0,00007 | |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|---------------------------|----------------|---------------|
| Sr | 0,045 (ЭСА); 0,052 (АА) | 0,033±0,005 | 0,0461±0,0029 |
| V | 0,020 (АА) | 0,020±0,002 | 0,0130±0,0018 |
| Y | 0,0017 (ЭСА) | 0,0027±0,0005 | |
| Yb | 0,00025 (ЭСА) | 0,00028±0,0005 | |
| Zn | 0,0078 (АА); 0,0082 (ЭСА) | 0,0104±0,0007 | 0,0068±0,0004 |
| Zr | | 0,018±0,002 | 0,0122±0,0010 |

* Для андезита ДВА-1 приведена предварительная оценка содержаний по данным аттестационных определений, выполненных в Институте геохимии СО АН СССР. Рядом со значениями (в скобках) указаны методы анализа, которые использовались для получения данных: ГР — гравиметрический, ФМ — спектрофотометрический, АА — атомно-абсорбционный, ПФ — пламенно-фотометрический, ЭСА — эмиссионный спектральный анализ, РСА — рентгеноспектральный анализ.

того, за исключением СО ларвикита (ASK-1) и андезита (ДВА-1), лежащего на разграничительной линии, все остальные СО попадают в поле пород с содержанием $>5\%$ кварца (см. рис. 5.9). Андезит JA-1 попадает в поле неопределенности между средними и кремнекислыми породами. Подробные числовые данные в табл. 5.6 приведены для трех СО: монцонита (МВ), диабаза (МО-1) и андезита (ДВА-1).

Представляется, что рассматриваемая группа СО пород среднего состава нуждается в дополнении, поскольку мал и перечень образцов, которые реально можно использовать, и невелики полнота и качество их аттестации. Соотношение СО, относящихся к различным группам изверженных пород, и необходимость дополнения существующего перечня СО изверженных пород будут рассмотрены ниже (см. 7.1).

СО изверженных пород кислого состава

Изверженные породы кремнекислого состава — это наиболее широко распространенная на земной поверхности группа магматических пород, по крайней мере на континентах. Породы такого состава ($>64\%$ SiO_2) образовывались как при кристаллизации на глубине (интрузивные разновидности), так и при застывании близко к поверхности (субвулканические образования) и, наконец, при кристаллизации на самой поверхности (эффузивные разности).

Изверженные породы кислого состава представлены в основном двумя группами: группой гранодиорита — дацита и гранита — риолита. Различие между гранодиоритом и гранитом наблюдается в количествах составляющих их минералов (см. рис. 5.4). Граниты, которые содержат известково-натровый плагиоклаз, называют известково-щелочными или нормальными. Сюда же примыкают гранодиориты, в которых известково-натровый плагиоклаз превышает количественно ортоклаз. Разности пород, где щелочной полевой

шпат исчезает совершенно, но имеется 20—30% кварца, преобладает плагиоклаз (альбит-олигоклаз) и невелика доля цветных минералов, называют плагиогранитами. Граниты, которые не содержат известково-натровый плагиоклаз, называют щелочными. Среди вулканических разновидностей гранодиоритам соответствуют дациты, разнообразным гранитам — риолитовые (липаритовые) породы. С возрастанием количества щелочей разновидности дацитовых пород меняются от дацитов до трахидацитов и щелочных трахидацитов. Для риолитов выделены следующие разновидности: собственно нормальные риолиты, комеидиты и пантеллериты (см. рис. 5.5, а). Все хорошо известные СО кремнекислых пород перечислены в табл. 5.7 и нанесены на рис. 5.9. Имеющиеся для этого интервала SiO_2 СО принадлежат преимущественно к нормальному и субщелочному рядам, а к породам щелочного ряда, за неимением СО комеидитов и пантеллеритов, можно отнести, по-видимому, только образец СГ-3 (см. рис. 5.9).

В рассматриваемую совокупность СО включены кислые алюмосиликатные породы, при образовании которых проявились аутометасоматические и метасоматические процессы (альбитизированный гранит, грейзен) (см. табл. 5.7).

В количественном отношении СО гранитоидных пород по сравнению с другими разновидностями изверженных пород представлены весьма широко. Количественная сторона аттестации каждого отдельного СО, помещенного в табл. 5.7, также выглядит представительно:

| Установленные элементы * | Кол-во СО |
|--------------------------|-----------|
| 10—20 | 2 |
| 21—30 | 4 |
| 31—40 | 7 |
| 41—50 | 8 |
| 51—60 | 2 |
| 61—70 | 3 |
| 71—80 | 2 |

* Сюда входят аттестованные и ориентировочно установленные элементы.

Разбирая вопрос о СО состава гранитоидных пород, невозможно, по-видимому, обойти молчанием концепцию геохимической типизации гранитоидов и некоторые точки соприкосновения указанных проблем.

Геохимическими исследованиями последних десятилетий [120, 262, 263] определенно показано, что гранитоидные породы Земли, имея близкий состав по макроэлементам (что и позволяет объединять их в одну группу), значительно различаются по микроэлементному составу. Достаточно различная микроэлементная нагрузка возникает в ходе процессов образования разных разновидностей гранитоидных пород различными путями — современная петрология признает полигенность гранитоидов. Так, в настоящее время

Данные о наиболее известных СО изверженных пород кислого состава

Таблица 5.7

| № п/п | Страна | Организация-разработчик | Наименование образца | Индекс СО | Приведенные элементы | | | |
|-------|----------|---|---|--------------------------|----------------------|---------------------|------------------|----|
| | | | | | Всего | Основные компоненты | Элементы-примеси | |
| 1 | Болгария | Институт геологии | Гранит | GB | 24 | 13 | 41 | |
| 2 | ГДР | Центральный геологический институт | Грейзен | GnA | 22 | 10 | 12 | |
| 3 | | | Гранит | GM | 48 | 14 | 34 | |
| 4 | СССР | | ИГХ СО АН СССР | Альбитизированный гранит | CG-1A | 63 | 12 | 51 |
| 5 | | НИИПФ при ИГУ | Аляскитовый гранит | CG-2 | 39 | 11 | 28 | |
| 6 | | ИГХ и НИИПФ совместно | Щелочной гранит | CG-3 | 56 | 12 | 44 | |
| 7 | | Бронницкая экспедиция | Пегматит | CO-1B | 14 | 8 | 6 | |
| 8 | | ИМГРЭ | Гранитоид | CO-2B | 13 | 8 | 5 | |
| 9 | | Институт геологии рудных месторождений петрологии, минералогии и геохимии АН СССР | Гранодиорит | MR-1 | 38 | 15 | 23 | |
| 10 | | | » | MR-2 | 40 | 15 | 25 | |
| 11 | | | Гранит | MR-3 | 40 | 15 | 25 | |
| 12 | | | » | MR-4 | 40 | 15 | 25 | |
| 13 | США | Геологическая служба | Кварцевый латит | QLO-1 | 50 | 14 | 36 | |
| 14 | | | Гранодиорит | GSP-1 | 66 | 15 | 51 | |
| 15 | | | Гранит | G-1 | 66 | 15 | 51 | |
| 16 | | | » | G-2 | 71 | 15 | 56 | |
| 17 | | | Риолит | RGM-1 | 50 | 14 | 36 | |
| 18 | | Национальное бюро стандартов | Обсидиан | NBS-278 | 39 | 13 | 26 | |
| 19 | Франция | Национальная ассоциация технических исследований | Гранит | GS-N | 51 | 15 | 36 | |
| 20 | | | Международная исследовательская группа | Гранит | MA-N | 48 | 15 | 34 |
| 21 | | | Центр петрографических и геохимических исследований | Гранит | GR | 36 | 15 | 21 |
| 22 | | | » | GA | 44 | 15 | 29 | |
| 23 | | | » | GH | 45 | 15 | 30 | |
| 24 | ЮАР | Совет по минеральным технологиям | Гранит | S-16 | 20 | 10 | 10 | |
| 25 | | | » | NiM-G | 50 | 13 | 37 | |
| 26 | Япония | Геологическая служба | Гранодиорит | JG-1 | 73 | 15 | 58 | |
| 27 | | | Риолит | JR-1 | 45 | 14 | 31 | |
| 28 | | | » | JR-2 | 28 | 14 | 14 | |

большинство исследователей видит три возможных пути образования этих пород: палингенное плавление вещества континентальной коры; дифференциация магм основного или среднего состава, выплавившихся из вещества верхней мантии; гранитизация и ультраметаморфизм пород кристаллического основания континентальной коры.

Однако в работе [263] указано, что для разрешения вопросов, касающихся особенностей дифференциации и потенциальной рудоносности магм, разделения гранитоидов на эти три типа недостаточно.

К настоящему времени выделяется (по Л. В. Таусону) [262, 263]) 12 геохимических типов пород, отвечающих по макросоставу гранитоидным породам. Очень серьезные различия в микросоставе лейкократовых разновидностей гранитоидных пород продемонстрированы в упомянутой уже работе [263] с помощью специального индекса: $F \cdot \left(\frac{\text{Li} + \text{Rb}}{\text{Sr} + \text{Ba}} \right)$, величина которого изменяется для представителей этой сходной по минералогическим и петрохимическим признакам группы гранитов в пределах четырех порядков. Различие в составах разных типов лейкократовых гранитов с использованием данных Л. В. Таусона [263] и несколько иных индикаторных отношений — Li/Sr и F/Ba — проиллюстрировано на рис. 5.10.

По сложившимся сейчас в аналитике представлениям, требования при применении СО состава горных пород ограничиваются весьма неконкретной фразой, смысл которой сводится к следующему: состав СО, применяемых для контроля (или градуировки) при анализе партии проб, должен быть близок к составу анализируемых проб. Таким образом, только закреплено, но не выражено количественно, требование близости матричного состава. Это же положение формулируется и в свидетельствах на СО как в разделе «Назначение СО», так и в инструкции по его применению. Таким образом, ни из сложившихся представлений, ни из нормативных документов аналитической практики не следует, что разработчики СО или аналитики, их использующие, должны каким-то образом практически реагировать на установленный факт значительной неоднородности группы лейкократовых гранитов.

Оказывается, однако, что и разработчики, и пользователи СО не могут просто игнорировать наличие различных геохимических типов гранитоидных пород, хотя бы из-за следующего обстоятельства. Фактические данные, закрепленные в выделенных геохимических типах (и, в частности, данные рис. 5.10, а) [262, 263], показывают, что для успешного контроля очень неоднородной по ряду элементов группы гранитоидных пород, а тем более для правильной градуировки некоторых инструментальных методов требуется определенный ряд СО с близкой по составу матрицей. В силу существования геохимической специфики каждый геохимический тип гранитов имеет свою, довольно «узкую» область характеристик и, следовательно, требуемый ряд СО гранитного состава можно будет создать только на основе применения представлений о геохимических типах гранитоидных пород. Решение же об оптимальном

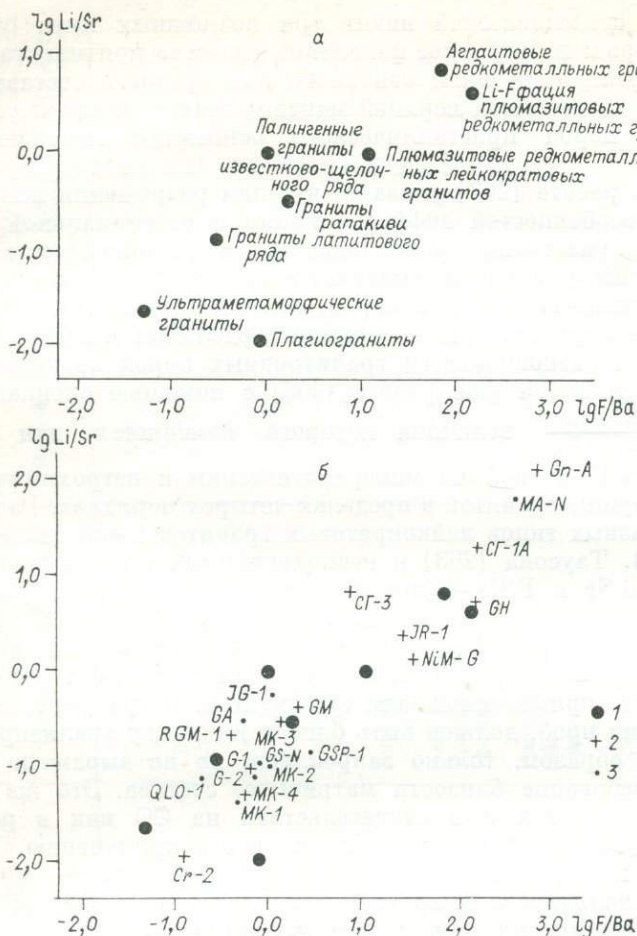


Рис. 5.10. Взаимное расположение составов лейкогранитов различных геохимических типов на диаграмме Li/Sr — F/Ba (масштаб логарифмический) (а) и положение CO кислых магматических пород на той же диаграмме (б).

1 — точки для гранитов различных геохимических типов; 2, 3 — стандартные образцы с $\text{SiO}_2 \geq 70\%$ (2) и $< 70\%$ (3).

количестве CO в данной области составов требует, конечно, тщательных специальных исследований.

Как же CO гранитоидных пород соотносятся с соответствующими геохимическими типами гранитоидов? Для ответа на этот вопрос данные о величине Li/Sr и F/Ba отношений для CO гранитоидных пород нанесены на диаграмму Li/Sr — F/Ba (рис. 5.10, б). На основании рисунка можно сделать следующие заключения:

стандартные образцы на данной диаграмме располагаются вдоль линии составов, образуемой точками для геохимических

типов гранитоидов, а разброс для СО даже более значителен. Последнее, однако, обусловлено тем, что в области больших значений Li/Sr и F/Ba попадают точки для альбитизированного гранита (СГ-1А), альбит-лепидолитового гранита (МА-Н) и грейзена (GnA); некоторые СО гранитоидных пород уверенно отождествляются с определенными геохимическими типами пород. Так, СО СТ-2, представляющий аляскитовый гранит Алданского щита, определенно может быть отнесен к ультраметаморфическому типу гранитоидных пород. Гранит GN почти попал в точку, которая определяет центр поля для Li—F разновидности плюмазитовых редкометалльных гранитов. Промежуточным разностям между плюмазитовыми редкометалльными и Li—F разновидностями этих гранитов отвечают риолит JR-1 и гранит NIM-G. Определенно близки к точке составов, отвечающих геохимическому типу гранитов латитового ряда, СО кварцевого латита QLO-1 и СО риолита RGM-1;

четкая сопоставимость некоторых СО с выделяемыми геохимическими типами гранитоидных пород подтверждает «объективность» образа данного геохимического типа, поскольку СО можно считать эталоном качества геохимической информации. Как показывает опыт данного сопоставления, необходимы дальнейшие работы по очерчиванию (окоптуриванию) полей признаков для каждого геохимического типа. Вероятно, такую работу наиболее целесообразно выполнять с привлечением ЭВМ.

СО гранитоидных пород кислого состава, созданные в ИГЕМ АН СССР без учета концепции геохимических типов гранитоидов, подобраны довольно неудачно, поскольку все они (МК-1, МК-2, МК-3, МК-4), во-первых, довольно близки между собой по содержаниям литофильных элементов, во-вторых, три из них несомненно относятся к одному геохимическому типу (см. рис. 5.10, б).

Для подробной характеристики нами выбраны и помещены в табл. 5.8 СО кремнекислых пород, которые отмечены следующими достоинствами по сравнению с другими СО: наиболее доступны для использования в практической работе, достаточно полно исследованы и, наконец, являются характерными представителями пород рассматриваемой группы.

Рекомендуя весьма значительный перечень СО гранитоидного состава для практической работы (см. табл. 5.8), мы в то же время призываем помнить о необходимости взаимной согласованности применяемых СО; выше (гл. 3) уже приводились примеры, когда при проверке согласованности СО, применявшихся для контроля аттестационных анализов, обнаруживались ошибки в отдельных установленных (аттестованных) значениях для некоторых СО.

СО пород щелочного состава

Среди еще не рассмотренных типов магматических пород привлекает внимание довольно представительная по разнообразию составов, но не очень широко представленная в природе группа щелочных пород. Указанные породы представлены в основном

Химический состав СО изверженных пород кислого состава, мас. %

| Компонент | СГ-1А, альбитизированный гранит | СГ-2, аляскитовый гранит | СГ-3, щелочной гранит | МК-1, гранодиорит | ГМ, гранит | ГпА, грейзен |
|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|----------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| SiO ₂ | 73,36±0,08 | 72,1±0,2 | 74,76±0,15 | 64,08±0,12 | 73,42±0,083 | 71,45±0,077 |
| TiO ₂ | 0,072±0,005 | 0,23±0,03 | 0,26±0,01 | 0,517±0,010 | 0,212±0,006 | 0,023±0,0022 |
| Al ₂ O ₃ общ | 13,84±0,04 | 14,0±0,2 | 10,64±0,07 | 15,35±0,09 | 13,55±0,074 | 14,7±0,10 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,23±0,05 | 2,30±0,09 | 4,50±0,07 | 5,23±0,07 | 2,01±0,021 | 5,92±0,068 |
| Fe ₂ O ₃ | | | | 2,04±0,03 | 0,75±0,08 | |
| FeO | 1,41±0,05 | 1,08±0,05 | 1,61±0,06 | 2,87±0,05 | 1,13±0,051 | 3,80±0,077 |
| MnO | 0,20±0,01 | 0,018±0,002 | 0,12±0,005 | 0,160±0,006 | 0,043±0,002 | 0,166±0,0048 |
| MgO | 0,05±0,01 | 0,21±0,03 | 0,10±0,02 | 1,87±0,06 | 0,37±0,02 | 0,033±0,0069 |
| CaO | 0,14±0,02 | 0,73±0,08 | 0,32±0,03 | 3,93±0,05 | 1,07±0,05 | 0,61±0,031 |
| Na ₂ O | 5,46±0,05 | 2,5±0,1 | 4,24±0,05 | 3,25±0,04 | 3,78±0,05 | 0,08±0,012 |
| K ₂ O | 4,14±0,06 | 7,18±0,08 | 4,64±0,06 | 3,98±0,04 | 4,76±0,08 | 2,63±0,055 |
| P ₂ O ₅ | 0,013±0,003 | 0,080±0,007 | 0,024±0,003 | 0,228±0,010 | 0,062±0,005 | (0,016±0,0069) |
| H ₂ O ⁺ | 0,21±0,04 | (0,35) | (0,30) | (1,17±0,08) | 0,35±0,023 | (1,8±0,10) |
| H ₂ O ⁻ | | | | 0,15±0,02 | | |
| CO ₂ | | (0,13) | (0,1) | 0,14±0,03 | 0,28±0,02 | |
| П. п. п. | | (0,52) | 0,27±0,02 | | | |
| Ag | 0,000010±0,000005 | | (0,000006) | | | |
| As | (0,0001) | | (0,0004) | | 0,00041±0,00007 | (0,0047) |
| Au | (0,0000001) | | | | | |
| B | 0,0010±0,0001 | 0,0055±0,0009 | 0,0014±0,0003 | 0,0027±0,0003 | 0,0011±0,0002 | (0,0020) |
| Ba | 0,0019±0,0004 | 0,19±0,05 | 0,009±0,002 | 0,14±0,02 | 0,034±0,0017 | (0,0047) |
| Be | 0,0010±0,0001 | 0,00010±0,00003 | 0,0005±0,0001 | 0,00037±0,00005 | 0,00044±0,00009 | (0,0005) |
| Bi | (0,0003) | | | | | 0,0220±0,0027 |
| C | (0,02) | | | | | |

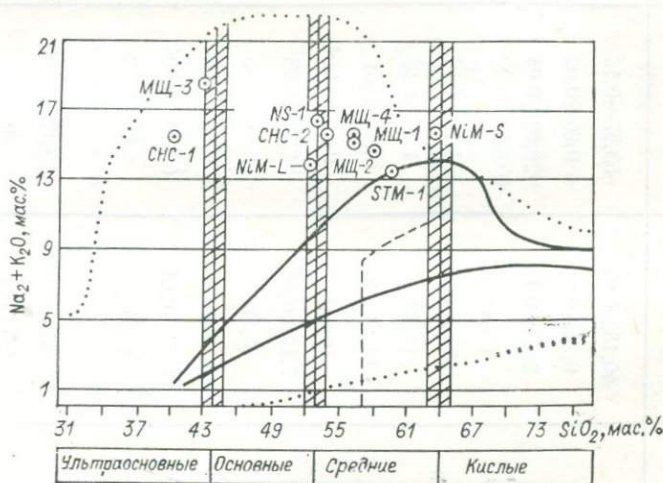
| | | | | | | |
|----|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------------------|
| Cd | 0,000020±0,000005 | | | | | |
| Ce | 0,0062±0,0006 | | 0,009±0,001 | | 0,0065±0,00072 | |
| Co | 0,00014±0,00003 | 0,00032±0,00007 | 0,00013±0,00003 | 0,0013±0,0002 | 0,00037±0,000073 | (0,00021) |
| Cr | 0,0012±0,0003 | 0,0014±0,0002 | 0,0031±0,0003 | 0,0037±0,0005 | 0,0011±0,00016 | (0,0014) |
| Cs | 0,0012±0,0001 | 0,00028±0,00013 | 0,00045±0,00005 | | 0,00081±0,000054 | 0,0046±0,00064 |
| Cu | 0,0031±0,0001 | 0,0032±0,0002 | 0,0012±0,0001 | 0,0057±0,0008 | 0,0013±0,0001 | 0,0018±0,00032 |
| Dy | (0,0006) | | (0,001) | | | |
| Er | (0,0006) | | (0,0006) | | | |
| Eu | (0,00001) | | 0,00004±0,00001 | | 0,000060±0,000004 | |
| F | 0,30±0,03 | (0,026) | 0,062±0,005 | (0,070±0,016) | 0,067±0,0015 | 3,36±0,080 |
| Ga | 0,0040±0,0003 | 0,0014±0,0003 | 0,0027±0,0004 | 0,0022±0,0003 | 0,0015±0,00013 | 0,0060±0,0013 |
| Gd | (0,0007) | | | | | |
| Ge | 0,00033±0,00004 | (0,00018) | 0,00022±0,00004 | 0,00018±0,00004 | (0,00016) | (0,00065) |
| Hf | | | 0,0012±0,0002 | | 0,00051±0,000035 | |
| Ho | 0,00015±0,00003 | | | | | |
| La | 0,0032±0,0008 | | 0,0045±0,0005 | (0,0046±0,0008) | 0,0041±0,00064 | (0,0033) |
| Li | 0,039±0,002 | 0,00043±0,00013 | 0,0052±0,0004 | 0,0020±0,0005 | 0,0050±0,00034 | 0,48±0,030(Li ₂ O) |
| Lu | 0,00019±0,00005 | | 0,00009±0,00002 | | 0,000040±0,000009 | |
| Mo | 0,00010±0,00001 | | 0,00017±0,00004 | 0,00032±0,00006 | 0,00011±0,000018 | 0,0100±0,0012 |
| Nb | 0,038±0,003 | (0,00029) | 0,0017±0,0002 | 0,00088±0,00016 | 0,0018±0,0004 | (0,0090) |
| Nd | 0,0018±0,0002 | | 0,005±0,001 | | 0,0030±0,00047 | |
| Ni | 0,0011±0,0003 | 0,0011±0,0005 | 0,0006±0,0001 | 0,0015±0,0003 | 0,00068±0,00009 | (0,00051) |
| Pb | 0,023±0,002 | 0,0023±0,0007 | 0,0010±0,0002 | 0,016±0,003 | 0,0030±0,00041 | (0,0020) |
| Pr | 0,0005±0,0001 | | | | | |
| Rb | 0,11±0,01 | 0,015±0,002 | 0,014±0,001 | 0,016±0,003 | 0,0260±0,0011 | 0,2±0,022 |
| S | 0,013±0,005 | (0,022) | (0,016) | 0,019±0,004 | | (0,016) |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------|
| Sb | (0,00007) | | (0,00005) | | (0,000051) | |
| Sc | 0,0005±0,0001 | 0,00031±0,00010 | 0,00046±0,00008 | 0,0013±0,0002 | 0,00048±0,000073 | (0,0009) |
| Sm | 0,0005±0,0002 | | 0,0010±0,0001 | | 0,00049±0,00005 | |
| Sn | 0,0011±0,0002 | 0,00018±0,00006 | 0,0005±0,0001 | 0,00080±0,00010 | 0,00044±0,000085 | 0,19±0,013 |
| Sr | 0,0020±0,0003 | 0,037±0,010 | 0,0008±0,0002 | 0,048±0,007 | 0,0133±0,00067 | (0,0019) |
| Ta | 0,0024±0,0004 | | 0,00011±0,00002 | | 0,00017±0,000046 | (0,0029) |
| Tb | (0,00008) | | 0,00017±0,00003 | | 0,00007±0,000028 | |
| Th | 0,013±0,001 | 0,012±0,0001 | 0,0008±0,0001 | | 0,00360±0,00031 | (0,0040) |
| Tm | 0,00011±0,00003 | | | | | |
| U | 0,0063±0,0004 | 0,00008±0,00001 | 0,00018±0,00003 | | 0,00064±0,000097 | (0,0022) |
| V | 0,0005±0,0001 | 0,0028±0,0009 | 0,0006±0,0001 | 0,0090±0,0007 | 0,00110±0,00016 | |
| W | 0,00023±0,00004 | | (0,00011) | | 0,00016±0,000035 | 0,0520±0,0025 |
| Y | 0,0062±0,0009 | | 0,0060±0,0012 | | 0,00260±0,00023 | (0,0022) |
| Yb | 0,0012±0,0006 | | 0,0007±0,0001 | | 0,00031±0,000033 | |
| Zn | 0,027±0,003 | 0,0024±0,0006 | 0,014±0,002 | 0,012±0,002 | 0,0034±0,0005 | 0,0076±0,00066 |
| Zr | 0,069±0,007 | 0,016±0,003 | 0,047±0,005 | 0,021±0,003 | 0,0149±0,00088 | 0,0070±0,0015 |

Данные о наиболее известных СО состава щелочных пород

| № п/п | Страна | Организация-разработчик | Наименование образца | Индекс СО | Приведенные элементы | | |
|-------|--------|---|----------------------|-----------|----------------------|---------------------|------------------|
| | | | | | Всего | Основные компоненты | Элементы-примеси |
| 1 | СССР | НИИПФ, ВАМИ совместно НИИПФ при ИГУ Ленинградский университет ИГЕМ АН СССР | Нефелиновый сиенит | СНС-1 | 16 | 16 | — |
| 2 | | | То же | СНС-2 | 42 | 13 | 29 |
| 3 | | | Нефелиновый сиенит | NS-1 | 47 | 14 | 33 |
| 4 | | | Миаскит | МЩ-1 | 39 | 16 | 23 |
| 5 | | | Мариуполит | МЩ-2 | 39 | 16 | 23 |
| 6 | | | Уртит | МЩ-3 | 39 | 16 | 23 |
| 7 | | | Луяврит | МЩ-4 | 39 | 16 | 23 |
| 8 | США | Геологическая служба | Сиенит | STM-1 | 51 | 14 | 37 |
| 9 | ЮАР | Совет по минеральным технологиям | Луяврит | NIM-L | 48 | 14 | 34 |
| 10 | | | Сиенит | NIM-S | 41 | 14 | 27 |

следующими разновидностями: среди эффузивных — семейством нефелиновых базальтов, трахито-фонолитовым семейством, среди интрузивных — семействами щелочного габбро и сиенитовым. Наиболее известны среди щелочных породы семейства нефелиновых сиенитов, а также ийолиты и их аналоги (уртиты, якуширонгиты

Рис. 5.11. СО щелочных пород на классификационной диаграмме $\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$.

Химический состав СО щелочных пород, созданных в СССР, мас. %

| Компонент | СНС-1, нефелиновый сиенит | СНС-2, нефелиновый сиенит | МЩ-1, миаскит | МЩ-2, мариуполит | МЩ-3, уртит | МЩ-4, луаврит |
|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------|------------------|---------------|---------------|
| SiO ₂ | 40,18±0,07 | 53,57±0,12 | 58,00±0,09 | 56,29±0,09 | 42,80±0,09 | 56,13±0,11 |
| TiO ₂ | 0,24±0,01 | 0,86±0,02 | 0,400±0,010 | 0,045±0,008 | | 0,92±0,02 |
| Al ₂ O ₃ | 28,5±0,1 | 20,92±0,06 | 21,72±0,13 | 21,96±0,19 | 26,47±0,20 | 16,96±0,15 |
| Fe ₂ O ₃ | (1,66) | | 1,41±0,06 | 2,05±0,10 | 2,67±0,09 | 5,52±0,19 |
| Fe ₂ O ₃ общ | 3,25±0,06 | 4,79±0,07 | 3,04±0,04 | 3,03±0,07 | 4,23±0,07 | 6,79±0,10 |
| FeO | (1,43) | 1,27±0,01 | 1,47±0,04 | 0,88±0,04 | 1,40±0,07 | 1,14±0,06 |
| MgO | 1,01±0,02 | 0,50±0,01 | 0,35±0,03 | (0,10±0,03) | 1,14±0,06 | 0,74±0,07 |
| MnO | (0,04) | 0,21±0,004 | 0,128±0,004 | 0,085±0,006 | 0,084±0,005 | 0,254±0,008 |
| CaO | 7,13±0,06 | 1,47±0,03 | 1,10±0,03 | 1,20±0,05 | 3,73±0,04 | 1,25±0,04 |
| K ₂ O | (3,3) | 5,91±0,05 | 6,12±0,06 | 4,30±0,05 | 5,16±0,04 | 6,23±0,08 |
| Na ₂ O | 12,2±0,2 | 9,96±0,08 | 8,50±0,07 | 10,79±0,19 | 13,33±0,19 | 9,26±0,13 |
| P ₂ O ₅ | 0,51±0,01 | 0,140±0,004 | 0,050±0,004 | (0,034±0,007) | 0,388±0,010 | (0,048±0,008) |
| H ₂ O ⁺ | (1,9) | 1,06±0,22 | (0,31±0,04) | (0,67±0,12) | (0,42±0,08) | (0,68±0,08) |
| H ₂ O ⁻ | | | (0,085±0,016) | (0,10±0,03) | (0,10±0,03) | (0,10±0,02) |
| S | 0,084±0,003 | 0,017±0,003 | (0,010±0,003) | (0,011±0,005) | (0,016±0,005) | (0,026±0,008) |
| CO ₂ | 1,6±0,1 | (0,12) | (0,054±0,017) | 0,72±0,03 | (0,13±0,04) | (0,10±0,04) |
| П. п. п. | (3,5) | 1,15±0,05 | | | | |
| Ba | | 0,13±0,02 | 0,016±0,002 | 0,017±0,004 | 0,035±0,005 | 0,080±0,010 |

| | | | | | |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| Be | 0,00096±0,00009 | 0,00045±0,00005 | 0,00086±0,00011 | 0,00051±0,00007 | 0,00139±0,00014 |
| Co | (0,00045) | 0,00049±0,00009 | (0,0005±0,0002) | 0,00081±0,00011 | 0,00063±0,00011 |
| Cr | 0,0012±0,0001 | 0,00117±0,00013 | 0,00098±0,00013 | 0,00097±0,00009 | 0,00125±0,00015 |
| Cu | 0,0073±0,0005 | 0,0051±0,0004 | 0,0021±0,0003 | 0,0024±0,0004 | 0,00111±0,00015 |
| F | 0,20±0,02 | (0,088±0,014) | (0,34±0,06) | (0,077±0,014) | (0,063±0,011) |
| Ga | 0,0030±0,0007 | 0,0041±0,0004 | 0,0080±0,0010 | 0,0048±0,0007 | 0,0063±0,0008 |
| Ge | (0,0012) | 0,00012±0,00002 | 0,00014±0,00004 | (0,00013±0,00005) | 0,00013±0,00003 |
| La | 0,022±0,001 | 0,0074±0,0011 | 0,013±0,003 | 0,0100±0,0014 | 0,040±0,008 |
| Li | 0,0031±0,0002 | 0,00066±0,00008 | 0,00043±0,00006 | 0,00089±0,00009 | 0,0037±0,0005 |
| Mo | | 0,00011±0,00002 | 0,00052±0,00009 | 0,00023±0,00004 | 0,00028±0,00004 |
| Nb | 0,023±0,005 | 0,015±0,002 | 0,034±0,005 | 0,0097±0,0013 | 0,034±0,005 |
| Ni | (0,0015) | 0,00071±0,00009 | 0,00065±0,00010 | 0,00065±0,00010 | 0,00078±0,00014 |
| Pb | (0,00093) | 0,00120±0,00013 | 0,0025±0,0004 | 0,00058±0,00012 | 0,0020±0,0003 |
| Rb | 0,017±0,001 | 0,0189±0,0013 | 0,030±0,003 | 0,0079±0,0009 | 0,0250±0,0015 |
| Sn | 0,00077±0,00011 | 0,00079±0,00008 | 0,0015±0,0002 | 0,00034±0,00007 | 0,0014±0,0002 |
| Sr | 0,19±0,02 | 0,0126±0,0011 | 0,012±0,002 | 0,100±0,015 | 0,080±0,010 |
| Ta | 0,0011±0,0001 | | | | |
| Th | 0,0035±0,0001 | | | | |
| V | 0,0046±0,0004 | 0,0030±0,0003 | 0,0013±0,0003 | 0,0086±0,0010 | 0,0086±0,0008 |
| Y | 0,0049±0,0004 | 0,0019±0,0003 | 0,0064±0,0010 | 0,0026±0,0005 | 0,0081±0,0013 |
| Yb | (0,00045) | 0,00019±0,00004 | 0,00057±0,00013 | 0,00017±0,00004 | 0,00057±0,00011 |
| Zn | 0,014±0,002 | 0,0066±0,0008 | 0,0069±0,0009 | 0,0044±0,0006 | 0,012±0,002 |
| Zr | 0,06±0,007 | 0,085±0,007 | 0,070±0,010 | 0,022±0,004 | (0,22±0,04) |

Примечание. Для СО нефелинового сиенита СНС-2 установлены дополнительно (погрешность аттестации выше допустимой) содержания 0,039% Се, 0,00019% Cs, 0,0013% U, 0,00094% P.

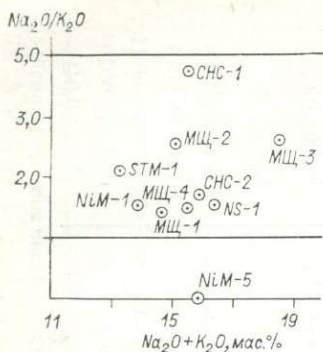


Рис. 5.12. CO щелочных пород на диаграмме $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

и др.). Эти породы химически отличаются высоким содержанием щелочей и низким — кремнезема, высоким отношением FeO/MgO и богатством ряда летучих и редких элементов (P, F, Cl, Ti, Zr, Nb, Ta, PЗЭ).

Согласно данным известных петрологов [80, 101, 120, 308], с фельдшпатоидными в некоторых районах ассоциируют такие породы, как карбонатиты. Поскольку CO карбонатитов немногочисленны, то они будут обсуждены при рассмотрении CO карбонатных пород в 5.1.2. Перечень наиболее известных CO щелочных пород представлен в табл. 5.9, а их положение на классификационной диаграмме $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — на рис. 5.11. Наиболее представительная коллекция CO щелочных пород создана в нашей стране и всего три CO щелочных пород имеется за рубежом (см. табл. 5.9). Наиболее подробно охарактеризованы нефелиновые сиениты CHC-2 (стандарт стран СЭВ) и NS-1 (соответствует пробе «Хибины-генеральная») и сиенит STM-1. Размещение составов CO щелочных пород на классификационной диаграмме (см. рис. 5.11) довольно неравномерно. Наиболее полно представлены CO щелочных пород в интервале 52—64% SiO_2 . Есть CO щелочных пород в интервале SiO_2 , соответствующем ультраосновным породам. Нет CO щелочных пород с высокими значениями кремнекислоты и совершенно отсутствуют CO щелочных пород в интервале кремнекислотности от 43 до 52% SiO_2 , что мы уже отмечали раньше. Следует отметить, что точка для CO сиенита NIM-S, отобранного в щелочном комплексе Трансвааль (Южная Африка), не попадает в пределы, задаваемые классификационной диаграммой для магматических образований. Дополнительную информацию о составе имеющихся CO щелочных пород получаем из диаграммы $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (рис. 5.12). Практически все имеющиеся CO принадлежат к калиево-натриевой серии ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1-4$), совсем нет представителей натриевой серии ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} > 4$) и только один стандарт сиенита NIM-S относится к калиевой серии ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} < 1$) (см. рис. 5.12). Числовая информация о CO щелочных пород, разработанных в СССР, представлена в табл. 5.10.

Минералы эндогенных пород и искусственные материалы алюмосиликатного состава

Очень часто при геохимических исследованиях возникает необходимость изучения состава разнообразных минералов, особенно часто исследуются породообразующие минералы (см. рис. 5.4). Для магматических пород чаще всего это оливин, диопсид, гиперстен,

Данные о наиболее известных СО некоторых минералов изверженных пород

| № п/л | Страна | Организация-разработчик | Наименование образца | Индекс СО | Приведенные элементы | | |
|-------|---------|---|------------------------|-----------|----------------------|---------------------|------------------|
| | | | | | Всего | Основные компоненты | Элементы-примеси |
| 1 | Англия | Британский химический стандарт | Натриевый полевой шпат | BCS-375 | 16 | 10 | 6 |
| 2 | | | Калиевый полевой шпат | BCS-376 | 14 | 9 | 5 |
| 3 | США | Национальное бюро стандартов | Натриевый полевой шпат | NBS-99a | 11 | 10 | 1 |
| 4 | | | Калиевый полевой шпат | NBS-70a | 10 | 8 | 2 |
| 5 | Франция | Международная рабочая группа | Альбит | Al-1 | 54 | 15 | 39 |
| 6 | | Национальная ассоциация технических исследований | Калиевый полевой шпат | FK-N | 45 | 15 | 30 |
| 7 | | Центр петрографических и геохимических исследований | Биотит | Mica-Fe | 41 | 15 | 26 |
| 8 | | | Флогопит | Mica-Mg | 33 | 15 | 18 |
| 9 | ЮАР | Совет по минеральным технологиям | Кварц | S-17 | 1 | 1 | Нет данных |

флогопит, биотит, мусковит, амфибол, плагиоклазы различного состава, калиевый полевой шпат и кварц. Существенное диагностическое значение для геохимических исследований имеют также и второстепенные, и акцессорные минералы породы. Наиболее распространены магнетит, ильменит, сфен, ортит, апатит, монацит, пирохлор, танталит, касситерит, турмалин, берилл. Из уже перечисленных породообразующих минералов для создания СО использованы пока всего лишь пять видов (табл. 5.11).

Наряду с природными минеральными веществами в настоящее время широко применяется большое количество искусственных минеральных веществ. Здесь прежде всего нужно назвать разнообразные стекла, цементы, бетон, каменное литье. Сложную проблему утилизации создают сегодня весьма значительные объемы шлаков, получаемых в металлургическом производстве, и гигантские массы золы, образующейся после сжигания углей в топках котельных и теплоэлектроцентралей. Анализ всех указанных искусственных минеральных веществ также требует соответствующих СО состава, и некоторое количество их уже создано. Поскольку детальное описание упомянутых образцов не входит в нашу задачу (так как рассматриваются СО природных сред), посвятим описанию этих СО всего несколько строк.

В обзоре К. Говиндаражу [322] имеются данные для трех СО шлаков. Это СО 878-1, 802-1, 803-1, разработанные французским исследовательским Институтом черной металлургии (IRSID). Они достаточно хорошо аттестованы на пороодообразующие элементы, а элементы-примеси в них практически не охарактеризованы. Отечественные СО металлургических шлаков разрабатывались Институтом стандартных образцов Минчермета СССР в г. Свердловске. С целью формирования оптимальной подсистемы СО для контроля состава металлургических шлаков авторы работы [131] провели анкетирование сотрудников лабораторий практически всех заводов Минчермета СССР. Сообщались данные о среднем составе шлаков и диапазоне варьирования в них основных компонентов. Полученная информация с учетом общих принципов формирования номенклатуры СО [196] обеспечила возможность сформировать предложения по составу подсистемы СО металлургических шлаков. Предлагается [131] серия исходных СО из 10 подсерий (что задается числом определяемых компонентов — SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , FeO , TiO_2 , V_2O_5 , S , P_2O_5), число образцов в подсериях неодинаково — от одного до четырех. Общее количество СО в предложенной подсистеме — 26. Данные о составе золы, получаемой при сжигании различных природных топлив — угля, торфа, нефти и др., будут рассмотрены ниже, при обсуждении материала по СО растительных масс (см. 5.4).

Немного о СО стекол. Известен французский СО стекла (VS-N) с данными почти по 30 элементам [322], отвечающий по общему составу щелочной породе средней кремнекислотности. Для более определенного сопоставления можно использовать классификационную диаграмму $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (см. рис. 5.5), из которой следует, что состав стандарта VS-N соответствует составу фельдшпатонидных сиенитов и ближе всего к лувэвиту или мариуполиту.

Особый интерес СО стекла представляют для использования их при выполнении электронно-зондового микроанализа, поскольку здесь в существенно большей мере необходима однородность анализируемого материала. Однако согласно [214] стекла часто чувствительны к электронной бомбардировке, в ходе которой может происходить интенсивное испарение и образование кратера. В результате предположение о том, что мишень имеет гладкую и плоскую поверхность (а это имеется в виду при введении поправок), становится некорректным. В этом процессе меняется также локальный состав, поскольку разные элементы из кратера удаляются с различной скоростью. Вероятно, было бы очень полезно иметь несколько СО стекол, отвечающих по общему составу различным магматическим породам и аттестованных по ряду элементов-примесей и гомогенных по ним.

5.1.2. СО метаморфических, осадочно-метаморфических и осадочных пород и минералов

При обсуждении СО магматических пород мы использовали в качестве логической канвы изложения материала достаточно хорошо разработанную систематику магматических пород по их

Данные о наиболее известных СО метаморфических сланцев (и минералов из них)

| № п/п | Страна | Организация-разработчик | Наименование образца | Индекс СО | Приведенные элементы | | |
|-------|----------|--|---------------------------------|-----------|----------------------|---------------------|------------------|
| | | | | | Всего | Основные компоненты | Элементы-примеси |
| 1 | ГДР | Центральный геологический институт | Глинистый сланец | TB | 46 | 14 | 32 |
| 2 | | | Углистый сланец | TS | 35 | 14 | 21 |
| 3 | Норвегия | Комитет по анализу следовых элементов | Кристаллический сланец | ASK-2 | 43 | 2 | 41 |
| 4 | СССР | ИГХ СО АН СССР и НИИПФ при ИГУ | Метаморфический сланец | ССЛ-1 | 39 | 12 | 27 |
| 5 | США | Геологическая служба | Битуминозный сланец | SGR-1 | 46 | 11 | 35 |
| 6 | | | Слюдяной кристаллический сланец | SDC-1 | 51 | 14 | 37 |
| 7 | | | Усредненный сланец | SCo-1 | 56 | 14 | 42 |
| 8 | Франция | Национальная ассоциация технических исследований | Дистен | DT-N | 33 | 15 | 18 |
| 9 | ЮАР | Совет по минеральным технологиям | Силлиманитовый сланец | S-12 | 23 | 10 | 13 |
| 10 | | | Углистый сланец | S-9 | 22 | 10 | 12 |
| 11 | | | Квинцингит | S-13 | 23 | 10 | 13 |

Химический состав СО метаморфических сланцев, мас. %

| Компонент | ССЛ-1, метаморфический сланец | ТВ, глинистый сланец | ТС, углистый сланец |
|------------------------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| SiO ₂ | 63,40±0,23 | 60,23±0,063 | 62,8±0,1 |
| TiO ₂ | 1,01±0,04 | 0,93±0,014 | 0,69±0,03 |
| Al ₂ O ₃ | 16,71±0,20 | 20,64±0,081 | 15,96±0,09 |
| Fe ₂ O ₃ общ | 7,6±0,1 | 6,90±0,031 | 7,40±0,06 |
| Fe ₃ O ₃ | | 0,91±0,07 | 6,72±0,06 |
| FeO | 4,65±0,17 | 5,43±0,037 | 0,70±0,03 |
| MnO | 0,13±0,01 | 0,052±0,003 | 0,037±0,002 |
| CaO | 0,09±0,02 | (0,31) | 0,12±0,02 |
| MgO | 2,52±0,04 | 1,93±0,035 | 1,77±0,02 |
| Na ₂ O | 0,08±0,01 | 1,32±0,027 | 0,078±0,006 |
| K ₂ O | 3,56±0,03 | 3,87±0,043 | 4,86±0,08 |
| P ₂ O ₅ | 0,030±0,004 | 0,097±0,0054 | 0,28±0,01 |
| H ₂ O ⁺ | | 3,78±0,089 | 4,01±0,08 |
| CO ₂ | | 0,14±0,024 | (0,03) |
| П. п. п. | 4,54±0,11 | | 5,7±0,2 |
| As | | 0,00105±0,000078 | (0,00275) |
| B | 0,010±0,002 | 0,0090±0,0013 | 0,0074±0,0010 |
| Ba | 0,095±0,004 | 0,0780±0,0037 | (0,18) |
| Be | 0,00035±0,00007 | 0,00041±0,00007 | (0,0004) |
| Сорг | | | 1,42±0,07 |
| Ce | 0,009±0,002 | 0,0104±0,00093 | (0,0168) |
| Co | 0,0027±0,0004 | 0,0014±0,00013 | 0,0041±0,0004 |
| Cr | 0,007±0,001 | 0,0082±0,00066 | 0,0280±0,0020 |
| Cs | (0,0007) | 0,0009±0,00013 | 0,0013±0,0002 |
| Cu | 0,0046±0,0008 | 0,0049±0,00038 | 0,0460±0,0020 |
| Eu | | 0,00018±0,000012 | (0,00032) |
| F | | 0,074±0,001 | 0,115±0,004 |
| Ga | (0,0015) | 0,0025±0,00023 | 0,0021±0,0002 |
| Ge | (0,0002) | (0,00024) | |
| Hf | | 0,0005±0,000063 | (0,0007) |
| La | | 0,0061±0,00085 | (0,0080) |
| Li | (0,006) | 0,0111±0,00059 | 0,0040±0,0004 |
| Lu | (0,00006) | 0,000045±0,000006 | (0,00036) |
| Mo | (0,00016) | (0,0002) | 0,0130±0,0020 |
| Nb | 0,0016±0,0001 | (0,0017) | (0,0013) |
| Ni | 0,0045±0,0006 | 0,0040±0,00028 | 0,0170±0,0010 |
| Pb | 0,0015±0,0001 | 0,0008±0,00014 | 0,0033±0,0005 |
| Rb | 0,015±0,001 | 0,0180±0,0009 | 0,0239±0,0010 |
| S _{общ} | | | 0,022±0,001 |
| Sb | | 0,00034±0,00003 | (0,00082) |
| Sc | 0,0022±0,0002 | 0,0016±0,00017 | 0,0022±0,0002 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|---------------|------------------|---------------|
| Sm | | 0,00084±0,000058 | (0,00229) |
| Sn | (0,0004) | 0,0006±0,00013 | (0,00041) |
| Sr | 0,0039±0,0005 | 0,0160±0,0009 | 0,0088±0,0009 |
| Ta | | 0,00014±0,000017 | (0,000097) |
| Th | (0,0012) | 0,0018±0,0001 | (0,00091) |
| U | (0,0002) | (0,00028) | (0,0022) |
| V | 0,010±0,001 | 0,0107±0,00076 | 0,0960±0,0070 |
| W | | 0,00022±0,000047 | |
| Y | 0,0048±0,0006 | 0,0039±0,00066 | 0,0150±0,0020 |
| Yb | 0,0005±0,0001 | 0,00033±0,000053 | (0,0015) |
| Zn | 0,010±0,002 | 0,0094±0,00055 | 0,0063±0,0003 |
| Zr | 0,023±0,001 | 0,0180±0,0012 | 0,0290±0,0020 |

химическому составу. Для пород метаморфического и осадочного происхождения такой устоявшийся классификации пока не имеется. Предложенная в работе [405] общая классификация эндогенных пород на основе температур их образования (выделение температурных фаций) в основу проводимого рассмотрения, конечно, взята быть не может. Отметим также, что весьма сложно провести четкие границы между современными осадочными породами и осадочно-метаморфическими образованиями низких ступеней метаморфизма.

Кроме того, всегда возникают сложности и при рассмотрении вопроса о граничных значениях при отнесении тех или иных минеральных образований (пород) к категории руд.

Учитывая все сказанное, авторы решили рассмотреть СО метаморфических и осадочных пород, составы которых соответствуют двум большим группам пород: алюмосиликатным и карбонатным. Стандартные образцы пород современных рыхлых отложений (речные, озерные, морские и т. д.) будут обсуждаться ниже (см. 5.1.3). Материалы, касающиеся СО железных, полиметаллических, оловянных, тантал-ниобиевых и многих других руд, также рассматриваются отдельно (см. 5.1.4).

Породы алюмосиликатного состава

Породы алюмосиликатного состава в метаморфических и осадочных образованиях очень разнообразны. И это понятно, если напомнить, что только метаморфические образования могут соответствовать по составу всему спектру алюмосиликатов осадочного ряда; кроме того, метаморфические преобразования могут накладываться и на разнообразные магматиты и, следовательно, переводить в разряд метаморфических различные магматические пробы.

Сланцы. Перечень имеющихся СО алюмосиликатных метаморфических пород, довольно различных по степени метаморфизма, по

Химический состав СО песков, глин и некоторых других подобных пород, мас. %

| Компонент | FK, полевошпатовый песок | SpS, стекольный песок | CA-1, алевролит | OG, огнеупорная глина | KK, каолинит |
|------------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|------------------|
| SiO ₂ | 88,2±0,1 | 99,32±0,03 | 60,6±0,2 | 51,28±0,16 | 47,06±0,08 |
| TiO ₂ | 0,058±0,005 | 0,035±0,001 | 0,95±0,07 | 1,16±0,03 | 0,166±0,008 |
| Al ₂ O ₃ | 6,18±0,04 | 0,248±0,004 | 18,2±0,3 | 29,69±0,08 | 36,77±0,11 |
| Fe ₂ O ₃ общ | 0,261±0,009 | 0,037±0,001 | 7,2±0,2 | | 0,982±0,013 |
| Fe ₂ O ₃ | | | | 2,45±0,02 | |
| FeO | | | 4,8±0,3 | 0,89±0,072 | |
| MnO | 0,0037±0,0004 | | 0,042±0,006 | 0,0083±0,0009 | 0,015±0,0007 |
| MgO | 0,15±0,01 | 0,0071±0,0003 | 2,2±0,1 | 0,63±0,02 | 0,192±0,022 |
| CaO | 0,110±0,008 | 0,029±0,002 | 0,48±0,04 | 0,71±0,02 | 0,236±0,018 |
| Na ₂ O | 0,25±0,01 | 0,045±0,002 | 2,3±0,1 | 0,19±0,01 | 0,032±0,004 |
| K ₂ O | 4,23±0,04 | 0,058±0,002 | 3,42±0,02 | 1,83±0,03 | 1,063±0,015 |
| P ₂ O ₅ | 0,077±0,006 | | 0,18±0,01 | 0,044±0,002 | 0,090±0,006 |
| H ₂ O ⁺ | (0,40±0,10) | | 4,1±0,2 | | 12,75±0,11 |
| CO ₂ | (0,022±0,006) | | (0,18) | | 0,174±0,033 |
| П. п. п. | | 0,167±0,006 | 4,7±0,4 | 11,66±0,12 | 13,08±0,13 |
| B | (0,0030) | | 0,0087±0,0021 | | |
| Ba | 0,07±0,01 | | 0,10±0,01 | | |
| Be | (0,0001) | | 0,00028±0,00005 | | 0,0012±0,00021 |
| Ce | (0,0016) | 0,0006±0,00008 | | | |
| Co | (0,00014) | 0,000048±0,000006 | 0,0021±0,0005 | 0,0021±0,0002 | |
| Cr | (0,0007) | | 0,0096± | 0,0129±0,0012 | 0,00095±0,000258 |

| | | | | | |
|----|-----------------|---------------------|--------------------------------|---------------|------------------|
| Cs | 0,00026±0,00003 | | 0,00063±0,00012 | | |
| Cu | 0,0011±0,0002 | | 0,0041±0,0004 | 0,0046±0,0003 | 0,00088±0,000146 |
| Eu | (0,000055) | 0,0000066±0,0000010 | | | |
| F | | | (0,058) | | |
| Ga | 0,0006±0,0001 | | 0,0021±0,0003 | | |
| Ge | | | (0,00017) | | |
| La | (0,0020) | 0,000242±0,000027 | | | |
| Li | 0,0008±0,0001 | 0,00053±0,00007 | 0,0058±0,0007 | 0,0237±0,0027 | 0,0174±0,00332 |
| Mo | | | (0,00011) | | |
| Nb | | | (0,00013) | | |
| Ni | (0,0009) | | 0,0061±0,0011 | 0,0079±0,0006 | |
| Pb | 0,0018±0,0004 | | 0,0021±0,0005 | 0,0057±0,0004 | 0,0120±0,0020 |
| Rb | 0,0132±0,0006 | | 0,012±0,002 | | 0,0159±0,00116 |
| S | | | 0,088±0,012(S _{06m}) | 0,19±0,01 | 0,019±0,0025 |
| Sc | (0,000085) | 0,000027±0,000003 | 0,0019±0,0002 | | |
| Sn | (0,0003) | | 0,00031±0,00008 | | 0,0033±0,00089 |
| Sr | 0,0072±0,0008 | | 0,017±0,004 | | 0,0076±0,00177 |
| Th | (0,00036) | 0,000104±0,000012 | 0,0011±0,0001 | | |
| U | (0,00011) | | 0,00029±0,00003 | | |
| V | (0,0008) | | 0,017±0,003 | 0,0224±0,0020 | |
| Y | (0,0015) | | 0,0032±0,0005 | | |
| Zn | 0,0014±0,00025 | | 0,012±0,001 | 0,0058±0,0005 | 0,0049±0,00047 |
| Zr | (0,0080) | | 0,022±0,004 | | |

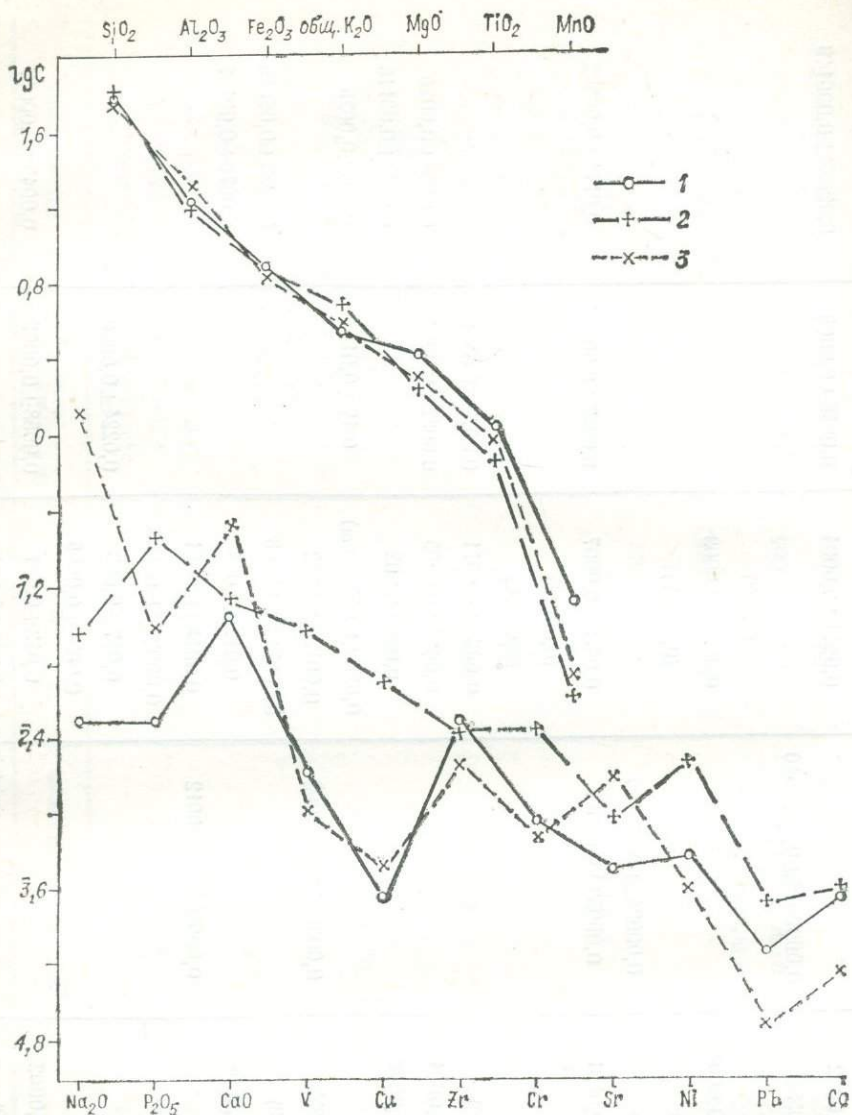


Рис. 5.13. Распределение элементов в СО сланцев ССЛ-1 (1), TS (2), ТВ (3).

объединяемых под общим названием «сланцы», приводится в табл. 5.12. Интересно отметить, что представленные в табл. 5.12 разнообразные сланцы (от невысоких степеней метаморфизма до метаморфитов гранулитовой фации (киндингит)) по химическому составу матрицы, исключая лишь несколько СО, не очень резко отличаются друг от друга. Если параллелизовать составы рассматриваемых образцов со шкалой магматических пород, детально обсуждавшейся выше, то можно, пожалуй, соотнести их с разновид-

ностями основного и среднего состава (исключая СО горючего сланца SGR-1, силлиманитовый сланец S-12 и, естественно, СО дистена ДТ-N). Наиболее близкую группу составляют сланцы ТВ, TS, SCO-1, ССЛ-1, которые по величине кремнекислотности попадают в интервал 60 — 64%. Из СО этой группы для практической работы наиболее доступны СО стран СЭВ, глинистый сланец (ТВ) и углистый сланец (TS) и отечественный СО — метаморфический сланец ССЛ-1. Численные данные по упомянутым образцам приведены в табл. 5.13. Данные табл. 5.13 и рис. 5.13 подтверждают, что СО метаморфического сланца ССЛ-1 по составу породообразующих элементов близок к СО глинистого (ТВ) и углистого (TS) сланцев, созданных в ГДР, но отличаются от них по содержанию элементов-примесей. Последнее дает некоторую возможность применять эти СО не только для контроля правильности, но и для построения градуированных зависимостей.

Т а б л и ц а 5.15
Данные о наиболее известных СО бокситов

| № п/п | Страна | Организация-разработчик | Наименование образца | Индекс СО | При введенные элементы | |
|-------|---------|---|----------------------|-----------|------------------------|---------------------|
| | | | | | Всего | Основные компоненты |
| 1 | Англия | Британский химический стандарт | Боксит | BCS-395 | 14 | 7 |
| 2 | Венгрия | Геологический институт | Боксит | ВаН | 22 | 12 |
| 3 | СССР | Киргизская республиканская лаборатория и СФ ВНИИМ | » | 356-73 | 5 | 5 |
| 4 | | Госстандарта СССР | » | 357-73 | 5 | 5 |
| 5 | | Госстандарта СССР | » | 358-73 | 5 | 5 |
| 6 | СССР | Сибирский филиал ВНИИФТРИ — НИИЦФ при ИГУ — Институт ВАМИ | Боксит | СВ-1 | 15 | 12 |
| 7 | | Киргизская республиканская лаборатория и СФ ВНИИМ Госстандарта СССР | » | СВ-2 | 15 | 12 |
| 8 | СССР | Киргизская республиканская лаборатория и СФ ВНИИМ Госстандарта СССР | » | 800-75 | 6 | 6 |
| 9 | | Национальное бюро стандартов | » | 801-75 | 6 | 6 |
| 10 | | Национальное бюро стандартов | » | 802-75 | 6 | 6 |
| 11 | США | Национальное бюро стандартов | Боксит | NBS-69B | 14 | 9 |
| 12 | | | » | NBS-696 | 16 | 10 |
| 13 | Франция | Национальная ассоциация технических исследований | » | NBS-697 | 16 | 10 |
| 14 | | | Боксит | ВХ-N | 37 | 15 |

Химический состав СО некоторых бокситов, мас. %

| Компонент | СБ-1 боксит | СБ-2 боксит | ВаН боксит |
|------------------------------------|-------------|-------------|----------------|
| SiO ₂ | 2,38±0,04 | 7,38±0,04 | 6,63±0,06 |
| TiO ₂ | 2,22±0,04 | 3,06±0,02 | 2,49±0,03 |
| Al ₂ O ₃ | 55,4±0,1 | 48,6±0,1 | 50,72±0,13 |
| Fe ₂ O ₃ общ | 24,4±0,1 | 28,2±0,1 | |
| Fe ₂ O ₃ | (22,0) | (23,9) | 22,59±0,09 |
| FeO | 2,2±0,1 | (3,89) | |
| MnO | | | 0,130±0,004 |
| MgO | 0,14±0,01 | (0,39) | 0,52±0,03 |
| CaO | 1,93±0,04 | (0,39) | 0,67±0,04 |
| Na ₂ O | | | 0,041±0,007 |
| K ₂ O | | | 0,044±0,004 |
| P ₂ O ₅ | 0,69±0,02 | 0,22±0,01 | 0,090±0,008 |
| H ₂ O ⁺ | (10,9) | (11,7) | 15,10±0,19 |
| CO ₂ | (1,60) | (0,23) | 0,80±0,04 |
| П. п. п. | (12,7) | (11,7) | |
| Be | | | 0,0006±0,00008 |
| Co | | | 0,0038±0,0005 |
| Cr ₂ O ₃ | (0,015) | (0,026) | |
| Cu | | | 0,0045±0,0003 |
| Mo | | | 0,0031±0,0005 |
| Ni | | | 0,0174±0,0020 |
| Sc | | | 0,0046±0,0004 |
| Sr | | | 0,0140±0,0013 |
| V | | | 0,0683±0,0082 |
| Zn | | | 0,0098±0,0012 |
| Zr | | | 0,0140±0,0015 |

Пески, глины и промежуточные образования. Стандартные образцы этой группы пород, по имеющимся у нас наверняка неполным данным, можно перечислить и без специальной информационной таблицы. Начнем с пород с высоким содержанием кремнекислоты. Стандартные образцы песков найдены нами только в стандартах СЭВ: полевощатовый песок ГК (разработчик — Центральный геологический институт в Берлине, ГДР) и стекольный песок SpS (разработчик — Геологическая служба, ЧССР). Здесь же упомянем о СО состава кварцита (СКВ-1), разработанного НИИПФ при Иркутском университете. Аттестован этот образец (ГСО 2577-83) на четыре компонента: Al₂O₃, CaO, TiO₂ и Fe₂O₃ общ. Содержание SiO₂ близко к 99%.

Стандартные образцы состава глин немногим более многочисленны, поскольку наряду с двумя образцами глин, разработанными в странах-членах СЭВ — Болгарии и Чехословакии, известны из

литературы [322, 355] два СО глин (NBS-97a — твердая огнеупорная глина, NBS-98a — пластическая глина), созданные Национальным бюро стандартов в США. В этой же группе СО нужно упомянуть о стандарте алевролита (СА-1), разработанном в НИИПФ. Как следует из геологического словаря [48], алевролит — это сцементированный алеврит, который, в свою очередь, является осадочной породой, промежуточной между песчаными и глинистыми разновидностями. Для всех СО обсуждаемой группы пород, разработанных в странах-членах СЭВ, подробные данные приведены в табл. 5.14.

Приводимые в табл. 5.14 данные показывают, что количество установленных значений (элементов) для данной группы СО весьма невелико. Особенно хорошо это видно при сравнении приводимых данных с аттестационными характеристиками только что обсуждавшихся СО метаморфических сланцев (см. табл. 5.13).

Бокситы. Число известных СО бокситовых пород составляет около полутора десятков и это, конечно, немало для одной разновидности горных пород (табл. 5.15). Однако интерес к обсуждаемым породам вполне понятен, поскольку бокситы до сих пор служат наилучшим сырьем для выработки алюминия. Из 14 приводимых в табл. 5.15 СО наиболее полно аттестован французский образец ВХ-Н; занимающий следующее место по полноте аттестации образец из Венгрии (ВаН) имеет почти в 2 раза меньшее число установленных позиций. Венгерский образец ВаН является также стандартом стран-членов СЭВ.

Подробные данные о СО бокситовых пород приводятся в табл. 5.16. Здесь помещены данные для отечественных СО СБ-1 и СБ-2, которые выделяются несколько большей полнотой аттестации. Сведения о других отечественных СО бокситов можно найти в «Каталоге стандартных образцов состава минерального сырья» [99].

Породы силикатно-карбонатного и карбонатного составов

Породы этой группы отличаются не только разнообразием составов, но и весьма широкими вариациями условий их образования. Здесь при рассмотрении объединены совместно СО пород осадочного, метаморфического, метасоматического и, возможно, магматического (карбонатиты) происхождения. Вероятно, нет смысла детализировать сведения по генезису и существующим классификациям пород карбонатного состава, а следует лишь сказать несколько слов о взаимных соотношениях в системе известняк — доломит — магнезит.

Известняк (CaCO_3), образующийся обычно осадочным путем, может в результате метасоматоза под воздействием магниезальных растворов через ряд промежуточных стадий быть преобразован в доломит (доломит — двойной карбонат $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ или $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). В петрологической литературе, однако, указывается, что существуют и такие породы, в которых доломит образовался

Таблица 5.17

Данные о наиболее известных СО пород карбонатного состава

| № п/п | Страна | Организация-разработчик | Наименование образца | Индекс СО | Приведенные элементы | | |
|-------|----------|---|------------------------------|-----------|----------------------|---------------------|------------------|
| | | | | | Всего | Основные компоненты | Элементы-примеси |
| 1 | Англия | Британский химический стандарт | Доломит | BCS-368 | 12 | 7 | 5 |
| 2 | | | Известняк | BCS-393 | 12 | 9 | 3 |
| 3 | Болгария | Институт геологии | Доломит | DM | 7 | 7 | Не опр. |
| 4 | Венгрия | Геологический институт | Мергель | MV | 14 | 14 | » |
| 5 | ГДР | Центральный геологический Институт | Известняк | KH | 31 | 11 | 20 |
| 6 | | | » | KH-2 | 14 | 12 | 2 |
| 7 | СССР | НИИПФ при ИГУ | Доломитизированный известняк | СИ-1 | 27 | 15 | 12 |
| 8 | | Институт геохимии СО АН СССР и НИИПФ при ИГУ | То же | СИ-2 | 35 | 12 | 23 |
| 9 | | | Полевошпатсодержащий доломит | СИ-3 | 31 | 12 | 19 |
| 10 | Франция | Исследовательский институт черной металлургии | Известняк | 701-1 | 12 | 10 | 2 |
| 11 | | | Доломит | 702-1 | 12 | 10 | 2 |
| 12 | ЧССР | Геологическая служба | Магнезит | МК | 16 | 11 | 5 |
| 13 | ЮАР | Совет по минеральным технологиям | Карбонатит | S-8 | 20 | 10 | 10 |
| 14 | | | Магнезит | S-11 | 12 | 9 | 3 |

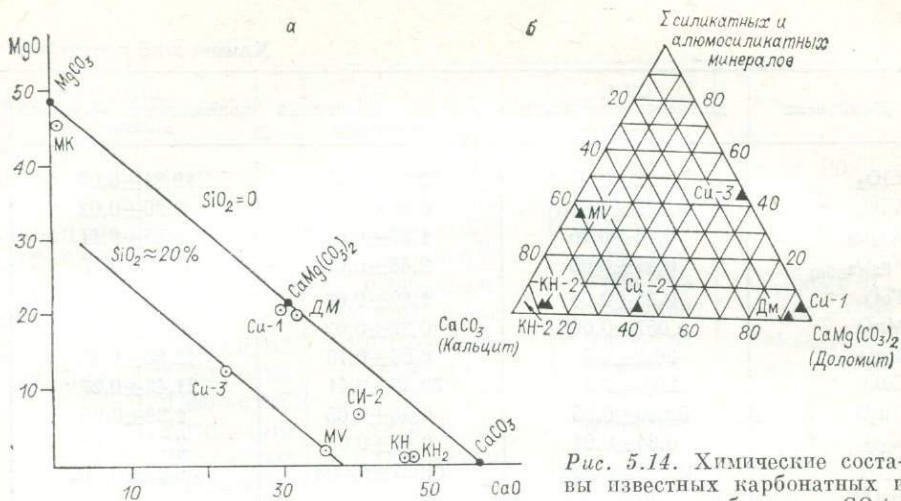


Рис. 5.14. Химические составы известных карбонатных и силикатно-карбонатных СО (а) и минеральные составы СО карбонатных и силикатно-карбонатных пород (б).

в качестве первичного хомогенного осадка и что в большинстве таких отложений доломиты наблюдаются совместно с каменной солью и гипсом или ангидритом [64]. Для магнезитов (MgCO₃) основным механизмом образования принято считать магнезиальный метасоматоз. Общие сведения о наиболее известных СО карбонатных пород приведены в табл. 5.17. Представленные в этой таблице данные показывают, что в целом в мире уже созданы СО главных разновидностей карбонатных пород: есть несколько СО известняков, по крайней мере три СО доломитов, образцы переходных между известняками и доломитами пород, два СО магнезитов. Имеется несколько СО силикатно-карбонатных пород, в которых силикатная составляющая приближается к 20% SiO₂. Лишь для карбонатитовых образований пока разработан только один СО. Сказанное в отношении СО карбонатных пород, созданных в различных странах-членах СЭВ, иллюстрируется на рис. 5.14.

К линии «чистых» карбонатных пород (см. рис. 5.14), на которой отмечены формульные составы магнезита, доломита и кальцита, близки СО МК, ДМ и СИ-1. При этом обнаруживается, что СО СИ-1, который именуется (зарегистрирован) доломитизированным известняком (а это должно означать его близость к известняку и только некоторое смещение в сторону доломита), на самом деле представляет собой практически формульный доломит (см. рис. 5.15). В группе с некоторым содержанием SiO₂ (~8—10%) можно отнести СО KH, KH-2 и СИ-2. Четко обособленную группу силикатно-карбонатных пород (с SiO₂ ~20%) составляют СО MV и СИ-3. Численные данные обо всех СО карбонатных пород, созданных в странах-членах СЭВ, приведены в табл. 5.18.

При обсуждении возможных путей образования доломитов (см. выше) упоминалось, что при хомогенном образовании им часто

| Компонент | СИ-1, доломитизированный известняк | СИ-2, доломитизированный известняк | СИ-3, полевошпатсодержащий доломит |
|---|--|--|--|
| SiO ₂ | 2,73±0,07 | 12,35±0,09 | 19,81±0,09 |
| TiO ₂ | 0,025±0,005 | 0,09±0,01 | 0,29±0,02 |
| Al ₂ O ₃ | 0,43±0,10 | 1,87±0,07 | 5,55±0,11 |
| Fe ₂ O ₃ _{общ} | 0,47±0,05 | 2,48±0,08 | 3,19±0,15 |
| FeO | 0,35±0,06 | 1,89±0,06 | 1,82±0,15 |
| MnO | 0,052±0,005 | 0,28±0,02 | 0,29±0,01 |
| MgO | 20,8±0,4 | 6,04±0,16 | 12,85±0,22 |
| CaO | 29,6±0,2 | 38,48±0,41 | 21,46±0,27 |
| Na ₂ O | 0,040±0,05 | 0,48±0,05 | 1,39±0,05 |
| K ₂ O | 0,34±0,01 | 0,49±0,01 | 2,74±0,04 |
| P ₂ O ₅ | 0,015±0,004 | 0,027±0,003 | 0,063±0,002 |
| H ₂ O ⁺ | (0,57) | | |
| CO ₂ | 45,1±0,6 | | |
| П. п. п. | 45,6±0,4 | 37,46±0,08 | 31,87±0,08 |
| B | | (0,001) | (0,0015) |
| Ba | | 0,006±0,001 | 0,041±0,006 |
| Be | 0,00013±0,00005 | (0,0001) | (0,00015) |
| Ce | | 0,0018±0,0001 | |
| Co | (0,0003) | 0,00022±0,00002 | 0,0012±0,0003 |
| Cr | (0,00089) | 0,0013±0,0003 | 0,0030±0,0004 |
| Cs | | (0,00007) | |
| Cu | 0,0008±0,0002 | 0,0004±0,0001 | 0,0027±0,0003 |
| F | (0,03) | | |
| Hf | | | |
| La | | (0,0007) | (0,0013) |
| Li | | | (0,004) |
| Lu | | (0,00001) | |
| Nb | | (0,0008) | |
| Ni | (0,00091) | 0,0007±0,0002 | 0,0017±0,0004 |
| Pb | 0,00073±0,00020 | 0,0016±0,0002 | 0,0010±0,0002 |
| Ra | 20 · 10 ⁻¹¹ ± 6 · 10 ⁻¹¹ | | |
| Rb | (0,0013) | 0,0015±0,0001 | 0,0058±0,00003 |
| S | (0,02) | | |
| Sc | | (0,0002) | (0,001) |
| Sm | | | |
| Sr | 0,0094±0,0025 | 0,05±0,01 | 0,0046±0,0004 |
| Ta | | | |
| Th | 0,00011±0,00003 | (0,0002) | 0,0016±0,0003 |
| U | 0,00018±0,00001 | (0,0001) | |
| V | 0,0023±0,0007 | 0,0024±0,0005 | (0,004) |
| Y | | (0,0009) | (0,002) |
| Yb | | (0,0001) | (0,00025) |
| Zn | (0,0031) | 0,0025±0,0005 | 0,0021±0,0004 |
| Zr | 0,0039±0,0012 | 0,0026±0,0003 | 0,008±0,001 |

Таблица 5.18

карбонатных пород, мас. %

| ДМ, доломит | МВ, мергель | КН, известняк | КН-2, известняк | МК, магнезит |
|---------------|---------------|---------------------|-----------------|-------------------|
| 0,10±0,01 | 19,85±0,11 | 8,60±0,06 | 8,67±0,09 | 0,593±0,010 |
| — | 0,320±0,016 | 0,130±0,005 | 0,130±0,009 | 0,0190±0,0014 |
| 0,037±0,004 | 5,960±0,058 | 2,390±0,071 | 2,35±0,04 | 0,414±0,010 |
| 0,017±0,001 | 3,230±0,038 | 0,920±0,027 | 0,86±0,02 | — |
| — | — | 0,330±0,021 | 0,30±0,05 | 2,190±0,012 |
| 0,0053±0,0004 | 0,0530±0,0029 | 0,0880±0,0029 | 0,084±0,004 | 0,160±0,005 |
| 20,03±0,10 | 1,700±0,042 | 0,740±0,054 | 0,67±0,03 | 45,22±0,07 |
| 32,44±0,11 | 35,780±0,087 | 47,8±0,1 | 47,6±0,1 | 0,581±0,014 |
| | 0,380±0,026 | | 0,11±0,02 | 0,0240±0,0018 |
| | 1,070±0,019 | 0,410±0,016 | 0,44±0,01 | 0,0130±0,0015 |
| | 0,0570±0,0035 | 0,1210±0,0065 | | 0,0550±0,0027 |
| | 2,170±0,039 | | | |
| 47,29±0,11 | 28,87±0,16 | 37,60±0,12 | 37,5±0,1 | 50,31±0,12 |
| | 31,09±0,11 | | 38,7±0,4 | |
| | | | | 0,00378±0,00091 |
| | | 0,0050±0,0011 | | |
| | | 0,00053±0,00008 | | |
| | | 0,00150±0,00017 | | |
| | | 0,000140±0,000021 | | |
| | | 0,00100±0,00017 | | 0,000250±0,000074 |
| | | 0,0570±0,0019 | | |
| | | 0,000078±0,000003 | | |
| | | 0,000860±0,000091 | | |
| | | 0,0000120±0,0000033 | | |
| | | 0,00200±0,00025 | | 0,00049±0,00012 |
| | | 0,00250±0,00039 | | |
| | 0,12±0,009 | 0,000300±0,000019 | | |
| | | 0,000220±0,000026 | | |
| | | 0,0545±0,0038 | | |
| | | 0,0000190±0,0000044 | | |
| | | 0,00026±0,00003 | | |
| | | 0,00240±0,00037 | | |
| | | 0,0000860±0,0000074 | | |
| | | 0,00220±0,00062 | 0,0024±0,0006 | 0,00153±0,00026 |
| | | 0,00350±0,00068 | | |

Аттестованные значения и абсолютные погрешности аттестации компонентов (элементов) образца ангидрита (АН), мас. %

| Компонент | $\bar{C} \pm \Delta C$ | Компонент | $\bar{C} \pm \Delta C$ |
|------------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| SiO ₂ | (0,22±0,043) | Al ₂ O ₃ | (0,023) |
| Fe ₂ O ₃ общ | 0,014±0,002 | B | (0,0100) |
| MgO | 0,34±0,02 | Co | (0,000025) |
| CaO | 40,73±0,15 | Cr | (0,00009) |
| Na ₂ O | 0,032±0,003 | Cu | (0,0004) |
| K ₂ O | 0,013±0,002 | Mo | (0,00012) |
| SO ₃ | 57,6±0,2 | Rb | (0,00047) |
| CO ₂ | 0,65±0,02 | V | (0,0018) |
| Sr | 0,14±0,01 | Zr | (0,0013) |

Примечание. Наряду с аттестованными значениями в скобках приведены значения концентраций, установленные предварительно.

сопутствуют ангидриты. Поскольку эти образования не столь распространены, как карбонаты, соответствующих им СО почти не имеется. В связи с этим подробную числовую характеристику единственного достаточно известного СО ангидрита (АН), созданного Центральным геологическим институтом ГДР, приведем в табл. 5.19.

5.1.3. Стандартные образцы современных осадочных пород

Стандартные образцы состава немагматических образований, как уже было проиллюстрировано ранее (см. рис. 5.3), в последнее десятилетие разрабатываются более высокими темпами, чем СО изверженных пород. Этот тезис касается как СО метаморфических и осадочно-метаморфических образований, рассмотренных выше, так и описываемых ниже СО современных рыхлых отложений. Уже неоднократно подчеркивалось, что даже при наличии соответствующих классификаций объектов имеются объекты, весьма сложно классифицируемые, прежде всего из-за условности границ между подразделами классификации. При отсутствии же классификации обобщенное рассмотрение большого и разнообразного материала неизбежно приводит к некоторым нарушениям и отступлениям от выбранной линии изложения. Это же вынуждены продемонстрировать и мы, так как ниже нам придется отойти от принципа группирования (разбиения) по общему химическому (и минеральному) составу СО, который был реализован при описании СО изверженных пород и с трудом выдержан при изложении материала по СО метаморфических и осадочных пород, и перейти к рассмотрению СО рыхлых отложений, сгруппированных по общности условий их формирования. Это морские, пресноводные и континентальные

отложения. Кроме отсутствия классификаций осадочных пород по химическому составу, к принятой форме изложения материала вынуждают и другие соображения.

Прежде всего, конечно, это значительное своеобразие продуктов каждой из названных групп пород. С этим обстоятельством связано, по-видимому, и возникающее устойчивое впечатление, что СО перечисленных групп пород как будто несколько более «специализированы». Это проявляется и в разработке их (обычно) определенными сериями, и в построении самих серий СО. Несомненно, однако, также и то, что независимо от того, какие цели преследовали организации, стимулировавшие разработку определенных серий СО, с позиций аналитического обеспечения широкого изучения химизма природных сред нашей планеты СО состава современных рыхлых отложений имеют, конечно, весьма общее значение.

Морские (океанские) отложения

Наиболее распространенные отложения морей и океанов — разнообразные илы. Как следует из [64], распределение илов неравномерное и контролируется рельефом дна, морскими течениями и размещением источника глинистых материалов. Самыми характерными типами осадков являются голубые или грифельно-серые терригенные илы, зеленые, черные илы, бурые (красные) глины, известковые илы.

Голубые или грифельно-серые терригенные илы широко распространены в современных морях и океанах, зеленые илы — вероятно, много шире, чем это ранее предполагалось. Зеленая окраска обеспечивается зелеными иллитом и монтмориллонитом, характерны для них высокое содержание органического вещества (около 7%) и небольшие количества хлорита и мелкозернистого глауконита. В древних породах таким илам соответствуют зеленые глинистые сланцы и аргиллиты. Черные илы отмечаются обычно там, где в придонных водах существует значительный недостаток кислорода, а сами воды загрязнены и застойны. Древние черные глинистые сланцы, когда-то образовавшиеся, вероятно, в подобных условиях, привлекают особое внимание в связи с тем, что обычно характеризуются интересной, часто полезной, нагрузкой. Иногда в них фиксируются повышенные количества таких элементов, как U, As, Cu, Mo, Pb, V и Zn. Более обычной нагрузкой таких сланцев следует считать Cu.

Для глубинных отложений (глубина более 4,5 км) наиболее широко распространенный вид — бурые (красные) глины (или красные глубоководные глины). Однако установлено [64], что осадки этого типа весьма различны по составу в разных регионах Мирового океана, но довольно выдержаны в пределах одного района и одинаковых глубин.

С районами распространения бурых (красных) глин связаны проявления железомарганцевых конкреций. По некоторым оценкам [64], по меньшей мере 10% дна Тихого океана покрыто Fe — Mn

Данные о наиболее известных СО состава морских (океанических) отложений

| № п/п | Страна | Организация-разработчик | Наименование образца | Индекс СО | Число приведенных элементов | | |
|-------|---------|--|-----------------------|-----------|-----------------------------|---------------------|------------------|
| | | | | | Всего | Основные компоненты | Элементы-примеси |
| 1 | Канада | Канадский Совет национальных исследований | Морской осадок | MESS-1 | 25 | 10 | 15 |
| 2 | | | То же | BCSS-1 | 25 | 10 | 15 |
| 3 | СССР | Научно-исследовательский институт прикладной физики при Иркутском университете | Терригенная глина | СДО-1 | 26 | 12 | 14 |
| 4 | | | Вулканотерригенный ил | СДО-2 | 25 | 11 | 14 |
| 5 | | | Известковый ил | СДО-3 | 23 | 12 | 11 |
| 6 | США | Геологическая служба | Морской ил | MAG-1 | 49 | 11 | 38 |
| 7 | Франция | Национальная ассоциация технических исследований | Глауконит | GL-0 | 22 | 14 | 8 |

конкрециями. Некоторым распространением среди осадков морей пользуются известковистые илы.

Коллекция известных СО состава морских отложений пока невелика (табл. 5.20). Для всех имеющихся СО число аттестованных элементов существенно не различается — обычно это 22—26 элементов. Исключение составляет морской ил MAG-1, для которого данные по элементам-примесям более подробные. Наряду с СО пород в табл. 5.20 фигурирует и СО минерала глауконита Gl, являющегося типичным представителем осадочных минералов морских бассейнов. Численные данные, касающиеся СО морских донных отложений (СДО-1, СДО-2, СДО-3), разработанных под руководством С. В. Лондиха, представлены в табл. 5.21. Подробные данные о местах отбора образцов, их минеральном составе, массах отобранного материала, этапах его подготовки к аттестационным исследованиям, сведения о МЛЭ и результаты обработки его данных недавно опубликованы [17]. Несмотря на относительно недавнее введение этих СО в аналитическую практику (ГСО утверждены в 1980 г.), они же достаточно широко известны и успешно применяются при анализе донных отложений [76].

В то же время понятно, что при постоянном расширении исследований в морях и океанах существенно возрастает число анали-

Химический состав СО морских отложений, мас. %

| Компонент | СДО-1, терригенная глина | СДО-2, вулканотерригенный ил | СДО-3, известковый ил |
|------------------------------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------|
| SiO ₂ | 41,82±0,04 | 43,61±0,12 | 11,87±0,03 |
| TiO ₂ | 0,73±0,01 | 2,32±0,06 | 0,29±0,01 |
| Al ₂ O ₃ | 12,65±0,09 | 14,33±0,17 | 3,55±0,09 |
| Fe ₂ O ₃ общ | 7,00±0,07 | 11,91±0,09 | 2,41±0,03 |
| MnO | 1,05±0,03 | 0,27±0,01 | 0,22±0,005 |
| MgO | 3,34±0,08 | 4,67±0,08 | 3,48±0,07 |
| CaO | 9,24±0,11 | 7,81±0,12 | 39,35±0,39 |
| Na ₂ O | 4,47±0,07 | 4,03±0,04 | 1,88±0,04 |
| K ₂ O | 1,34±0,03 | 1,36±0,02 | 0,48±0,02 |
| P ₂ O ₅ | 0,25±0,01 | 0,28±0,02 | 0,24±0,02 |
| П. п. п. | 17,44±0,33 | 9,22±0,15 | 36,59±0,10 |
| Ba | 0,33±0,03 | 0,13±0,01 | |
| Be | 0,00014±0,00004 | 0,00018±0,00005 | 0,00012±0,00001 |
| Скарб | | | 8,90±0,26 |
| Co | 0,0038±0,0004 | 0,0045±0,0002 | 0,0011±0,0002 |
| Cr | 0,0062±0,0015 | 0,024±0,002 | 0,0031±0,0006 |
| Cu | 0,016±0,002 | 0,018±0,001 | 0,0033±0,0004 |
| Ga | 0,001±0,0002 | 0,0014±0,0003 | (0,0006) |
| Li | 0,0052±0,0003 | 0,003±0,001 | |
| Ni | 0,019±0,002 | 0,015±0,001 | 0,0035±0,0006 |
| Rb | 0,0029±0,0005 | 0,0038±0,0003 | 0,0013±0,0003 |
| S | 0,28±0,03 | | 0,19±0,01 |
| Sc | 0,0024±0,0003 | 0,0025±0,0003 | |
| Sr | 0,051±0,005 | 0,053±0,004 | 0,14±0,03 |
| V | 0,012±0,002 | 0,019±0,001 | 0,0058±0,0017 |
| Zn | 0,026±0,002 | 0,013±0,001 | 0,011±0,001 |
| Zr | 0,0091±0,0013 | 0,017±0,002 | 0,008±0,002 |

зируемых проб. Кроме того, совершенно очевидно стремление к оперативности получения результатов, а в связи с этим — развертывание аналитических лабораторий на экспедиционных судах. И все это означает необходимость обеспечения достоверности многочисленных результатов в условиях и походов, и стационарных лабораторий, а значит, довольно широкой номенклатуры СО. Следует сказать, что разработки СО морских осадков в нашей стране продолжают усилиями тех же коллективов исследователей, которые ранее разрабатывали СО СДО-1 — СДО-3. Разрабатываются СО кремнистого ила (СДО-8), красной глубоководной глины (СДО-9) и четыре СО железомарганцевых конкреций (СДО-4, СДО-5, СДО-6, СДО-7). Вероятно, можно ожидать введения этих СО в аналитическую практику в 1987—1988 годах.

Данный тип горных пород представляют главным образом осадки озер и рек. Следует отметить, что СО речных осадков (табл. 5.22) созданы в последнее десятилетие и составляют уже почти десятую часть «стандартных геохимических материалов» [355]. Такой интерес к речным осадкам объясняется тем обстоятельством, что с 60-х годов в практику геологических поисков во всем мире широко внедряются разнообразные методы поисковой геохимии, и прежде всего метод поисков по потокам рассеяния [201]. Достоинства этого метода очевидны и, вероятно, использоваться он будет все шире, особенно при достаточно полном решении вопроса об обеспечении достоверности аналитических результатов. Последнее обстоятельство и стремятся решить с помощью разработки и внедрения соответствующих серий СО. Наибольшее число СО речных осадков и к тому же с наиболее полной аттестацией разработано Институтом геофизических и геохимических поисков в Китайской Народной Республике (см. табл. 5.22). Численные данные об аттестационных компонентах в отечественных стандартных образцах приведены в табл. 5.23.

Таблица 5.22

Данные о наиболее известных СО речных осадков

| № п/п | Страна | Организация-разработчик | Наименование образца | Индекс СО | Приведенные элементы | | |
|-------|-------------------------------|---|---------------------------|-----------|----------------------|---------------------|------------------|
| | | | | | Всего | Основные компоненты | Элементы-примеси |
| 1 | Австрия | Международное агентство по атомной энергии Институт геофизических и геохимических исследований | Озерный осадок | SL-1 | 46 | 7 | 39 |
| 2 | Китайская Народная Республика | | Речной осадок | GSD-1 | 65 | 15 | 50 |
| 3 | | | » | GSD-2 | 67 | 15 | 52 |
| 4 | | | » | GSD-3 | 66 | 15 | 51 |
| 5 | | | » | GSD-4 | 55 | 15 | 51 |
| 6 | | | » | GSD-5 | 66 | 15 | 51 |
| 7 | | | » | GSD-6 | 65 | 15 | 50 |
| 8 | | | » | GSD-7 | 66 | 15 | 51 |
| 9 | | | » | GSD-8 | 66 | 15 | 51 |
| 10 | СССР | Институт геохимии СО АН СССР и НИИПФ при ИГУ | Карбонатно-терригенный ил | CGX-1 | 40 | 11 | 29 |
| 11 | | | Терригенный ил | CGX-3 | 41 | 11 | 30 |
| 12 | | | » | CGX-5 | 41 | 11 | 30 |
| 13 | ЮАР | Совет по минеральным технологиям | Речной осадок | S-14 | 20 | 10 | 10 |
| 14 | | | » | S-19 | 22 | 10 | 12 |
| 15 | | | » | S-20 | 23 | 10 | 13 |

Химический состав СО речных илов, мас. %

| Компонент | СГХ-1, карбонатный фоновый ил | СГХ-3, терригенный фоновый ил | СГХ-5, аномальный ил |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| SiO ₂ | 47,0±0,2 | 60,54±0,20 | 60,85±0,14 |
| TiO ₂ | 0,50±0,02 | 0,98±0,03 | 0,62±0,01 |
| Al ₂ O ₃ | 9,48±0,14 | 16,46±0,19 | 14,40±0,11 |
| Fe ₂ O ₃ общ | 5,92±0,04 | 8,76±0,08 | 5,45±0,10 |
| MnO | 0,30±0,01 | 0,13±0,01 | 0,087±0,003 |
| CaO | 7,76±0,10 | 0,41±0,03 | 2,95±0,05 |
| MgO | 6,06±0,11 | 1,60±0,05 | 2,54±0,06 |
| Na ₂ O | 0,53±0,02 | 1,61±0,05 | 2,33±0,06 |
| K ₂ O | 2,26±0,07 | 2,43±0,08 | 3,56±0,09 |
| P ₂ O ₅ | 0,13±0,01 | 0,19±0,01 | 0,18±0,01 |
| П. п. п. | 20,10±0,13 | 6,78±0,12 | 6,39±0,09 |
| Ag | (20·10 ⁻⁶ %) | (17·10 ⁻⁶) | (80·10 ⁻⁶) |
| As | (0,0016) | (0,0038) | (0,043) |
| B | 0,007±0,002 | 0,007±0,001 | 0,006±0,001 |
| Ba | 0,062±0,003 | 0,057±0,004 | 0,091±0,007 |
| Be | 0,00024±0,00004 | 0,00028±0,00005 | 0,00037±0,00004 |
| Cd | (0,00023) | (0,2·10 ⁻⁴) | (0,00015) |
| Ce | (0,006) | (0,006) | 0,008±0,001 |
| Co | 0,0021±0,0002 | 0,0030±0,0004 | 0,0013±0,0001 |
| Cr | 0,0068±0,0006 | 0,014±0,001 | 0,0088±0,0006 |
| Cs | 0,0004±0,0001 | 0,00041±0,00005 | 0,00058±0,00006 |
| Cu | 0,0037±0,0004 | 0,0048±0,0003 | 0,019±0,001 |
| Ga | 0,0011±0,0001 | 0,0016±0,0002 | 0,0016±0,0002 |
| Ge | (0,00012) | 0,00016±0,00002 | 0,00014±0,00002 |
| Li | 0,0096±0,0004 | 0,0071±0,0004 | 0,0037±0,0003 |
| La | (0,0038) | 0,0043±0,0004 | 0,0061±0,0004 |
| Mo | 0,00024±0,00004 | 0,00025±0,00003 | 0,0010±0,0002 |
| Nb | 0,0011±0,0001 | 0,0013±0,0002 | 0,0017±0,0004 |
| Ni | 0,0040±0,0004 | 0,0072±0,0005 | 0,0036±0,0003 |
| Pb | 0,0020±0,0003 | 0,0023±0,0003 | 0,0058±0,0005 |
| Rb | 0,0061±0,0003 | 0,0077±0,0005 | 0,012±0,001 |
| S | (0,037) | (0,027) | (0,10) |
| Sb | | (0,00019) | (0,0015) |
| Sc | 0,0011±0,0002 | 0,0020±0,0005 | 0,0017±0,0004 |
| Sn | 0,0005±0,0001 | 0,00039±0,00005 | 0,0005±0,0001 |
| Sr | 0,025±0,004 | 0,013±0,001 | 0,028±0,003 |
| V | 0,011±0,001 | 0,018±0,002 | 0,011±0,001 |
| Y | 0,0022±0,0003 | 0,0030±0,0003 | 0,0026±0,0006 |
| Yb | (0,00028) | 0,00043±0,00006 | 0,00033±0,00005 |
| Zn | 0,005±0,001 | 0,012±0,001 | 0,009±0,001 |
| Zr | 0,013±0,001 | 0,022±0,001 | 0,023±0,002 |

Химический состав СО континентальных рыхлых отложений, мас. %

| Компонент | СГХМ-1, карбонатно-силикатные рыхлые отложения | СГХМ-2, алюмосиликатные рыхлые отложения | СГХМ-3, карбонатно-силикатные рыхлые отложения | СГХМ-4, алюмосиликатные рыхлые отложения |
|------------------------------------|--|--|--|--|
| SiO ₂ | 45,59±0,29 | 51,95±0,28 | 25,07±0,29 | 70,54±0,27 |
| TiO ₂ | 0,63±0,04 | 0,85±0,04 | 0,27±0,01 | 0,62±0,03 |
| Al ₂ O ₃ | 11,60±0,13 | 16,76±0,18 | 5,03±0,10 | 11,29±0,12 |
| Fe ₂ O ₃ общ | 4,62±0,06 | 6,33±0,09 | 10,59±0,20 | 5,24±0,07 |
| Fe ₂ O ₃ ок | (2,8) | (3,5) | (10,2) | (3,5) |
| FeO | (1,3) | (2,2) | (0,24) | (1,3) |
| MnO | 0,073±0,004 | 0,071±0,002 | 0,50±0,03 | 0,11±0,01 |
| MgO | 5,82±0,10 | 1,53±0,07 | 11,70±0,14 | 0,48±0,03 |
| CaO | 7,05±0,20 | 1,13±0,06 | 17,76±0,22 | 0,52±0,04 |
| Na ₂ O | 0,87±0,05 | 1,37±0,05 | 0,61±0,04 | 1,67±0,05 |
| K ₂ O | 2,96±0,07 | 2,51±0,07 | 1,13±0,04 | 2,21±0,04 |
| P ₂ O ₅ | 0,15±0,01 | 0,18±0,01 | 1,82±0,05 | 0,28±0,02 |
| П. п. п. | (20,33) | (17,17) | (25,14) | (5,44) |
| Ag | (0,00005) | (0,00007) | 0,00026±0,00004 | (0,0034) |
| As | (0,004) | (0,004) | (0,009) | (0,7) |
| Au | (0,000004) | (0,0000025) | 0,00013±0,00001 | (0,000011) |
| B | (0,009) | (0,008) | (0,0014) | 0,016±0,002 |
| Ba | 0,047±0,007 | 0,058±0,006 | 0,035±0,006 | 0,039±0,006 |
| Be | 0,00020±0,00004 | 0,00023±0,00004 | 0,00025±0,00005 | 0,00036±0,00006 |

| | | | | |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Bi | | | (0,001) | (0,007) |
| Cd | (0,0002) | (0,00019) | (0,00035) | 0,0009±0,0001 |
| Co | 0,0014±0,0002 | 0,0018±0,0003 | 0,0011±0,0002 | 0,0009±0,0002 |
| Cr | 0,0066±0,0007 | 0,012±0,001 | 0,0028±0,0003 | 0,0076±0,0005 |
| Cs | | | | (0,0018) |
| Cu | 0,0048±0,0005 | 0,0052±0,0004 | 0,026±0,002 | 0,025±0,003 |
| Ga | 0,0012±0,0002 | 0,0017±0,0002 | 0,0009±0,0002 | 0,0016±0,0002 |
| La | 0,0032±0,0002 | 0,0034±0,0003 | 0,026±0,002 | 0,0032±0,0004 |
| Li | 0,010±0,001 | 0,0060±0,0005 | 0,0020±0,0002 | 0,015±0,001 |
| Mo | (0,00015) | (0,0003) | 0,0029±0,0003 | (0,0003) |
| Nb | 0,0012±0,0002 | 0,0012±0,0001 | (0,0007) | 0,0017±0,0004 |
| Ni | 0,0033±0,0006 | 0,0058±0,0003 | 0,0019±0,0003 | 0,0025±0,0002 |
| Pb | 0,0016±0,0003 | 0,0016±0,0003 | (0,020) | 0,011±0,001 |
| Rb | 0,009±0,001 | 0,010±0,001 | 0,004±0,001 | 0,019±0,003 |
| S | 0,05±0,01 | 0,05±0,01 | 0,05±0,01 | 0,43±0,03 |
| Sb | | | | 0,017±0,003 |
| Sc | 0,0009±0,0002 | 0,0015±0,0005 | 0,0009±0,0002 | 0,0008±0,002 |
| Sn | 0,00037±0,00005 | 0,00044±0,00004 | 0,0004±0,0001 | 0,04±0,01 |
| Sr | 0,030±0,004 | 0,020±0,002 | 0,018±0,002 | 0,020±0,003 |
| V | 0,009±0,001 | 0,014±0,002 | 0,007±0,001 | 0,006±0,001 |
| Y | 0,0023±0,0007 | 0,0030±0,001 | 0,004±0,001 | 0,0016±0,0006 |
| Yb | 0,00025±0,00003 | 0,00032±0,00004 | 0,00033±0,00005 | 0,00024±0,00002 |
| Zn | 0,005±0,001 | 0,009±0,001 | 0,014±0,001 | 0,039±0,004 |
| Zr | 0,014±0,002 | (0,018) | 0,007±0,001 | 0,021±0,002 |

Следует также напомнить, что принципы отбора проб для СО речных илов обсуждались нами выше (см. 2.2.1) очень подробно. Несмотря на казалось бы тщательную подготовку этого вопроса, СО серии СГХ (СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5) несколько разошлись с планировавшимися «образцами» этих СО. Это расхождение заключается главным образом в том, что созданные СО, выполняя свои функции по контролю правильности аналитических методов при анализе речных осадков, в меньшей степени, чем это планировалось, пригодны для целей градуировки.

Континентальные отложения

Рыхлые отложения возникают из различных кристаллических пород и без осаждения из водной среды, но при участии воды, ветра, смене температур. Выветривание, несомненно, способствует образованию минеральной основы почв и, конечно, это первая и необходимая стадия почвообразования. Более детально некоторые сведения о почвообразующих процессах и строении почв разбираются далее (см. 5.2), а здесь рассмотрим только СО, характеризующие подпочвенные рыхлые отложения. Полностью посвящена подобным образованиям только одна серия из четырех СО (СГХМ-1 — СГХМ-4), разработанная в СССР Институтом геохимии СО АН СССР совместно с НИИПФ при Иркутском государственном университете (табл. 5.24).

Материалом для разработки СО для геохимических методов поисков по вторичным литохимическим ореолам (металлометрическая съемка) послужили карбонатно-силикатные (СГХМ-1, СГХМ-3) и алюмосиликатные (СГХМ-2, СГХМ-4) рыхлые отложения. Образцы СГХМ-1 и СГХМ-2 являются фоновыми, а СГХМ-3 и СГХМ-4 — аномальными. Такой подход к выбору материала предполагал охватить наибольший диапазон содержаний аттестуемых элементов при ограниченном числе СО. В значительной мере это удалось. Так, на порядок и более варьируют в стандартах серии содержания Ag, As, Au, В, Се, Мо, Pb, Sn, W, Р. В 3—8 раз изменяются содержания для таких элементов, как Ti, Cr, Cu, La, V, U, Zn, Zr, Mn, Cs. Есть, однако, и элементы, для которых существенных вариаций в серии СО добиться не удалось: В, Ве, Со, Ga, Ge, Nb, Yb. В связи с такими показателями СО серии СГХМ-1 — СГХМ-4 смогут найти применение не только при контроле качества работ, но и при построении градуировочных зависимостей. Среди СО разнообразных современных образований, созданных для оценки правильности аналитических данных, получаемых при проведении поисковых и поисково-разведочных работ, завоевала известность серия из шести СО GXR-1 — GXR-6. Она разработана в США усилиями Геологической службы США и Ассоциацией прикладной геохимии. Следует отметить, что их объединяет указанное выше назначение, поскольку образцы крайне разнородны. Однако обсуждать отдельные образцы серии в разных частях данной главы ради попытки выдержать выбранные ранее принципы изложения материала смысла не имеет.

Краткая характеристика СО для геохимических исследований (серия GXR)

| № п/п | Шифр СО | Наименование образца | Установленные элементы | | |
|-------|---------|----------------------|------------------------|---------------------|------------------|
| | | | Всего | Основные компоненты | Элементы-примеси |
| 1 | GXR-1 | Джаспероид | 37 | 11 | 26 |
| 2 | GXR-2 | Почва | 38 | 10 | 28 |
| 3 | GXR-3 | Осадок | 31 | 11 | 20 |
| 4 | GXR-4 | Медная руда | 41 | 10 | 31 |
| 5 | GXR-5 | Почва | 42 | 11 | 31 |
| 6 | GXR-6 | » | 38 | 11 | 27 |

Итак, краткие данные о достоинствах СО серии GXR приведены в табл. 5.25.

Публикации результатов аттестации, применения различных методов при исследовании содержаний элементов в стандартах этой серии довольно многочисленны [325, 326, 353, 355] и, по-видимому, еще будут появляться. В работе [353] содержатся интересные фактические данные, которые позволяют объективно сопоставлять возможности различных методов анализа при исследовании подобных материалов.

5.1.4. Стандартные образцы руд

Понятие «руда» в значительной мере связано с экономическими категориями и в этом смысле неоднозначно. Что это действительно так, убеждают примеры «обеднения» или «снижения кондиций» за последнее десятилетие на многие рудные, редкие и благородные металлы. Поэтому вполне понятна некоторая условность отнесения данных по СО пород с «повышенными» содержаниями тех или иных компонентов в категорию руд с одной стороны, и, например, представление таких явных «руд», как бокситы, вместе с метаморфическими и осадочно-метаморфическими и осадочными образованиями (см. 5.1.2). С нашей точки зрения, в отмеченном аспекте заслуживает внимания позиция авторов обзоров [322, 355], которые, по-видимому, при такой постановке вопроса принимают во внимание детальность изученности материала. В самом деле, в обзоры, характеризующие образцы геохимических стандартных материалов, включены только те стандарты (даже рудные, например целый ряд железистых кварцитов, сульфидная руда ASK-3 и др.), для которых получены действительно многоэлементные характеристики. Вероятно, резонно те образцы, для которых установлены значения только нескольких «полезных» компонентов, рассматривать совместно с СО руд. В целом мы старались выдержать подобный принцип, хотя отступления от него имеются.

Отметим еще одно обстоятельство. Переходя к обзору СО руд, необходимо значительно сузить рамки исходной информации, поскольку, во-первых, количество СО руд и продуктов их переработки в разных странах мира существенно (по нашим представлениям, как минимум на порядок) превышает номенклатуру СО «нерудных» горных пород и минералов. Во-вторых, несомненно, что ценность геохимической информации, заложенной в аттестованных характеристиках малого количества компонентов, невелика. Поэтому представляется разумным включить в рассмотрение только наиболее известные СО рудных материалов, разработанные в нашей стране и других странах-членах СЭВ. Не очень просто оказалось выбрать в качестве канвы для изложения имеющихся данных по рудам соответствующую классификацию элементов. Удобно было бы принять классификацию, используемую для систематики руд, но неожиданно оказалось, что устраивающей нас классификации не имеется. Так, подразделение руд, принятое в общеизвестном курсе «Рудные месторождения» И. Г. Магакьяна [154], несомненно устарело, особенно в части, где рассматриваются редкие и малые металлы. Действительно, объединение в одну группу V, Ni, Co, Mo, W, Sn, Bi, As, Sb, Hg, представляющих элементы с весьма различными свойствами, не оправдано. В качестве основы для изложения материала была принята классификация элементов по А. Н. Заварицкому [113]. Интересно, что в рамках упомянутой классификации рассмотренные выше природные минеральные образования (см. 5.1.1—5.1.3) можно трактовать как руды «элементов горных пород». Все имеющиеся СО руд разбиты нами на следующие группы: руды элементов группы железа; руды металлических рудных элементов; руды редких, рассеянных и редкоземельных элементов; руды благородных металлов; руды радиоактивных элементов; руды «элементов магматических эманаций».

СО руд элементов группы железа

Сюда можно отнести не только руды черных металлов (Fe, Ti, Mn и Cr), но также руды Co, Ni, V. Из зарубежных СО упомянем здесь еще раз серию СО железистых кварцитов (FeR-1, FeR-2, FeR-3, FeR-4), созданных под эгидой Канадского проекта утверждения стандартных материалов (CCRMP), и железистый кварцит IF-6, разработанный во Франции (группа GIT-IWG). В канадских СО установлены содержания 33—45 элементов, а для СО железистого кварцита IF-G — 51 элемента (компонента).

Стандартные образцы железных, марганцевых, хромовых, кобальто-никелевых и ванадиевых руд перечислены в табл. 5.26. Для приведенных СО характерны в основном довольно широкие перечни аттестованных компонентов (элементов) (≥ 10), и только 2—3 СО не отвечают указанному пределу. Заметим также, что в табл. 5.26 и далее мы включаем в обсуждение не только СО руд, но и материалы их технологической переработки — обычно это концентраты и хвосты, полученные в результате процесса обогащения, если руда и продукты ее переработки составляют единую серию СО или если сам по себе СО концентрата представляет значительный интерес.

Характеристика СО различных руд элементов группы железа

| № п/п | Наименование ГСО, СТ СЭВ | Данные об аттестованных компонентах (элементах), аттестованная величина ± погрешность аттестации, мас. % |
|-------|--|--|
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | Железная руда 360 ГСО № 457-74 | SiO ₂ = 9,96±0,05; Al ₂ O ₃ = 1,42±0,02; Fe _{общ} = 56,0±0,05; MnO = 0,309±0,005; CaO = 3,08±0,02; MgO = 0,413±0,012; As = 0,021±0,001; P = 0,027±0,001; S = 0,407±0,006 |
| 2 | Железная руда 38 ГСО № 1195-77 СТ СЭВ 3540-82 | SiO ₂ = 17,48±0,04; Al ₂ O ₃ = 1,09±0,04; Fe _{общ} = 56,21±0,04; FeO = 0,86±0,02; MnO = 0,061±0,001; MgO = 0,039±0,002; Cu = 0,0033±0,0005; Zn = 0,025±0,002; Ge = 0,00072±0,00005; P = 0,026±0,004; S = 0,008±0,001 |
| 3 | Железная руда (P8) ГСО № 1865-80 | SiO ₂ = 17,23±0,05; Al ₂ O ₃ = 6,37±0,04; F _{общ} = 38,2±0,1; MnO = 0,51±0,01; CaO = 3,17±0,04; MgO = 2,53±0,04; NiO = 0,75±0,01; Cr ₂ O ₃ = 2,29±0,01; P = 0,117±0,003; S = 0,021±0,001 |
| 4 | Марганцевая руда 44-в ГСО № 83-71 | SiO ₂ = 9,81±0,05; TiO ₂ = 0,100±0,003; Al ₂ O ₃ = 1,59±0,04; Fe _{общ} = 0,885±0,011; MnO ₂ = 47,26±0,11; Mn _{общ} = 48,32±0,05; CaO = 2,21±0,04; BaO = 1,20±0,01; Co = 0,0056±0,0008; Ni = 0,086±0,004; As = 0,0045±0,0004; P = 0,166±0,002; S = 0,248±0,008 |
| 5 | Марганцевая руда 44-г ГСО № 431-73 СТ СЭВ 324-76 | SiO ₂ = 10,94±0,06; TiO ₂ = 0,098±0,004; Al ₂ O ₃ = 1,670±0,022; FeO _{общ} = 1,310±0,018; MnO ₂ = 52,2±0,12; Mn _{общ} = 44,06±0,065; CaO = 3,22±0,21; MgO = 2,08±0,032; BaO = 0,74±0,011; Co = 0,0053±0,0009; Ni = 0,033±0,002; P = 0,217±0,004; S = 0,034±0,0011 |
| 6 | Марганцевая руда 44-д ГСО № 431-79П | SiO ₂ = 13,67±0,05; Al ₂ O ₃ = 1,64±0,02; Fe _{общ} = 1,47±0,01; MnO ₂ = 52,20±0,12; Mn _{общ} = 44,4±0,1; CaO = 2,16±0,03; MgO = 1,17±0,02; BaO = 0,60±0,05; P = 0,217±0,001; S = 0,025±0,001 |
| 7 | Хромовая руда 166-в ГСО № 430-73 СТ СЭВ 325-76 | SiO ₂ = 5,10±0,04; TiO ₂ = 0,139±0,008; Al ₂ O ₃ = 7,59±0,07; Fe _{общ} = 9,58±0,038; MgO = 19,57±0,10; Cr ₂ O ₃ = 53,27±0,06; S = 0,020±0,001 |
| 8 | Хромовая руда (P-14) ГСО № 430-80П | SiO ₂ = 6,23±0,03; Al ₂ O ₃ = 10,01±0,04; Fe _{общ} = 12,1±0,1; FeO = 7,4±0,1; CaO = 0,94±0,02; MgO = 13,7±0,1; Cr ₂ O ₃ = 49,7±0,1; P = 0,0045±0,0001 |

| 1 | 2 | 3 |
|----|---|---|
| 9 | Кобальто-никелевая руда СНК-1 ГСО № 1346-78 | $Fe_2O_3_{\text{общ}} = 28,3 \pm 0,2$; $MnO = 0,62 \pm 0,01$; $Co = 0,033 \pm 0,004$; $Ni = 1,29 \pm 0,03$ |
| 10 | Кобальто-никелевая руда СНК-2 ГСО № 1347-78 | $SiO_2 = 31,1 \pm 0,1$; $TiO_2 = 0,32 \pm 0,02$; $Al_2O_3 = 7,1 \pm 0,2$; $Fe_2O_3_{\text{общ}} = 6,03 \pm 0,08$; $MnO = 0,25 \pm 0,04$; $CaO = 18,7 \pm 0,2$; $MgO = 4,24 \pm 0,04$; $Cu = 0,39 \pm 0,01$; $Zn = 0,039 \pm 0,002$; $Co = 1,13 \pm 0,02$; $Ni = 1,57 \pm 0,05$; $As = 5,77 \pm 0,05$; $S = 0,41 \pm 0,04$ |
| 11 | Ванадиевая руда СВ-1 ГСО № 2270-82 | $SiO_2 = 36,87 \pm 0,40$; $TiO_2 = 1,70 \pm 0,06$; $Al_2O_3 = 6,04 \pm 0,20$; $Fe_2O_3_{\text{общ}} = 26,98 \pm$ $\pm 0,35$; $MgO = 12,07 \pm 0,23$; $MnO = 0,18 \pm 0,01$; $Co = 0,010 \pm 0,002$; $Cu = 0,0023 \pm 0,0005$; $Ni = 0,010 \pm 0,001$; $V = 0,11 \pm 0,01$ |
| 12 | Концентрат ванадиевой руды СВ-2 ГСО № 2271-82 | $TiO_2 = 2,65 \pm 0,06$; $Fe_2O_3_{\text{общ}} = 90,36 \pm 0,32$; $MgO = 2,16 \pm 0,13$; $MnO = 0,21 \pm 0,01$; $Co = 0,022 \pm 0,004$; $Cr = 0,043 \pm 0,003$; $Cu = 0,0027 \pm 0,0006$; $Ni = 0,035 \pm 0,005$; $V = 0,30 \pm 0,04$; $Zn = 0,011 \pm 0,003$ |

*СО руд металлических рудных элементов
(Cu, Pb, Zn, Sn, Mo, W)*

В эту группу нами отнесены СО руд довольно разнообразных элементов, причем с точки зрения специалистов по рудным месторождениям, принадлежащим совершенно различным генетическим группам [47, 154]. Для Pb и Zn (и Ag) наибольшее значение имеют следующие рудные формации: скарновая (линзы и гнезда сульфидов свинца и цинка среди пироксен-эпидотовых скарнов в контактовых зонах приповерхностных гранитоидных тел); высокотемпературных гидротермальных месторождений (представлена кварцем с сульфидами свинца и цинка с примесью арсенопирита, касситерита и турмалина); полиметаллических среднетемпературных месторождений, наиболее важных для Pb и Zn. Жильные минералы представлены кварцем, баритом, карбонатами, хлоритом, серицитом, а среди рудных обычны галенит, сфалерит, блеклые руды, пирит, халькопирит. Меньшее значение для свинца и цинка имеют другие рудные формации — низкотемпературные месторождения и осадочные руды, возникающие в условиях сероводородной фации.

Для меди наиболее известны следующие формации: ликвационная, скарновых руд, высокотемпературные гидротермальные месторождения медно-турмалиновой и медно-оловянной формации, среднетемпературные гидротермальные месторождения (вкрапленные, прожилково-вкрапленные и порфириновые месторождения и колчеданные месторождения), низкотемпературные месторождения и месторождения осадочного генезиса.

Большинство эндогенных руд меди, свинца и цинка в той или иной мере содержат каждый из упомянутых элементов, а СО разрабатываются обычно с учетом этого обстоятельства и содержат чаще всего характеристику на все три рассматриваемых элемента (табл. 5.27).

Выделяются оловянные месторождения трех главных формаций: пегматитовой, кварц- и сульфидно-касситеритовой. Оловоносные пегматиты относятся к кварц-микроклиновым с альбитом, мусковитом, нередко топазом, сподуменом, турмалином.

Месторождения касситеритово-кварцевой формации генетически тесно связаны с теми же кислыми гранитоидами, с которыми связаны оловоносные пегматиты. Характерно проявление грейзенизации, обильное развитие топаза, иногда флюорита, нередко наблюдается ассоциация касситерита с вольфрамитом, реже молибденитом, вистутином, минералами Та и Nb, арсенопиритом. Очень крупные коренные месторождения встречаются редко, но в связи с разрушением месторождений этого типа возникают богатейшие россыпи. Среди месторождений сульфидно-касситеритовой формации касситерит иногда находят с сульфидами свинца и цинка, иногда он ассоциирует с арсенопиритом, пирротинном, хлоритом, имеется и бессульфидная ассоциация (турмалин, хлорит). Сведения о СО некоторых типов оловянных руд представлены в табл. 5.28.

Существует серия СО оловянных концентратов СКО-1 — СКО-8, номера государственной регистрации соответственно 1284-79 — 1291-79. Для четырех СО из этой серии (СКО-2, СКО-5, СКО-7, СКО-8) установлено по шесть компонентов (элементов): Sn, Cu, S, As, Pb и W_2O_5 . В трех СО (СКО-1, СКО-3, СКО-6) установлено по четыре компонента, причем три элемента — общие (Sn, Cu, S), а четвертый — разный для всех трех образцов (в СКО-1 — W_2O_5 , в СКО-4 — Pb, в СКО-6 — As). Для СО СКО-3 установлены содержания Sn, Cu и W_2O_5 . Весь набор СО данной серии перекрывает следующие области концентраций, %:

| | |
|----------|-------------|
| Sn | 14,30—62,48 |
| Cu | 0,060—2,75 |
| S | 0,30—8,81 |
| W_2O_5 | 0,080—5,67 |
| As | 0,11—1,38 |
| Pb | 0,060—4,64 |

Для Мо и W почти все из наиболее распространенных типов месторождений являются общими. Здесь можно назвать пегматитовую формацию — пегматитовые жилы, связанные с гранитами и содержащие молибденит, а также вольфрамит и нередко шеелит. Месторождения скарновой формации характеризуются обычно комплексными рудами — молибден-вольфрамовыми, с преобладанием иногда молибденита, иногда — шеелита.

Для формации высокотемпературных кварц-молибденитовых жил и формации кварц-вольфрамитовых жил и грейзенов оруденение иногда распространено как штокверковое. Часто для этой формации наблюдается пространственное, правда неполное, совмещение ору-

Характеристика СО различных руд меди, свинца и цинка

| № п/п | Наименование ГСО, СТ СЭВ | Аттестованное значение \pm погрешность аттестации, мас. % |
|-------|--|--|
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | Медно-цинковая сульфидная руда РУС-1 ГСО № 791-76 СТ СЭВ 2028-79 | Cu = 0,78 \pm 0,02; Zn = 3,49 \pm 0,06; Pb = 0,16 \pm 0,01; Co = 0,0042 \pm 0,0005; Cd = 0,0114 \pm 0,0004; Bi = 0,0007 \pm 0,0001; As = 0,19 \pm 0,01; Sb = 0,0154 \pm 0,0010; Ga = 0,00115 \pm 0,00006; Ge = 0,00031 \pm 0,00002; Au = 0,00020 \pm 0,00002; Ag = 0,0027 \pm 0,0002; Mg = 0,0016 \pm 0,0004; Se = 0,0032 \pm 0,0002; Te = 0,0047 \pm 0,0003; Zn = 0,00098 \pm 0,00009; Tl = 0,00058 \pm 0,00007 |
| 2 | Медно-колчеданная руда с повышенным содержанием мышьяка и сурьмы РУС-2 ГСО № 792-76 СТ СЭВ 2029-79 | Cu = 3,00 \pm 0,05; Zn = 1,93 \pm 0,04; Pb = 0,26 \pm 0,01; Co = 0,0040 \pm 0,0007; Cd = 0,0103 \pm 0,00005; Bi = 0,0048 \pm 0,0004; As = 0,35 \pm 0,01; Sb = 0,0411 \pm 0,0013; Ga = 0,00112 \pm 0,00011; Ge = 0,00011 \pm 0,00001; Au = 0,00016 \pm 0,00002; Ag = 0,0033 \pm 0,0003; Mg = 0,0043 \pm 0,0005; Se = 0,0048 \pm 0,0003; Te = 0,0031 \pm 0,0002; In = 0,00022 \pm 0,00002; Tl = 0,00063 \pm 0,00005 |
| 3 | Медно-цинковая сульфидная руда РУС-3 ГСО № 793-76 | Cu = 4,70 \pm 0,08; Zn = 1,32 \pm 0,04; Pb = 0,028 \pm 0,005; Cd = 0,0035 \pm 0,0004; Bi = 0,0034 \pm 0,0004; As = 0,054 \pm 0,007; Sb = 0,0025 \pm 0,0004; Ga = 0,00045 \pm 0,00010; Ge = 0,00018 \pm 0,00002; Au = 0,00017 \pm 0,00002; Ag = 0,0016 \pm 0,0002; Mg = 0,00014 \pm 0,00004; Se = 0,0020 \pm 0,0002; Te = 0,0050 \pm 0,0003; In = 0,00097 \pm 0,00010; Tl = 0,0011 \pm 0,0007 |
| 4 | Медно-цинковая сульфидная руда РУС-4 ГСО № 794-76 | Cu = 3,22 \pm 0,07; Zn = 0,34 \pm 0,03; Pb = 0,033 \pm 0,004; Cd = 0,0012 \pm 0,0002; Bi = 0,0023 \pm 0,0003; As = 0,046 \pm 0,004; Sb = 0,0024 \pm 0,0003; Ga = 0,00090 \pm 0,00008; Ge = 0,00023 \pm 0,00002; Au = 0,00017 \pm 0,00002; Ag = 0,0017 \pm 0,0002; Mg = 0,00030 \pm 0,00003; Se = 0,0071 \pm 0,0002; Te = 0,0023 \pm 0,0003; In = 0,00040 \pm 0,00004; Tl = 0,00080 \pm 0,00007 |
| 5 | Медная руда CuP1 СТ СЭВ 323-76 (ШНР) | SiO ₂ = 31,80 \pm 0,19; TiO ₂ = 0,545 \pm 0,019; Al ₂ O ₃ = 11,58 \pm 0,21; Fe ₂ O ₃ = 1,41 \pm 0,034; MnO = 0,151 \pm 0,005; MgO = 4,312 \pm 0,207; CaO = 5,89 \pm 0,17; Na ₂ O = 0,418 \pm 0,031; K ₂ O = 3,688 \pm 0,056; S _{общ} = 3,690 \pm 0,081; Cu = 13,33 \pm 0,09; Zn = 0,0046 \pm 0,0009; Pb = 0,0275 \pm 0,0029; Co = 0,0233 \pm 0,0014; Ni = 0,0347 \pm 0,0015; V = 0,163 \pm 0,0095; Ag = 0,0226 \pm 0,0010 |
| 6 | Вкрапленная медная руда МРА СТ СЭВ 2980-81 (НРБ) | SiO ₂ = 67,21 \pm 0,18; TiO ₂ = 0,48 \pm 0,01; Al ₂ O ₃ = 14,85 \pm 0,11; Fe ₂ O ₃ = 4,34 \pm 0,05; FeO = 1,89 \pm 0,06; MnO = 0,044 \pm 0,002; MgO = 2,33 \pm 0,05; CaO = 1,10 \pm 0,03; |

| 1 | 2 | 3 |
|----|--|--|
| | | $\text{Na}_2\text{O} = 3,76 \pm 0,05$; $\text{K}_2\text{O} = 1,88 \pm 0,03$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,144 \pm 0,008$; П. п. п. = $3,29 \pm 0,07$; $\text{S}_{\text{общ}} = 0,85 \pm 0,02$; $\text{Cu} = 0,361 \pm 0,005$; $\text{Zn} = 0,0415 \pm 0,0008$; $\text{Pb} = 0,0283 \pm 0,0014$; $\text{Co} = 0,0007 \pm 0,0004$; $\text{Ni} = 0,0012 \pm 0,0002$; $\text{V} = 0,0123 \pm 0,0006$; $\text{Cr} = 0,0021 \pm 0,0002$; $\text{Rb} = 0,0059 \pm 0,0011$ |
| 7 | Висмута-полиметаллическая руда ГСО № 616-75 | $\text{Mn}_{\text{общ}} = 3,18 \pm 0,05$; $\text{Cu} = 1,32 \pm 0,04$; $\text{Zn} = 2,02 \pm 0,05$; $\text{Pb} = 3,88 \pm 0,06$; $\text{Co} = 0,094 \pm 0,007$; $\text{Ni} = 0,014 \pm 0,002$; $\text{Cd} = 0,009 \pm 0,001$; $\text{Bi} = 0,51 \pm 0,02$; $\text{As} = 1,06 \pm 0,03$; $\text{Sb} = 0,071 \pm 0,009$ |
| 8 | Висмута-полиметаллическая руда ГСО № 617-75 | $\text{Mn}_{\text{общ}} = 5,86 \pm 0,09$; $\text{Cu} = 0,99 \pm 0,02$; $\text{Zn} = 10,6 \pm 0,03$; $\text{Pb} = 0,72 \pm 0,03$; $\text{Bi} = 0,19 \pm 0,01$; $\text{As} = 1,20 \pm 0,03$ |
| 9 | Висмута-полиметаллическая руда ГСО № 618-75 | $\text{Mn}_{\text{общ}} = 3,20 \pm 0,05$; $\text{Cu} = 1,67 \pm 0,03$; $\text{Zn} = 1,85 \pm 0,06$; $\text{Pb} = 1,15 \pm 0,03$; $\text{Co} = 0,031 \pm 0,003$; $\text{Bi} = 0,08 \pm 0,01$; $\text{As} = 0,34 \pm 0,02$ |
| 10 | Висмута-полиметаллическая руда ГСО № 619-75 | $\text{Mn}_{\text{общ}} = 5,66 \pm 0,07$; $\text{Cu} = 2,11 \pm 0,05$; $\text{Zn} = 1,37 \pm 0,03$; $\text{Pb} = 0,81 \pm 0,03$; $\text{Bi} = 0,35 \pm 0,02$; $\text{As} = 0,66 \pm 0,03$; $\text{Sb} = 0,07 \pm 0,01$ |
| 11 | Барит-полиметаллическая руда ГСО № 1433-78 | $\text{Ba} = 46,00 \pm 0,22$; $\text{Zn} = 0,52 \pm 0,02$; $\text{Pb} = 0,70 \pm 0,03$; $\text{Cu} = 0,29 \pm 0,01$; $\text{Fe} = 0,94 \pm 0,04$; $\text{S} = 12,13 \pm 0,15$; $\text{Sr} = 0,84 \pm 0,05$; $\text{Cd} = 0,0018 \pm 0,0003$; $\text{Ag} = 0,0014 \pm 0,0004$ |
| 12 | Барит-полиметаллическая руда ГСО № 1434-78 | $\text{Ba} = 43,02 \pm 0,22$; $\text{Zn} = 0,064 \pm 0,005$; $\text{Pb} = 3,44 \pm 0,07$; $\text{Cu} = 0,35 \pm 0,01$; $\text{Fe} = 1,14 \pm 0,05$; $\text{S} = 11,80 \pm 0,15$; $\text{Sr} = 0,87 \pm 0,06$; $\text{Ag} = 0,0078 \pm 0,0003$ |
| 13 | Барит-полиметаллическая руда ГСО № 1435-78 | $\text{Ba} = 17,75 \pm 0,20$; $\text{Zn} = 3,32 \pm 0,12$; $\text{Pb} = 2,66 \pm 0,07$; $\text{Cu} = 0,13 \pm 0,01$; $\text{Fe} = 4,63 \pm 0,06$; $\text{S} = 11,06 \pm 0,13$; $\text{Sr} = 0,251 \pm 0,04$; $\text{Cd} = 0,016 \pm 0,002$; $\text{Ag} = 0,0050 \pm 0,0003$ |
| 14 | Полиметаллическая сульфидная руда SG СТ СЭВ-2613-80 (ВНР) | $\text{SiO}_2 = 50,03 \pm 0,11$; $\text{TiO}_2 = 0,29 \pm 0,03$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,11 \pm 0,14$; $\text{Fe} = 8,73 \pm 0,08$; $\text{MnO} = 0,18 \pm 0,02$; $\text{MgO} = 0,96 \pm 0,05$; $\text{CaO} = 4,50 \pm 0,06$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,64 \pm 0,06$; $\text{K}_2\text{O} = 1,99 \pm 0,03$; $\text{S}_{\text{общ}} = 11,20 \pm 0,07$; $\text{Zn} = 4,64 \pm 0,04$; $\text{Pb} = 3,88 \pm 0,04$; $\text{Cu} = 0,45 \pm 0,01$; $\text{Ag} = 0,0039 \pm 0,0003$; $\text{As} = 0,1130 \pm 0,0200$; $\text{Bi} = 0,0013 \pm 0,0001$; $\text{Cd} = 0,0250 \pm 0,0020$; $\text{Co} = 0,0029 \pm 0,0004$; $\text{Ni} = 0,0021 \pm 0,0004$ |

| 1 | 2 | 3 |
|----|---|---|
| 15 | Полиметаллическая руда ГСО № 1230-77 | Cu = $1,31 \pm 0,04$; Zn = $33,44 \pm 0,22$; Pb = $9,26 \pm 0,10$; Cd = $0,16 \pm 0,01$; Ga = $0,0019 \pm 0,0003$; Ge = $0,00007 \pm 0,00001$; Se = $0,0024 \pm 0,0003$; Te = $0,0053 \pm 0,0006$; Tl = $0,00010 \pm 0,00001$ |
| 16 | Цинковая руда ZnU СТ СЭВ 3539—82 | SiO ₂ = $7,4 \pm 0,2$; Fe ₂ O ₃ = $33,4 \pm 0,2$; MnO = $0,69 \pm 0,04$; MgO = $8,3 \pm 0,2$; CaO = $13,5 \pm 0,1$; CO ₂ = $20,0 \pm 0,2$; Zn = $6,3 \pm 0,2$; Pb = $0,24 \pm 0,02$; Cd = $0,034 \pm 0,004$ |

Примечание. В таблицу не вошли данные о СО продуктов переработки рассматриваемых типов руд, прежде всего концентратов: свинцово-цинкового (ГСО № 680-75), висмутомедно-о (681-75), медного (708-75), цинкового (709-75), свинцового (710-75), аттестованные на 3—10 компонентов.

денения рассматриваемых элементов. Для одного элемента это могут быть кварцевые жилы, а максимум минерализации другого элемента может приходиться на близко расположенный штокверк. В формации среднетемпературных месторождений отмечаются как медно-молибденовые (сульфидно-молибденовые), так и сульфидно-вольфрамовые. Другие типы месторождений серьезного значения для экономики этих металлов пока не имеют. Сведения о СО состава молибденовых и вольфрамовых руд даны ниже (табл. 5.29).

Имеющаяся коллекция СО молибденовых и вольфрамовых руд не исчерпывает всех типов руд, наблюдающихся в природе, но в то же время довольно полно представляет основные их разновидности

Таблица 5.28

Характеристика СО различных оловянных руд

| № п/п | Наименование ГСО | Данные об аттестованных компонентах (элементах). Аттестованная величина ± погрешность аттестации, мас. % |
|-------|---|--|
| 1 | Оловянная касситеритовая руда, ГСО № 168-71 | CaF ₂ = $13,48 \pm 0,16$; Sn = $1,55 \pm 0,04$ |
| 2 | Оловянная касситеритовая руда, ГСО № 169-71 | CaF ₂ = $11,24 \pm 0,17$; Sn = $1,08 \pm 0,04$ |
| 3 | Оловянная касситеритовая руда, ГСО № 322-73 | CaF ₂ = $14,72 \pm 0,16$; As = $0,07 \pm 0,01$; Sn = $0,34 \pm 0,01$ |
| 4 | Оловянно-вольфрамово-бериллиевая руда, ГСО № 323-73 | CaF ₂ = $11,97 \pm 0,16$; BeO = $0,210 \pm 0,014$; Cu = $1,51 \pm 0,01$; Sn = $2,81 \pm 0,03$; As = $2,30 \pm 0,08$; WO ₃ = $0,35 \pm 0,01$ |
| 5 | Оловянно-вольфрамово-бериллиевая руда, ГСО № 324-73 | CaF ₂ = $13,76 \pm 0,19$; BeO = $0,021 \pm 0,002$; Sn = $0,40 \pm 0,01$; As = $0,024 \pm 0,002$; Bi = $0,024 \pm 0,001$; WO ₃ = $0,090 \pm 0,005$ |
| 6 | Оловянная касситеритовая руда, ГСО № 575-74 | CaF ₂ = $2,73 \pm 0,13$; WO ₃ = $0,014 \pm 0,001$; Sn = $0,49 \pm 0,01$ |
| 7 | Оловянная касситеритовая руда, ГСО № 576-74 | CaF ₂ = $3,06 \pm 0,11$; B ₂ O ₃ = $0,047 \pm 0,011$; As = $0,033 \pm 0,003$; Sn = $0,92 \pm 0,03$ |

Характеристика СО различных молибденовых, молибден-вольфрамовых и вольфрамовых руд

| № ц/п | Наименование ГСО | Данные об аттестованных компонентах (элементах). Аттестованная величина ± погрешность аттестации, мас. % |
|----------|--|---|
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | Руда молибдено-вольфрамовая ТМВР-1(2) ГСО № 1100-77 | Mo = 0,043±0,002; W = 0,17±0,01 |
| 2 | Хвосты флотации молибдено-вольфрамовых руд ТМВХ-1 ГСО № 1101-77 | Mo = 0,009±0,001; W = 0,039±0,003 |
| 3 | Молибденовая руда РС-191 ГСО № 1122-77 | Mo = 0,191±0,007 |
| 4 | Молибденовая руда (П-1) ГСО № 1719-79 | Mo = 0,32±0,02; BeO = 0,022±0,003; WO ₃ = 0,024±0,004; Pb = 0,014±0,003 |
| 5 | Вольфрамовая руда ГСО № 1711-79 | Bi = 0,0044±0,0005; Mo = 0,0026±0,0004; WO ₃ = 0,036±0,002; Sn = 0,0071±0,0007; Be = 0,0022±0,0003 |
| 6 | Вольфрамовая руда ГСО № 1712-79 | Cu = 0,077±0,004; Zn = 0,28±0,02; Pb = 0,77±0,02; Bi = 1,30±0,03; Mo = 0,26±0,02; WO ₃ = 6,00±0,10; Sn = 0,89±0,03; Be = 0,021±0,001; Ge = 0,00039±0,00007; Ag = 0,01503±0,00066 |
| 7 | Вольфрамовая руда ГСО № 1713-79 | Bi = 0,015±0,001; Mo = 0,011±0,001; WO ₃ = 0,17±0,01; Sn = 0,028±0,002; Be = 0,0058±0,0007; Ge = 0,00029±0,00006; Ag = 0,00055±0,00004 |
| 8 | Вольфрамовая руда ГСО № 1714-79 | Bi = 0,089±0,003; Mo = 0,041±0,002; WO ₃ = 1,04±0,02; Sn = 0,113±0,005; Ag = 0,00103±0,00010 |
| 9 | Вольфрамовая руда ГСО № 1715-79 | Cu = 0,020±0,002; Zn = 0,038±0,001; Pb = 0,049±0,003; Bi = 0,054±0,003; Mo = 0,026±0,002; WO ₃ = 0,60±0,01; Sn = 0,068±0,004; Be = 0,013±0,002; Ge = 0,00031±0,00005 |
| 10 | Вольфрамовая руда (И-1) ГСО № 1716-79 | Pb = 0,043±0,003; V ₂ O ₅ = 0,024±0,004; Mo = 0,002±0,001; WO ₃ = 0,20±0,01; BeO = 0,038±0,005 |
| 11 | Вольфрамовая руда (X-1) ГСО № 1717-79 | Cu = 0,108±0,002; Zn = 0,15±0,01; Pb = 0,18±0,01; V ₂ O ₅ = 0,018±0,003; Mo = 0,002±0,001; WO ₃ = 0,51±0,02 |
| 12 | Вольфрамовая руда (X-2) ГСО № 1718-79 | Cu = 0,24±0,01; Zn = 0,58±0,02; Pb = 0,64±0,02; Mo = 0,002±0,001; WO ₃ = 2,76±0,07 |
| 13 | Вольфрамовая руда ГСО № 2039-81 | WO ₃ = 0,22±0,01; Mo = 0,0026±0,0005; Bi = 0,023±0,002; Cu = 0,27±0,01; F = 2,47±0,03; |
| 14 | Вольфрамовая руда ГСО № 2040-81 | WO ₃ = 0,49±0,01; Mo = 0,013±0,001; Bi = 0,080±0,005; Cu = 0,38±0,04; F = 5,76±0,20 |

| 1 | 2 | 3 |
|----|--|--|
| 15 | Вольфрамовая руда ГСО № 2041-81 | $WO_3 = 0,076 \pm 0,006$; $Mo = 0,016 \pm 0,001$; $Bi = 0,0058 \pm 0,0009$; $Cu = 0,053 \pm 0,002$; $F = 0,94 \pm 0,03$ |
| 16 | Вольфрамовая руда ГСО № 2042-81 | $WO_3 = 0,38 \pm 0,02$; $Mo = 0,039 \pm 0,003$; $Bi = 0,032 \pm 0,002$; $Cu = 0,105 \pm 0,004$; $F = 4,17 \pm 0,08$ |
| 17 | Вольфрамовый концентрат ГСО № 1710-79 | $WO_3 = 71,6 \pm 0,2$ $Bi = 0,146 \pm 0,008$ |
| 18 | Вольфрамовый концентрат ГСО № 1883-80 | $SiO_2 = 4,93 \pm 0,07$; $MnO = 17,3 \pm 0,1$; $Cu = 0,072 \pm 0,003$; $Pb = 0,07 \pm 0,02$; $WO_3 = 66,59 \pm 0,18$; $S = 0,80 \pm 0,03$ |

(см. табл. 5.29). Как достоинство ряда серий СО этих объектов следует отметить и довольно полную их минералогическую характеристику. Это обстоятельство дает возможность более квалифицированно использовать СО для контроля правильности анализа, а с другой стороны, дает больше необходимой информации при разработке методики анализа.

СО руд редких и редкоземельных элементов

Кратко рассмотрим фактические данные, касающиеся СО руд редких и редкоземельных элементов: Li, Be, Nb и Ta, Zr и РЗЭ. Следует отметить, что для всех перечисленных элементов начало технологическому освоению положено только в XX в., а в плане геолого-геохимического изучения основных форм концентрирования этих металлов процесс еще не совсем закончен. Из перечисленных выше только для ниобиевых и танталовых руд создана усилиями группы Иркутских разработчиков достаточно представительная коллекция СО. Для остальных упомянутых элементов СО руд малочисленны и не приведены в какую-либо систему. Несколько расширяют существующие возможности наличие СО руд, где наряду с «профилирующими» другими элементами попутно аттестованы и рассматриваемые редкие элементы. Так, можно указать на некоторые данные для Be, имеющиеся в связи с аттестацией руд на W (см. табл. 5.29) и Sn (см. табл. 5.28). Несомненно, что в отношении литиевых, цезиевых, бериллиевых руд, а также руд редкоземельных элементов существующая коллекция требует пополнения (табл. 5.30).

СО руд благородных металлов

Требования к СО состава руд благородных металлов принципиально не отличаются от требований, предъявляемых к СО состава любых других руд. Однако некоторые особенности все-таки имеются. Во-первых, руды благородных металлов (золота, платины и пла-

Характеристика СО литиевых, бериллиевых танталониобиевых и циркониевых руд

| № п/п | Наименование СО | Аттестованная величина ± погрешность аттестации, мас. % |
|-------|---|--|
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | Кварц-полевошпатовая руда СРС ГСО № 647-75 | $Fe_2O_3_{общ} = 1,18 \pm 0,05$; $Na_2O = 3,92 \pm 0,04$; $K_2O = 3,05 \pm 0,03$; $Li_2O = 0,58 \pm 0,01$ |
| 2 | Кварц-полевошпатовая руда СКС ГСО № 648-75 | $Fe_2O_3_{общ} = 1,94 \pm 0,05$; $Na_2O = 1,13 \pm 0,02$; $K_2O = 0,59 \pm 0,01$; $Li_2O = 4,85 \pm 0,05$ |
| 3 | Кварц-полевошпатовая руда СХС ГСО № 649-75 | $Fe_2O_3_{общ} = 1,09 \pm 0,02$; $Na_2O = 4,18 \pm 0,07$; $K_2O = 3,15 \pm 0,03$; $Li_2O = 0,23 \pm 0,01$ |
| 4 | Руда слюдисто-полевошпат-геггельвиновая ГСО № 2186-81 | $SiO_2 = 61,57 \pm 0,14$; $TiO_2 = 0,15 \pm 0,01$; $Al_2O_3 = 14,42 \pm 0,20$; $MnO = 0,40 \pm 0,02$; $CaO = 0,56 \pm 0,04$; $Na_2O = 3,37 \pm 0,04$; $K_2O = 6,96 \pm 0,06$; $Cu = 0,0053 \pm 0,0005$; $Zn = 4,29 \pm 0,08$; $Cd = 0,0089 \pm 0,0006$; $Li = 0,025 \pm 0,002$; $Rb = 0,164 \pm 0,009$; $Cs = 0,0016 \pm 0,0003$; $Be = 0,45 \pm 0,02$; $Ta = 0,0020 \pm 0,0003$; $Nb = 0,020 \pm 0,003$; $Tl = 0,0012 \pm 0,0002$; $P_2O_5 = 0,014 \pm 0,002$; $F = 0,61 \pm 0,03$ |
| 5 | Руда танталониобиевая, амазонитовый гранит СВТ-1 ГСО № 101-71 | $Ta_2O_5 = 0,0120 \pm 0,0007$; $Nb_2O_5 = 0,017 \pm 0,001$ |
| 6 | Руда танталониобиевая, амазонитовый гранит СВТ-3 ГСО № 102-71 | $Ta_2O_5 = 0,029 \pm 0,001$; $Nb_2O_5 = 0,080 \pm 0,002$ |
| 7 | Руда танталониобиевая, альбитизированный гранит СВТ-5 ГСО № 103-71 | $Ta_2O_5 = 0,0190 \pm 0,0007$; $Nb_2O_5 = 0,0134 \pm 0,0005$ |
| 8 | Концентрат танталониобиевый СВТ-6 ГСО № 104-71 | $Ta_2O_5 = 0,147 \pm 0,006$; $Nb_2O_5 = 0,110 \pm 0,005$ |
| 9 | Руда танталониобиевая, перматит СВТ-7 ГСО № 105-71 | $Ta_2O_5 = 0,0090 \pm 0,0006$; $Nb_2O_5 = 0,0077 \pm 0,0005$ |
| 10 | Концентрат танталониобиевый СВТ-8 ГСО № 106-71 | $Ta_2O_5 = 3,0 \pm 0,1$; $Nb_2O_5 = 1,06 \pm 0,06$ |
| 11 | Концентрат ниобиевый СВТ-9 ГСО № 107-71 | $Ta_2O_5 = 0,047 \pm 0,005$; $Nb_2O_5 = 2,03 \pm 0,04$ |
| 12 | Руда танталониобиевая, карбонатит СВТ-12 ГСО № 346-73 | $Ta_2O_5 = 0,021 \pm 0,001$; $Nb_2O_5 = 0,100 \pm 0,004$ |
| 13 | Руда танталониобиевая, перматит СВТ-13 ГСО № 347-73 | $Ta_2O_5 = 0,030 \pm 0,001$; $Li_2O = 1,41 \pm 0,06$; $Nb_2O_5 = 0,0130 \pm 0,0005$; $Cs_2O = 0,82 \pm 0,04$ |

| 1 | 2 | 3 |
|----|---|---|
| 14 | Концентрат танталитовый СВТ-14 ГСО № 348-73 | $Ta_2O_5 = 34,0 \pm 0,6;$ $Nb_2O_5 = 21,5 \pm 0,2$ |
| 15 | Концентрат колумбитовый СВТ-15 ГСО № 349-73 | $Ta_2O_5 = 23,7 \pm 0,3;$ $Nb_2O_5 = 37,5 \pm 0,6$ |
| 16 | Концентрат лопаритовый СВТ-16А ГСО № 350-75 | $Ta_2O_5 = 0,64 \pm 0,03;$ $Nb_2O_5 = 8,4 \pm 0,1;$ $TiO_2 = 38,5 \pm 0,4;$ $\Sigma P_3O_5 = 31,1 \pm 0,4;$ $CeO_2 = 16,2 \pm 0,3;$ $La_2O_3 = 8,4 \pm 0,2;$ $Nd_2O_3 = 4,10 \pm 0,2;$ $Pr_2O_5 = (1,59);$ $Eu_2O_3 = 0,053 \pm 0,002;$ $ThO_2 = 0,69 \pm 0,04;$ $Dy_2O_3 = 0,017 \pm 0,002;$ $Y_2O_3 = 0,033 \pm 0,004$ |
| 17 | Концентрат танталонниобиевый СВТ-17 ГСО № 651-75 | $Ta_2O_5 = 17,6 \pm 0,2;$ $Nb_2O_5 = 41,0 \pm 0,3;$ $SiO_2 = 6,8 \pm 0,2$ |
| 18 | Руда циркониевая СЦ-1 ГСО № 2273-82 | $SiO_2 = 56,12 \pm 0,40;$ $TiO_2 = 20,69 \pm 0,30;$ $Fe_2O_{3,общ} = 6,85 \pm 0,20;$ $MgO = 0,31 \pm 0,05;$ $MnO = 0,20 \pm 0,01;$ $Na_2O = 0,035 \pm 0,009;$ $Cr = 0,27 \pm 0,03;$ $Zr = 3,87 \pm 0,09$ |

тиноидов), по сравнению с рудами других элементов, более близкой и тесной зависимостью увязаны с экономикой страны и, следовательно, требуют и хорошей (лучшей) базы по стандартизации измерений. Во-вторых, сами геохимические закономерности нахождения благородных металлов в природе, т. е. сами закономерности их концентрирования и рассеяния делают проблему создания СО таких руд, с учетом решения вопросов неоднородности, довольно-таки сложной задачей.

Наряду с СО руд благородных металлов разработчики часто создают и СО продуктов технологической их переработки — флотационных концентратов, а также хвостов различных процессов. Количество аттестуемых элементов при создании СО упомянутых материалов, как правило, невелико. Так, для золотосодержащих руд это обычно Au и Ag, иногда еще As, Sb, S. Для платиносодержащих материалов кроме Pt добавляется Au, а также некоторые платиноиды. В концентратах обычно аттестован и основной компонент — Cu, Ni и др. Более детальные данные по СО руд благородных металлов даны в табл. 5.31.

СО руд радиоактивных элементов

Урановые и ториевые руды довольно разнообразны. Так, известны следующие разновидности урановых руд: ураноносные гранитные пегматиты с уранинитом, тантало-титано-ниобатами урана, монацитом; гидротермальные месторождения — высоко- и средне-температурные, генетически связанные с кислыми и умеренно кислыми гранитоидами. Здесь выделяется [47] несколько разновидностей:

Характеристика СО руд благородных металлов и продуктов их переработки

| № п/п | Наименование ГСО | Аттестованное значение ± погрешность аттестации, мас. % |
|-------|--|--|
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | Золотосодержащая руда ГСО № 1121-77 | Au = 0,00205 ± 0,00006 |
| 2 | Золото-серебряная руда РЗС-1 ГСО № 900-76 | Au = 0,00521 ± 0,00010; Ag = 0,01291 ± 0,00020 |
| 3 | Кварцевая золото-серебряная руда РЗС-2 ГСО № 1677-79 | Au = 0,00058 ± 0,00002; Ag = 0,0041 ± 0,00008 |
| 4 | Золото-серебряная руда РЗС-3 ГСО № 2155-81 | Au = 0,000094 ± 0,000004; Ag = 0,00051 ± 0,00001 |
| 5 | Золото-серебряная руда РЗС-4 ГСО № 2648-83 | Au = 0,000087 ± 0,000004; Ag = 0,00021 ± 0,00001 |
| 6 | Золотосодержащая руда СЗР-1 ГСО № 1789-80 | Au = 0,00045 ± 0,00001; As = 1,04 ± 0,02; Ag = 0,00011 ± 0,00001; Sb = 0,0037 ± 0,0005; S = 3,34 ± 0,02 |
| 7 | Флотоконцентрат золото-содержащей руды СЗК-1 ГСО № 1787-80 | Au = 0,0036 ± 0,0001; As = 8,40 ± 0,15; Ag = 0,00067 ± 0,00005; Sb = 0,020 ± 0,002; S = 28,89 ± 0,10 |
| 8 | Флотоконцентрат золото-содержащей руды СЗК-2 ГСО № 1788-80 | Au = 0,0033 ± 0,0001; As = 7,88 ± 0,11; Ag = 0,00062 ± 0,00005; Sb = 0,017 ± 0,003; S = 25,86 ± 0,16 |
| 9 | Хвосты флотации золото-содержащей руды СЗХ-1 ГСО № 1790-80 | Au = 0,0001 ± 0,00001; As = 0,16 ± 0,01; Ag = 0,000031 ± 0,000005; Sb = 0,0016 ± 0,0002; S = 0,37 ± 0,01 |
| 10 | Хвосты гравитации золото-содержащей руды СЗХ-2 ГСО № 1791-80 | Au = 0,0002 ± 0,00001; As = 0,087 ± 0,005; Ag = 0,000062 ± 0,000006; S = 0,38 ± 0,01 |
| 11 | Золотосодержащая руда СЗР-2 ГСО № 2738-83 | Au = 0,00046 ± 0,00002; As = 1,10 ± 0,03; Ag = 0,00011 ± 0,00001; Sb = 0,004 ± 0,001; S = 3,34 ± 0,03 |
| 12 | Флотоконцентрат золото-содержащей руды СЗК-3 ГСО № 2739-83 | Au = 0,0034 ± 0,0001; As = 8,0 ± 0,1; Ag = 0,0005 ± 0,00003; Sb = 0,020 ± 0,002; S = 26,0 ± 0,2 |
| 13 | Хвосты флотации золото-содержащей руды СЗХ-3 ГСО № 2740-83 | Au = 0,00009 ± 0,00001; As = 0,17 ± 0,01; Ag = 0,000031 ± 0,000002; Sb = 0,0019 ± 0,0002; S = 0,38 ± 0,02 |
| 14 | Хвосты гравитации золото-содержащей руды СЗХ-4, ГСО № 2741-83 | Au = 0,00016 ± 0,00002; As = 0,080 ± 0,004; Ag = 0,000053 ± 0,000006; S = 0,33 ± 0,02 |
| 15 | Руда золотосодержащая флюсовая РЗФ-1 ГСО № 3159-85 | SiO ₂ = 88,84 ± 0,37; Au = 0,0031 ± 0,0001 Fe ₂ O ₃ = 2,15 ± 0,06 |
| 16 | Руда сульфидная медно-никелевая Ж-3 ГСО № 928-76 | Pt = 0,000116 ± 0,000011; Pd = 0,000564 ± 0,000030; Rh = 0,000066 ± 0,000007; Ir = 0,0000054 ± 0,0000026; |

| 1 | 2 | 3 |
|----|--|--|
| 17 | Руда сульфидная медно-никелевая ВТ-1 ГСО № 929-86 | Ru = 0,000019±0,000015; Au = 0,000012±0,000002 Pt = 0,000255±0,000034; Pd = 0,000640±0,000045; Rh = 0,000033±0,000005; Ir = 0,0000041±0,0000005; Ru = 0,000010±0,000001; Au = 0,000026±0,000004 |
| 18 | Концентрат медный КМ-1 ГСО № 1701-86 | {Cu = 23,6±1,1;} Ni = 1,6±0,1; Pt = 0,00086±0,00004; Pd = 0,00376±0,00042; Rh = 0,000027±0,000002; Ru = 0,000012±0,000001; Ir = 0,0000052± ±0,0000004; Au = 0,00038±0,00003; Os = 0,0000022±0,0000002 |
| 19 | Концентрат никелевый КН-1 ГСО № 1702-86 | Ni = 5,4±0,2; (Cu = 3,0±0,2) Pt = 0,00086± ±0,00003; Pd = 0,00300±0,00022; Rh = 0,000098±0,000009; Ru = 0,000034± ±0,000006; Ir = 0,000011±0,000001; Au = 0,000084±0,000009; Ag = 0,00234± ±0,00022; Os = 0,000006±0,000001 |
| 20 | Хвосты обогащения ХО-1 ГСО № 1703-86 | Cu = 0,070±0,003; (Ni = 0,41±0,02) Pt = 0,43·10 ⁻⁴ ±0,09·10 ⁻⁴ ; Pd = 0,84·10 ⁻⁴ ±0,17·10 ⁻⁴ ; Rh = 9,6·10 ⁻⁶ ±1,3·10 ⁻⁶ ; Ru = 2,9·10 ⁻⁶ ±1,3·10 ⁻⁶ ; Ir = 1,0·10 ⁻⁶ ±0,1·10 ⁻⁶ ; Au = 7·10 ⁻⁶ ±1·10 ⁻⁶ ; Ag = 58·10 ⁻⁶ ±7·10 ⁻⁶ (Os = 1,1·10 ⁻⁶ ±0,4·10 ⁻⁶) |

формация скарновых и высокотемпературных месторождений урановой смолки в ассоциации с магнетитом, гематитом, иногда небольшим количеством арсенидов Co и Ni, высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения медно-урано-кобальтовой формации (урановая смолка с халькопиритом, линнеитом и др.), средне- до низкотемпературных месторождения урановой смолки в ассоциации с арсенидами Co, Ni, Fe, минералами Bi, Ag, халькопиритом, баритом, флюоритом, — это так называемые месторождения пятиэлементной (Co, Ni, Bi, Ag, U) или восьмиэлементной (Co, Ni, Bi, Ag, U, Cu, As, Fe) формаций. Наблюдается также ассоциация урана с молибденом [154], в некоторых районах проявления медно-молибденового оруденения, а также очень своеобразная ассоциация урана с селеном в молодых вулканических областях. Другие типы месторождений урана менее существенны по значимости и их доля в общей добыче урана невелика.

Ториевые руды значительно менее разнообразны, поскольку минерализация обычно связана с монацитом в россыпях, образующихся как при разрушении убогих магматических месторождений (массивы гранитов и сиенитов), так и при разрушении пегматитовых

Характеристика СО руд радиоактивных элементов

| № п/п | Наименование ГСО | Аттестованное значение ± погрешность аттестации, мас. % |
|-------|--|--|
| 1 | Урановая руда УКРС-72,8 ГСО № 1860-80 | $U = 0,0728 \pm 0,0026$; $Ra = 2,42 \cdot 10^{-8} \pm 6 \cdot 10^{-10}$ |
| 2 | Урановая руда УКРС-41,9 ГСО № 1861-80 | $U = 0,0419 \pm 0,0014$; $Ra = 1,30 \cdot 10^{-8} \pm 5 \cdot 10^{-10}$ |
| 3 | Урановая руда УРС-3100 ГСО № 1939-80 | $Th = 0,00237 \pm 0,00017$; $K = 3,11 \pm 0,05$; $U = 3,09 \pm 0,05$; $Ra = 1,03 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-8}$ |
| 4 | Ториевая руда ТРС-462 ГСО № 1992-80 | $ThO_2 = 0,462 \pm 0,016$ |
| 5 | Ториевая руда ТРС-11,6 ГСО № 1993-80 | $ThO_2 = 0,0116 \pm 0,0010$ |
| 6 | Ториевая руда ТРС-19,7 ГСО № 1994-80 | $ThO_2 = 0,0197 \pm 0,0010$ |

тел. Некоторое значение имеют пневматолитовые и гидротермальные месторождения, связанные с гранитоидами, в которых с рудами олова, свинца и цинка ассоциирует ферриторит. Имеющиеся СО урановых и ториевых руд представлены в табл. 5.32.

СО руд элементов магматических эманаций

К элементам магматических эманаций А. Н. Заварицкий [113] отнесил бор, фтор, фосфор, хлор, серу, углерод, азот, кислород. Для некоторых из перечисленных элементов термин «руда» в обычном понимании этого слова, конечно, неприемлем, например к кислороду и азоту, которые в свободном состоянии составляют атмосферу и, таким образом, самой выгодной рудой в данном случае является воздух. Для других элементов этой группы понятие «руда» связано, как и обычно, с минеральной формой, хотя, конечно, формы эти весьма разнообразны. Так, хлор распределен главным образом в виде залежей каменной соли (или NaCl, растворенного в воде морей и океанов), фосфор — в виде фосфоритов (осадочные образования) и апатитовых эндогенных образований, сера — в виде вулканических образований и в морских осадках, углерод — биогенный элемент, и значительное его количество входит в состав горючих ископаемых (нефть, природный газ, уголь) и в разнообразные карбонатные образования и др.

Стандартных образцов состава различных образований элементов рассматриваемой группы пока немного (табл. 5.33). Есть среди СО в этой группе и недоразумения с названиями (см. табл. 5.33). Всегда в минералогии и петрографии считалось, что если образец (проба) назван(а) как отдельная минеральная фаза, то в данном образце (или пробе) данный минерал преобладает настолько, что

Характеристика СО руд элементов магматических эманаций

| № п/п | Наименование ГСО, СТ СЭВ | Аттестованное значение ± погрешность аттестации, мас. % |
|-------|---|--|
| 1 | Руда бора СБР-1 ГСО № 2272-82 | $\text{SiO}_2 = 41,43 \pm 0,28$; $\text{TiO}_2 = 0,068 \pm 0,003$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,73 \pm 0,08$; $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{общ}} = 5,78 \pm 0,18$; $\text{CaO} = 31,92 \pm 0,23$; $\text{MgO} = 0,48 \pm 0,06$; $\text{MnO} = 1,38 \pm 0,05$; $\text{K}_2\text{O} = 0,042 \pm 0,008$; $\text{As} = 0,016 \pm 0,02$; $\text{B} = 2,90 \pm 0,11$; $\text{Pb} = 0,0045 \pm 0,0012$ |
| 2 | Флюорит ХЖ СТ СЭВ 2298-80 (МНР) | $\text{SiO}_2 = 23,04 \pm 0,01$; $\text{TiO}_2 = 0,047 \pm 0,004$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,35 \pm 0,05$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,340 \pm 0,014$; $\text{Ca} = 37,32 \pm 0,19$; $\text{K}_2\text{O} = 0,99 \pm 0,05$; $\text{F} = 34,92 \pm 0,19$ |
| 3 | Флюорит FM СТ СЭВ 2979-81 (ЧССР) † | $\text{SiO}_2 = 22,59 \pm 0,17$; $\text{TiO}_2 = 0,018 \pm 0,002$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,276 \pm 0,038$; $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{общ}} = 0,498 \pm 0,010$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,027 \pm 0,004$; $\text{Ca} = 35,91 \pm 0,24$; $\text{S}_{\text{общ}} = 0,92 \pm 0,03$; $\text{F} = 34,09 \pm 0,38$ |
| 4 | Флюоритовый концентрат К-3 ГСО № 1822-80 | $\text{CaF}_2 = 93,86 \pm 0,19$; $\text{CaCO}_3 = 0,41 \pm 0,02$; $\text{SiO}_2 = 3,16 \pm 0,04$; $\text{S} = 0,410 \pm 0,010$; $\text{P} = 0,057 \pm 0,004$ |
| 5 | Криолит СК-1 марки К-1 ГСО № 1824-80 | $\text{F} = 54,85 \pm 0,16$; $\text{Na} = 23,17 \pm 0,10$; $\text{Al} = 17,19 \pm 0,07$; $\text{SiO}_2 = 0,58 \pm 0,01$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,054 \pm 0,001$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,013 \pm 0,001$; $\text{SO}_1 = 0,51 \pm 0,03$ |
| 6 | Апатитовый концентрат ГСО № 2462-82 | $\text{SiO}_2 = 2,07 \pm 0,15$; $\text{TiO}_2 = 0,44 \pm 0,01$; $\text{Fe} = 0,46 \pm 0,01$; $\text{MnO} = 0,039 \pm 0,004$; $\text{CaO} = 50,66 \pm 0,28$; $\text{MgO} = 0,081 \pm 0,012$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,43 \pm 0,04$; $\text{K}_2\text{O} = 0,18 \pm 0,02$; $\text{SrO} = 2,64 \pm 0,18$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 39,27 \pm 0,27$; $\text{F} = 3,14 \pm 0,04$; $\Sigma(\text{TR}_2)_3\text{O}_3 = 0,83 \pm 0,04$; $\text{La}_2\text{O}_3 = 0,24 \pm 0,03$; $\text{CeO}_2 = 0,36 \pm 0,03$; $\text{Pr}_2\text{O}_3 = 0,040 \pm 0,006$; $\text{Nd}_2\text{O}_3 = 0,14 \pm 0,01$; $\text{Eu}_2\text{O}_3 = 0,0058 \pm 0,0011$; $\text{Tb}_2\text{O}_3 = 0,0018 \pm 0,0006$; $\text{Sm}_2\text{O}_3 = 0,021 \pm 0,004$; $\text{Gd}_2\text{O}_3 = 0,022 \pm 0,006$; $\text{Dy}_2\text{O}_3 = 0,0078 \pm 0,0017$; $\text{Yb}_2\text{O}_3 = 0,0014 \pm 0,0004$; $\text{Y}_2\text{O}_3 = 0,040 \pm 0,005$ |
| 7 | Апатит AP ГСО № 2463-82 | $\text{SiO}_2 = 27,52 \pm 0,18$; $\text{TiO}_2 = 2,68 \pm 0,06$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,62 \pm 0,33$; $\text{Fe} = 4,37 \pm 0,10$; $\text{MnO} = 0,15 \pm 0,01$; $\text{CaO} = 20,84 \pm 0,21$; $\text{MgO} = 0,97 \pm 0,07$; $\text{Na}_2\text{O} = 5,98 \pm 0,23$; $\text{K}_2\text{O} = 3,55 \pm 0,16$; $\text{SrO} = 1,12 \pm 0,10$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 14,41 \pm 0,14$; $\text{F} = 1,12 \pm 0,07$; $\Sigma(\text{TR})_2\text{O}_3 = 0,37 \pm 0,02$; $\text{La}_2\text{O}_3 = 0,101 \pm 0,009$; $\text{CeO}_2 = 0,16 \pm 0,01$; $\text{Pr}_2\text{O}_3 = 0,018 \pm 0,005$; $\text{Nd}_2\text{O}_3 = 0,060 \pm 0,006$; $\text{Sm}_2\text{O}_3 = 0,0085 \pm 0,0008$; $\text{Eu}_2\text{O}_3 = 0,0026 \pm 0,0004$; $\text{Dy}_2\text{O}_3 = 0,0040 \pm 0,0011$; $\text{Yb}_2\text{O}_3 = 0,00073 \pm 0,00014$; $\text{Y}_2\text{O}_3 = 0,021 \pm 0,004$ |
| 8 | Фосфорит ХФ СТ СЭВ 3530-82 (МНР) | $\text{SiO}_2 = 28,04 \pm 0,12$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,37 \pm 0,03$; $\text{MgO} = 8,30 \pm 0,10$; $\text{CaO} = 33,80 \pm 0,16$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,12 \pm 0,02$; $\text{K}_2\text{O} = 0,077 \pm 0,006$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 13,81 \pm 0,11$ |
| 9 | Серная руда SMa СТ СЭВ 2983-81 (ПНР) | $\text{SiO}_2 = 0,54 \pm 0,03$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,22 \pm 0,01$; $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{общ}} = 0,15 \pm 0,01$; $\text{MnO} = 0,0090 \pm 0,0015$; $\text{S}_{\text{эл}} = 46,3 \pm 0,25$ $\text{MgO} = 0,24 \pm 0,02$; $\text{CaO} = 28,40 \pm 0,09$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,061 \pm 0,006$; $\text{K}_2\text{O} = 0,040 \pm 0,007$; $\text{CO}_2 = 22,4 \pm 0,2$; $\text{SO}_3 = 1,00 \pm 0,01$; $\text{SrO} = 0,53 \pm 0,02$ |

Примечание. Стандартный образец СК-1 представляет собой одну из разновидностей технического искусственного криолита. Силикатно-флюоритовые руды представлены ГСО № 150-73 ($\text{CaF}_2 = 8,06 \pm 0,19$) и ГСО № 253-73 ($\text{CaF}_2 = 58,7 \pm 0,3$).

другие минеральные фазы просто трудно учесть. И уже, во всяком случае, отдельная минеральная фаза (флюорит или апатит) — более концентрированное по данному компоненту (минералу) образование, чем концентрат этого же минерала (флюоритовый, апатитовый и так далее!). Поэтому очень странно описывать флюориты (ХЖ и FM) значительно более, чем флюоритовые концентраты, загрязненные посторонними примесями (см. табл. 5.33). То же следует отметить и при сравнении апатита AP и апатитового концентрата. Конечно же, упомянутые СО флюоритов и апатита должны были бы называться флюоритовыми и апатитовыми рудами.

5.2. СО ПОЧВ

Ясно, какое большое значение для реализации программ детального изучения почв имеют СО состава этих образований. Кроме агрохимического направления в использовании СО почвенных масс имеются еще два очень важных аспекта, для решения задач которых СО почв необходимы. Во-первых, это исследования техногенного влияния на состав почв и изучение загрязнения почв токсичными микроэлементами (As, Be, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn, Cd, Hg). Второй аспект использования СО почв — обеспечение достоверности результатов при выполнении аналитических программ поисковых геохимических съемок. Практически в каждой центральной лаборатории любого производственного геологического объединения анализируются десятки тысяч проб при поисках по вторичным литохимическим ореолам (по старой терминологии — металлотрическая съемка).

Несмотря на отмеченную важность разработки СО почв, таких СО в мире пока немного. Наиболее известны комплекты СО, созданные в Канаде (SO-1 — SO-4) и СССР (СП-1, СП-2, СП-3). Кроме того, имеются и некоторые другие отдельные СО почв. Например, СО Soil-5, созданный Международным агентством по атомной энергии (ИАЕА), СО — S-10 южно-африканского MINTЕКа, СО почв GXR-2, GXR-5, GXR-6 из серии поисковых СО, обсуждавшихся выше. Первые в СССР СО почв разрабатывались совместными усилиями коллективов лаборатории метрологического обеспечения физических методов анализа Научно-исследовательского института прикладной физики при Иркутском университете и Почвенного института им. В. В. Докучаева. Для изготовления первых трех СО почв были использованы почвы, наиболее распространенные в европейской части СССР: СП-1 — чернозем мощный тяжелосуглинистый на лесовидном суглинке (Курская областная опытная станция); СП-2 — дерново-подзолистая среднесуглинистая на покровном суглинке (Зеленоградск, Московская область); СП-3 — светло-каштановая тяжелосуглинистая на хвалынской слабозасоленной карбонатной глине (Джаныбек, Северо-Прикаспийская низменность).

Валовой химический состав почвы определяется прежде всего минеральным и механическим составом, а также характером почвообразо-

вания, т. е. типом почвы, что можно наиболее полно увидеть при ее профильном рассмотрении [30]. Краткая характеристика отобранных почв такова.

Чернозем типичный взят с глубины 10—30 см. Это наиболее гумусированная из трех перечисленных почв — содержание гумуса 6,5%. Обменных оснований (Ca + Mg) 46 мг-экв. на 100 г почвы; pH водный 6,5; карбонатов нет. Частиц < 0,01 мм 55%, < 0,001 мм 25%. Состав первичных минералов (% от массы почвы): кварц 30—40, полевые шпаты 8—12, слюды и гидрослюды 4—8, прочие минералы (в том числе акцессорные) 8—14%. Состав вторичных минералов: монтмориллонит 8—15, каолинит 3—8, смешанослойные 4—10, хлорит 4—8, полутороксида и гидроксида (Fe₂O₃) 2—4%.

Дерново-подзолистая почва взята с глубины 17—33 см (горизонт А₂). Гумуса в этой почве очень мало (0,5%), в ней самое низкое содержание полутороксида, малая емкость почвенного поглощающего комплекса; почва кислая. Обменных катионов (Ca + Mg + H) 5,3 мг-экв., гидротметрическая кислотность 5,2 мг-экв., pH солевой 4,1. Частиц < 0,05 мм 92%, в том числе < 0,01 мм 30%, и < 0,001 мм 8%. Состав первичных минералов (% от массы почвы): кварц 40—50, полевые шпаты 4—10, слюды и гидрослюды 3—6, прочие минералы (в том числе акцессорные) 6—11. Состав вторичных минералов: монтмориллонит 5—12, каолинит 6—15, смешанослойные 3—8, хлорит 2—4, полутороксида и гидроксида 3—6%.

Светло-каштановая почва взята из переходного по гумусу горизонта с глубины 10—20 см (надкарбонатного горизонта А, с малым содержанием растворимых солей, слабым вскипанием от HCl). Содержание гумуса 1,9%, емкость обмена (Ca + Mg + Na) 38,5 мг-экв. на 100 г почвы, pH водный 7,8. Сумма растворимых солей (от массы почвы) 0,04%. Ионный состав: SO₄²⁺ 0,12—0,14; Cl⁻ 0,04—0,05; Ca²⁺ 0,42—0,52; Mg⁺ < 0,10—0,18; Na⁺ 0,13—0,17 мг-экв. Частиц < 0,05 мм 95%, в том числе 0,01 мм 48%, и < 0,001 мм 31%. Состав первичных минералов (% от массы почвы): кварц 25—32, полевые шпаты 10—16, слюды и гидрослюды 8—12, прочие минералы (в том числе акцессорные) 10—16%. Состав вторичных минералов: монтмориллонит 10—16, каолинит 2—5, смешанослойные 5—12, хлорит 5—10, полутороксида и гидроксида 1—2%.

В МЛЭ в создании СО приняло участие более 40 научно-исследовательских и производственных организаций. Используются следующие методы: химические (фотометрический, титриметрический, гравиметрический) и физические (рентгеноскопический, эмиссионный спектральный, атомно-абсорбционный, нейтронно-активационный, фотометрии пламени).

Результаты аттестационных исследований СО почв СП-1, СП-2 и СП-3 даны в табл. 5. 34. В оксидах представлены содержания элементов, выражающие в почвоведении так называемый валовой химический состав почв (подобно главным компонентам горных пород). Другие компоненты приведены в элементной форме. Всего аттестовано по 33—35 элементов. Вместе с информацией о содержаниях еще 16 элементов установлены данные более чем для 50 элементов. При-

Химический состав СО почв серии СП-1 — СП-3, мас. %

| Компонент | СП-1, курский чернозем | СП-2, московская дерново-подзолистая почва | СП-3, прикаспийская светло-каштановая почва |
|---|------------------------|--|---|
| SiO ₂ | 69,53±0,21 | 78,33±0,12 | 65,72±0,08 |
| TiO ₂ | 0,75±0,02 | 0,84±0,03 | 0,73±0,01 |
| Al ₂ O ₃ | 10,37±0,08 | 9,57±0,06 | 12,61±0,07 |
| Fe ₂ O ₃ _{общ} | 3,81±0,05 | 2,98±0,05 | 4,91±0,04 |
| MnO | 0,077±0,002 | 0,070±0,002 | 0,092±0,002 |
| CaO | 1,63±0,05 | 0,81±0,04 | 2,86±0,06 |
| MgO | 1,02±0,03 | 0,77±0,01 | 1,95±0,04 |
| Na ₂ O | 0,80±0,03 | 1,15±0,05 | 1,16±0,05 |
| K ₂ O | 2,29±0,06 | 2,47±0,05 | 2,51±0,13 |
| P ₂ O ₅ | 0,17±0,01 | 0,075±0,006 | 0,21±0,01 |
| П. п. и. | 9,17±0,14 | 2,59±0,08 | 6,70±0,11 |
| B | 0,0053±0,0007 | 0,0043±0,0008 | 0,0071±0,0012 |
| Ba | 0,043±0,007 | 0,053±0,009 | 0,047±0,006 |
| Be | 0,0002±0,00003 | 0,00015±0,00002 | 0,00022±0,00004 |
| Co | 0,0010±0,0001 | 0,0010±0,0001 | 0,0014±0,0001 |
| Cr | 0,0082±0,0005 | 0,0084±0,0008 | 0,014±0,001 |
| Cs | (0,00037) | (0,00023) | (0,0005) |
| Cu | 0,0022±0,0001 | 0,0017±0,0001 | 0,0030±0,0001 |
| F | 0,028±0,004 | 0,021±0,002 | 0,036±0,004 |
| Ga | 0,0010±0,0002 | 0,00085±0,00014 | 0,0013±0,0002 |
| La | 0,0038±0,0003 | 0,0033±0,0001 | (0,0037) |
| Li | 0,0020±0,0005 | (0,0016) | 0,0024±0,0007 |
| Mo | 0,00010±0,00001 | 0,00010±0,00002 | 0,00011±0,00002 |
| Nb | 0,0017±0,0004 | 0,0022±0,0002 | (0,0018) |
| Ni | 0,0033±0,0003 | 0,0025±0,0002 | 0,0056±0,0004 |
| Pb | 0,0016±0,0003 | 0,0014±0,0001 | 0,0016±0,0003 |
| Rb | 0,0084±0,0015 | 0,0072±0,0007 | 0,00850±0,0005 |
| S | 0,069±0,015 | (0,061) | 0,028±0,008 |
| Sc | 0,0012±0,0001 | 0,00094±0,00014 | 0,0014±0,0002 |
| Sn | 0,00039±0,00005 | 0,00028±0,00003 | 0,00049±0,00010 |
| Sr | 0,013±0,002 | 0,012±0,002 | 0,016±0,003 |
| V | 0,0077±0,0008 | 0,0064±0,0007 | 0,011±0,001 |
| Y | (0,0039) | 0,0027±0,0003 | 0,0028±0,0002 |
| Yb | 0,00040±0,00009 | 0,00031±0,00001 | 0,00032±0,00004 |
| Zn | 0,0052±0,0002 | 0,0045±0,0006 | 0,0073±0,0002 |
| Zr | 0,045±0,005 | 0,054±0,007 | 0,030±0,002 |

мерно такая же информационная нагрузка характерна для канадских СО почв SO-1 — SO-4, однако в ранге «аттестованных» для этих образцов указаны только 20—22 элемента.

Необходима ли подобная довольно детальная характеристика химического состава СО почв? Конечно нужна, потому что почва

является самым сложным природным телом на планете и приводимые в Свидетельствах данные еще не охватывают все многообразие ее химического состава. Кроме того, СО почв вследствие своей универсальности могут быть использованы не только в почвоведении. Изготовленные СО рекомендуются для использования в практике аналитических лабораторий геологической и геохимических служб страны при анализе современных осадочных пород, а также и (конечно, в меньшей мере) при анализе горных пород другого генезиса — осадочно-метаморфических и магматических. Особая роль СО почвенных масс выявляется при решении аналитических задач, затрагивающих интересы охраны окружающей среды и обеспечения правильности аналитических данных металлометрических съемок при поисках минерального сырья.

Аттестация содержания элементов в почвах представлена с различной погрешностью: от десятых долей процента (для Si и Al) до десятков процентов (для ряда микроэлементов и редких земель). В общем случае чем меньше абсолютное содержание элемента, тем больше возможная погрешность. Однако для элементов-примесей даже в близких концентрациях погрешность аттестации различна. Здесь сказывается также разная разработанность методов анализа (предел обнаружения, воспроизводимость, наличие систематических погрешностей и др.). В качестве примера не очень хорошо определяемых элементов можно привести серу в невысоких концентрациях (дерново-подзолистая почва). Необходимо признать, что определение валового содержания серы в сплаве почвы с углекислыми солями гравиметрическим и титриметрическим методами не дает удовлетворительных результатов. Многие методы валового анализа почв, особенно на содержание элементов, присутствующих в почве в очень малых количествах, далеко не совершенны и требуют оптимизации, для чего работа над совершенствованием СО почв также должна быть продолжена.

Результаты сравнительной оценки межлабораторных анализов, выполненных химическими (почвенно-агрохимическими лабораториями) и физическими (геолого-геохимическими лабораториями) методами, приведены в табл. 5.35. Сравнение проведено по валовому содержанию основных компонентов почвы. Средние результаты анализов по обоим группам лабораторий довольно близки между собой, но размах величин для почвенно-агрохимических лабораторий в среднем в 2 раза больше, чем для лабораторий геолого-геохимического профиля. Последние дали средние результаты, гораздо более близкие к аттестационным величинам, чем почвенно-агрохимические лаборатории.

Каждый из приготовленных СО пригоден для использования при анализе всех типов почв суглинистого механического состава, однако предпочтительнее использовать СП-1 при анализе различного вида черноземов и пойменных (луговых) почв; СП-2 — при анализе подзолистых, дерново-подзолистых, бурых лесных (кислых), серых лесных и субтропических (красно-, желтоземов и подзолистых почв); СП-3 — при анализе каштановых, сероземных, бурых и коричневых (карбонатных) почв.

Сравнение результатов анализов почвенных масс почвенно-агрохимическими (1) и геолого-геохимическими (2) лабораториями и их аттестация (3), мас. %

| Оксид | СП-1, чернозем | | | СП-2, дерново-подзо- листая почва | | | СП-3, светло-каштан- новая почва | | |
|--------------------------------|----------------|------|-------|--------------------------------------|------|-------|-------------------------------------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| SiO ₂ | 70,0 | 69,7 | 69,53 | 78,5 | 78,2 | 78,33 | 66,1 | 65,8 | 65,72 |
| Al ₂ O ₃ | 10,9 | 10,5 | 10,37 | 9,9 | 9,6 | 9,57 | 12,7 | 12,4 | 12,61 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,5 | 4,1 | 3,81 | 2,9 | 3,2 | 2,98 | 4,6 | 4,8 | 4,91 |
| TiO ₂ | 0,86 | 0,78 | 0,75 | 0,8 | 0,8 | 0,84 | 0,74 | 0,74 | 0,73 |
| CaO | 1,9 | 1,8 | 1,63 | 1,2 | 0,98 | 0,81 | 3,8 | 3,0 | 2,86 |
| MgO | 1,10 | 1,01 | 1,02 | 0,70 | 0,75 | 0,77 | 2,2 | 2,1 | 1,95 |
| MnO | 0,09 | 0,07 | 0,077 | 0,08 | 0,07 | 0,07 | 0,11 | 0,09 | 0,09 |
| K ₂ O | 2,1 | 2,3 | 2,25 | 2,2 | 2,5 | 2,47 | 2,2 | 2,7 | 2,51 |
| Na ₂ O | 0,95 | 0,84 | 0,80 | 1,0 | 1,4 | 1,15 | 1,1 | 1,1 | 1,16 |
| P ₂ O ₅ | 0,20 | 0,19 | 0,17 | 0,12 | 0,10 | 0,075 | 0,24 | 0,24 | 0,21 |
| SO ₃ | 0,27 | 0,15 | 0,17 | 0,27 | 0,10 | 0,27 | 0,27 | 0,15 | 0,28 |

Дальнейшее развитие программа создания СО почвенных масс получила с разработкой новых СО почв (комплекты СДПС, СКР, ССК, СЧТ), где участниками работ было несколько коллективов исследователей. Последнее отражало и отражает в значительной мере возросшую актуальность исследования почвенного покрова нашей планеты. Состав исполнителей указывает на основные направления исследования почвенного слоя и интересы различных ведомств. Обеспечение достоверности данных при анализе почвенных масс для мониторинга природной среды в наибольшей мере интересовало Институт экспериментальной метеорологии (ИЭМ) Госкомитета по гидрометеорологии и контролю природной среды СССР. Возможность опоры на СО состава почв при исследованиях в области повышения урожайности — этот аспект касается преимущественно СИБНИИЗХИМ (Сибирский научно-исследовательский институт земледелия и химизации сельского хозяйства СО ВАСХНИЛ). В роли разработчиков выступили Научно-исследовательский институт прикладной физики Иркутского государственного университета (НИИПФ ИГУ) и Свердловский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии (СФ ВНИИМ).

Назначение СО сформулировано в первом пункте свидетельств на СО новых почв следующим образом: СО предназначены для контроля правильности результатов анализа состава почв и градуировки приборов при эмиссионно-спектральном методе анализа. Стандартные образцы состава почв утверждены Госстандартом и внесены в Государственный реестр средств измерений, прошедших государственные испытания (раздел «Стандартные образцы»): комплект СО состава дерново-подзолистой почвы (СДПС) ГСО № 2498-83, 2499-83, 2500-83; комплект СО состава красноземной почвы (СКР) ГСО № 2501-83, 2502-83; 2503-83; комплект СО состава почвы серозема карбонат-

Химический состав СО почв серий СДПС, СКР, ССК, СЧТ, мас. %

| Компонент | СДПС, дерново-подзолистая | СКР, краснозем | ССК, серозем карбонатный | СЧТ, чернозем типичный |
|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| SiO ₂ | 91,52±0,23 | 59,18±0,30 | 52,65±0,17 | 71,49±0,27 |
| TiO ₂ | 0,29±0,01 | 1,56±0,04 | 0,64±0,02 | 0,71±0,03 |
| Al ₂ O ₃ | 3,37±0,11 | 17,01±0,26 | 11,48±0,14 | 8,81±0,14 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,99±0,05 | 7,86±0,08 | 4,60±0,05 | 3,48±0,06 |
| MnO | 0,011±0,001 | 0,051±0,002 | 0,089±0,003 | 0,079±0,002 |
| CaO | 0,27±0,03 | 0,17±0,04 | 11,47±0,10 | 1,60±0,05 |
| MgO | 0,13±0,05 | 0,92±0,05 | 2,99±0,09 | 0,95±0,03 |
| Na ₂ O | 0,51±0,03 | 0,15±0,03 | 1,64±0,05 | 0,91±0,02 |
| K ₂ O | 1,23±0,03 | 0,98±0,03 | 2,09±0,04 | 2,42±0,04 |
| P ₂ O ₅ | 0,036±0,006 | 0,10±0,01 | 0,17±0,01 | 0,18±0,02 |
| H ₂ O ⁻ | | H ₂ O—3,8±0,2 | | |
| П. п. и. | 1,46±0,06 | 11,86±0,16 | 11,80±0,14 | 8,26±0,30 |
| B | 0,003±0,001 | 0,006±0,002 | 0,0063±0,0007 | 0,0056±0,0004 |
| Ba | 0,031±0,008 | 0,027±0,008 | 0,50±0,005 | 0,050±0,008 |
| Cl | 0,0017±0,0006 | 0,007±0,003 | 0,006±0,002 | 0,007±0,002 |
| Cr | 0,010±0,001 | 0,018±0,002 | 0,0084±0,0007 | 0,0083±0,0006 |
| Cs | 0,00016±0,00004 | 0,0009±0,0002 | 0,0005±0,0002 | 0,0004±0,0001 |
| F | | 0,04±0,01 | 0,05±0,01 | 0,029±0,005 |
| Ga | 0,0005±0,0002 | 0,0015±0,0002 | 0,0013±0,0002 | 0,0011±0,0003 |
| Li | 0,00035±0,00008 | 0,005±0,001 | 0,0032±0,0007 | 0,0023±0,0003 |
| La | 0,0010±0,0002 | 0,0030±0,0003 | 0,0039±0,0005 | 0,0036±0,0005 |
| Nb | 0,0012±0,0004 | 0,0025±0,0006 | 0,0013±0,0002 | 0,0014±0,0003 |
| Rb | 0,0032±0,0004 | 0,0080±0,0007 | 0,0081±0,0006 | 0,0090±0,0007 |
| S _{общ} | | 0,04±0,01 | 0,04±0,01 | 0,05±0,01 |
| Sc | 0,00026±0,00008 | 0,0015±0,0003 | 0,0014±0,0002 | 0,0011±0,0001 |
| Sr | 0,0069±0,0008 | 0,005±0,001 | 0,031±0,003 | 0,011±0,003 |
| V | 0,0014±0,0003 | 0,018±0,003 | 0,009±0,001 | 0,0072±0,0007 |
| Y | 0,0013±0,0003 | 0,0027±0,0009 | 0,0026±0,0008 | 0,0031±0,0006 |
| Yb | 0,00015±0,00006 | 0,00036±0,00009 | 0,00033±0,00007 | 0,00041±0,00007 |
| Zr | 0,035±0,006 | 0,034±0,003 | 0,019±0,001 | 0,047±0,002 |

ного (ССК) ГСО № 2504-83, 2505-83, 2506-83; комплект СО состава почвы чернозема типичного (СЧТ) ГСО № 2507-83, 2508-83, 2509-83.

Каждый из четырех комплектов СО почв включает по три образца, в том числе один «фоновый» и два с повышенными содержаниями 11 токсичных микроэлементов (As, Be, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn, Cd, Hg). Для создания СО с повышенными содержаниями перечисленных выше токсичных элементов на определенных участках часть фоновых образцов почв заражалась этими элементами при поливе специально приготовленными растворами. Кроме перечисленных токсичных микроэлементов все СО почв рассматриваемой серии аттестованы на содержание породообразующих и ряда элемен-

Содержания токсичных элементов в СО почв серий, ССК, СЧТ, СКР и СДПС, мас. %

| СО | As | Be | Co | Cu | Mo |
|--------|---------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|
| ССК-1 | 0,0013±0,0005 | 0,00022±0,00003 | 0,0012±0,0001 | 0,0034±0,0004 | 0,00014±0,00003 |
| ССК-2 | 0,0029±0,0005 | 0,0008±0,0002 | 0,0057±0,0008 | 0,012±0,001 | 0,0006±0,0002 |
| ССК-3 | 0,006±0,001 | 0,0026±0,0005 | 0,015±0,001 | 0,023±0,001 | 0,0013±0,0003 |
| СЧТ-1 | 0,0008±0,0003 | 0,00020±0,00004 | 0,0009±0,0002 | 0,0025±0,0002 | 0,00012±0,00001 |
| СЧТ-2 | 0,0021±0,0005 | 0,0009±0,0002 | 0,0046±0,0004 | 0,014±0,001 | 0,0006±0,0002 |
| СЧТ-3 | 0,004±0,001 | 0,0024±0,0005 | 0,013±0,001 | 0,027±0,001 | 0,0011±0,0001 |
| СКР-1 | 0,0010±0,0002 | 0,00016±0,00004 | 0,0014±0,0003 | 0,0047±0,0002 | 0,0003±0,0001 |
| СКР-2 | 0,003±0,001 | 0,0010±0,0004 | 0,0063±0,0005 | 0,017±0,002 | 0,0008±0,0003 |
| СКР-3 | 0,005±0,001 | 0,0025±0,0005 | 0,015±0,002 | 0,031±0,001 | 0,0013±0,0002 |
| СДПС-1 | 0,0003±0,0001 | 0,00014±0,00003 | 0,00020±0,00005 | 0,0009±0,0004 | 0,00015±0,00006 |
| СДПС-2 | 0,0017±0,0006 | 0,0010±0,0003 | 0,0045±0,0003 | 0,010±0,001 | 0,0007±0,0002 |
| СДПС-3 | 0,007±0,002 | 0,0025±0,0005 | 0,013±0,001 | 0,026±0,001 | 0,0012±0,0002 |

Окончание табл. 5.37

| СО | Ni | Pb | Sn | Hg | Cd | Zn |
|--------|---------------|---------------|-----------------|---------------------|-------------------|---------------|
| ССК-1 | 0,0045±0,0004 | 0,0017±0,0002 | 0,0004±0,0001 | 0,0000025±0,0000007 | 0,00003±0,00001 | 0,0070±0,0002 |
| ССК-2 | 0,013±0,001 | 0,010±0,001 | 0,0020±0,0005 | 0,000018±0,000003 | 0,00021±0,00005 | 0,017±0,001 |
| ССК-3 | 0,032±0,001 | 0,028±0,001 | 0,006±0,002 | 0,00004±0,00001 | 0,00055±0,00013 | 0,039±0,002 |
| СЧТ-1 | 0,0032±0,0004 | 0,0018±0,0001 | 0,0002±0,0001 | 0,000005±0,000002 | 0,000010±0,000002 | 0,0056±0,0005 |
| СЧТ-2 | 0,011±0,001 | 0,009±0,001 | 0,0020±0,0003 | 0,000021±0,000007 | 0,00018±0,00004 | 0,018±0,002 |
| СЧТ-3 | 0,030±0,001 | 0,026±0,002 | 0,006±0,001 | 0,00004±0,00001 | 0,00045±0,00008 | 0,046±0,003 |
| СКР-1 | 0,0054±0,0005 | 0,0023±0,0004 | 0,0005±0,0001 | 0,000008±0,000003 | 0,000012±0,000003 | 0,0037±0,0003 |
| СКР-2 | 0,016±0,002 | 0,015±0,003 | 0,0022±0,0004 | 0,000026±0,000008 | 0,00026±0,00009 | 0,027±0,003 |
| СКР-3 | 0,038±0,003 | 0,028±0,006 | 0,006±0,002 | 0,00004±0,00001 | 0,0005±0,0002 | 0,061±0,006 |
| СДПС-1 | 0,0010±0,0002 | 0,0008±0,0001 | 0,00019±0,00005 | 0,000003±0,000001 | 0,00001±0,000003 | 0,0010±0,0002 |
| СДПС-2 | 0,0087±0,0009 | 0,0087±0,0005 | 0,0019±0,0004 | 0,000013±0,000002 | 0,00013±0,00003 | 0,014±0,002 |
| СДПС-3 | 0,029±0,001 | 0,025±0,002 | 0,006±0,002 | 0,00003±0,00001 | 0,0004±0,0001 | 0,043±0,003 |

тов-примесей (около 30 элементов в каждом случае) (табл. 5.36) Данные аттестации СО почв комплектов СДПС, СКР, ССК, СЧТ по токсичным микроэлементам представлены в табл. 5.37.

Рассмотренные СО почв с аттестацией почв по 11 токсичным элементам аналогов в отечественной и зарубежной практике не имеют.

5.3. СО СОСТАВА ВОД

В природной системе порода — почва — водные растворы — организмы каждое звено представляется исключительно важным. И конечно, не случайно, что В. И. Вернадский — отец геохимии и, вероятно, один из родоначальников системного подхода в исследованиях всех природных процессов на нашей планете — обращал особое внимание на исследование природных вод. Как известно, он считал воду особым минералом и посвятил ей несколько публикаций под общим названием «История природных вод» [36]. Исследованию природных вод посвящено множество трудов, но здесь, вероятно, целесообразно упомянуть только те, для которых в значительной мере характерен геохимический подход. Это книги А. М. Овчинникова [176] и О. А. Алекина [2], А. В. Щербакова [309] и В. М. Швеца [304], С. И. Смирнова [245], А. П. Виноградова [44], С. Л. Шварцева [303].

В наше время уже известно, насколько сложной системой оказывается природная вода независимо от того, поверхностная она или подземная. Так, с помощью разнообразных новых аналитических методов в водах установлено свыше 60 химических элементов и исследован изотопный состав вод. В природных водах обнаружены разнообразные органические соединения, и даже наиболее бедные подземные воды содержат $C_{орг}$ (доли миллиграмма), а для вод с повышенным содержанием органики установлены органические кислоты, углеводороды, фенолы, спирты и другие соединения. Обнаружено также, что природные воды содержат большое количество микроорганизмов и, например, в каждом миллилитре речной воды содержатся сотни тысяч и миллионы бактерий (так, в Волге у Куйбышева — 13 млн, в Москве-реке — 0,4—1,3 млн, в Кубани — 1,5—5,8 млн (по данным, приведенным А. И. Перельманом [188])).

Большое значение ряд исследователей придает газовой составляющей природных вод. Так, в частности, А. И. Перельман [188], полагает, что газовый состав вод, определяющий окислительно-восстановительные условия, имеет большее таксономическое значение, чем их полный состав и степень минерализации (ультрапресные, пресные, солоноватые и т. д.).

Таким образом, можно констатировать, что природные воды — это природные растворы, где растворителем является вода, а в качестве растворенных веществ выступают газы (кислород или сероводород и т. д.), жидкости (в частности, фенолы, спирты и др.), твердые вещества (соли различных элементов). С учетом же данных о плохой сохранности проб природных вод (см. 2.2.2 и гл. 4) становятся вполне понятными все трудности создания СО этого типа природных ве-

Характеристика СО для анализа вод, разработанных совместно ФХИ АН УССР и СФ ВНИИМ

| № п/п | Наименование ГСО | Аттестованное значение ± погрешность аттестации, мг/мл |
|-------|------------------|--|
| 1 | 2 | 3 |

Государственный стандартный образец состава раствора металлов

| | | |
|----|-------------------------|--|
| 1 | ГСОРМ-1, ГСО № 2293-82 | Hg = 1,00±0,01; Cd = 1,00±0,01; Mn = 1,00±0,01; Zn = 2,00±0,02; Pb = 2,00±0,02 |
| 2 | ГСОРМ-2, ГСО № 2294-82 | Cu = 1,00±0,01; Co = 1,00±0,01; Ni = 1,00±0,01; Sr = 1,00±0,01; Cr = 1,00±0,01; Fe = 1,00±0,01 |
| 3 | ГСОРМ-3, ГСО № 2295-82 | V = 1,00±0,01; Sb = 1,00±0,01; Mo = 1,00±0,01; Ti = 2,00±0,02; Sn = 2,00±0,02 |
| 4 | ГСОРМ-4, ГСО № 2296-82 | Fe = 5,00±0,05; Ca = 5,00±0,05; Al = 5,00±0,05; Mg = 5,00±0,05 |
| 5 | ГСОРМ-5, ГСО № 2297-82 | Si = 1,00±0,01 |
| 6 | ГСОРМ-6, ГСО № 3390-86 | Li = 1,00±0,01; Rb = 0,100±0,001; Cs = 0,100±0,001 |
| 7 | ГСОРМ-7, ГСО № 3391-86 | Zn = 1,00±0,01; Cu = 1,00±0,01; Pb = 1,00±0,01; Ni = 1,00±0,01; Co = 1,00±0,01; Mn = 0,200±0,002; Cd = 0,200±0,002 |
| 8 | ГСОРМ-8, ГСО № 3392-86 | Fe = 1,00±0,01; Ti = 0,200±0,002; Bi = 0,200±0,002; Sb = 0,100±0,001; Se = 0,100±0,001 |
| 9 | ГСОРМ-9, ГСО № 3393-86 | Al = 1,00±0,01; V = 1,00±0,01; Cr = 0,500±0,005; B = 0,200±0,002; Mo = 0,200±0,002 |
| 10 | ГСОРМ-10, ГСО № 3394-86 | K = 1,00±0,01; Na = 1,00±0,01; Ca = 1,00±0,01; Mg = 1,00±0,01; Sr = 0,200±0,002; Ba = 0,200±0,002; Be = 0,100±0,001 |

Государственный СО состава раствора металла

| | | |
|----|-------------------------|------------------|
| 11 | ГСОРМ-11, ГСО № 3395-86 | Hg = 0,100±0,001 |
| 12 | ГСОРМ-12, ГСО № 3396-86 | Ag = 1,00±0,01 |
| 13 | ГСОРМ-13, ГСО № 3397-86 | As = 0,100±0,001 |
| 14 | ГСОРМ-14, ГСО № 3398-86 | Au = 0,100±0,001 |

| 1 | 2 | 3 |
|---|--------------------------------------|--|
| <i>Стандартный образец состава водного раствора</i> | | |
| 15 | Нитрат-ионов (БВ-1) ГСО № 2533-83 | $N = 0,100 \pm 0,001$ (Азот находится в растворе в форме нитрат-иона (NO_3^-)) |
| 16 | Нитрит-ионов (БВ-2) ГСО № 2534-83 | $N = 0,100 \pm 0,001$ (Азот находится в растворе в форме нитрит-иона (NO_2^-)) |
| 17 | Фосфат-ионов (БВ-3) ГСО № 2535-83 | $P = 0,125 \pm 0,001$ (Фосфор в растворе находится в виде фосфат-иона (PO_4^{3-})) |

ществ. Понятны также и усилия, направленные на стандартизацию измерений состава вод на основе СО состава различных водных растворов. Такие СО разрабатываются в нашей стране физико-химическим институтом АН УССР (Одесса) совместно со Свердловским филиалом ВНИИМ. При этом на первом этапе работ, когда были выпущены в обращение СО СОВ-1 и СОВ-2 (а затем и СОВ-3, СОВ-4, СОВ-5), названы они были «стандартными образцами для анализа вод». Такое наименование СО, конечно, не соответствовало сложившейся уже в Госстандарте форме для наименования стандартов состава, и более поздние стандарты серии ГСОРМ получили полностью отвечающее их сути наименование «СО состава растворов металлов». Самые первые образцы из серии СОВ, а именно СОВ-1 и СОВ-2, уже закончились. Заканчиваются образцы СОВ-3 — СОВ-5, а наиболее употребительны сейчас СО серии ГСОРМ (табл. 5.38).

Стандартные образцы состава раствора металлов (или солей металлов) серии ГСОРМ полностью заменили стандарты старой серии СОВ и, конечно, охватили более широкий круг элементов. Образцы представлены для градуировки аналитических приборов (спектрофотометров, фотоколориметров, спектрографов), контроля правильности результатов анализа проб воздуха (аэрозоли, осадки), вод на аттестованные элементы эмиссионным спектральным, атомно-абсорбционным и спектрофотометрическими методами. Упомянутые стандартные растворы обычно помещены в запаянные стеклянные ампулы, упакованные в специальные коробки из пенополистирола. Разработка новых образцов этой серии продолжается.

Кроме обсуждавшихся выше СО растворов металлов те же разработчики выпустили СО состава водного раствора нитрат-, нитрит- и фосфат-ионов, соответственно БВ-1, БВ-2 и БВ-3. Данные по этим СО также помещены в табл. 5.38, а назначение, сформулированное в свидетельстве, трактуется следующим образом: СО предназначен для градуировки аналитических приборов (спектрофотометров, фотоэлектродколориметров), контроля правильности результатов анализа вод спектрофотометрическим, колориметрическими методами.

Проблемы охраны и анализа природных вод, а в связи с этим и необходимость анализа сточных вод различных предприятий на органические компоненты (часто наиболее токсичные) приводят к необходимости разработки СО водных растворов таких веществ. В качестве примера можно указать на СО растворов фенолов (ГОСТ № 1762-80, 1763-80, 1764-80, 1765-80). Стандартные образцы серии Ф (фенолы) поставляются в запаянных ампулах. Комплект состоит из четырех ампул. Ниже даны аттестуемые характеристики и абсолютные погрешности определения содержания компонентов, выраженные в мкг/мл:

| Раствор | | Раствор | |
|----------------|---------------------|----------------|--------------------|
| Ф ₁ | Фенол 99,6±3,0 | Ф ₃ | М-крезол 502,0±3,0 |
| Ф ₂ | О-крезол 500,0±11,0 | Ф ₄ | Гваякол 497,0±17,0 |

Стандартные образцы растворов Ф₁ — Ф₄ также разработаны совместными усилиями коллективов Физико-химического института АН УССР и Свердловского филиала ВНИИМ. Предназначены они как для градуировки методик, так и для контроля правильности анализа вод на аттестованные компоненты спектрофотометрическим, колориметрическим, газохроматографическим методами.

Нам представляется, что наряду с созданием серий СО растворов солей металлов, различных органических соединений и тому подобных искусственных смесей надо искать пути создания СО для анализа разнообразных природных вод, основанные на других подходах. Во-первых, необходимо рассмотреть целесообразность, а далее и возможность, разработки СО сухого остатка пресных вод (может быть, серии СО сухих остатков вод?). Наиболее компетентное мнение в этом плане могут высказать специалисты-гидрогеохимики, хорошо знающие как состояние методов анализа вод на текущий момент, так и перспективы развития своей отрасли знаний в будущем. Несомненно, в подобном экспертном опросе очень важными должны оказаться и мнения высококвалифицированных аналитиков, знающих и применяющих на практике разнообразные методы анализа вод. Во-вторых, представляется весьма плодотворной идея разработки «квазистандартного» образца природной воды. Правда, создание такого рода образца (образцов) требует стечения ряда благоприятных обстоятельств, а кроме того, его применение связано с целым перечнем ограничений. Тем не менее экономические выгоды и другие положительные аспекты его разработки и использования сейчас трудно оценить в полной мере.

5.4. СО РАСТИТЕЛЬНЫХ И ЖИВОТНЫХ ОБЪЕКТОВ

Актуальность дальнейшего развития аналитики материалов природных сред «более высокого уровня организации» (вещества живой природы) в настоящее время не только не вызывает сомнений, но даже трудно поддается описанию. Действительно, аналитика природных материалов растительного и животного происхождения ока-

залась на переднем плане аналитических проблем вообще, поскольку в центре внимания сейчас оказались охрана окружающей среды (атмосфера, воды, почвы, растительность) [50, 164, 238, 277], агрохимические мероприятия в связи с проведением в жизнь Продовольственной программы, охрана здоровья животных и человека в связи с потреблением продуктов растениеводства и животноводства и загрязнением источников питьевой воды и атмосферы. Можно с уверенностью говорить, что часть аналитических проблем этого толка требовала постановки, разработки и решения гораздо раньше, что количество аналитических задач в этом плане и их сложность растут с каждым годом, поскольку масштабы производственной деятельности человека как в количественных, так и в качественных показателях нарастают. Действительно, можно вспомнить, что в период 1965—1970 годов на совещаниях аналитиков были практически единичные работы по анализу объектов окружающей среды. Спустя десять лет (1975—1980 годы) статьи и доклады (на совещаниях), посвященные анализу природных и сточных вод, определению элементов-загрязнителей почв и воздуха, составляли в среднем около 10%. В период 1982—1986 годов доклады по указанным вопросам уже составляют в среднем 15—18%. Последние данные получены нами в результате специально проведенных подсчетов по материалам, представленным на совещания по аналитике на Урале и в Сибири (Аналитика Сибири-82 и Аналитика Сибири-86). Заслуживает внимания в этом плане также рост количества докладов, посвященных анализу биологических материалов — растений, тканей и органов животных, крови, продуктов питания и ряда лекарственных препаратов. Анализу подвергаются хлеб, мука, молочные и мясные продукты, молочный жир, молоки осетровых рыб, кровь, печень, моча, мышцы, кожа, шерсть животных, корма, травы, древесина, ветви деревьев, уголь, нефть и прочее [248 и др.]. Определяются изотопы углерода, фенольные соединения, аминокислоты, микроэлементы, фтор, углеводы, органические кислоты, карбонильные соединения, лигнин, целлюлоза, хлорофилл и др. Суммарное количество сообщений, касающихся методик анализа объектов окружающей среды и биологических сред, на совещаниях в среднем близко к 25—27%. И, вероятно, такие показатели не являются еще максимальными.

Анализ литературных источников [181, 256, 297, 388], в которых затронуты вопросы обеспечения аналитических исследований СО растительных и животных сред, показывает, что здесь положение значительно менее благополучное, чем при анализе уже рассмотренных выше природных материалов — пород, почв, вод. Проще говоря, СО растительных масс и животных сред создано пока еще очень немного.

Наиболее полная сводка о доступных за рубежом в настоящее время стандартных биологических материалах приведена Р. Парром [373]. Из этого обзора следует, что число поставщиков (изготовителей) СО биологических материалов весьма ограничено. К ним, кроме Национального бюро стандартов (США), относятся Международное агентство по атомной энергии (размещается в Вене), На-

циональный институт по изучению окружающей среды (Япония), Беринговский институт (г. Марбург, ФРГ), Комиссия Европейского экономического сообщества по стандартам (Брюссель), а также частный поставщик стандартов д-р Боуэн (отдел химии университета в г. Рединге, Англия).

Остановимся более детально на растительных материалах, в первую очередь рассмотрим химизм растений. Информация о химическом составе разнообразных растительных масс имеется в ряде источников. Мы можем указать на книги А. П. Виноградова [39, 40], Д. П. Малюги [160], В. В. и Р. Т. Поликарповичных [202], А. А. Беуса и соавторов [22], наконец, «Краткий справочник по геохимии» [113]. Согласно материалам перечисленных публикаций, содержание различных элементов в растительном веществе зависит от многих факторов, часть которых обуславливается самими организмами, а другая часть — средой обитания. Наиболее важны следующие [202]:

видовые особенности, определяющие зависимость содержаний элементов от принадлежности растений к различным группам систематики;

различия распределения элементов по органам растений;
возрастные и вегетационные изменения содержаний элементов;
климатические факторы;

химический состав и типы почв и почвообразующих пород. Надо учитывать также, что состав разных растений в живой массе различается между собой не так резко, как это может оказаться для золы растений.

Вот, например, данные, приводимые в [113] по элементному составу соответственно люцерны и тростника (% от живого веса): О — 77,9 и 79,99; С — 11,34 и 6,10; Н — 8,72 и 10,21; N — 1,25 и 1,52; Р — 0,706 и 0,13; К — 0,17 и 0,29; S — 0,1 и 0,14; Са — 0,58 и 0,04 (далее элементы в содержаниях 10^{-2} — 10^{-6} %). Для зоны же различных растений наблюдаются значительные вариации состава. Например, согласно [85], содержание SiO_2 колеблется от 1,2 до 71,7%, Al_2O_3 — 0,2—18,3, СаО — 2,2—67,0, K_2O — 4,8—40, Na_2O — 0,2—48%. Зольность растений варьирует более чем на порядок. Представляют интерес данные о среднем составе золы растений (по макрокомпонентам), приведенные в [85] и рассчитанные по данным 1360 отдельных анализов золы растений, %: SiO_2 — 15,0; Al_2O_3 — 1,0; Fe_2O_3 — 1,5; CaCO_3 — 30,0; MgO — 6,0; K_2SO_4 — 8,0; KH_2PO_4 — 6,0; K_2CO_3 — 20,0; K_3PO_4 — 6,5; Na_2CO_3 — 6,0. Эти данные важны не только для создания основы при изготовлении рабочих стандартов для инструментальных методов, но и, несомненно, должны быть приняты во внимание при создании СО растительных масс.

Перечень СО растительных материалов, наиболее известных в зарубежных странах, приведен в табл. 5.39. В десяти видах растительных масс аттестовано менее 40 элементов, причем наиболее полно охарактеризована капуста Боуэна (27 элементов) и менее всего данных (6 элементов) приводится для водных растений (стандарты BCR-60 — BCR-62) (см. табл. 5.39). Практически во всех десяти

Характеристика наиболее известных зарубежных СО состава растительных материалов

| И/п/№ | Поставщик (разработчик) образца | Наименование образца | Индекс СО | Аттестованные элементы |
|-------|---|----------------------------|----------------------------|---|
| 1 | Д-р Боуэн, отделение химии университета в г. Рединге (Англия) | Капуста Боуэна | | Ca, Cl, K, Mg, Na, P, Au, As, B, Br, Cd, Co, Cs, Cu, Fe, Hg, La, Mn, Mo, Rb, Sc, Sb, Se, Sn, V, W, Zn |
| 2 | Комиссия по стандартам Европейского экономического сообщества (Брюссель, Бельгия) | Водные растения, 3 образца | BCR-60 BCR-61 BCR-62 | Sb, Cd, Cu, Hg, Mn, Pb, Zn |
| 3 | Международное агентство по атомной энергии (Вена, Австрия) | Ржаная мука | V-8 | Ca, Cl, K, Mg, P, Br, Cu, Fe, Mn, Rb, Zn |
| 4 | | Хлопковая целлюлоза | V-9 | Ca, Cl, Na, Mg, Ba, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr |
| 5 | Национальное бюро стандартов (США) | Мука пшеничная | NBS-1567 | Ca, K, Na, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Se, Zn |
| 6 | | рисовая | NBS-1568 | Ca, K, Na, As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Se, Zn |
| 7 | | Листья цитрусовые | NBS-1572 | Ca, K, Mg, Na, P, S, Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, I, Mn, Mo, Pb, Ni, Rb, Sr, Zn |
| 8 | | томатов | NBS-1573 | Ca, K, P, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Rb, Sr, Th, U, Zn |
| 9 | | Иглы сосны | NBS-1575 | Ca, K, P, Al, As, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Rb, Sr, Th, U |
| 10 | Национальный институт по изучению окружающей среды (Япония) | Кустарник | NIES-SRM N 1 | Ca, K, Na, Mg, As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn |

стандартах растительных масс аттестованы Cu и Mn, в девяти СО — Ca, восьми — K, Fe, Zn, в шести — Na, As, Cd, Hg, Rb, Pb, в пяти — Sr, Mg, P; в четырех — Cr; в трех — Ni, Cl, Co, Mo, Se, Ba; в двух — Al, Br, U, Th; в одном СО — S, Au, B, Cs, La, Sb, Sc, Sn, V, W, I.

Среди отечественных СО состава растений известностью пользуются растительные образцы, разработанные совместными усилиями сотрудников Марийского университета, Центрального института агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО) и Свердловского филиала ВНИИМ [297]. Это СО состава клубней картофеля (СБМК-01), зерна пшеницы (СБМП-01) и злаковой травосмеси (СБМТ-01). Номера этих СО по Государственному реестру соответственно 1483-78, 1484-78 и 1485-78. Данные о составе рассматриваемых СО растительных масс, согласно [228—230], приведены в табл. 5.40.

Несомненно, что создание образцов растительных масс СБМК-01, СБМП-01 и СБМТ-01 — весьма значительное достижение. Следует отметить также, что недавно на базе тех же исходных образцов, но несколько измененным коллективом разработчиков (вместо Марийского университета — СибНИИЗХим — Сибирский научно-исследовательский институт земледелия и химизации сельского хозяйства СО ВАСХНИЛ) проведена аттестация важных с точки зрения агрохимии и биохимии показателей состава. В числе аттестованных были следующие соединения и компоненты: белок, крахмал, углеводы растворимые, аланин, аргинин, аспарагиновая кислота, валин, гистидин, глицин, глутаминовая кислота, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, пролин, серин, тирозин, треонин, фенилаланин, цистеин, азот нитратный, ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs. Таким образом, образцы СБМК-02 «Клубни картофеля» (ГСО № 3169-85), СБМТ-02 «Злаковая травосмесь» (ГСО № 3170-85) и СБМП-02 «Зерна пшеницы» (ГСО № 3171-85) аттестованы каждый на 68 компонентов и, несомненно, будут пользоваться большим спросом.

Следует ожидать дальнейшего развития программы создания СО растительных масс, что связано с интересами исследователей и аналитиков многих ведомств, в первую очередь агрохимической службы [239]. Необходимо, вероятно, создание СО состава растительных масс и для практической (поисковой) геохимии. Поэтому заслуживают внимания предложения по разработке небольшой серии СО состава золы растений. Зола растений — особый объект анализа, характеризующийся своеобразием минеральных форм элементов и специфической матрицей (высокие содержания щелочей, фосфора, серы). Видимо, в составе серии СО золы растений, имея в виду запросы геохимических поисков, следует иметь пять-шесть СО. Учитывая потребности не только в контроле правильности результатов, но и в осуществлении градуировочных функций при использовании различных физических методов анализа, и прежде всего эмиссионного приближенно-количественного спектрального анализа, пять-шесть СО — это минимальное количество, необходимое для градуирования методик анализа на полный круг элементов

Химический состав СО растительных материалов, мас. %

| Компонент | СВМК-01, клубни картофеля | СВМП-01, зерно пшеницы | СВМТ-01, злаковая травосмесь |
|-----------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|
| Al | 0,0020±0,0002 | 0,0022±0,0002 | 0,015±0,001 |
| B | 0,00039±0,00004 | 0,00012±0,00002 | 0,00048±0,00003 |
| Ba | 0,00032±0,00002 | 0,00039±0,00005 | 0,0048±0,0002 |
| Be | 0,000005±0,000001 | 0,0000008±0,0000001 | 0,0000045±0,0000004 |
| Br | 0,00045±0,00003 | 0,0009±0,0001 | 0,0008±0,0001 |
| Ca | 0,080±0,003 | 0,053±0,001 | 0,88±0,02 |
| Cd | 0,000012±0,000002 | 0,000009±0,000002 | 0,00004±0,00001 |
| Cl | 0,11±0,03 | 0,069±0,013 | 0,84±0,012 |
| Co | 0,000010±0,000002 | 0,000006±0,000002 | 0,000006±0,000002 |
| Cr | 0,00008±0,00001 | 0,000031±0,000005 | 0,00005±0,00001 |
| Cu | 0,00132±0,00003 | 0,00048±0,00001 | 0,00023±0,00001 |
| Fe | 0,0056±0,0003 | 0,0089±0,0001 | 0,0200±0,0004 |
| I | 0,000008±0,000001 | 0,000009±0,000001 | 0,000015±0,000001 |
| K | 1,45±0,03 | 0,420±0,003 | 2,39±0,04 |
| La | 0,00009±0,00001 | | 0,00018±0,00003 |
| Li | 0,000015±0,000002 | 0,0000070±0,000007 | 0,000060±0,000006 |
| Mg | 0,095±0,002 | 0,14±0,01 | 0,33±0,01 |
| Mn | 0,00067±0,00002 | 0,0041±0,0001 | 0,0108±0,0002 |
| Mo | 0,000015±0,000002 | 0,000028±0,000002 | 0,00029±0,00001 |
| N | 1,37±0,03 | 2,27±0,02 | 3,38±0,02 |
| Na | 0,028±0,002 | 0,0065±0,0005 | 0,108±0,004 |
| Ni | 0,00013±0,00002 | 0,00007±0,00001 | 0,00007±0,00001 |
| P | 0,193±0,003 | 0,360±0,005 | 0,344±0,002 |
| Pb | 0,000020±0,000004 | 0,000019±0,000002 | 0,00013±0,00002 |
| Rb | 0,0007±0,0001 | 0,00037±0,00003 | 0,00065±0,00005 |
| S | 0,13±0,01 | 0,16±0,02 | 0,29±0,04 |
| Si | 0,009±0,002 | 0,021±0,001 | 0,16±0,01 |
| Sn | 0,000035±0,000007 | 0,0000032±0,0000005 | 0,000015±0,000002 |
| Sr | 0,00050±0,00005 | 0,00022±0,00002 | 0,0025±0,0002 |
| Ti | 0,00027±0,00003 | 0,00013±0,00001 | 0,0010±0,0002 |
| V | 0,000033±0,000004 | 0,000011±0,000004 | 0,00004±0,00001 |
| Zn | 0,0023±0,0001 | 0,0031±0,0001 | 0,0034±0,001 |
| Zr | 0,000035±0,000003 | 0,000029±0,000005 | 0,00015±0,00002 |
| Сырой жир | 0,55±0,06 | 1,04±0,05 | 4,96±0,14 |
| Сырая зола | 3,52±0,02 | 1,73±0,02 | 8,21±0,05 |
| Сырая клетчатка | 1,74±0,06 | 2,46±0,08 | 23,54±0,10 |

Примечание. Содержание элемента — в расчете на материал, высушенный при 105°C. В обр. СВМТ-01 аттестованы также содержания Cs ($7 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$), % и Sc ($10 \cdot 10^{-7} \pm 3 \cdot 10^{-7}$), %.

из расчета на максимальную амплитуду их колебания в биогеохимических пробах.

В этом плане заслуживает внимания предложение Г. П. Лопаева (устное сообщение) об использовании в качестве объекта для создания СО золы растений водных мхов. В пользу этого высказаны следующие соображения: макроэлементный состав мхов близок среднему составу растений; только мхи, будучи «безбарьерными» растениями, смогут обеспечить необходимую амплитуду содержаний в два — четыре порядка для всего круга аттестуемых элементов; водные мхи обладают высокой зольностью (10—12%); мхи — широко распространенные и часто используемые объекты опробования при геохимических поисках (биогеохимический метод) и при оценке загрязнения среды металлами.

Необходимо упомянуть и о «дочерних» продуктах растительности, возраст которых иногда составляет миллионы лет. Имеются в виду торф и разнообразные угли. Интересно, что по данным работы [113] для каждого члена ряда древесина — торф — лигнит — уголь — антрацит состав определяется только четырьмя элементами (С, Н, N, O). При этом количество азота меняется незначительно (от 0,9 до 1,75%), слабо варьирует содержание водорода (в среднем 5,5—6% и только для антрацита — 2,8%) и все изменения приходится на углерод и кислород. В ряду древесина — торф — лигнит — уголь — антрацит содержания углерода возрастают так, %: 49,65 — 55,44 — 72,95 — 84,24 — 93,50. Кислород в этом же ряду уменьшается следующим образом, %: 43,20 — 36,56 — 20,50 — 8,69 — 2,72. Согласно данным [333], стандарты состава угля изготовлены Национальным бюро стандартов (NBS) и обозначаются SRM-1632 и SRM-1635. Разработаны также СО угольной золы — SRM-1633 и SRM-1633^a (летучая зола; возможно, образец с индексом «а» дублирует окончившийся образец SRM-1633). Отечественных образцов такого плана (с аттестацией на большой круг компонентов) пока не создано.

В заключение кратко остановимся на СО животных тканей и продуктов животного происхождения. Кроме возможного использования в научных исследованиях различного плана, такого рода СО применяются главным образом в двух областях: в клинических измерениях и при определении качества пищевой продукции. Совершенно ясно, что стандартизация в области клинической химии, где производятся миллионы анализов в день, а процент анализов неудовлетворительного качества весьма высок, может дать значительный экономический эффект. Работы в данной области ведутся довольно интенсивно, намечена разработка трех подотраслевых систем СО, среди которых одна предназначена для метрологического обеспечения клиничко-биохимических измерений показателей биопроб, другая — для измерений показателей санитарно-эпидемиологической службы и третья — для измерения производимых при контроле медицинских биологических препаратов [10]. По оценке тех же авторов выявлена необходимость «первоочередной разработки около 250 типов стандартных образцов» [10]. Все наиболее известные

за рубежом СО животных тканей и продуктов животного происхождения приведены в обзоре [373]. Международным агентством по атомной энергии разработаны СО состава крови животных (А-13), мышц животных (Н-4), кости животных (Н-5), роговицы (МА-А-1) и сухого молока (А-11). Американским Национальным бюро стандартов созданы СО состава бычьей печени (SRM-1577a) и ткани устриц (SRM-1566).

Вероятно, более детальное описание СО животного происхождения здесь нецелесообразно, поскольку очевидна необходимость специального, более квалифицированного рассмотрения этого важно-го и выходящего за рамки нашей публикации вопроса.

ГЛАВА 6

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Для ряда природных сред создана уже значительная номенклатура СО. Но как это ни парадоксально, разумно применять их не все еще научились... Может быть, этому и не следует удивляться, так как фактически вопросы применения СО зависят от целого ряда факторов, учет которых требует разумного подхода к проблеме. К числу этих факторов следует отнести крупность частиц СО и анализируемой пробы; рекомендуемую для анализа массу пробы (представительная масса пробы); используемую для анализа массу пробы; величину погрешности аттестации СО; величину погрешности методики анализа. При этом соотношение между этими погрешностями должно находиться в пределах $\sigma_{ат} \leq \frac{1}{3} \sigma_m$, где σ_m — погрешность методики анализа, для контроля правильности которого используется СО; соответствие СО анализируемым пробам по объему, химическому составу и физико-механическим свойствам; массовые доли компонентов, аттестованных в СО и определяемых в объектах анализа, не должны различаться более чем в 2,5 раза.

Созданные нами СО обычно рекомендовались для использования в различных методах анализа, но при этом необходимо, чтобы аналитик сам творчески подходил к применению СО, учитывая перечисленные выше факторы. Очевидно, при создании СО для микроспектрального, масс-спектрометрического и ряда других методов анализа необходимо учитывать особенности этих методов, их специфику. В ряде случаев СО должны создаваться специально для того или иного метода или быть «эталонной» характеристикой состава для отдельных объектов исследования. Это специальные задачи, результаты решения которых трудно переоценить. В общем плане СО могут применяться при решении следующих аналитических и метрологических задач:

при разработке и апробации новых методик анализа; внутри- и межлабораторном контроле качества анализов (оценка сходимости,

воспроизводимости и правильности методик анализа); аттестации методик анализа; оценке качества работы лабораторий (аттестации лабораторий); оценке метрологических характеристик методов анализа (сравнительной оценки методик анализа); передачи точности на различных этапах проведения измерений; градуировании методик анализа; создании автоматизированных анализаторов состава; разработке систем управления качеством анализов.

Решение перечисленных выше задач заложит тот фундамент, который необходим для обоснования достоверности материалов научных исследований, технологий различных производств, а также для обеспечения единообразия и достоверности контроля загрязнений окружающей среды, при установлении ПДК элементов и компонентов в природной среде, для повышения эффективности геологических поисков, агро-, космохимических и других работ.

Необходимо отметить, что, несмотря на важность разработки указанных конкретных применений СО, достаточно полного решения и рассмотрения в литературе они еще не нашли. Более обстоятельно, чем в других источниках, вопросы применения СО в различных аналитических ситуациях, и особенно при контроле воспроизводимости и правильности результатов рядовых анализов, освещены в монографии Ю. Л. Плинера и соавторов [197] и в книге «Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов» [165]. Краткая инструкция по применению СО как обязательное приложение должна быть помещена в любом свидетельстве на СО [122].

Примеры применения СО при разработке методик анализа в литературе очень многочисленны и, вероятно, их детальный учет не имеет смысла. Следует только отметить, что использование СО подобным образом имеет место при разработке методик и эмиссионного спектрального анализа [72], и рентгеновского флуоресцентного определения порообразующих элементов на квантометре [268], и методики анализа редкоземельных элементов в донных осадках океана с использованием синхронного излучения [76], и при разработке методики нейтронно-активационного определения таптала в минеральном сырье [260]. Применение СО при детальном изучении методик, установлении источников погрешностей в них и получении объективных данных об их точностных характеристиках освещено в [124, 125, 206]. Контроль точности результатов спектральных методов анализа с использованием для этой цели СО рассматривается в [19]. Способы применения СО при градуировании методик анализа довольно разнообразны. Наряду с тривиальным использованием СО для построения аналитического графика [96] и нередким применением СО для калибровки аналитических программ при квантометрических способах анализа [8, 67] известны работы, где СО или «стандартные смеси» на их основе служат для статистического описания градуировочных зависимостей, моделирования измерений на основе методов планирования эксперимента и настойки полученных моделей [14, 139, 156]. Роль СО при аттестации методик обсуждается в [18, 158, 180]. В ряде работ, где рассматривается аттестация ана-

литических лабораторий, затронуты вопросы использования в этом процессе СО [38, 237, 251]. В статье [321] предлагается использовать архив межлабораторного эксперимента для классификации лабораторий по качеству выдаваемых ими аналитических данных. Предлагается ряд расчетных операций, в результате которых устанавливается ранг («рейтинг») каждой лаборатории.

Интересные возможности для оценки качества аналитических методов открывают данные о СО, полученные при межлабораторных экспериментах. Информация обычно настолько велика, что позволяет исследовать достоинства и недостатки одного метода [191], привести сравнительную оценку точности ряда различных аналитических методов [137, 141, 142, 183, 185, 332], осуществить ранжировку аналитических методов по частоте их применения [191, 332] и т. д. Согласно [51], нарастание объема информации, связанной с СО, делает необходимой разработку автоматизированной информационно-поисковой системы «Стандартные образцы». Исходные данные представляются в виде карт на СО, а карты составляют на основе технического задания на разработку СО, научно-технического отчета и свидетельства на СО и содержат более 30 позиций [51].

Известна попытка разработки автоматизированной системы метрологического контроля качества аналитических работ [15], центральным элементом которой должен стать банк данных по СО. Мало работ посвящено оценке метрологической и экономической эффективности применения СО в аналитических лабораториях и службах [26, 241]. Поскольку вопрос о рациональном применении СО требует отдельного и детального рассмотрения, мы ограничимся здесь только несколькими примерами.

Пример 1. Контроль правильности результатов анализа серии проб. Наиболее простым приемом является анализ выбранного СО одновременно с пробами. Результат анализа СО (найденное значение) сравнивают с аттестованным содержанием C_A . Результаты анализа серии проб считаются правильными, если разность $C_A - \bar{X}$ не выходит за пределы доверительного интервала для этой разности, основанного на дисперсии, включающей рассеяние результатов анализа $S^2(\bar{X})$ и неопределенность аттестованного содержания, которая характеризуется погрешностью аттестации $S^2(C_A)$. При этом погрешность аттестации включает в себя также погрешность из-за неоднородности S_n .

Несколько более трудоемок способ контроля правильности результатов анализа с использованием статистических контрольных карт. Применяя одновременно первый способ и контрольные карты, представляется возможным обнаруживать незначительное систематическое расхождение в результатах расчета $C_A - \bar{X}$, которое трудно зафиксировать при использовании только первого способа. В этом случае предъявляются существенно более жесткие требования к точности аттестационного анализа и однородности СО. Рассмотрим этот способ более подробно [144].

По общему химическому составу и физическим свойствам СО, используемые для контроля правильности, должны быть близки к ана-

Оценка правильности определения Nb в СО

| № определе- ния | Результаты анализа СО | | $R=X_1-X_2$ | № опре- деления | Результаты анализа СО | | $R=X_1-X_2$ |
|--------------------|--------------------------|-------|-------------|--------------------|--------------------------|-------|-------------|
| | X_1 | X_2 | | | X_1 | X_2 | |
| 1 | 0,97 | 0,96 | 0,01 | 6 | 1,05 | 1,11 | 0,06 |
| 2 | 0,95 | 1,03 | 0,08 | 7 | 0,98 | 1,00 | 0,02 |
| 3 | 1,10 | 1,01 | 0,09 | 8 | 1,11 | 0,90 | 0,21 |
| 4 | 0,99 | 1,17 | 0,18 | 9 | 1,03 | 0,89 | 0,14 |
| 5 | 1,00 | 0,91 | 0,09 | 10 | 1,01 | 0,92 | 0,09 |

лизируемым пробам. Желательно, чтобы содержание определяемого элемента в СО соответствовало среднему значению интервала концентрации, в котором ведутся определения.

Мерой правильности служит расхождение между аттестованным содержанием C_A и найденным по двум параллельным определениям в СО — \bar{X} : $\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}$. Если анализы производятся правильно и систематическое расхождение отсутствует, то \bar{X} не должно отличаться от C_A больше, чем на величину $3\sigma/\sqrt{2}$, где $\sigma = \sqrt{\sigma_X^2 + \sigma_A^2}$. Известно [144], что квадратичная ошибка связана со средним размахом соотношением, которое в случае двух параллельных определений имеет вид (при нормальном законе распределения ошибок) $\sigma = 0,89\bar{R}$. Здесь \bar{R} — средний размах: $\bar{R} = \frac{\sum R_i}{n}$, n — число определений, а $R = X_1 - X_2$ — размах, характеризуемый величиной расхождения двух параллельных определений. Для оценки \bar{R} анализ повторяют не менее 10 раз (в течение некоторого времени). Тогда для правильных определений найденное среднее содержание элемента в СО должно лежать в пределах

$$\bar{X} = C_A \pm \frac{3\sigma}{\sqrt{2}} = C_A \pm \frac{2,66\bar{R}}{\sqrt{2}} = C_A \pm 1,88\bar{R}.$$

При построении контрольной карты правильности анализов по горизонтальной оси откладываются соответствующие интервалы времени (дни работы аналитика), а по вертикальной — найденные величины \bar{X} .

Контрольные границы для такой карты составляют $\pm 1,88\bar{R}$, их наносят пунктиром вверх и вниз от аттестованного содержания C_A в СО. Среднее значение \bar{X} , найденное при текущих анализах СО, наносится на контрольную карту точками.

В качестве иллюстрации рассмотрим построение контрольной карты при проведении оптического спектрального определения ниобия в СО ниобиевой руды, в которой $C_A = 1,03\%$. Данные о размахе концентраций приведены в табл. 6.1.

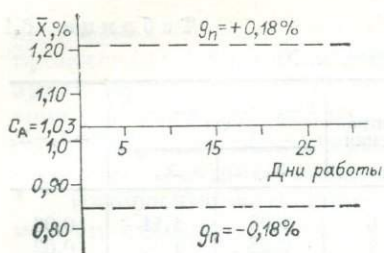


Рис. 6.1. Карта для контроля правильности определений.

Здесь $\bar{R} = \Sigma R/10 = 0,097\%$; контрольные границы воспроизводимости составляют $q_v = 2,66\bar{R} = 0,26\%$, а для правильности $q_n = 1,88\bar{R} = 0,18\%$. Карта для

контроля правильности определений представлена на рис. 6.1.

Пример 2. Использование СО (или серии СО) для градуирования методик анализа. Это уже та область применения СО, где необходимо оговорить специальные требования, которые должны строго соблюдаться.

При анализе вещества проблема градуирования не сводится к градуированию шкал приборов и не определяется инструментальной погрешностью анализаторов состава. Главной особенностью многих методов количественного анализа является их относительность, а следовательно, необходимость градуирования процесса измерений по образцам известного состава. Последнее обуславливает центральную роль в обсуждаемой проблеме СО природных веществ, так как искусственное моделирование таковых неадекватно аппроксимирует градуировочную зависимость. Только на основе реальных природных СО возможно достаточно надежное градуирование и аттестация методик анализа.

В общем случае градуировочная функция должна адекватно аппроксимировать зависимость аналитического сигнала I_A определяемого элемента А от его концентрации в образце C_A и от концентрации мешающих элементов $C_B \dots C_N$

$$I_A = F(C_A, C_B, \dots, C_N). \quad (6.1)$$

Для ряда методов анализа несовершенство теории приводит к тому, что для градуирования многочисленных методик измерений вместо уравнения (6.1) используются эмпирические и полуэмпирические зависимости вида

$$I_A = f(C_A, a, b), \quad (6.2)$$

где a и b — неизвестные коэффициенты, определяемые по экспериментальным данным.

Рассмотрим развитие феноменологического подхода к исследованию процесса градуирования на примере эмиссионного спектрального анализа. В качестве градуировочных образцов в работе [365] использовались смеси ряда веществ, определенным образом скоррелированные между собой.

Возьмем множество P объектов различного химического состава, содержащих анализируемый элемент А. Обозначим через \vec{C} набор концентраций всех элементов, входящих в правую часть (6.1), т. е.

$\vec{C} = (C_A, C_B, \dots, C_N)$. Тогда (6.1) перепишем в виде

$$I_A = F(\vec{C}). \quad (6.3)$$

Пусть $P_1 = P(\vec{C}_1)$ и $P_2 = P(\vec{C}_2)$ — два произвольных образца из множества P . Приготовим смесь образцов P_1 и P_2 (это может быть порошковая смесь или раствор) в массовом отношении $n_1 : n_2$ (n_1, n_2 — навески образцов P_1, P_2). Введем величину

$$\alpha = n_1 / (n_1 + n_2), \quad (6.4)$$

с помощью которой вектор концентраций $\vec{C}(\alpha)$ элементов смеси выражается линейным соотношением

$$\vec{C}(\alpha) = \alpha \vec{C}_1 + (1 - \alpha) \vec{C}_2. \quad (6.5)$$

Величина α задается в процессе приготовления смесей, поэтому назовем ее аргументом состава совокупности смесей $P(\alpha)$, $\alpha \in [0, 1]$.

Пусть аналитические сигналы элемента A в исходных образцах и их смесях измеряются при фиксированных условиях, а фон учитывается экспериментально. Тогда, подставляя вектор $\vec{C}(\alpha)$ в уравнение (6.3), выделяя концентрацию элемента A из-под функции $F(\vec{C})$, и объединяя все постоянные параметры вектором $\vec{\theta}$, получим искомый одномерный аналог зависимости (6.3)

$$I_A(\alpha) = C_A(\alpha) \cdot F(\alpha, \vec{\theta}), \quad (6.6)$$

где $C_A(\alpha) = \alpha C_{A,1} + (1 - \alpha) C_{A,2}$.

Итак, в данной постановке аналитический сигнал $I_A(\alpha)$ элемента A в произвольной смеси $P(\alpha)$ является функцией единственного аргумента α , постоянные параметры которой полностью определяются химическим составом и физическими свойствами только исходных образцов P_1, P_2 . Функцию $F(\alpha, \vec{\theta})$ будем называть функцией влияния состава смесей $P(\alpha)$ на аналитический сигнал исследуемого элемента.

Сформулируем теперь задачу количественного спектрального анализа. Пусть совокупность смесей $P(\alpha)$ готовится на основе $S O P_1 = P_S$ с известной концентрацией анализируемого элемента $C_{A,1} = C_{A,S}$ и исследуемой пробы $P_2 = P$, неизвестную концентрацию $C_{A,2} = C_A$ в которой требуется определить. Приготовив m смесей $P(\alpha_i), i = \overline{1, m}$ образцов P_S и P с заданными значениями аргумента состава α_i и измерив в них аналитические сигналы $I_{A,i} = I_A(\alpha_i)$, из (6.6) получим

$$I_{A,i} = [\alpha_i C_{A,S} + (1 - \alpha_i) C_A] \cdot F(\alpha_i, \vec{\theta}), i = \overline{0, m+1}, \quad (6.7)$$

где $\alpha_0 = 1; \alpha_{m+1} = 0; I_{A,0} = I_{A,S}; I_{A,m+1} = I_A$.

Если r — размерность вектора $\vec{\theta}$, то система (6.7) содержит $r + 1$ неизвестных параметров, одним из которых является искомая концентрация C_A .

Для того чтобы воспользоваться градуировочной системой (6.7), необходимо установить вид функции влияния $F(\alpha, \vec{\theta})$, следующий из физических соображений, либо найти адекватное приближение этой функции некоторой математической моделью. При этом весьма полезными оказываются свойства совокупности $P(\alpha)$ и присущие ей закономерности изменения аналитических сигналов $I_A(\alpha)$. Следуя работе [14] и опуская доказательства, рассмотрим основные результаты, полученные при исследовании этих закономерностей.

Во-первых, аналитический сигнал $I_A(\alpha)$ в смесях $P(\alpha)$, $\alpha \in [0, 1]$ есть монотонная функция аргумента α . Поэтому в отличие от исходной зависимости (6.1) или (6.3), одномерное уравнение (6.6) описывает аналитический сигнал всегда однозначно.

Во-вторых, функция влияния $F(\alpha, \vec{\theta}) = F(\alpha)$ кроме аргумента α должна зависеть и от граничных значений $F_1 = F(1)$ и $F_2 = F(0)$, подобно тому как химический состав и свойства промежуточных смесей $P(\alpha)$ определяются исходными образцами P_1 и P_2 .

Развивая отмеченные особенности аналитических сигналов и функции влияния, запишем следующее градуировочное уравнение

$$I_A(\alpha) = C_A(\alpha) \cdot [\alpha F_1^{1/k} + (1 - \alpha) F_2^{1/k}]^k, \quad (6.8)$$

где k — произвольный параметр.

Параметры F_1 и F_2 задают граничные точки градуировочной зависимости, а величина k определяет характер ее нелинейности, связанной с различием состава, а следовательно, и функций влияния исходных образцов P_1 и P_2 . И только в случае $F_1 = F_2$ уравнение (6.8) линейно для любого значения параметра k .

Полученная одномерная модель (6.8) применительно к рассматриваемой совокупности смесей обобщает, в частности, известные эмпирические и полумэмпирические зависимости типа (6.2), используемые для градуирования спектрального анализа. Значения параметров F_1 , F_2 , k , при которых феноменологическое уравнение (6.8) переходит в соответствующие модели, и сами модели приведены в табл. 6.2.

Как указывалось выше, однозначных рекомендаций по выбору той или иной градуировочной зависимости и способов учета влияния мешающих элементов в многочисленных практических ситуациях до настоящего времени не разработано. В предлагаемой постановке проблема выбора наилучшей градуировочной зависимости сводится к нахождению оптимального значения параметра k уравнения (6.8). При этом следует иметь в виду, что оптимальное значение параметра k может и не соответствовать ни одной из известных зависимостей.

Градуировочная система (6.7) в этом случае содержит четыре неизвестных параметра k , F_1 , F_2 , C_A , для оценки которых требуется не менее четырех уравнений, т. е. приготовления не менее двух промежуточных смесей ($m = 2$), не считая исходные образцы P_S и P . Заметим, что исследованная совокупность объектов эквивалентна часто используемым при спектральном анализе наборам образцов, приготовленных разбавлением одного порошкового материала дру-

Некоторые градуировочные зависимости как частные случаи уравнения (6.8)

| Значения параметров k, F_1, F_2 | Вид зависимости $f(C_A, a, b)$ | Название |
|--|-----------------------------------|--------------------------|
| $k = b - 1$ $F_i = aC_{A,i}^{b-1}, i = 1, 2$ | $I_A = aC_A^b$ | Формула Ломакина — Шейбе |
| $k = -1$ $F_i = \left(\frac{1}{a} + \frac{b}{a} C_{A,i}\right), i = 1, 2$ | $I_A = \frac{aC_A}{1 + bC_A}$ | Гиперболическая модель |
| $k \rightarrow \pm \infty$ $F_i = e^{a+bC_{A,i}}, i = 1, 2$ | $I_A = C_A e^{a+bC_A}$ | Формула Боуманса |
| $k = 1$ $F_i = a + bC_{A,i}, i = 1, 2$ | $I_A = aC_A + bC_A^2$ | Параболическая модель |

гим. Кроме того, отмеченные выше свойства совокупности хорошо сохраняются и при введении в исходные образцы постоянных количеств элемента сравнения, буфера, носителей и т. д.

Учитывая общность исходных посылок и возможность построения более сложных феноменологических моделей, рассмотренная схема градуирования с использованием СО может эффективно применяться для многих методов спектрального анализа.

Таким образом, проблема оптимальной аппроксимации аналитической функции, т. е. оптимального градуирования методов анализа с учетом влияния различных факторов на точность измерений непосредственно связана с проблемой рационального применения СО для анализа [18, 19, 62, 106, 365].

При разработке способов градуирования необходимо основываться на разумном использовании метрологических критериев о допустимых погрешностях, особенно при объединении нескольких градуировочных характеристик в одну общую. (Под градуировочной характеристикой здесь понимается серия СО, применяемая для градуирования методики анализа.) Оптимальна для некоторого определенного множества композиций веществ та система градуировочных характеристик, которая позволяет выполнять анализ всех веществ, входящих в указанное множество, чтобы получить результаты анализа с заданной достоверностью [296].

В качестве примера использования метрологических критериев рассмотрим следующие. Если по некоторым соображениям принять, что погрешность результата анализа не должна превышать 10% (относительная, среднеквадратическая погрешность), то две градуировочные характеристики, использование которых приводит

к различию результатов анализа на 3% (отн.), могут быть объединены. Однако при допустимой погрешности анализа 4% (отн.) такой шаг привел бы к неприемлемому возрастанию доли результатов, отягощенных погрешностями, существенно превышающими допустимую.

Следует обратить внимание на то, что выявление малых (в 2—3 раза меньших относительно допустимой погрешности результатов рядового анализа) различий требует соответствующего планирования эксперимента, особенно по числу данных, необходимых для достоверной оценки.

Пример 3. Применение СО речных илов и рыхлых отложений для градуирования методики приближенно-количественного спектрального анализа. В свидетельствах СО речных илов (серия СГХ) и рыхлых отложений (серия СГХМ) записано, что главное назначение этих образцов — контроль правильности соответствующих пород при выполнении анализов химическими, физическими и физико-химическими методами третьей категории точности в соответствии с ОСТ 41-08-212-82 [177].

Однако совершенно очевидно, что ценность созданных СО неизмеримо возрастает, если будет возможно применить их (хотя бы для решения части задач!) при градуировании самого распространенного аналитического метода поисковой геохимии — приближенно-количественного спектрального анализа (ПКСА). Это вполне понятно, так как все пробы поисковой геохимии — речные илы (потoki рассеяния), рыхлые отложения в подпочвенном слое (вторичные литохимические ореолы или металлометрическая съемка), зола растений, сухие остатки вод и др. — все обязательно анализируется методом ПКСА.

Интересно было оценить возможность созданных СО речных илов и других СО рыхлых отложений именно в таком плане. Для этого было проведено несколько съемок спектров ГСО, а также образца СГХ-7* и композиционного образца (СГХМ-(3—4)) на основе смеси 1 : 1 образцов СГХМ-3 и СГХМ-4. Съемка спектров осуществлялась на спектрографе ДФС-8-1 (600 шт./мм) с введением пробы в разряд воздушной струей на аппарате УСА-5, оснащенный ленточным транспортером. Съемка проводилась в обычных условиях ПКСА: область регистрации 2500—3500 Å, пластинки спектральные, тип 1,6 отн. ед., сила тока 20 А, скорость потока воздуха 2 м/с, время экспозиции 30 с, навеска ~200 мг.

В целях более объективной оценки данных, а также и лучших возможностей иллюстрирования результатов был использован способ Клера [102]. Съемка спектров осуществлялась через 10-ступенчатый ослабитель и затем при оценке фиксировалась та зона (ступень), в которой еще видна исследуемая линия.

* СГХ-7 — экспериментальный образец с повышенными содержаниями ряда рудных элементов на основе композиции природного ила и СО руд. Подготовлен в качестве СО предприятия (СОП).

Перед проведением рассматриваемых экспериментов по результатам аттестации были внимательно рассмотрены возможности созданных образцов в плане их использования при градуировке. Сопоставление величины аттестованных значений для каждого элемента по всем семи ГСО (с учетом также СОП СГХ-7 и возможных смесей на основе этих семи ГСО) позволило не рассматривать далее бесперспективные в данной ситуации элементы и наметить круг элементов для экспериментальной проверки. Сразу выпали из дальнейшего рассмотрения элементы, содержания которых от образца к образцу в серии СО СГХ — СГХМ менялись менее чем в 3 раза: Ва, Ве, Ga, Ge, Nb, Rb, Sc, Sr, Y, Yb, Zr.

Несомненно, хорошие градуированные зависимости выстраиваются для следующих элементов: Mn, As, В, Li, Pb, Mo, Sn, Со, Zn. Для части перечисленных элементов это иллюстрируется на рис. 6.2.

Данные рис. 6.2 позволяют сделать следующие важные для использования СО серий СГХ — СГХМ выводы.

1. Стандартные образцы обеих серий с близкими по общему химизму матрицами дают общие аналитические зависимости. Это мы видим для Mo, Sn, В.

2. Для различных ситуаций (элемент, линия) сдвиг градуированных прямых различен по характеру. Так, для Mo (см. рис. 6.2, б) график для карбонатно-силикатной матрицы лежит выше графика для алюмосиликатных основ, а для В, Sn (да и для ряда других элементов, графики для которых здесь не приведены) взаимное расположение карбонатно-алюмосиликатных СО противоположное. Иногда сдвиг градуировочных зависимостей не проявлен, как, например, для Mn (см. рис. 6.2, в).

3. Отсутствие различий в градуировке соответствующих по матрице СО для речных илов (серия СГХ) и рыхлых отложений (СГХМ) расширяет возможности использования разработанных СО для градуировки. Так, из графиков для определения Sn следует, что имеются СО с низкими (1—10 г/т) и весьма высокими (400—1700 г/т) содержаниями и для более твердой градуировки можно приготовить промежуточные рабочие стандарты (например, композиция СГМХ-4 и СГХ-5 или СГХМ-(3—4) и СГХМ-1!).

4. Просмотр полученных материалов показал, что с привлечением элементов, данные о которых представлены как дополнительные, можно, кроме уже перечисленных выше Mn, As, В, Li, Pb, Mo, Sn, Со и Zn получить градуировочные зависимости для Ni, V, Cu, Cr, P, Ag, W. К сожалению, для некоторых из перечисленных элементов (Cu, Cr, V, Ni) градации содержаний в серии невелики (3—4 раза). Для W же, наоборот, очень велики различия между его содержанием в СГХМ-4 (2000 г/т) и другими СО. Здесь могут помочь композиционные промежуточные смеси. Для Ag различие в содержаниях достаточное, но для успешной работы, вероятно, необходимо уточнить все полученные значения (большой разброс точек), и, кроме того, использовать навеску не меньшую, чем предельная для других микрокомпонентов.

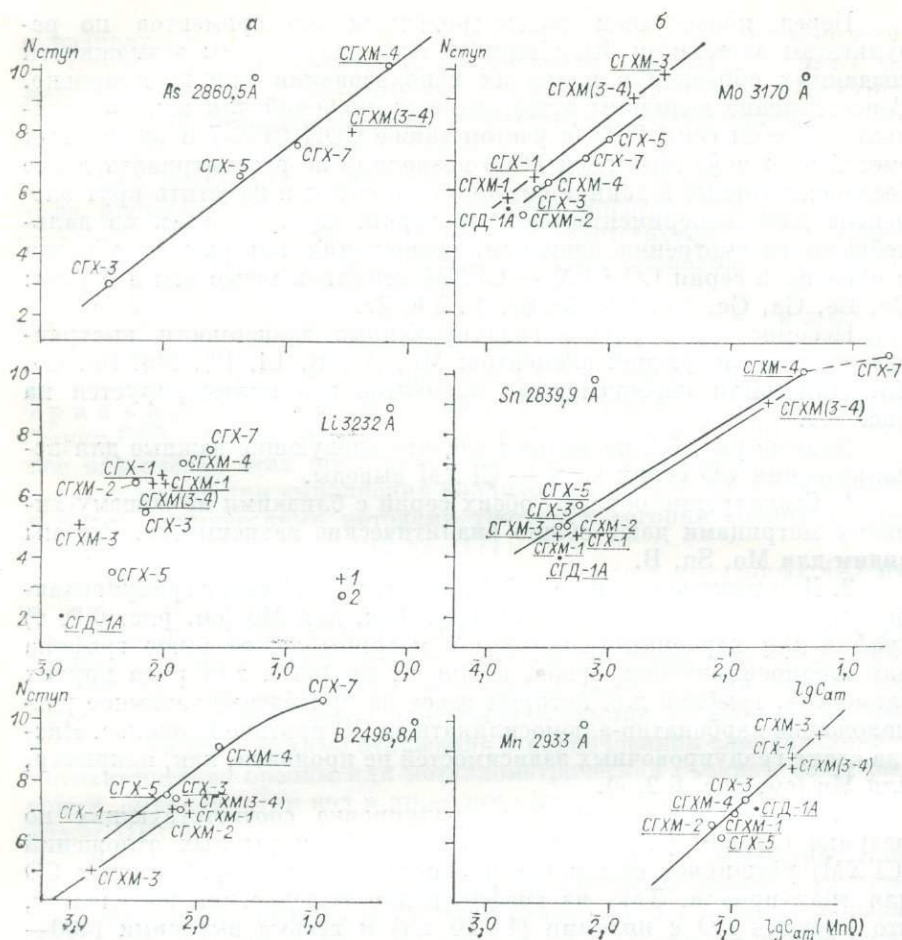


Рис. 6.2. Градуировочные зависимости для As и Li (а), Mo и Sn (б) и V и Mn в координатах $N = f(\lg C)$, построенные по СО речных илов и рыхлых отложений при анализе методом ПКСА (по способу М. М. Клера [102]).

1, 2 — СО с карбонатно-(1) и алюмосиликатной (2) матрицами. Подчеркнуты символы для СО, аттестованных на данный элемент.

5. Полученные материалы показали также, что для многих элементов точки для стандарта СГД-1А (эссекситовое габбро) не ложатся на градуировочные зависимости для алюмо- и карбонатно-силикатной матриц. Следовательно, еще раз подтверждается, что анализ проб рыхлых отложений по СО массивных горных пород (например, магматических) может приводить к систематическим ошибкам.

Приведенный краткий обзор некоторых применений СО никоим образом не исчерпывает эту важную для аналитической службы тему, которая, конечно, заслуживает специального тщательного рассмотрения. Важно также отметить возможность применения материалов о СО в качестве стандартных справочных данных.

В статье [190] показана возможность использования этого полезного свойства СО на примере решения частного вопроса проблемы геохимической типизации вулканических горных пород. Вне всякого сомнения, подобный подход к использованию данных СО даст новые интересные примеры применения, и не только для решения проблем типизации.

ГЛАВА 7

ОПТИМАЛЬНАЯ НОМЕНКЛАТУРА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНЫХ СРЕД

Для дальнейшего роста количества и расширения номенклатуры СО природных сред необходимо разрешить ряд вопросов, требующих обстоятельного обсуждения. В их числе — пополнение перечня существующих и принципы формирования оптимальной номенклатуры СО вообще; подходы к оценке оптимальной номенклатуры СО для отдельных методов анализа; обеспечение необходимым перечнем СО аналитических служб поисковой геохимии и отчасти исследований в области техногенеза; изучение вариаций в составе природных сред и ряд других вопросов. Мы попытаемся осветить некоторые из них.

7.1. О ПОПОЛНЕНИИ ПЕРЕЧНЯ СО ПРИРОДНЫХ СРЕД И НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ПРИНЦИПАХ ПОСТРОЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ НОМЕНКЛАТУРЫ СО ПРИРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Начнем с минеральных веществ, прежде всего с магматических образований. Число типов СО магматических образований, созданных в СССР и других странах СЭВ, достигло сорока (см. гл. 5) и тем не менее потребность в новых типах СО магматических пород удовлетворена не полностью. Вызвано это рядом причин, среди которых можно назвать дублирование СО одних типов пород (например, уже упоминавшаяся близость показателей СО МК-1, МК-2, МК-4) и иногда невозможность приобретения необходимых СО из имеющейся номенклатуры. Так, высокая стоимость комплекта большой серии СО магматических пород, созданных в ИГЕМ АН СССР (18 образцов), приводит к тому, что геологическая служба свои аналитические лаборатории этими СО не обеспечивает, хотя, пожалуй, как раз в этой области лучше всего налажено дело по метрологическому обеспечению аналитической службы, в том числе и СО минеральных веществ.

Что же требуется здесь сегодня? Ясно ощущается необходимость более целенаправленного дополнения уже существующей номенклатуры, прежде всего в связи с существующими петрохимическими

классификациями. Так, СО магматических пород известково-щелочного ряда необходимо дополнить СО диорита, лучше даже кварцевого диорита ($\text{SiO}_2 = 57-60\%$). Примерно в том же интервале кремнекислотности (54—62%), но для серии субщелочных пород необходима разработка СО сиенита. Для основных пород ($\text{SiO}_2 = 43-53\%$), как видно из данных рис. 5.5 и 5.8, не имеется ни одного СО в поле как щелочных габброидов, так и щелочных базальтоидов. Подобная ситуация характерна и для ультраосновных пород. Здесь также среди отечественного перечня СО (и стран СЭВ) не имеется СО щелочных разновидностей пород (мелилитолиты, мелилититы). Интересным объектом для создания СО является сыннырит — щелочная порода калиевого ряда ($\text{K}_2\text{O} \sim 15\%$). Актуальность создания СО сыннырита несомненна, поскольку эта порода перспективна для получения не только калийных удобрений, но и как потенциальное алюминиевое сырье. Необходима разработка СО лерцолитовых пород, поскольку все детальнее становятся исследования мантийного материала. Хорошим пополнением коллекции СО магматических пород станет создаваемая Институтом прикладной физики при Иркутском университете СО серия вулканических пород, состоящая из базальта (ДВБ-1), андезита (ДВА-1), дацита (ДВД-1) и липарита (ДВЛ-1). Углубление исследований химизма преобразований пород при метаморфических процессах, а также детализация съемочных работ приводят к необходимости расширения списка СО метаморфических пород. Вероятно, наряду со сланцами низкоградиентных зон метаморфизма, имеющих среди СО (ССЛ-1, ТВ, ТS), и ростом их числа (например, черные сланцы) необходима разработка СО гнейсов и сланцев гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма. Отсутствуют в созданной к настоящему времени номенклатуре СО чарнокитов и эндербитов, нет представителей эклогитовой фации метаморфических пород.

Определенным достижением в последние годы явилось оформление некоторой системы СО осадочно-метаморфических пород карбонатного состава. Действительно, для многих инструментальных методов, и прежде всего самого распространенного — эмиссионного спектрального, ощущаются определенные сложности при анализе карбонатных пород на микропримеси. Поэтому недавнее добавление в «арсенал» аналитиков новых СО для карбонатных и карбонатно-силикатных пород (СИ-2, СИ-3) вносит определенный вклад в решение проблем обеспечения правильности анализа подобных объектов. Сформировавшуюся сейчас систему СО осадочно-метаморфических пород такого (карбонатного и карбонатно-силикатного) состава можно дополнять новыми образцами ряда кальцит — доломит (промежуточными по составу матриц между уже имеющимися). Нет пока СО сидерит-магнетитовых пород.

Все развивающиеся исследования в океанах (геологический аспект) требуют разработки СО разнообразных донных отложений. Выше (см. 5.1.3) уже говорилось об осуществляемых сейчас разработках СО донных отложений серии СДО: создаются СО состава железомарганцевых конкреций — СДО-4, СДО-5, СДО-6, СДО-7,

а также кремнистого ила (СДО-8) и красной глубоководной глины (СДО-9).

Неосомненно, назрела необходимость разработки СО состава наиболее распространенных минералов, как породообразующих, так и ряда аксессуарных. Стандартные образцы состава таких минералов, как магнетит, ортит, сфен, касситерит, молибденит, шеелит, вольфрамит, апатит, монацит и др., могут значительно расширить возможности метрологического обеспечения при анализе проб разнообразных руд.

Специалисты, занимающиеся изучением проблем охраны окружающей среды, имеют дело с большим числом разнообразных объектов анализа, главные из которых — воздух, вода, почва. Все остальные в той или иной мере зависят от химического состава и физических свойств этих основных объектов среды обитания. В самом деле, если речь идет о человеке, то состояние его здоровья, эффективность производственной и общественной деятельности в значительной мере зависят от того, каким воздухом он дышит, какую воду пьет и каково качество продуктов, создаваемых в процессе сельскохозяйственного производства. В связи с этим необходимо еще раз подчеркнуть важность метрологического обеспечения аналитических работ в этом направлении. Так, несмотря на то, что уже имеются стандарты некоторых почвенных масс, работу в этом направлении требуется продолжать. В статье [30] указывалось, что оптимальным вариантом являлось бы создание СО для каждого (основного) типа почв, а также и почвообразующих пород. Вероятно, коллекция такого плана должна включать 12—15 образцов, и к ее разработке необходимо стремиться. Уже указывалось на трудности, ограничивающие создание СО природных вод. Поэтому разработка СО водных растворов — мероприятие необходимое.

На наш взгляд, дополнительные возможности в стандартизации аналитики вод может создать квазистандартный образец воды. Такой подход практически может быть реализован при выполнении ряда условий. Во-первых, необходимо, чтобы водный резервуар обладал большим объемом и, следовательно, большой массой. Это одно из условий стабильности. Во-вторых, отбор проб должен осуществляться постоянно из одного и того же места (координаты, глубина). В-третьих, отбор водных проб из данного резервуара должен выполняться одним и тем же заборным устройством (подразумевается постоянство химсостава заборного устройства). В-четвертых, колебания в составе вод из выбранной точки отбора (в связи с сезонными колебаниями и резким изменением погодных условий) должны быть предварительно достаточно хорошо изучены и на этой основе составлен соответствующий «образ» (паспорт) квазистандартного образца. Такой квазистандартный образец, вероятнее всего, можно реализовать для пресных вод — для вод оз. Байкал, для соленых вод — для вод океана в ряде глубоководных впадин (с учетом, конечно, возможной подводной вулканической деятельности!).

Совершенно необходимо дальнейшее наращивание номенклатуры СО растительных масс. Вполне естественно, что подобные СО должны

в первую очередь интересовать учреждения Госагропрома СССР. Необходимость разработки СО растительных масс и животных тканей, по-видимому, осознается соответствующими ведомствами, поскольку планируется в двенадцатой пятилетке выпустить ряд ГСО растений, комбикормов, тканей животных и почвенных масс.

Однако частичное перечисление образцов, создание которых было бы актуально в ближайшее время, или даже уже намеченных к выпуску, не дает полного представления о задачах дальнейших исследований по проблеме СО состава природных сред. А вопросов здесь как научного, так и научно-организационного плана, конечно, много [193], и следует согласиться с Н. Г. Семенко и его соавторами [236], которые считают, что вообще в проблеме СО наметилась диспропорция между объемами прикладных и методических работ, с одной стороны, и научно-поисковых и фундаментальных исследований — с другой. Последние ведутся в явно недостаточных объемах и существует реальная опасность того, что прикладные работы, связанные с созданием конкретных типов СО, из-за бессистемности могут не дать ожидаемого эффекта, а затраты на них окажутся неоправданными. Суть беспокойства, высказанного компетентными работниками системы Госстандарта, можно проиллюстрировать следующими примерами. Согласно данным, приведенным в гл. 5, для кислых магматических пород в целом создано в наиболее развитых странах уже более 25 СО (только гранитов более 15!) и, конечно, стандарты такого состава продолжают разрабатывать. Вполне очевидно, что при наличии международной кооперации такого относительного изобилия СО, близких по валовому химическому составу, можно было бы и не допустить.

Другой пример на эту же тему иллюстрирует уже обсуждавшийся рис. 5.3. Дело в том, что при бурном нарастании количества СО осадочных и осадочно-метаморфических пород и почв в период с 1975 по 1985 год планомерное создание СО изверженных пород почти прекратилось. Изложенные соображения заставляют считать первоочередными работы по научному обоснованию необходимой номенклатуры СО минеральных веществ и других природных сред. Общий подход к данной проблеме вполне ясен, так как несомненно, что величина необходимого перечня СО определяется главным образом двумя основными моментами. С одной стороны, определено существует зависимость необходимой номенклатуры СО от широты вариации составов природных веществ, т. е. от многообразия составов минеральных веществ (пород, руд и минералов) земной коры, вод гидросферы и живого вещества биосферы. С другой стороны, очевидна связь необходимой номенклатуры СО природных веществ с метрологическими характеристиками применяемых в конкретной отрасли аналитических методов. Сложность выявления конкретного вида таких зависимостей и тем самым определения перечня необходимых СО связана с отсутствием единой (на основе химического состава) классификации всего многообразия природных веществ и, конечно, с недостаточной проработкой вопросов о величинах систематических

ошибок различных аналитических методов при широких вариациях составов анализируемых проб.

При разработке способов оценки количества СОС, равно как и качественного состава искомой номенклатуры, важно учесть подходы и принципы, уже намеченные для решения подобных задач в других отраслях, например в черной и цветной металлургии. Самое простое — это сравнить имеющиеся номенклатуры количественно. Ранее, как мы уже упоминали, по данным Н. Г. Семенко [235] (правда не очень современным*, примерно на уровень 1980 г.), при общем числе 2100 типов ГСО (для использования в аналитике) для продукции черной металлургии насчитывалось 700 типов, цветной металлургии — около 750 типов, ископаемого сырья — даже менее 200 типов и совсем незначительным было количество СО других природных веществ. Исходя из представленных данных, можно заключить, что номенклатура СО природных сред в целом и в отдельной области — минеральных веществах — очень сильно уступает даже количеству СО чугунов и сталей. А ведь последние — это стандарты по существу на очень близкой друг к другу «железной» матрице. Учитывая, что для природных сред характерен значительно больший круг меняющихся и требующих учета факторов, а кроме того, и возможные вариации уровней всех учитываемых факторов значительно шире, можно думать, что количество СО природных сред не должно быть существенно меньше указанных выше числа типов СО, разработанных в интересах одной отрасли (например, черной металлургии). Следует отметить, что попытки разработки оптимальной системы СО для анализа продуктов металлургического производства уже имелись. Так, в работе [157] рассмотрена постановка задачи математического проектирования оптимальных систем стандартных образцов (ОССО), которые обеспечивают наибольшее отношение числа марок анализируемых веществ T к числу СО в системе N при заданных ограничениях на условия проведения анализа.

Суть проектирования ОССО сводится к экстремальной задаче поиска наименьшего числа СО для известного числа анализируемых марок T (т. е. заданной области действия X). Решение задачи осуществляется «путем оптимального деления X на подобласти X_j , оптимизации условий анализа Z_j^* и состава систем СО по алгоритму синтеза точных насыщенных оптимальных планов эксперимента $\epsilon^*(N, j)$ » [157]. В соответствии с изложенной в работе [157] идеологией было разработано несколько ОССО для различных видов металлургической продукции. Так, упоминается ОССО из восьми образцов, предназначенная для спектрального анализа около 200 марок углеродистых сталей на 12 элементов на вакуумных квантометрах (ARL-31 000, Поливак Е-600 и ДФС-41). Другая оптимальная система СО разработана для рентгенофлуоресцентного спектрального анализа сплавов на медной основе: латуней, оловянных и алюминиевых бронз, жаропрочных и медно-никелевых сплавов. В работе [271],

* В период написания книги — конец 1985 — начало 1986 года число ГСО находилось на уровне 3200—3300 типов.

посвященной оптимизации номенклатуры ГСО для спектрального анализа материалов черной металлургии, показано, что для определенного круга материалов (с использованием в эмиссионном и рентгеновском спектральном анализе) оптимальная номенклатура ГСО включает 97 типов СО с общим числом аттестованных характеристик 425. Под оптимальной авторы работы [271] понимают такую номенклатуру ГСО (ОСО) для спектрального анализа, которая позволяет с использованием наименьшего числа типов СО осуществлять всю аналитическую работу во всем интервале варьирования концентраций элементов, контролируемых этим методом в каждом виде материалов.

В статье [74] обсуждается вопрос о формировании подсистемы СО для контроля состава металлургических шлаков. Основное затруднение, которое преодолевалось авторами работы [74], состояло в получении необходимой информации по диапазонам варьирования компонентов в шлаках. С этой целью был организован экспертный опрос заводских лабораторий большинства заводов МЧМ СССР. На основе информации по средним составам шлаков и диапазонах варьирования основных компонентов, полученных от лабораторий, и некоторых общих принципов формирования системы СОС материалов черной металлургии [196] разработана искомая подсистема СО металлургических шлаков черной металлургии, включающая пока 26 СО.

Упомянем еще две работы [118, 119], в которых четко и ясно вслед за [196] изложена позиция, согласно которой произошел отказ от практики выпуска специального образца для каждой марки материала. Разработка ОССО для каждого вида материалов и в целом для отраслевой системы СО проводилась в несколько этапов [196]: изучение влияния изменения состава материалов на специфику определения контролируемого компонента; изучение диапазона варьирования содержания всех контролируемых компонентов в каждом виде материалов; определение минимально необходимого СО, позволяющего охватить весь контролируемый диапазон по каждому компоненту.

Анализ перечисленных работ показывает, что одним из основных условий успеха в построении оптимальных систем СО для материалов металлургического производства является возможность выделить обособленные по составу группы материалов (оптимально разделить заданную область действия X на подобласть X_j) и конкретизировать метод анализа (с ясным представлением о величине его погрешностей при анализе подобных материалов): это, по-видимому, весьма общие моменты, которые необходимо учитывать и в случае попыток оценки ОССО для многообразия природных веществ.

Следует, вероятно, принять и изложенные в работе [196] суждения о том, что оптимальная система СО не может быть раз и навсегда задана. Необходимость ее развития и совершенствования связывается авторами работы [196] в применении к продукции черной металлургии с тремя основными факторами: расширением диапазона концентраций легирующих элементов, расширением количества элемен-

тов, используемых для легирования, и совершенствованием методов измерения состава. В отношении же природных веществ справедлив только фактор совершенствования и развития аналитических методов, который, кстати, может вызвать потребность как в расширении, так и сокращении номенклатуры СО. В целом же необходимо ясно представлять и принципиальные отличия в исходных положениях, на которых базируются разработки номенклатур СОС в упомянутых отраслях и в случае поиска оптимальной номенклатуры СОС природных сред. Во-первых, никак не могут быть сравнимы объекты стандартизации: ни по количеству разнообразных элементарных продуктов, ни по объему факторного пространства (факторы — содержания химических элементов), занимаемого каждой из сравниваемых группы веществ. Во-вторых, СО металлургических производств могут в принципе быть изготовлены (и готовятся!) по всем необходимым параметрам и, следовательно, принципиальным моментом создания ОССО таких продуктов является ее расчет. Для природных же объектов подход к оценке ОССО должен как раз учитывать невозможность изготовления «вычисленного» комплекта веществ и необходимость выбора «оптимальных» составов из природного их множества. Несмотря на отмеченные сложности в разработке способов оценки ОССО природных сред, в некоторых частных случаях эта задача уже решена.

7.2. ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНОГО КОЛИЧЕСТВА СО СОСТАВА МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД ДЛЯ РЕГИОНАЛЬНОЙ СОПОСТАВИМОСТИ АНАЛИЗОВ

Как следует из заголовка, оценка ОССО приводится для конкретной части природных минеральных веществ.

Вариации составов магматических пород хорошо известны. Несколько сложнее обстоит дело с оценкой метрологических характеристик, применяемых при определенном виде геохимических работ. Однако оказалось, что необходимая информация об аналитических методах может быть ограничена данными о метрологических показателях приближенно-количественного спектрального анализа (ПКСА), поскольку среди распространенных инструментальных методов он обладает наиболее низкими метрологическими характеристиками. Поэтому оценка достаточного для обеспечения контроля правильности ПКСА количества СО горных пород должна удовлетворять требованиям обеспечения правильности и других инструментальных методов анализа.

Главным затруднением для дальнейшего продвижения к оценке оптимального в данном случае набора СО оказалось отсутствие системы показателей, могущих увязать на единой основе сведения о широте варьирования составов магматических пород и данные о систематических ошибках метода ПКСА. Это затруднение преодолено на основе использования представления об эффективном потенциале ионизации как одной из основных характеристик матриц-

ного влияния в атомном эмиссионном спектральном анализе. В первом приближении отождествлены понятия эффективного потенциала ионизации газа в разряде и эффективного потенциала ионизации матрицы (вещества пробы) и для расчета величины последнего принято выражение:

$$V_{i_{эф}} = \sum_{j=1}^n C_j V_{ij} / \sum_{j=1}^n C_j.$$

Целесообразность такого подхода состоит в том, что составы пород могут через потенциалы ионизации отдельных элементов (V_{ij}) и их доли в породе (C_j) быть выражены в виде значений эффективных потенциалов ионизации. Это делает возможным:

на единой основе для разных элементов собрать и оценить данные о величине влияния состава матрицы на интенсивность линий (I_1/I_2) и величину систематических отклонений (C_1/C_2). Наиболее информативны зависимости $I_1/I_2 = f(\Delta V_i)$; $I_1/I_2 = f(V_1/V_2)$; $C_1/C_2 = f(\Delta V_i)$; $C_1/C_2 = f(V_1/V_2)$;

на единой основе выразить составы горных пород в виде численных значений эффективного потенциала (одна порода — одно число!);

сопоставить полученные по названным выше пунктам данные и сделать заключение о минимально необходимом количестве СОС магматических горных пород для контроля качества ПКСА при гарантированном уровне систематических ошибок.

Таким образом, было показано, что с учетом вариации составов магматитов и величины ошибок ПКСА количество СО, необходимых для оценки правильности при анализе этим методом магматических пород, близко к 20. Ниже проводится более детальное рассмотрение этого вопроса.

7.2.1. Эффективный потенциал ионизации как характеристика матричного влияния в эмиссионном спектральном анализе

Дуговой разряд постоянного и переменного тока, несмотря на появление новых источников, остается основным при возбуждении спектров в атомно-эмиссионном анализе геологических проб. Однако, как известно, он подвержен сильному ионизационному влиянию, т. е. воздействию легко- и среднеионизируемых элементов (ЛИЭ и СИЭ) на параметры плазмы и интенсивность линий. В методиках количественного анализа это влияние в значительной степени ослабляется с помощью специальных приемов: буферирование легкоионизируемым элементом, подбор элемента сравнения, химические реакции в канале, изменение конструкции канала электрода и т. д. Но в приближенно-количественном варианте анализа (ПКСА), который служит основным при выполнении поисково-съемочных работ, ионизационное влияние в плазме проявляется в полной мере. Для его уменьшения обычно подбирают СО, близкие по составу анализируемым пробам.

Но в какой степени анализируемые пробы соответствуют по составу той или иной матрице, судить трудно, так как количественных критериев не имеется. Приближенной количественной характеристикой может служить величина так называемого эффективного потенциала ионизации плазмы, что и было корректно показано в работе [246], выполненной нами совместно с Е. В. Смирновой и И. Е. Васильевой. Было оговорено, что в реальных условиях, когда может быть несколько легко- и среднеионизируемых элементов, за эффективный потенциал ионизации (\hat{V}_i) следует принимать потенциал ионизации условного элемента, который является как бы единственным поставщиком элементов в плазме с температурой T и электронной плотностью N_e . Поскольку для вычисления \hat{V}_i необходимо знать температуру T и электронную плотность N_e , были решены задачи по оценке указанных параметров плазмы и, кроме того, произведена оценка концентрации атомов в плазме [246]. Были выполнены и другие предварительные процедуры, что позволило рассчитать эффективный потенциал для ряда СО химического состава горных пород и почв. Оценка величины \hat{V}_i проводилась для обычных условий ПКСА: горизонтальная дуга переменного тока, сила тока 20 А, скорость струи 2 м/с, измельченный до 0,074 мм образец массой 200 мг поступает в разряд в течение 30 с. Согласно выполненным оценкам, кислые и щелочные породы имеют величину \hat{V}_i в пределах 4,4—4,8 эВ, для основных пород она повышается до 5,4—5,9 эВ и достигает значений 6,3—7,8 эВ для некоторых почв и карбонатных пород. Поскольку корректное вычисление \hat{V}_i представляется весьма трудоемким для практического использования, были предложены приближенные оценки эффективного потенциала ионизации (\hat{V}'_i и \hat{V}_{im}) и показано их хорошее совпадение с более точной оценкой эффек-

Таблица 7.1

Содержания элементов для ряда наиболее характерных матриц минеральных веществ, мас. %

| № матрицы | Si | Al | Mg | Ca | Fe | Na | K |
|-----------|--------------|--------------|---------------|---------------|-----|----------------|----------------|
| 1 | >25 | >5 | <3 | <5 | <5 | <u>>1</u> | <u>>1</u> |
| 2 | >25 | >5 | <3 | <5 | <5 | <u><1</u> | <u><1</u> |
| 3 | >25 | <5 | <3 | <5 | <5 | <u><0,5</u> | <u><0,5</u> |
| 4 | <u>15—25</u> | >5 | <5 | <5 | <10 | <u>>0,5</u> | <u>>0,5</u> |
| 5 | 15—25 | <u>>5</u> | <5 | >5 | <10 | <u>>0,5</u> | <u>>0,5</u> |
| 6 | 15—25 | <u>>5</u> | <5 | <u>>5</u> | <10 | <0,5 | <0,5 |
| 7 | >15 | <u><3</u> | >5 | <u>>10</u> | <5 | <u>>0,5</u> | <u>>0,5</u> |
| 8 | <15 | <3 | <5 | <u>>15</u> | <5 | <u><0,5</u> | <u><0,5</u> |
| 9 | <15 | <3 | <u>>10</u> | <u>>15</u> | <5 | <0,5 | <0,5 |
| 10 | <15 | <3 | <u>>10</u> | <5 | <5 | <0,5 | <0,5 |

Примечание. Подчеркнуты содержания элементов, по которым рассчитывается эффективный потенциал ионизации матрицы \hat{V}_{im} .

тивного потенциала ионизации \widehat{V}_i [246]. Таким образом, для практического использования вполне можно ограничиться простой и удобной оценкой \widehat{V}_{im} , вычисляемой так:

$$\widehat{V}_{im} = \frac{V_{i1}C_1 + V_{i2}C_2 + \dots + V_{im}C_m}{C_1 + C_2 + \dots + C_m}.$$

Здесь C_1, C_2, \dots, C_m — концентрации элементов в пробе.

В расчете \widehat{V}_{im} участвуют не все макрокомпоненты пробы, а только те из них, которые дают основной вклад в величину концентрации электронов. Эти элементы для различных матриц выделены в табл. 7.1. В таком представлении величина \widehat{V}_{im} , определяющая свойства плазмы, в то же время характеризует основной состав матрицы и может быть названа эффективным потенциалом ионизации матрицы \widehat{V}_{im} .

7.2.2. К оценке величины влияния общего химического состава проб в эмиссионном спектральном анализе

Несмотря на почти 50-летнюю историю широкого использования экспрессных методов спектрального анализа при геохимических поисках и разнообразных геохимических исследованиях, детальных и систематизированных данных о величине влияний разнообразных по составу магматических горных пород на интенсивности линий различных определяемых элементов, а еще лучше, на величину оценки их концентраций, в литературе не имеется. Мы попытались получить такие оценки для ряда элементов на основании известных в эмиссионном спектральном анализе зависимостей и фактических данных, приведенных в работах различных исследований.

Я. Д. Райхбаум в 1959 г. [210] предложил формулу, которая, конечно с известными ограничениями, использовалась для объяснения наблюдаемых в экспериментах закономерностей эффекта влияния состава:

$$\ln f = \ln \frac{I}{I_0} = \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \ln \frac{1-X}{1-X_0} + \ln \frac{\tau}{\tau_0}.$$

Здесь (X, T) и τ представляют средние за время испарения значения степени ионизации плазмы, ее температуры и времени пребывания атома рассматриваемого элемента в разряде для исследовавшейся матрицы, а X_0, T_0 и τ_0 — значения тех же величин для того же элемента, но в матрице из угольного порошка.

Из формулы следует, что численное значение f или I/I_0 главным образом определяется первым членом и, следовательно, изменением температуры, а изменения X и τ (второе и третье слагаемые) вносят меньший вклад в искомую величину.

Из теории и практики эмиссионного спектрального анализа хорошо известно, что основной фактор, определяющий температуру столба дуги, — ионизационный потенциал газа, заполняющего дуговой промежуток, что целиком определяется потенциалами иони-

Рис. 7.1. Температура столба дуги как функция ионизационного потенциала примеси (по [162]).

зации элементов вещества пробы, количественными соотношениями этих элементов, потенциалами ионизации вещества электродов и атмосферы, в которой происходит разряд.

Для анализа проб в угольной дуге в атмосфере воздуха все изменения величины ионизационного потенциала газа в дуговом промежутке определяются изменением эффективного потенциала ионизации вещества (матрицы пробы). Зависимость температуры столба дуги как функции ионизационного потенциала примеси приводится в виде графиков во многих учебниках и статьях по спектральному анализу (рис. 7.1).

Из сказанного выше следует возможность определения величины влияния состава и на интенсивность линии, и на оценку концентрации анализируемых элементов на основе данных о потенциалах ионизации анализируемых веществ. Такие данные, не столь обильные, как хотелось бы, в литературе все же имеются. Можно проиллюстрировать это графиком, заимствованным из книги С. К. Калинин и Э. Е. Файн [95] (рис. 7.2).

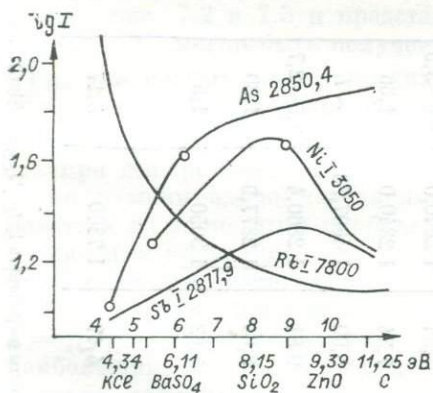
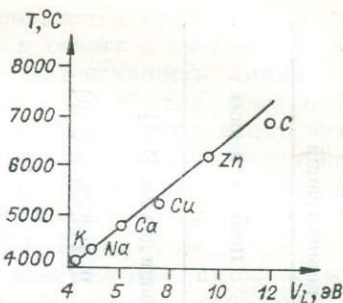


Рис. 7.2. Изменение интенсивности линий Rb, Sb, As, Ni в зависимости от потенциала ионизации основы (по [95]).

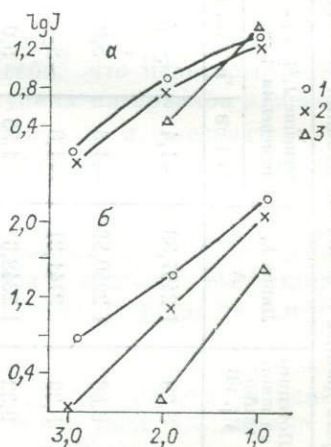


Рис. 7.3. Влияние состава основы на интенсивность линий Be при изменении потенциала ионизации матрицы от 5,98 до 11,25 (а — I_{2348} изменяются в 4–5 раз, б — I_{3130} изменяются в 25 раз).

— графит; 2 — кварц; 3 — глинозем.

Некоторые данные о величине влияния состава проб на интенсивность линии и оценку концентраций

| № п/п | Элемент | Потенциал ионизации V_i , эВ | Линия λ , Å | Изменение I_1/I_2 при изменении \bar{V}_{im} | | Изменение C_1/C_2 при изменении \bar{V}_{im} | | Введение пробы в разряд | Источник данных |
|-------|---------|--------------------------------|---------------------|--|----------|--|----------|---------------------------|--------------------------------|
| | | | | на 1 эВ | в 2 раза | на 1 эВ | в 2 раза | | |
| 1 | B | 8,29 | I 2497,33 | ~1,4 | ~6,7 | 2—2,6 | 11—13 | Испарение и про- сыпка | Наши данные [194] |
| 2 | Nb | 6,88 | I 2950,88 | ~1,3 | 5,0 | | | Испарение | Я. Д. Райхбаум [210] |
| 3 | Li | 5,39 | 2741,31 | ~1,8 | ~8—10 | | | » | » |
| 4 | {Be | 9,32 | I 2348,6 | 1,35 | 5,0 | 3,0 | 17,0 | » | Наши данные [311] |
| | {Be | 9,32 | II 3130 | | 25,0 | | | » | » |
| 5 | {Sn * | 7,34 | I 2840,0 | ~3—3,5 | | ~4,0 | | » | А. К. Русанов и др. [222] |
| | {Sn | 7,34 | I 2840,0 | 1,36 | | | | » | Т. Терек и др. [266] |
| 6 | Sr | 5,69 | I 4607,33 | ~7 | | ~7—10 | | » | А. К. Русанов и др. [222] |
| 7 | As | 9,81 | I 2860,4 | 2,5—2,7 | 8,5 | | | » | С. К. Калинин, Э. Е. Файн [95] |
| 8 | Sb | 8,64 | I 2877,9 | 1,30 | 2,3 | | | » | То же |
| 9 | Ni | 7,63 | I 3050 | 1,5 | 4,0 | | | » | » |
| | | | | | | | | » | » |
| 10 | Rb | 4,17 | I 7800 | 3,17 | 12,0 | | | » | » |

* Данные получены с графиков $\lg I_{Sn}/I_{Sb} = f(\lg C)$, что, конечно, не совсем корректно.

Интенсивность линии Rb быстро уменьшается при переходе от основы с низким потенциалом ионизации к основе с высоким ионизационным потенциалом (см. рис. 7.2). Интенсивность линии As ($V_i = 9,81$ эВ) повышается с увеличением потенциала ионизации основы. Такой же характер изменения интенсивности линий элементов характерен и для других элементов с высокими потенциалами ионизации — Se, Hg, I, P, Be, B, C. Элементы с невысокими значениями ионизационных потенциалов и легковозбудимыми линиями ионов — Ba, Sr, Ca, U, Th, Hf, Ta, PЗЭ, Y, Se, Nb, Cr, V, Ti, Zr, Mn, Mg и др. — дают при дуговом возбуждении интенсивный полный спектр. Для определения этих элементов используются как дуговые, так и искровые линии, причем во многих случаях последние более чувствительны. При изменении состава проб в спектре этих элементов можно одновременно наблюдать линии как с убывающей, так и возрастающей интенсивностью.

Напомним также хорошо известный из практики ЭСА факт различной степени влияния матрицы для разных линий одного и того же элемента. (Это иллюстрируется нашими данными на рис. 7.3 на примере двух аналитических линий Be: $2348,6 \text{ \AA}$ — дуговая и $3130,4 \text{ \AA}$ — искровая.) Величина влияния состава на интенсивность линии $3130,4 \text{ \AA}$ значительно больше, чем для линии $2348,6 \text{ \AA}$ (расчет по данным рисунка показывает, что $2348,6 \text{ \AA}$ для одной и той же концентрации Be меняется при изменении составов указанных матриц в 5 раз, а $I_{3130,4 \text{ \AA}}$ — в 25 раз). Поэтому, обращаясь к данным табл. 7.2, в которой собраны основные данные о влиянии состава проб на величину интенсивности линий и величину отклонения концентраций для десяти элементов, следует иметь в виду данные рис. 7.2 и 7.3 и представлять себе, что некоторые оценки I_1/I_2 и C_1/C_2 могли быть получены для узких интервалов изменения $\Delta \bar{V}_{im}$ для разных аналитических линий и т. д. и, следовательно, к ним нужно относиться критически. В то же время для нас они дают возможность решить следующие задачи:

при выборе значений I_1/I_2 и C_1/C_2 (на $\Delta \bar{V}_{mi} = 1$ эВ) для суждения о минимально необходимом количестве СОС надо ориентироваться на элементы с наиболее низкими и наиболее высокими потенциалами ионизации, для которых влияние матрицы на I и оценку C наиболее значительно;

необходимо ориентироваться при этом на участки зависимостей $I = f(V_i)$, $I_1/I_2 = f(\Delta V_i)$ и $C_1/C_2 = f(\Delta V_i)$, где градиент изменения наибольший. Имеющиеся сейчас в наличии в табл. 7.2 данные (они конечно, должны быть пополнены за счет расширения в первую очередь круга элементов) позволяют принять, что, по-видимому, максимальные значения C_1/C_2 при $\Delta \bar{V}_{im} = 1$ эВ близки к 10.

7.2.3. Вариации в составах магматических горных пород

О составе магматических горных пород в геохимической литературе имеются достаточно обширные сведения. Сводки средних составов различных типов магматических пород приведены в известном руководстве С. Д. Четверикова [292], в монографиях А. А. Бруса [21], Л. С. Бородина [25], в ряде зарубежных работ. Для своих расчетов вариаций величины эффективного потенциала ионизации матриц (\bar{V}_{im}) мы избрали за основу сводку средних составов магматических горных пород, приводимую в работе К. Г. Кокса и соавторов [104]. Всего в рассмотрение включено 50 составов магматических пород (43 из сводки данных [104] и 7 составов по другим источникам).

Сравнение значений потенциалов ионизации для порообразующих элементов совершенно ясно показывает, что величина всех возможных изменений эффективных потенциалов ионизации магматических образований (алюмосиликатов и силикатов, карбонаты в этом примере не рассматриваются) будет задаваться следующими границами: Si — 8,15 эВ и K — 4,34 эВ. Для реальных составов большинства горных пород эти границы, конечно, несколько уже. Вычисленные по формуле для \bar{V}_{im} с применением данных табл. 7.1 значения эффективных потенциалов ионизации матриц для средних составов распространенных разновидностей магматических горных пород представлены в табл. 7.3.

Как и следовало ожидать, близкими и невысокими значениями (4,7—4,8 эВ) эффективных потенциалов ионизации характеризуются все представители щелочных пород и пород гранитоидного состава с высокими концентрациями щелочей. Примерно на 1 эВ увеличивается значение эффективного потенциала ионизации для пород группы габбро-базальт (примерно 5,8—5,9 эВ). К этой же группе по величине эффективного потенциала ионизации примыкают анортозиты, нориты, горнблендиты и якупирангиты. Большими значениями \bar{V}_{im} характеризуются пироксениты и вебстериты. Наибольший уровень значений эффективных потенциалов ионизации характерен для ультраосновных пород с наибольшими содержаниями магния — дунитов, перидотитов, лерцолитов, гарцбургитов, оливинитов и кимберлитов (7,64 эВ). Таким образом, диапазон изменения эффективного потенциала ионизации для различных составов изверженных пород определяется минимальными значениями для сынныритов (4,43 эВ) и максимальными для перечисленных выше ультраосновных пород (7,64 эВ). Значит, все изменения составов магматических пород выражаются в изменении \bar{V}_{im} на $\sim 3,2$ эВ. Указанный диапазон может быть несколько расширен в области верхних значений за счет включения в рассмотрение кварцевых жил (8,15 эВ). Следовательно, можно оценить размах значений \bar{V}_{im} для магматических образований величиной $\sim 3,5$ эВ.

Оценка эффективного потенциала ионизации матрицы, рассчитанная для средних составов распространенных разновидностей магматических горных пород

| № п/п | Порода | \widehat{V}_{im} | № п/п | Порода | \widehat{V}_{im} |
|-------|--------------------|--------------------|-------|----------------------------------|--------------------|
| 1 | Нефелиновый сиенит | 4,80 | 26 | Тефрит | 4,70 |
| 2 | Фонолит | 4,80 | 27 | Анортозит | 5,90 |
| 3 | Сиенит | 4,70 | 28 | Пироксенит | 6,68 |
| 4 | Трахит | 4,70 | 29 | Перидотит | 7,64 |
| 5 | Гранит | 4,70 | 30 | Дунит | 7,64 |
| 6 | Липарит | 4,70 | 31 | Тингуаит | 4,80 |
| 7 | Адамеллит | 4,70 | 32 | Луаврит | 4,85 |
| 8 | Гранодиорит | 4,80 | 33 | Диабаз | 5,85 |
| 9 | Липаритодацит | 4,80 | 34 | Толейт | 5,92 |
| 10 | Дацит | 4,83 | 35 | Нефелиновый и лейцитовый базальт | 4,70 |
| 11 | Тоналит | 4,83 | | | |
| 12 | Диорит | 4,86 | 36 | Вебстерит | 6,97 |
| 13 | Андезит | 4,87 | 37 | Лерцолит | 7,64 |
| 14 | Моноцит | 4,70 | 38 | Гарцбургит | 7,64 |
| 15 | Латит | 4,70 | 39 | Уртиты и монмутиты | 4,91 |
| 16 | Трахиандезит | 4,80 | 40 | Якупирангит | 5,95 |
| 17 | Муджиерит | 4,85 | 41 | Малиньиты | 4,72 |
| 18 | Трахибазальт | 4,80 | 42 | Пантеллерит | 4,80 |
| 19 | Гавайит | 4,90 | 43 | Щелочные граниты | 4,65 |
| 20 | Габбро | 5,88 | 44 | Сынзыриты | 4,43 |
| 21 | Норит | 5,90 | 45 | Оливиниты | 7,64 |
| 22 | Долерит | 5,66 | 46 | Горнблендит | 5,94 |
| 23 | Базальт | 5,80 | 47 | Кимберлит | 7,64 |
| 24 | Базанит | 4,85 | 48 | Миаскит | 4,80 |
| 25 | Нефелинит | 4,80 | 49 | Мариуполит | 4,90 |
| | | | 50 | Уртит | 4,90 |

7.2.4. Оценка количества CO, необходимых для обеспечения региональной сопоставимости анализов магматических горных пород

На основе полученных данных можно, наконец, оценить количество CO изверженных горных пород, необходимых для обеспечения правильности экспрессных методов анализа. Кроме упомянутых данных необходимо принять во внимание и требования к качеству экспресс-анализа, регламентируемые, например, новой «Инструкцией по геохимическим методам поисков рудных месторождений» [89].

В параграфе 379 этой инструкции устанавливаются следующие критерии качества экспресс-анализов: при величине систематических расхождений между первичными и контрольными анализами, лежащими в пределах 0,95—1,10, допустимо считать, что систематическая погрешность анализа мала и ею можно пренебречь; при систематических расхождениях между первичными и контрольными анализами менее 0,9 или более 1,1 систематическая погрешность существенна. Должна быть установлена природа систематической погрешности и причины ее немедленно устранены. Недопустимой

величиной систематической погрешности экспресс-анализа следует считать трехкратные расхождения между имеющимися результатами и истинным содержанием элементов в пробах, устанавливаемых с помощью системы эталонов.

Для нас, по-видимому, можно задаться величиной расхождения не более 1,2 раза. Тогда количество необходимых СО можно рассчитать таким образом. При полученном нами значении максимального изменения содержаний в 10 раз на изменение эффективного потенциала ионизации на 1 эВ (см. 7.2.2), требуется, следовательно (с соблюдением условия $C_1/C_2 \leq 1,2$), восемь-девять матриц. А на оцененный выше (см. 7.2.3) интервал варьирования всех составов изверженных пород $\sim 3,5$ эВ требуется 28—32 матрицы.

Итак, в результате рассмотрения детально проиллюстрирован один из возможных подходов к оценке оптимальной номенклатуры СО для определенной части природных минеральных веществ и определенного метода анализа, что и было главной задачей такого рассмотрения.

Относительно полученной оценки — 28—32 СО — можно добавить следующее. Во-первых, должно быть очевидным, что 30 СО магматических горных пород — это необходимое (в связи с принятыми условиями $C_1 - C_2 \leq 1,2$) количество СО для осуществления контроля правильности анализа таких пород методом ПКСА. Во-вторых, учитывая, что среди инструментальных методов анализа (ЭСА, РСА, НАА) приближенно-количественный спектральный метод обладает, пожалуй, наименее благоприятными метрологическими характеристиками (ошибки систематические и случайные), можно принять, что 30 СО — число, достаточное и для этих методов анализа.

В-третьих, о самом числе. Уже упоминалось, что на ранних стадиях исследований и при использовании для вычисления $V_{i_{эф}}$ выражения $V_{i_{эф}} = \sum_{j=1}^n p_j V_{ij}$, где j — порообразующий элемент, содержание которого в матрице превышает 1% (для К и Na учитывались содержания выше 0,2—0,3%), была получена оценка изменения состава магматических пород около 2 эВ, а число необходимых для контроля СО составляло 18—20. Использувавшееся выражение для вычисления $V_{i_{эф}}$ несколько завышало значения вычисляемой величины (для составов с наименьшими значениями) и тем самым уменьшало величину оценки в изменении состава пород. Кроме того, при рассмотрении матричного эффекта авторы намеренно ограничились только химическим составом и не учитывали влияния минерального состава (формы соединений). С учетом сказанного оценка в 30 СО, конечно, более достоверна.

Следует, однако, высказать и некоторые замечания к предложенному выше способу приближенной оценки эффективного потенциала ионизации \widehat{V}_{im} с использованием данных табл. 7.1. Претензии касаются часто очень плохого разграничения в получаемой оценке величины \widehat{V}_{im} весьма различных по составу матриц. Так,

для примера можно указать на приведенные в табл. 7.3 оценки \widehat{V}_{im} для адамеллита, монцонита и миаскита. Для адамеллита и монцонита $\widehat{V}_{im} = 4,70$, для миаскита $\widehat{V}_{im} = 4,80$. В то же время общее содержание щелочей в миаските практически в 2 раза превышает таковое в адамеллите и монцоните и, к тому же, и количество К в 1,5 раза превышает его содержание в адамеллите и монцоните. Все дело здесь в том, что, согласно табл. 7.1, в этом случае рассматривается только система из двух компонентов — К и Na. А поскольку соотношения К и Na в адамеллите и монцоните складываются несколько в пользу первого элемента, а в миаските — скорее в пользу второго, то и получены явно некорректные оценки \widehat{V}_{im} . Не запрограммированы в табл. 7.4 некоторые весьма распространенные составы пород, когда содержания Na близки к 1,5—2%, а К находятся в районе 0,5—0,7%. По-видимому, использованный способ приближенной оценки эффективного потенциала ионизации требует некоторой доработки.

Представляется, однако, что предложенный подход к численной оценке влияния общего химического состава проб с помощью величины эффективного потенциала ионизации будет использован также при разработке и СО для градуировки ПКСА, и приемов и способов дальнейшего улучшения метрологических характеристик этого метода.

7.3. СО ДЛЯ ПОИСКОВОЙ ГЕОХИМИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты геохимических методов поисков, как известно, определяются интерпретацией того цифрового материала, который геохимики получают из аналитических лабораторий. Объем этих материалов достаточно велик и, следовательно, количество аналитических проб весьма внушительно. При этом, несмотря на то, что НСАМ постоянно проводит различные мероприятия, направленные на улучшение качества аналитических данных в лабораторной службе Министерства геологии СССР, обеспечение достоверности аналитических данных в поисковой геохимии оставляет желать лучшего. Прежде всего это связано с отсутствием продуманной системы СО состава объектов анализа поисковой геохимии. Как известно, широкое развитие геохимических методов поисков и, в частности, металлометрической съемки — это достижение нашей страны. История широкого применения методов поисковой геохимии насчитывает у нас более 40 лет и, наверное, вдвое меньший срок применяют подобные методы за рубежом. Тем не менее специализированные СО для обеспечения контроля качества аналитических данных (и частично для градуирования методов) при анализе разнообразных проб, и прежде всего проб рыхлых отложений, разработаны в США и Китайской Народной Республике и до последнего времени отсутствовали в нашей стране. В США это серия стандартов для геохи-

мических методов поисков GXR-1 — GXR-6 [355], в КНР — серия из восьми СО осадков (рыхлых отложений) [305]. Обе серии СО уже упоминались нами ранее (см. гл. 5).

Для поисковых работ, а также при мониторинге окружающей среды анализируются пробы весьма разнообразных природных сред: почвы и подпочвенных горизонтов (металлометрические), речные илы (потоки рассеяния), травяные растения, деревья и кустарники, различные природные и сточные воды. Очевидно, что лаборатории, обеспечивающие анализом поисковые программы, больше анализируют пробы рыхлых отложений; лаборатории, осуществляющие мониторинг, — пробы различных вод (воды озер, снеговые съемки). Пробы растительных масс в том и другом случае анализируются значительно реже. Вероятно, интересно привести хотя бы примерное среднее соотношение различных видов проб по поисковой тематике, которое наблюдается в последние годы в наиболее крупных производственных геологических объединениях Сибири. Без учета проб по первичным ореолам (горные породы, руды) количественно пробы по различным видам поисков представлены в следующей пропорции: гидрогеохимия — 1, биогеохимия — 5—10, потоки рассеяния — 50, вторичные литохимические ореолы (металлометрия) — 300. Пробы современных рыхлых отложений, анализируемые при поисках по вторичным литохимическим ореолам, как видим, существенно преобладают. При этом число таких проб в год в среднем достигает 100—200 тыс. на одно объединение.

Расширение применения геохимических методов поисков полезных ископаемых, зарождение и бурный рост геохимии техногенеза настойчиво требуют развития и совершенствования аналитических методов. В общей проблеме совершенствования аналитических методов одним из важнейших составляющих ее разделов является обеспечение правильности результатов анализа. Обеспечение правильности аналитических данных может быть достигнуто только при реализации комплекса мероприятий, основу которых составляют стандартизация всех звеньев аналитического процесса и создание необходимой системы СО состава.

Необходимая номенклатура СО для контроля правильности аналитических методов, используемых как в поисковой геохимии, так и при изучении антропогенного влияния на природную среду, определяется главным образом широтой номенклатуры анализируемых природных объектов (горные породы, руды, илы, почвы, растения, воды) и в значительной мере величиной проявления «матричного эффекта» в используемых при анализе методах. Необходимая номенклатура для градуирования аналитических методов, применяемых в поисковой геохимии, должна быть как минимум в 2—3 раза более обширной, чем для контроля, поскольку для построения градуировочных зависимостей нужно иметь для каждого типа проб как образец с низкими содержаниями анализируемых элементов (фоновый), так и образец с высокими содержаниями (превышение над фоновым 300—1000 раз).

При поисках по первичным ореолам рассеяния объектом анализа являются горные породы, а также руды эндогенного происхождения. Именно для анализа таких объектов создано в СССР и за рубежом весьма значительное количество СО. Сюда относятся все СО магматических горных пород — ультраосновных, основных, средних, кислых и щелочных, большинство СО руд и некоторых продуктов их переработки (хвосты флотации и гравитации). Часть СО пород осадочно-метаморфического генезиса также используется при контроле правильности результатов анализа проб, отобранных в рамках поиска по первичным ореолам рассеяния. Это прежде всего СО карбонатных и карбонатно-силикатных пород. Они необходимы для контроля правильности результатов анализа проб разнообразных скарных образований. Исключительное разнообразие объектов анализа при поисках по первичным ореолам рассеяния требует для корректного суждения о минимально необходимой здесь номенклатуре СО специальных исследований.

При поисках по потокам рассеяния анализируются пробы донных отложений разнообразных водотоков. Для контроля правильности аналитических методов в этом случае необходимо иметь как минимум четыре образца, соответствующих по составу или терригенному, или карбонатному, или с существенным содержанием органики, или со значительным содержанием гидрооксида железа. Применение СО с целью градуирования аналитических методик предполагает расширение круга СО до 12—15. Основные трудности при создании СО рассматриваемого типа заключаются в сложности отбора проб с высокими содержаниями по широкому «спектру» элементов. Последнее связано с тем, что в потоках рассеяния отдельного месторождения (и это наблюдается для большинства месторождений различных типов) среди резко аномальных (превышение над фоном 300—1000 раз) редко оказывается более 3—5 элементов. В связи с этим создание СО речного ила с высоким содержанием даже 10—15 элементов возможно только на основе детально подготовленной и тщательно осуществленной композиции нескольких проб, представляющих вещество потоков высокой контрастности двух-трех типов месторождений. Вероятно, целесообразно следующее группирование элементов: Pb, Zn, Cu, Mo, Au, Ag, As, Sb, В — композиция вещества потоков рассеяния полиметаллических, медно-молибденовых и золоторудных месторождений; Ni, Cu, Co, Pt, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Au, Ag, Se, Te — композиция вещества потоков рассеяния медно-никелевых и медно-никелево-платиновых месторождений; Be, Sn, Ta, Nb, W, Li, Rb, Cs, В — композиция вещества потоков рассеяния разнообразных пегматитовых, бор-оловянных, тантало-ниобиевых, вольфрамовых и разнообразных бериллиевых месторождений; Ta, Nb, Zr, Hf, элементы группы РЗЭ, Р — композиция вещества потоков рассеяния карбонатитовых и апатитовых месторождений. Из имеющихся в настоящее время в стране СО для контроля правильности при анализе проб по потокам рассеяния можно использовать СО речных илов серий СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5 и в какой-то мере образцы морских донных осадков: терригенной

глины (СДО-1), вулканотерригенного ила (СДО-2), известкового ила (СДО-3).

При поисках по вторичным литогеохимическим ореолам для анализа отбирают обычно мелкую песчано-глинистую фракцию элювиально-делювиальных отложений (с глубины 15—20 см под растительным слоем). Следует заметить, что поиски по вторичным литогеохимическим ореолам распространены в стране наиболее широко, в связи с чем наблюдается и значительно больший объем аналитических работ по данному виду проб. В то же время исчерпывающих данных по общему составу подобных проб и пределам колебания в них наиболее распространенных элементов (Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na) не имеется, что затрудняет вынесение корректных суждений о необходимой номенклатуре этого типа СО. Представляется, что минимальное количество СО для контроля правильности аналитических методик при анализе проб по вторичным литогеохимическим ореолам сопоставимо с минимальным количеством СО, необходимых для контроля правильности определений при анализе проб по потокам рассеяния, т. е. 4—5. Количество стандартных образцов, необходимое для градуирования, должно составлять не менее 12—15 образцов. Основные трудности при создании подсистемы СО для контроля правильности градуирования методик при анализе проб по вторичным литогеохимическим ореолам будут связаны также с созданием СО с высокими содержаниями широкого «спектра» элементов. Преодоление указанных трудностей возможно, по-видимому, на основе композиционного подхода к созданию СО по схемам, предложенным выше при обсуждении подсистемы СО, необходимых для анализа проб потоков рассеяния. Построение же подсистемы СО для градуирования методик при анализе проб по вторичным литогеохимическим ореолам с учетом основной роли здесь приближенно-количественного спектрального анализа необходимо, вероятно, начинать с серий СО, отвечающих по основному химическому составу алюмосиликатным и карбонатным породам. Следует напомнить, что СО серий СГХМ-1—СГХМ-4 специально предназначены для контроля и частично для градуирования методик при анализе проб по вторичным литогеохимическим ореолам. Кроме того, возможно разумное использование уже имеющихся в стране СО, хотя бы частично отвечающих анализируемым пробам. Так, для контроля правильности можно использовать СО почв серии СП (СП-1, СП-2, СП-3), а новые серии СО почв (СЧТ-1, 2, 3; ССК-1, 2, 3; СДПС-1, 2, 3; СКР-1, 2, 3) можно применять при анализе на As, Be, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn, Cd, Hg(?) и для градуирования методик.

При биогеохимическом методе поисков для анализа используется главным образом зола растений (мхов, трав, кустарников, деревьев). Необходимость предварительного озоления отобранных проб имеет как недостатки (дополнительная операция, возможная потеря части легколетучих элементов), так и преимущества (существенное концентрирование определяемых элементов, некоторое сближение составов и, наверно, форм нахождения элементов). Минимальный перечень СО для повышения достоверности анализа золы

различных растений с учетом образцов как с низким содержанием микроэлементов, так и с высокими содержаниями для 50—60 элементов (три-четыре образца, каждый из которых имеет «спектр» из 12—15 элементов в повышенных концентрациях), которые еще предстоит создать, должен включать четыре-пять СО. Трудности при создании СО золы растений связаны, во-первых, с необходимостью осуществления композиционного подхода к созданию образцов с широким «спектром» элементов в повышенных концентрациях, во-вторых, с необходимостью получения большого количества золы растительного материала.

При гидрогеохимических поисках анализируются разнообразные пробы: воды, сухих осадков вод, золы * сухих остатков вод, а также осадки на реагентах (преимущественно используется соосаждение с CdS или с Al_2O_3). Наибольший объем определений выполняется как раз с помощью методик соосаждения и последующего анализа сухого осадка приближенно-количественным методом. Вероятно, будет разумным предложить на начальном этапе создания СО для повышения достоверности определений при гидрогеохимическом методе поисков ограничиться СО только для контроля качества анализов. В данном случае возможно ограничиться тремя образцами: СО золы сухого остатка, СО сухого осадка на основе CdS, СО сухого осадка на основе Al_2O_3 . Поскольку каждый из указанных СО предлагается для контроля соответствующего метода, необходимо обеспечить для каждого из них широкий набор аттестованных элементов в отчетливо фиксирующихся, но не очень высоких концентрациях.

Создание системы СО состава природных сред (породы, руды, донные отложения водотоков, подпочвенные элювиально-делювиальные отложения) и производных от некоторых объектов (золы растений, золы сухих остатков вод, осадки на реагентах) и широкое внедрение их в практику значительно увеличат достоверность аналитических результатов в поисковой геохимии. Как следствие этого, несмотря на затраты на создание таких СО, увеличится экономия средств за счет уменьшения неверных прогнозов и решений и, самое главное, станет возможным получение качественно новых результатов в этой отрасли (создание геохимических карт, крупные обобщения региональной геохимической информации).

Очевидно, что обсуждавшийся выше минимально необходимый перечень СО для контроля правильности и градуирования методик анализа, используемых при геохимических методах поисков, полностью применим для повышения достоверности аналитических данных, получаемых при изучении антропогенного влияния на окружающую среду.

Рассмотренные выше рекомендации по первоочередной номенклатуре СО для контроля и градуирования аналитических методов,

* При значительных содержаниях в воде органических соединений необходимо для упрощения ряда аналитических процедур и обеспечения достоверности результатов определений сухие остатки таких вод озолить.

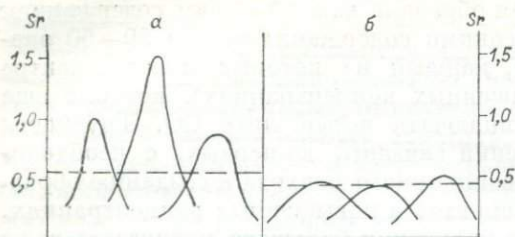


Рис. 7.4. Соотношение величины относительных стандартных отклонений для концентраций искоемых в ореолах рассеяния элементов (сплошные линии) и величины относительного стандартного отклонения определяемых элементов при выполнении анализа (пунктирные линии) в 50—60-е (а) и 70—80-е (б) годы.

применяемых в прикладной геохимии, в первую очередь касаются приближенно-количественного спектрального анализа. Этот вид анализа долгие годы был и продолжает оставаться сейчас основным при выполнении геолого-съёмочных, поисковых и поисково-разведочных работ. Следует, однако, заметить, что в последнее десятилетие все чаще поднимается вопрос о том, будет ли ПКСА в настоящее время и в ближайшем будущем соответствовать задачам поисковых работ?

Что же произошло? Ведь ПКСА, как и каждый работающий аналитический метод, развивался и в среднем, конечно, уровень достоинств его в восьмидесятые годы несомненно выше, чем уровень его характеристик в 50—60-е годы. А произошло следующее: изменилась поисковая ситуация. Практически исчерпан фонд месторождений, лежавших у поверхности, оконтурены и проверены аномалии, которые выделялись настолько однозначно и «контрастно», что их не могли заглушить никакие аналитические ошибки. Сейчас, с ростом глубинности оруденения, главным образом фиксируются малококонтрастные аномалии и, следовательно, погрешности анализа вносят свою лепту в оконтуривание «ложных» аномалий, в дополнительные расходы по проверке выделенных малококонтрастных аномалий и т. д. Все сказанное хорошо иллюстрируется на рис. 7.4, где показано соотношение природных и аналитических дисперсий (относительных стандартных отклонений) в различные периоды использования ПКСА. Отмеченные трудности, указывая на узкие места метода, присущие ему большие случайные и систематические погрешности, не изменяют все-таки общей положительной оценки перспектив его дальнейшего применения [13, 167, 168]. Основывается такая оптимистическая оценка на известных достоинствах метода ПКСА, а именно большой экспрессности, экономичности, высокой производительности, простоты и универсальности. Высока информативность метода: из одной навески можно определять 50—60 элементов. Производительность ПКСА в десятки раз выше производительности количественных методов анализа. В то же время понятно, что дальнейшие успешные геохимические поиски в условиях слабококонтрастных аномалий требуют в качестве основного условия улучшения точности результатов ПКСА, выступающего в этих работах основным аналитическим методом.

Нельзя сказать, что работы по усовершенствованию и оптимизации метода ПКСА не проводились совсем. Эпизодически их выпол-

няли многие, постоянно же в этой области были задействованы слишком малые силы. В дополнение к данным [52, 167, 313] можно упомянуть материалы работ [33, 55, 69, 81, 161, 169, 178, 265, 288, 312]. В большинстве из перечисленных публикаций рассматривалась проблема точности ПКСА и соотношения точности ПКСА и требований геохимических исследований [55, 169, 178, 288], в ряде статей обсуждались усовершенствования в аппаратуре [69, 265], а работа [161] посвящена применению ЭВМ при выполнении ПКСА на 45 элементов. В этой же работе проиллюстрированы возможности оптимизации (планирование эксперимента) и стабилизации условий в разряде при съемке спектров, которые приводят к резкому снижению эффектов влияния общего химического состава, да и минеральной формы нахождения определяемых элементов. Однако авторам пришлось признать, что эффект влияния, даже при таком тщательном подходе к выбору условий съемки спектров, подавляется не полностью (резко выражен он для Mn, Fe, Al, Sr, Ba). Возможность коррекции сигнала на эффект влияния реализуется с помощью ЭВМ на основе данных по большой коллекции природных контрольных проб и СО. Некоторые итоги ПКСА и дальнейшие перспективы его применения отметило рабочее совещание по теме «Метрологическое обеспечение спектрогеохимических исследований», прошедшее в 1984 г. в Ереване [167]. В его решениях было указано, что метод приближенно-количественного спектрального анализа в наибольшей степени удовлетворяет в настоящее время и располагает потенциальными возможностями удовлетворять в дальнейшем основным требованиям прикладной геохимии в отношении экспрессности, мультиэлементности и информативности. Однако полной реализации возможностей метода в известной мере препятствует отсутствие: функциональной схемы управления качеством ПКСА; единой системы природных СО, изготовленной с учетом специфики ПКСА и методики ее использования; инструкций по проведению ПКСА; серийного выпуска необходимой аппаратуры по истиранию проб, возбуждению спектров, автоматической расшифровке и фотометрированию спектрограмм и др.; достаточно разработанной системы оперативного контроля, позволяющей выдавать оценку качества ПКСА вместе с результатами анализа; комплексных корректных методов оценки информативности и эффективности методов ПКСА при решении различных (конкретных) геохимических задач.

Конечно, исследования (может быть, недостаточно интенсивные для быстрого решения проблемы?) продолжаются, и особенно настойчиво они ведутся там, где достаточно хорошо понимают суть проблемы. В связи с этим хотелось бы подчеркнуть обратно пропорциональную (однако не линейную) зависимость между величиной погрешности воспроизводимости анализа и временем его выполнения. На это уже не раз обращалось внимание исследователей (в частности, в [52]). А такой вид зависимости означает, что за уменьшение ошибки воспроизводимости анализа надо неизбежно платить увеличением времени его выполнения. То же самое, несомненно, верно и в отношении снижения систематических погрешностей. Ка-

ковы же, на наш взгляд, возможные пути оптимизации метода ПКСА? Совершенно очевидно, что самая трудоемкая и продолжительная операция при выполнении ПКСА — процесс интерпретации спектрограмм (более 65—70% времени анализа). Существенно сократить затраты времени на эту операцию, а кроме того, и улучшить метрологические характеристики ПКСА, возможно, по-видимому, при развитии исследований в двух направлениях. Одно из них связано с внедрением в практику ПКСА быстродействующих фотометрирующих устройств [24], сопряженных с электронно-вычислительной машиной. В этом случае, имея информацию практически о всем спектре (т. е. информацию о составе пробы), а также информацию о спектрах СО, заложенную в память ЭВМ, возможно с использованием различных способов коррекции результатов получать материалы с минимальными систематическими погрешностями.

Другим направлением, вероятно, можно считать перевод ПКСА на фотоэлектрическую регистрацию спектра. Применение квантометров, выпускаемых отечественной промышленностью, позволяет решить эту проблему сейчас лишь частично, поскольку для многих из необходимых в анализе элементов пределы обнаружения, обеспечиваемые квантометрами, недостаточны. Поэтому в настоящее время возможен только гибридный вариант — при одновременном возбуждении спектра регистрировать 10—15 элементов на квантометре и 25—35 элементов на спектрографе. С коренным улучшением параметров многоканальных спектрометров решение проблемы ПКСА в рамках данного подхода сомнений не вызывает. Отмеченные выше перспективы улучшения параметров ПКСА не могут быть широко реализованы в самое ближайшее время. Поэтому реальную пользу в рамках отдельных лабораторий или их объединений приносят самые разнообразные мероприятия. В первую очередь следует назвать, вероятно, доступные для введения повсеместно унифицированные методики подготовки проб к анализу, съемки спектров, проявление фотопластинок. Унификация и стандартизация должны касаться также круга элементов, определяемых испарением и просыпкой, набора используемых спектральных линий и порядка их просмотра, порядка выдачи результатов анализа. Кроме того, несомненно положительно оценивается опыт известных спектроаналитикам нашей страны региональных аналитических объединений. Имеется в виду как регион Украины, курируемый лабораторией Института минеральных ресурсов в Симферополе [163], так и район прибалтийских республик с Белоруссией, где наибольшую активность проявляют эстонские исследователи [31, 100].

В общем можно назвать комплекс самых простых приемов, обеспечивающих улучшение воспроизводимости ПКСА и доступных для внедрения в любой лаборатории. Во-первых, это переход к объективному измерению почернений аналитических линий. Измерение может осуществляться с помощью как стандартных микрофотометров (МФ-2, МФ-4, МД-100), так и при использовании фотоэлектрической приставки к спектропроектору ПС-18 [52]. Во-вторых, очень эффективным приемом снижения случайных погрешностей заре-

комендовал себя способ попеременного фотографирования спектра пробы и пробы сравнения [163]. В-третьих, повторение всего цикла анализа и использование среднего результата из двух, а иногда [49] и более определений. Для снижения систематических погрешностей ПКСА наиболее реальным признается применение комплекса СО и разнообразных контрольных проб природных происхождений [31, 34, 49, 52, 161, 163]. Так, авторы работы [52] на основе ряда МЛЭ и МЛК (межлабораторных контролей) считают, и вполне, на наш взгляд, обоснованно, что лаборатории, обеспечивающие себя большим набором внутрилабораторных контрольных образцов и грамотно их использующих, выдают стабильные во времени и правильные результаты анализа.

Необходимость создания СОПов назрела давно, и сегодняшняя ситуация с экстренным проведением работ по их созданию в ЦЛ каждого производственного геологического объединения отражает запоздалое понимание того факта, что в ближайшее время (3—4 года) ни в рамках отрасли (ОСО), ни в рамках страны (ГСО) полная и реально действующая система СО для контроля правильности и для градуировки ПКСА создана не будет. Понятны для большинства аналитиков и претензии к единственным в настоящее время, но неудачным во многих отношениях сериям стандартов для ПКСА, которые создавались Опытным заводом Министерства геологии СССР. Для упомянутых серий СО характерно, во-первых, несоответствие форм нахождения определяемых элементов формам нахождения тех же элементов в анализируемых пробах; во-вторых, матрицы стандартов изготовлены на основе реактивов (оксиды, углекислые и сернокислые соли); в-третьих, не совсем удачным оказался и выбор матриц, по крайней мере для алюмосиликатных пород, представленных сериями эталонов на основах, имитирующих состав гранита, габбро и средний состав литосферы (литосфера). Действительно, при расчете эффективного потенциала ионизации перечисленных матриц как по способу, предусматривающему использование рекомендаций табл. 7.4 (с учетом в данном случае только щелочей), так и по способу, когда наряду со щелочными учитываются все другие породообразующие элементы (концентрация элемента более 1%), оказывается, что эти основы закрывают интервал варьирования составов всего в 0,25—0,35 эВ.

Несколько слов добавим относительно широты и конкретной наполненности номенклатуры СО предприятия (комплекса предприятий). Как следует из одних работ [34, 163], таких контрольных образцов * используется немного и в работе [34] отстаивается, кроме того, необходимость выделения СО для градуировки СОЦ(ГР) и СО для контроля правильности — СОП (ЛК). В других случаях [31, 49, 161] число применяемых контрольных образцов весьма велико (> 100). Показательна в этом отношении коллекция контрольных

* У нас не вызывает сомнений, что в настоящее время внутрилабораторные контрольные образцы (ВКО) должны быть если не полностью, то в большей своей части переведены (конечно в соответствии с правилами) в ряд СО предприятия (СОП).

образцов, применяемая спектроскопистами Прибалтики и Белоруссии и содержащая более 400 образцов (по Эстонии — 103, по Латвии — 129, по Литве и Калининградской области — 126, по Белоруссии — 51). Начало этой коллекции положила часть образцов, относящаяся к эстонской территории и созданная усилиями Я. Я. Кивисиллы и В. А. Пууры [49, 100]. Коллекция контрольных образцов представлена силикатными породами кристаллического фундамента — 74, терригенными породами — 186, терригенно-карбонатными и карбонатными породами — 137, рудами и др. — 12. Очевидно, что различие взглядов и практического опыта на количественный состав номенклатуры контрольных проб и СО для ПКСА связано с использованием или неиспользованием вычислительной техники в процессе выполнения анализа.

Там, где используются автоматизация съемки спектров, механизация процесса записи результатов и другие усовершенствования, а главное, конечно, ЭВМ при оценке, коррекции и выдаче результатов [31, 161], там число контрольных образцов (или СОПов) и составляет несколько сотен и при необходимости может быть еще увеличено.

В тех случаях, когда автоматизация процесса обработки данных анализа отсутствует, коллекция СО предприятия должна быть невелика, поскольку большая номенклатура СОПов при визуальной оценке и сопоставлении сигналов со стандартами будет вызывать затруднения в использовании и приводить к снижению экспрессности и возможным ошибкам в отождествлении составов матриц применяемых СОПов и анализируемых проб. Здесь следует согласиться с оценками, согласно которым количество матриц для СОПов, предназначенных для градуировки при выполнении ПКСА проб магматического и осадочно-метаморфического генезиса (массовых горных пород), должно насчитывать не более 4—5 [34]. Очевидно, выбор необходимых основ (матриц) и, следовательно, разработку системы СО для градуирования ПКСА таких проб следует производить на основе учета матричного эффекта по величине эффективного потенциала ионизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели основные вопросы, касающиеся создания СО некоторых природных веществ и материалов.

Очевидно, что СО только тогда может быть мерой для контроля правильности методов анализа и использоваться для градуирования методик определений, когда погрешность аттестации не превышает $1/3$ (в крайнем случае $1/2$) от погрешности методики анализа, для контроля которой создан тот или иной тип СО.

При наличии значительного разброса данных межлабораторного анализа создать СО, аттестованные на большое количество компонентов (элементов) и удовлетворяющие современным метрологическим требованиям, чрезвычайно сложно. Поэтому создание таких СО следует квалифицировать как сложное комплексное исследование, которое нельзя, несмотря на регламентированность основных этапов работ нормативными документами, рассматривать в плане обычных технологических разработок. Реализация подобных исследований возможна только высококвалифицированными коллективами аналитиков-исследователей, владеющих метрологическим подходом к проблеме.

В то же время опыт работы отечественных и зарубежных коллективов в области создания СО природных сред показывает, что требуемые СО постепенно все-таки создаются, хотя это, несомненно, требует значительных усилий по организации разноплановых исследований и довольно больших финансовых затрат. Ранее созданные СО уже сыграли весьма положительную роль в достижении единообразия и правильности методов анализа.

Несмотря на это вполне очевидно существование в рамках проблемы создания СО природных сред множества малых и больших неразрешенных вопросов. Здесь и улучшение качества аттестации, и расширение перечня аттестуемых элементов, и сокращение сроков разработки. Несомненно, важным достижением явилась бы аттестация в некоторых СО природных сред ряда изотопных отношений, да и содержания изотопов наиболее информативных элементов. Пришла пора для СО, отражающих химизм наиболее типичных представителей геологического или биологического профиля, проводить аттестацию на максимально широкий перечень показателей (элементы, изотопы, химические соединения). В этом отношении примером могут служить упоминавшиеся выше (см. 5.4) СО растительных масс

СВМК-02, СВМТ-02, СВМП-02. Актуальны и попытки совмещения для некоторых объектов функций СО состава и некоторых свойств. Вероятно, так и должно быть при разработке образцов отдельных минеральных фаз или других природных сред, для которых постоянно измеряют величину проявления какого-либо свойства.

Есть нерешенные пока проблемы другого плана, например не созданы системы СО минеральных веществ для микроанализа. Основные затруднения при работе как с электронным зондом, так и с лазерным микроанализатором при решении количественных задач связаны с отсутствием необходимого набора стандартных образцов.

Наряду с исследованиями возможностей создания специальных СО для нетривиальных методов анализа, а также и для некоторых «трудных» природных объектов важно иметь в виду и весьма обычные проблемы улучшения уже сложившейся схемы разработки СО. Оптимизацию этапов работ по созданию СО можно проводить имея в виду следующее.

На этапе отбора оптимизация сводится в конечном счете (при обеспечении комплекса необходимых в этом случае требований к чистоте отбора) к снижению трудозатрат. Улучшение показателей процесса подготовки материала образца может осуществляться на основе применения нового, более прогрессивного оборудования и новых, более эффективных приемов работы. Для оптимизации процесса исследования и оценки однородности перспективными кажутся поиски новых методов для ее оценки: экспрессных — для контроля процесса гомогенизации и прецизионных — для доказательства однородности подготовленного материала. Самым актуальным направлением совершенствования МЛЭ следует, наверное, считать разработку схем МЛЭ с малым количеством организаций-участников. Необходимо дальнейшее развитие и совершенствование системы обработки результатов МЛЭ с привлечением различных средств и способов обеспечения его правильности.

Способы обработки результатов МЛЭ, реализуемые сегодня рядом разработчиков СО, далеки от совершенства, так как основаны на использовании критериев, базирующихся на нормальном законе распределения результатов измерений, которые в большом числе случаев не выполняются. Статистическая обработка с применением критериев, вытекающих из нормального закона, возможна только после использования для отбрасывания неверных результатов, полученных в МЛЭ, комплекса средств и способов минимизации погрешностей. В противном случае необходимы разработка и применение новых способов, таких, которые априори учитывали бы несимметричность и многомодальность распределения результатов МЛЭ либо были устойчивы к нарушению исходных предпосылок о виде законов распределения. В любом случае оптимизация аттестационных исследований должна направляться по линии разработки новых, более совершенных алгоритмов обсчета данных, доказательного сравнения с существующими и внедрения более совершенных способов в практику создания СО.

Перечисленные выше возможные пути оптимизации этапов разработки СО должны при их реализации внести некоторый вклад

и в улучшение качества аттестации СО. В то же время уменьшение величины, характеризующей погрешность аттестации, непосредственно связано с дальнейшим развитием аналитического приборостроения, с совершенствованием теоретических основ аналитических методов, а также со стандартизацией и унификацией методик выполнения измерений.

Важным для обеспечения правильности методов анализа является дальнейшее развитие теории и алгоритмов градуирования. Задача этой теории состоит в уменьшении погрешностей методик анализа за счет использования оптимальных градуировочных функций. Различного рода феноменологические подходы, предложенные и реализованные в последнее время, отражают этот важный аспект проблемы.

Чем лучше аппроксимируется в таких моделях градуировочная функция, тем более точный результат анализа имеет место.

Оптимальным решением проблемы градуирования стало бы создание такой номенклатуры СО, которая охватила бы все разнообразие анализируемых веществ и материалов. Решение такой задачи на практике невозможно, так как оно потребовало бы больших материальных затрат и времени. Поэтому весьма актуальными представляются исследования рационального применения СО при анализе. В основе упомянутой задачи лежит разработка теории градуирования методов анализа, а решение должно представлять ответ на вопрос: как по одному комплекту образцов провести анализ определенной группы веществ. Понятно, что речь идет о разумной группировке объектов анализа, при которой по одному комплекту СО можно анализировать достаточно широкий круг веществ, близких к СО по общему химическому составу и физико-механическим свойствам. Успешное решение задачи рационального применения СО тесно связано с прогрессом в исследовании таких крупных аналитических проблем, как разработка научно обоснованной классификации объектов анализа; совершенствование теоретических основ методов анализа, изучение процессов формирования аналитического сигнала с целью управления результатами измерений; развитие феноменологических подходов, основанных на способах оптимальной аппроксимации аналитических функций. Решение этих задач направлено на повышение универсальности методов анализа и рациональное использование созданных образцов.

Создание СО природных сред — это всегда большое количество вопросов, ответы на которые могут быть найдены с привлечением современных методов научного исследования. Однако совершенно очевидно, что ответы, полученные сегодня, завтра, в связи с возрастающими требованиями науки и практики, нас уже не будут удовлетворять и потребуют новых и новых решений.

1. **Агрохимические методы исследования почв/Под ред. А. В. Соколова.**— М.: Наука, 1965.— 436 с.
2. **Алекин О. А. Основы гидрохимии.**— Л.: Гидрометеоздат, 1970.— 444 с.
3. **Алексеевский Е. В. Количественный анализ.**— М.: Госхимиздат, 1955.— 631 с.
4. **Алимарин И. П., Золотов Ю. А. Перспективы развития аналитической химии // Журн. аналит. химии.**— 1975.— Т. 30, вып. 7.— С. 1253—1259.
5. **Альбов М. Н. Опробование месторождений полезных ископаемых.**— М.: Недра, 1975.— 233 с.
6. **Анализ минерального сырья/Отв. ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морочевский.**— Л.: Госхимиздат, 1956.— 105 с.
7. **Арнаутов Н. В., Алабина А. А., Глухова Н. М. и др. Результаты исследования геохимических стандартных горных пород методами эмиссионной спектроскопии // Физико-химические методы исследования в геологии.**— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981.— С. 14—38.
8. **Арнаутов Н. В., Киреев А. Д. Применение стандартных образцов горных пород для калибровки аналитической программы квантометра // Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства.**— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 56—58.
9. **Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ.**— М.: Высшая школа, 1968.— 495 с.
10. **Бабушкина З. Н., Панева В. И. Стандартные образцы состава для метрологического обеспечения измерений в системе здравоохранения // Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения качества материалов, здравоохранения и охраны окружающей среды.**— М.: Стандарты, 1979.— С. 67—68.
11. **Балашов Ю. Л. Геохимия редкоземельных элементов.**— М.: Наука, 1976.— 267 с.
12. **Беляев Ю. И., Иссерс В. В. Влияние массы анализируемого материала на точность определения ряда микроэлементов в горных породах // Журн. аналит. химии.**— 1980.— Т. 35, вып. 12.— С. 2374—2383.
13. **Беляев Ю. И., Ковешникова Т. А. О возможности оценки информационной способности методов анализа состава вещества // Очерки современной геохимии и аналитической химии.**— М.: Наука, 1972.— С. 588—590.
14. **Берковиц Л. А., Григорьев В. А. Метод последовательных приближений при спектральном анализе // Атомная спектроскопия и спектральный анализ.**— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1972.— С. 22—23.
15. **Берковиц Л. А., Кобелев В. П., Паршин А. К., Шипунова И. Б. Автоматизированная система метрологического контроля качества аналитических работ // Геохимия рудных районов.**— Благовещенск, 1986.— С. 160—161.
16. **Берковиц Л. А., Лончих С. В., Сидоровский А. П. О точности и надежности нормирования химического состава стандартных образцов // Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства.**— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 35—38.
17. **Берковиц Л. А., Лукашин В. Н. Стандартные образцы химического состава океанских и морских осадков // Геохимия.**— 1986.— № 1.— С. 96—103.
18. **Берковиц Л. А., Паршин А. К. Аттестация методик спектрального анализа // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального**

- анализа и их применениям.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1981.— С. 162.
19. Берковиц Л. А., Фадеев А. Г., Лончих С. В. Использование стандартных образцов для контроля точности спектральных методов анализа.— Там же.— С. 161.
 20. Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— 330 с.
 21. Беус А. А. Геохимия литосферы.— М.: Недра, 1981.— 335 с.
 22. Беус А. А., Грабовская А. И., Тихонова Н. В. Геохимия окружающей среды.— М.: Недра, 1976.— 248 с.
 23. Биргер Г. И., Брук Б. К. К вопросу нахождения величины навески при определении золота в рудах и продуктах их переработки // Журн. аналит. химии.— 1977.— Т. 32, вып. 8.— С. 1583—1586.
 24. Бойцов Л. Л. Вопросы автоматизации процесса эмиссионного анализа с фотографической регистрацией спектров // Новые методы спектрального анализа.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1983.— С. 97—105.
 25. Бородин Л. С. Геохимия главных серий изверженных пород.— М.: Недра, 1981.— 195 с.
 26. Братанов В., Панайотова М., Захариева С. Икономическа ефективност от производството и употребата на стандартни образци // Стандартните образци в системата за метрологичното осигуряване на народното стопанство.— София: Централен кабинет по качеството, 1984.— С. 11—15 (на болг. яз.).
 27. Броневой В. А., Зильберминц А. В., Липин В. М., Теняков В. А. Распространенность (средние содержания) химических элементов в бокситах мира // Докл. АН СССР.— 1984.— Т. 276, № 1.— С. 183—186.
 28. Бурдэ Б. Н. Концентрация связанной воды в главных типах магматических пород // Докл. АН СССР.— 1984.— Т. 276, № 5.— С. 1217—1221.
 29. Буянова Н. Е., Гудкова Г. Б., Карнаухов А. П. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции аргона // Кинетика и катализ.— 1965.— № 6.— С. 1085—1089.
 30. Важенн П. Г., Егоров В. В., Лончих С. В., Шафринский Ю. С. Стандартные образцы почвенных масс, их изготовление и использование // Почвоведение.— 1977.— № 7.— С. 111—117.
 31. Варес В. И., Кивисаала Я. Я., Орлова К. Б., Хамбург У. Ю. Методика и опыт механизации регистрации результатов полуколичественного спектрального анализа // Метрологическое обеспечение спектрогеохимических исследований.— Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1984.— С. 47—49.
 32. Васильевская Л. В., Плинер Ю. Л. Оценка неоднородности материала дисперсных стандартных образцов, основанная на межфракционной изменчивости химического состава // Методологические вопросы выпуска стандартных образцов.— Свердловск, 1973.— С. 25—30.
 33. Васильева И. Е. Исследование влияния погрешности, обусловленной неоднородностью дисперсного материала, на точность приближенно-количественных методов спектрального анализа // Новые методы спектрального анализа.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1983.— С. 151—154.
 34. Васильева И. Е. Методические рекомендации при изготовлении стандартных образцов предприятия для массового (полуколичественного) спектрального анализа геологических материалов // Метрологическое обеспечение спектрогеохимических исследований.— Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1984.— С. 37—38.
 35. Вериго С. А., Разумова А. А. Почвенная влага применительно к вопросам сельского хозяйства.— Л.: Гидрометеиздат, 1973.— 328 с.
 36. Вернадский В. И. Избранные труды.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— Т. IV, кн. 2.— 650 с.
 37. Вернадский В. И. Биосфера.— М.: Мысль, 1967.— 365 с.
 38. Винник В. И., Семенко Н. Г., Самохина А. Я. Основные методические принципы аттестации аналитических лабораторий // Измерительная техника.— 1980.— № 6.— С. 7—8.
 39. Виноградов А. П. Геохимия живого вещества.— Л.: Изд-во АН СССР, 1932.— 67 с.

40. Виноградов А. П. Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и средой // Микроэлементы в жизни растений и животных.— М.: Изд-во АН СССР, 1952.— С. 7—20.
41. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре // Геохимия.— 1956.— № 1.— С. 6—52.
42. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.— 237 с.
43. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия.— 1962.— № 7.— С. 555—571.
44. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана.— М.: Наука, 1967.— 215 с.
45. Вульфсон Е. К., Иванцов Л. М., Стахеев Ю. П. К методике экспрессного гранулометрического анализа с высокой разрешающей способностью / Заводская лаборатория.— 1966.— № 10.— С. 1226—1230.
46. Вульфсон Е. К., Иванцов Л. М., Стахеев Ю. П. Исследование гранулометрического состава некоторых стандартных образцов силикатных горных пород // Журн. аналит. химии.— 1967.— Вып. 12.— С. 1857—1862.
47. Генезис эндогенных рудных месторождений.— М.: Недра, 1968.— 719 с.
48. Геологический словарь.— М.: Госгеолтехиздат, 1960.— Т. 1.— 402 с.
49. Геохимическая специализация магматических и метаморфических комплексов докембрия Белоруссии и Прибалтики/Махнас А. С., Вайтекунас А. К., Васильев В. А. и др.— Минск: Наука и техника, 1978.— 148 с.
50. Герасимов И. П. Охрана окружающей среды. Программа фундаментальных исследований // Вестн. АН СССР.— 1978.— № 2.— С. 59—70.
51. Герман Г. И., Дусье С. Ю., Инишев В. Д. и др. Автоматизированная информационно-поисковая система «стандартные образцы» // Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения качества материалов здравоохранения и охраны окружающей среды.— М.: Стандарты, 1979.— С. 17.
52. Гершман Д. М., Губанов В. А. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях. Методические рекомендации.— Л.: ВСЕГЕИ, 1981.— 64 с.
53. Головенчиц Н. Я. К вопросу оценки резко отклоняющихся наблюдений при показательном распределении // Математика и теоретическая механика // Зап. ЛГУ.— 1968.— Т. 48, вып. 3.— С. 56—63.
54. Головенчиц Н. Я. Об оценке соответствия нормальному закону распределения выборок малого объема // Повышение эффективности производства и улучшения качества продукции на предприятиях цветной металлургии Красноярского края.— Красноярск: Краевой Дом техники НТО, 1975.— С. 82—84.
55. Гольдберг Ю. И., Власов И. К. Об условиях применимости полуколичественного спектрального анализа в геохимических исследованиях // Журн. прикл. спектроскопии.— 1974.— Т. 21, вып. 5.— С. 910—913.
56. Горшина Т. В., Самсонова Л. И. Водный дефицит в листьях травянистых дубровных растений разных сезонных групп // Бот. журн.— 1966.— Т. 51, № 5.— С. 670—677.
57. ГОСТ 14180-80. Руды и концентраты цветных металлов. Методы отбора и подготовка проб для химического анализа и определения содержания влаги.
58. ГОСТ 14263-69. Общие требования к стандартным образцам веществ и материалов.
59. ГОСТ 8.315-78. Стандартные образцы. Основные положения.
60. ГОСТ 8.316-78. Аттестация и утверждение Государственных стандартных образцов.
61. ГОСТ 8.531-85. Однородность стандартных образцов состава дисперсных материалов. Методика выполнения измерений.
62. Григорьев В. А., Беркович Л. А. Формальное обобщение эмпирических градуировочных функций спектрального анализа // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск, 1981.— С. 163.

63. Григорьев В. А., Фадеев А. Г., Берковиц Л. А. Стохастическое моделирование межлабораторных экспериментов // Измерительная техника.— 1981.— № 8.— С. 51.
64. Гринсмит Дж. Петрология осадочных пород.— М.: Мир, 1981.— 255 с.
65. Грошев А. П. Термический анализ.— М.; Л.: Госхимиздат, 1953.— 520 с.
66. Грунт из материкового района Луны/Под ред. В. Л. Барсукова, Ю. А. Суркова.— М.: Наука, 1979.— 708 с.
67. Гушчева Т. Н., Тихонов В. С. Калибровка методики рентгеноспектрального определения основных породообразующих элементов в горных породах, рудах и минералах с помощью стандартных образцов СГ-1, СГД-1, СТ-1 // Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства.— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 58—59.
68. Гусев Г. М., Ковалева Л. Т., Жукова Е. Н. Поведение минералов группы слюд при сверхтонком измельчении в планетарных мельницах // Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1966.— С. 60—85.
69. Гусельников А. А., Русанов А. К. Спектральный анализ с вдуванием порошков в плазму трехфазной дуги // Журн. прикл. спектроскопии.— 1971.— Т. 15, вып. 1.— С. 11—18.
70. Девид Г. Порядковые статистики.— М.: Наука, 1979.— 335 с.
71. Денщикова О. А., Лощих С. В. Применение спектрального анализа при аттестационных исследованиях стандартных образцов // Атомная спектроскопия и спектральный анализ.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1972.— С. 48—50.
72. Денщикова О. А., Лощих С. В. Рациональное использование стандартных образцов при спектральном определении тантала и ниобия // Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства.— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 47—48.
73. Дерягин Б. В., Кротов Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел.— М.: Наука, 1973.— 279 с.
74. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии.— М.: Мир, 1969.— 247 с.
75. Доливо-Добровольский В. В., Клименко Ю. В. Рациональный анализ руд.— М.: Госхимиздат, 1947.— 174 с.
76. Дубинин Л. В., Волков И. Иг., Барышев В. Б., Кулипанов Г. Н. Определение редкоземельных элементов, иттрия и бария в донных осадках Тихого океана методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхронного излучения // Геохимия.— 1986.— № 1.— С. 70—77.
77. Дали Р. О. Изверженные породы и глубины Земли.— М.: ОНТИ, 1936.— 277 с.
78. Европейская организация по контролю качества. Международный центр качества. Обзор.— М.: Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1967.— 36 с.
79. Жуков Н. Н., Серга А. Ю. Об учете природной и аналитической дисперсий при планировании способа геохимического опробования // Вопросы прикладной геохимии.— Киев: Вища шк., 1974.— С. 138—147.
80. Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы.— М.: Изд-во АН СССР, 1956.— 480 с.
81. Заворотнова Г. И. Повышение точности спектрального приближенного количественного метода анализа путем стабилизации процесса испарения анализируемых элементов // Атомная спектроскопия и спектральный анализ.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1972.— С. 61—62.
82. Зайдель А. Н. Атомно-флуоресцентный анализ.— Л.: Химия, 1983.— 128 с.
83. Золотов Ю. А. Очерки аналитической химии.— М.: Химия, 1977.— 240 с.
84. Золотов Ю. А. Состояние разработки и использования методов химического анализа // Вестн. АН СССР.— 1984.— № 1.— С. 31—44.
85. Зырин Н. Г., Обухов А. И. Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов.— М.: Изд-во МГУ, 1977.— 334 с.
86. Иванова Р. Аттестация на стандартные образцы за съестав // Стандартните образци в системата за метрологичното осигуряване на народното стопанство.— София: Централен кабинет по качеството, 1984.— С. 34—41.

87. Изучение стабильности стандартных образцов состава минерального сырья / Сочеванов В. Г., Осико Е. П., Беренштейн Л. Е. и др. // Лабораторные и технологические исследования и обогащение минерального сырья.— М.: ВИЭМС, 1976.— С. 1—21.
88. Инструкция к полевой инженерно-геологической лаборатории ВСЕГИН-ГЕО МГ СССР.— М.: ВСЕГИНГЕО, 1969.— 35 с.
89. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений.— М.: Недра, 1983.— 191 с.
90. Исаев Л. К. Международное значение проблемы стандартных образцов // Измерительная техника.— 1981.— № 7.— С. 52—54.
91. Иссерс В. В. Новый способ выбора представительных навесок для спектрального анализа горных пород // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1981.— С. 180.
92. Кабанова Е. С. Химический состав стандартных образцов гранита G-1 и диабазы W-1 и методы их определения // Геохимия. Минералогия. Петрография. Итоги науки.— М.: ВИНТИ, 1965.— С. 91—144.
93. Кабанова Е. С. Значение стандартных проб пород и минералов в геологических исследованиях // Изв. АН СССР, Сер. геол.— 1972.— № 10.— С. 124—132.
94. Каждан А. Б. Методологические основы разведки полезных ископаемых.— М.: Недра, 1974.— 271 с.
95. Калинин С. К., Файн Э. Е. Спектральный анализ минерального сырья.— Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1962.— 240 с.
96. Карманова Н. Г., Погребняк Ю. Г. Использование стандартов горных пород для атомно-абсорбционного определения элементов с атомизаторами типа графитовой капсулы // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1981.— С. 186.
97. Карпушин В. Б. Вибрации и удары в радиоаппаратуре.— М.: Советское радио, 1981.— 118 с.
98. Каталог стандартных образцов состава минерального сырья.— М.: ВИМС, 1979.— 33 с.
99. Каталог стандартных образцов состава минерального сырья.— М.: ВИМС, 1983.— 63 с.
100. Кивисилла Я. Я. О необходимости применения коллекции естественных стандартов при полуквантовом спектральном анализе литогеохимических проб // Тезисы докладов седьмой научной конференции геологов Прибалтики и Белоруссии.— Таллин: УГ ЭССР, 1970.— С. 251—255.
101. Классификация и номенклатура магматических горных пород. Справочное пособие / Богатиков О. А., Гоньшакова В. И., Ефремова С. В.— М.: Недра, 1981.— 160 с.
102. Клер М. М. Методика приближенного количественного спектрального анализа.— Л.: ЛДНТП, 1952.— 12 с.
103. Козин В. З. Минимальная масса пробы при опробовании неоднородного массива // Изв. вузов. Горный журнал.— 1980.— № 1.— С. 94—100.
104. Коке К. Г., Белл Дж. Д., Панкхерст Р. Дж. Интерпретация изверженных горных пород.— М.: Недра, 1982.— 414 с.
105. Комарь Н. П. Химическая метрология. Ее прошлое, настоящее и будущее // Химия и химическая технология.— 1975.— Т. 18, № 3.— С. 343—355.
106. Коровин Ю. И., Лонцих С. В., Шаевич А. Б. Метрологическое обеспечение спектральных методов определения химического состава веществ и материалов // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1981.— С. 156.
107. Коротаева И. Я., Емец Е. Г., Сульдина Н. П., Лонцих С. В. Исследование влияния некоторых факторов на сохранность стандартных образцов химического состава руд, горных пород и других природных материалов // Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения качества материалов здравоохранения и охраны окружающей среды.— М.: Стандарты, 1979.— С. 80—81.

108. Коротаева И. Я., Кусакина Л. В., Занхабаева В. З., Лонцих С. В. Оценка однородности распределения золота. Выбор представительной навески для анализа золотосодержащих материалов // Заводская лаборатория.— 1979.— Т. 45, № 1.— С. 66—68.
109. Кравченко Е. В., Лонцих С. В. Предварительная аттестация стандартного образца редкометалльного пегматита с помощью модального анализа // Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства.— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 28—29.
110. Кравченко Е. В., Лонцих С. В., Шафринский Ю. С. О возможностях и преимуществах модальных измерений при создании стандартных образцов минеральных веществ.— Там же.— С. 30—32.
111. Крамбейн У., Грейбилл Ф. Статистические модели в геологии.— М.: Мир, 1969.— 397 с.
112. Краснов Д. А. Теоретические основы и расчетные формулы определения веса проб.— М.: Недра, 1969.— 126 с.
113. Краткий справочник по геохимии/Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г.— М.: Недра, 1977.— 185 с.
114. Краткий справочник химика / Сост В. И. Перельман.— М.: Госхимиздат, 1954.— 550 с.
115. Крейгер В. М. Поиск и разведка месторождений полезных ископаемых.— М.: Недра, 1964.— 399 с.
116. Кузнецов Ю. Н., Зеленцова Л. В. Об эффективном использовании пробы при анализе методом просыпки — воздушного дутья // Заводская лаборатория.— 1965.— Т. 31, № 2.— С. 180—182.
117. Кузнецова Г. А., Кузнецов Ю. Н. Об оптимальном комплексе приемов статистической обработки данных спектрального анализа // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1981.— С. 173.
118. Кузьмин И. М. Система стандартных образцов для химического анализа материалов черной металлургии // Измерительная техника.— 1981.— № 7.— С. 65—66.
119. Кузьмин И. М., Ланин В. С., Сиражетдинова А. З. Формирование систем стандартных образцов первого разряда сплавов на никелевой основе и чугунов // Стандартные образцы в черной металлургии.— М.: Металлургия, 1978.— Сб. № 7.— С. 8—10.
120. Кузьмин И. И. Геохимия магматических пород фанерозойских подвижных поясов.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985.— 200 с.
121. Куликов П. А., Куликова А. Б., Миронов А. Г. Неравномерное распределение золота в материале обработанных проб грубообломочных пород и вопросы отбора оптимальных навесок // Журн. аналит. химии.— 1979.— Т. 34, вып. 7.— С. 1281—1290.
122. Куркина Э. Н., Лахов В. Н., Маньковецкая С. Е., Сорокина Н. И. Регламентирание на изискванията към инструкцията за употреба на стандартните образци // Стандартните образци в системата за метрولوجично стопанство.— София: Централен кабинет по качеството, 1984.— С. 104—107.
123. Кусакина Л. В. Исследование и оценка однородности многокомпонентных дисперсных стандартных образцов природных веществ и материалов // Лабораторные и технологические исследования и обогащение минерального сырья.— М.: ВИЭМС, 1982.— С. 14—29.
124. Кусакина Л. В. Зависимость точности результатов спектрального анализа от неоднородности распределения элементов в стандартных образцах и пробах // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР.— С. 179.
125. Кусакина Л. В., Иссере В. В. Дифференцированный подход к изучению погрешности спектрального анализа при аттестации стандартных образцов минеральных веществ.— Там же.— С. 167.
126. Кусакина Л. В., Кравченко Е. В., Лонцих С. В. Методика исследования и оценки однородности многокомпонентных минеральных веществ // Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства.— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 39—41.

127. Кусакина Л. В., Лонцих С. В. Оценка первичной и остаточной неоднородности порошковых материалов.— Там же.— С. 41—43.
128. Кусакина Л. В., Лонцих С. В. Влияние неоднородности порошковых материалов на точность анализа // Атомная спектроскопия и спектральный анализ.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1972.— С. 98—100.
129. Кусакина Л. В., Лонцих С. В. Способы устранения влияния неоднородности стандартных образцов и проб минеральных веществ на точность результатов анализа // Журн. аналит. химии.— 1978.— Т. 33, вып. 6.— С. 1045—1049.
130. Кухаренко А. А., Ильинский Г. А., Иванова Т. Н. и др. Кларки Хибинского щелочного массива // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1968.— Ч. 97, вып. 2.— С. 133—149.
131. Ланно С. И., Плинер Ю. Л. Формирование подсистемы стандартных образцов для контроля состава металлургических шлаков // Стандартные образцы в черной металлургии.— М.: Металлургия, 1978.— С. 10—12.
132. Лелюков Ю. С., Сакунов В. П. Анализ железных и марганцевых руд.— М.: Металлургиздат, 1954.— 170 с.
133. Лифлянд М. Р. Оценка погрешности неоднородности содержания золота в порошковых пробах при сцинтилляционном методе спектрального анализа // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1981.— С. 166.
134. Лонцих С. В. Опыт изготовления эталонов для количественного спектрального анализа руд цветных и редких металлов // Труды ИРГИПредмета.— М.: Металлургиздат, 1959.— Вып. 8.— С. 28—29.
135. Лонцих С. В. Информационное сообщение о выпуске эталонов для количественного спектрального анализа руд редких и цветных металлов // Спектральный анализ в цветной металлургии.— М.: Металлургиздат, 1960.— С. 257—360.
136. Лонцих С. В. Некоторые вопросы метрологии анализа многокомпонентных минеральных веществ // Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства.— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 26—27.
137. Лонцих С. В., Берковиц Л. А. Сравнительная оценка точности методов анализа // Журн. аналит. химии.— 1975.— Т. 30, № 2.— С. 213—217.
138. Лонцих С. В., Берковиц Л. А., Григорьев В. А., Паршин А. К. Планирование эксперимента при аттестационных исследованиях стандартных образцов веществ и материалов // Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства.— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 48—50.
139. Лонцих С. В., Берковиц Л. А., Григорьев В. А., Паршин А. К. Моделирование спектроскопических измерений на основе математических методов планирования эксперимента // Атомная спектроскопия и спектральный анализ.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1972.— С. 113—115.
140. Лонцих С. В., Берковиц Л. А., Дубов Р. И., Фадеев А. Г. Оценка систематических погрешностей при аттестации стандартных образцов.— Там же.— С. 115—117.
141. Лонцих С. В., Берковиц Л. А., Сидоровский А. И. Сравнительное метрологическое изучение методов анализа // Метрология на службе народного хозяйства.— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 50—52.
142. Лонцих С. В., Денщикова О. А., Райкова Е. А. и др. Некоторые особенности создания стандартных образцов минеральных веществ, аттестованных по содержанию редких элементов (сравнительная оценка физических и химических методов анализов).— Там же.— С. 45—47.
143. Лонцих С. В., Денщикова О. А., Смагунова А. Н. и др. Разработка стандартных образцов порошковых материалов, аттестованных по содержанию тантала и ниобия // Метрология. Приложение к журналу «Измерительная техника».— М.: Стандарты, 1971.— № 6.— С. 58—62.
144. Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д., Хохлов В. В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений.— Л.: Недра, 1969.— С. 294.
145. Лонцих С. В., Паршин А. К. Стандартные образцы состава горных пород, почв, редкометалльных руд и концентратов // Журн. аналит. химии.— 1979.— Т. 34, № 12.— С. 2446—2452.

146. Лондих С. В., Райхбаум Я. Д. Изготовление эталонов для спектрального анализа порошковых проб // Проблема повышения точности, правильности и чувствительности эмиссионного спектрального анализа.— М.: ДНТП, 1964.— С. 77—84.
147. Лондих С. В., Сайченко А. Н., Энгешт В. С. Развитие и современное состояние способов оценки представительной навески.— Фрунзе, 1985.— 43 с.— Деп. в ВИНТИ 22.07.85, № 3745—85.
148. Лондих С. В., Сидоровский А. И., Заковырин О. М. О химическом составе стандартных образцов горных пород СТ-1А, СГЛ-1А, СТ-1А // Журн. аналит. химии.— 1979.— Т. 34, вып. 12.— С. 2453—2456.
149. Лондих С. В., Шафринский Ю. С., Любавина О. И. О методике подготовки материала стандартных образцов горных пород и некоторых их физических свойствах // Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства.— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 66—67.
150. Лондих С. В., Шафринский Ю. С., Сидоровский А. И. Сравнительная оценка результатов аттестационных анализов стандартных образцов горных пород.— Там же.— С. 38—39.
151. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.— М.: Наука, 1969.— 334 с.
152. Лукашев К. И., Вадковская И. В. Биосфера и биогеохимические провинции.— Минск: Наука и техника, 1973.— 239 с.
153. Ляхович В. В. Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов.— М.: Наука, 1972.— 200 с.
154. Магакьян И. Г. Рудные месторождения.— М.: Госгеолтехиздат, 1955.— 335 с.
155. Макеев О. В. Микроэлементы в почвах Сибири и Дальнего Востока.— М.: Наука, 1973.— 151 с.
156. Макулов Н. А. Статистический метод спектрального анализа многокомпонентных проб // Атомная спектроскопия и спектральный анализ.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1972.— С. 122—123.
157. Макулов Н. А. Оптимальные системы стандартных образцов // Стандартные образцы в черной металлургии. № 6.— М.: Металлургия, 1977.— С. 7—8.
158. Макулов Н. А. Оценивание и нормирование метрологических характеристик при аттестации и стандартизации методик анализа // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1981.— С. 160.
159. Макулов Н. А., Бургомистров М. П., Моретская Л. В. Планирование эксперимента и статистическая обработка результатов анализа стандартных образцов при их аттестации // Атомная спектроскопия и спектральный анализ.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1972.— С. 124—125.
160. Малюга Д. П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.— 264 с.
161. Малюшко Л. Д., Анурьева М. А. Приближенно-количественный спектральный анализ горных пород на 45 элементов с применением ЭВМ // Результаты изучения карбонатных пород-коллекторов Сибирской платформы с применением физических методов исследования.— Новосибирск: СНИИГГиМС, 1976.— С. 97—101.
162. Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ.— М.: Гостехиздат, 1946.— 260 с.
163. Мартынов А. Т., Теляков Ф. Г. Меры и средства повышения качества массового спектрального анализа в лабораториях геологических организаций // Метрологическое обеспечение спектрогеохимических исследований.— Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1984.— С. 13—15.
164. Мельников П. М. Задачи охраны окружающей среды и освоение области многолетнемерзлых пород // Вестн. АН СССР.— 1976.— № 10.— С. 37—45.
165. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов/Под ред. Г. В. Остроумова.— М.: Недра, 1979.— 400 с.
166. Методические указания по отбору, первичной обработке, хранению и анализу образцов при биогеохимических исследованиях морских экосистем.— М.: ВНИИРО, 1981.— 28 с.

167. **Метрологическое обеспечение спектрогеохимических исследований.** (Тезисы докладов).— Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1984.— 61 с.
168. **Миллер А. Д.** Сравнительная оценка и перспективы некоторых методов анализа вещества при геохимических поисках рудных месторождений // Геохимические методы при поисках и разведке рудных месторождений.— М.: ИМГРЭ, 1971.— С. 123—148.
169. **Мкртчян Г. М., Авакян А. А., Мартirosян М. Я.** Изучение и оценка метрологических характеристик спектрального анализа в геологии методом статистического моделирования // Новые методы спектрального анализа.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1983.— С. 155—159.
170. **Морозов Н. П., Петухов С. А.** Определение содержания микроэлементов группы тяжелых и переходных металлов в рыбах // Типовые методики исследования продуктивности видов рыб в пределах их ареалов.— Вильнюс, 1978.— Ч. III.— С. 53—63.
171. **Мэйсон Б., Мелсон У.** Луные породы.— М.: Мир, 1973.— 165 с.
172. **Надежность анализа горных пород.**— М.: Наука, 1985.— 303 с.
173. **Налимов В. В.** Применение математической статистики при анализе вещества.— М.: Физматгиз, 1960.— 430 с.
174. **Налобин Д. П., Сапожников В. А., Фирсанов В. А.** Устойчивые оценки метрологических характеристик стандартных образцов по данным межлабораторного эксперимента // Измерительная техника.— 1981.— № 7.— С. 69—70.
175. **Новиков В. А.** О необходимом весе проб при опробовании россыпей на редкие минералы // Разведка недр.— 1940.— № 2-3.— С. 73—79.
176. **Овчинников А. М.** Гидрогеохимия.— М.: Наука, 1970.
177. **ОСТ 41-08-212-82** Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов.— 200 с.
178. **Оценка качества полуквантитативного спектрального анализа.** Методические указания.— М.: ВИМС, 1975.— 18 с.
179. **Памфилов А. В., Пономарева И. Н.** О точке полиформного превращения окиси свинца. VI. Окислы свинца // Журн. общей химии.— 1946.— Т. 16, вып. 7.— С. 964—967.
180. **Панева В. И.** Метрологична атестация на методики за измерване съдържанията на компонентите в проби от вещества и материали // Стандартните образци в системата за метрологичното осигуряване на народното стопанство.— София: Централен кабинет по качеството, 1984.— С. 19—27.
181. **Панева В. И., Шпакова С. П.** Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения контроля загрязнения окружающей среды // Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения качества материалов здравоохранения и охраны окружающей среды.— М.: Стандарты, 1979.— С. 61.
182. **Пархоменко В. С.** Анализ элементного состава стандартных образцов геологических проб на основе высокоразрешающей полупроводниковой гамма-спектрометрии // Спектрометрические методы анализа в геохимии.— Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1980.— С. 18—30.
183. **Паршин А. К., Лонщик С. В.** Сравнительные данные о методах анализа при аттестации стандартных образцов состава минеральных веществ // Журн. аналит. химии.— 1981.— Т. 36, № 4.— С. 638—645.
184. **Паршин А. К., Лонщик С. В.** Планирование межлабораторных экспериментов при аттестации государственных стандартных образцов состава // Журн. аналит. химии.— 1985.— Т. 40, № 3.— С. 545—554.
185. **Паршин А. К., Обольянинова В. Г., Сульдина Н. П.** Оценка качества работы организаций-участников межлабораторного эксперимента и точностных характеристик применяемых ими методик анализа по результатам аттестации стандартных образцов состава почв // Журн. аналит. хим.— 1986.— Т. 41, № 3.— С. 434—441.
186. **Паршин А. К., Фадеев А. Г.** Оценка симметричности распределения анализов при межлабораторных экспериментах по аттестации стандартных образцов минеральных веществ // Журн. аналит. химии.— 1983.— Т. 38, вып. 7.— С. 1174—1181.

187. Перельман А. П. Геохимия элементов в зоне гипергенеза.— М.: Недра, 1972.— 287 с.
188. Перельман А. П. Биокосные системы Земли.— М.: Наука, 1977.— 160 с.
189. Петров Л. Л. Поведение бериллия при кристаллизации гранитоидных расплавов // Геохимия.— 1973.— № 6.— С. 824—838.
190. Петров Л. Л. Стандартные образцы состава вулканических пород и вопросы геохимической типизации эффузивов // Геохимия вулканитов различных геодинамических обстановок.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986.— С. 5—18.
191. Петров Л. Л., Гуничева Т. Н. Стандартные образцы при рентгеноспектральном анализе минеральных веществ // I Всесоюзное совещание по рентгеноспектральному анализу (Тезисы докладов).— Орел, 1986.— С. 26.
192. Петров Л. Л., Лонцих С. В. Использование минералого-геохимической информации на различных этапах создания стандартных образцов минеральных веществ // Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения народного хозяйства НРБ.— Пловдив, 1983.— С. 34.
193. Петров Л. Л., Лонцих С. В. Разработка стандартных образцов химического состава природных веществ и материалов — актуальная проблема научных исследований в геологии, геохимии, охране окружающей среды // Стандартизация и метрология.— Тбилиси: НТО АН СССР, 1985.— С. 95—100.
194. Петров Л. Л., Митрофанова И. Г. Спектральное определение бора при широких колебаниях составов анализируемых пород // Методы спектрального анализа минерального сырья.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984.— С. 40—43.
195. Петхо С. К. К вопросу о весе пробы, необходимой для анализа металло-содержащих и озольемых продуктов // Труды Венгерской АН. Сер. технол.— 1969.— Т. 64, № 3-4.— С. 361—384.
196. Плинер Ю. Л., Курбатова В. И., Сташкова Н. В. и др. Формирование системы исходных стандартных образцов состава материалов черной металлургии // Заводская лаборатория.— 1975.— Т. 41, № 11.— С. 1331—1333.
197. Плинер Ю. Л., Свечникова Е. А., Огурцов В. М. Управление качеством химического анализа в металлургии.— М.: Металлургия, 1979.— 208 с.
198. Плинер Ю. Л., Степан В. В., Устинова В. И. Стандартные образцы металлургических материалов.— М.: Металлургия, 1976.— 295 с.
199. Пожарицкий К. Л. Опробование месторождений цветных металлов и золота.— М.: Металлургиздат, 1947.— 308 с.
200. Пожарицкий К. Л. Теоретические основы отбора (сокращения) проб // Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии.— М.: Изд-во АН СССР, 1945.— Т. II.— С. 92—97.
201. Поликарпочкин В. В. Вторичные ореолы и потоки рассеяния.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1976.— 407 с.
202. Поликарпочкин В. В., Поликарпочкина Р. Т. Биогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых.— М.: Наука, 1964.— 107 с.
203. Полякова В. В. Информационное сообщение о выпуске эталонов для спектрального анализа // Спектральный анализ в цветной металлургии.— М.: Металлургиздат, 1960.— С. 325—326.
204. Прейгерзон Г. И. Обогащение угля.— М.: Недра, 1964.— 540 с.
205. Пробоотбирание и анализ благородных металлов/Справочник под ред. И. Ф. Барышникова.— М.: Металлургия, 1978.— 400 с.
206. Прокопчук С. И., Лонцих С. В. Исследование точности сцинтилляционного спектрального анализа дисперсных веществ и материалов // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1981.— С. 165.
207. Психрометрические таблицы/Под ред. В. А. Савич.— Л.: Гидрометеоиздат, 1957.— 252 с.
208. Пустыльник Е. И. Статистические методы анализа и обработка наблюдений.— М.: Наука, 1968.— 288 с.
209. Райский С. М., Налимов В. В. К метрологии стандартных образцов для спектрального анализа // Журн. прикл. спектроскопии.— 1977.— Т. 26, вып. 5.— С. 927—931.

210. Райхбаум Я. Д. Влияние химического состава проб на интенсивность линий при спектральном анализе руд // Изв. вузов. Физика.— 1959.— № 3.— С. 55—61.
211. Райхбаум Я. Д., Лужнова М. А. О количественном спектральном анализе руд с введением проб в дугу воздушной струей // Заводская лаборатория.— 1959.— № 12.— С. 1449—1453.
212. РД 50-270-81. Методические указания. Порядок проведения межлабораторного аттестационного анализа и установления основных метрологических характеристик стандартных образцов состава веществ и материалов.— М.: Стандарты, 1982.— 12 с.
213. Риверс Р. Д., Бруке Р. Р. Анализ геологических материалов на следы элементов.— М.: Недра, 1983.— 405 с.
214. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ.— М.: Мир, 1979.— 424 с.
215. Роде А. А. Методы изучения водного режима почв.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— 224 с.
216. РС СЭВ 3237-71. Рекомендация по стандартизации. Стандартный образец состава базальта ВМ.— 1971.— 9 с.
217. РС СЭВ 3238-71. Рекомендация по стандартизации. Стандартный образец состава глинистого сланца ТВ.— 1971.— 8 с.
218. РС СЭВ 4556-74. Рекомендация по стандартизации. Стандартный образец состава углистого сланца ТS.— 1974.— 10 с.
219. Рубинович Р. С., Золотарева Н. Я. О неоднородности распределения платины и палладия в аналитических навесках лабораторной пробы руды // Журн. аналит. химии.— 1974.— Т. 29, вып. 11.— С. 2161—2165.
220. Рубо М., де ля Рош Ю., Говиндаражу К. Квантометрический силикатный анализ пород и его контроль при помощи эталонов пород // Геохимия.— 1965.— № 8.— С. 1038—1055.
221. Русанов И. И. Представительность опробования // Разработка и охрана недр.— 1982.— № 1.— С. 17—21.
222. Русанов А. К., Алексеева В. М., Хитров В. Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов.— М.: Госгеолтехиздат, 1960.— 195 с.
223. Русанов А. К., Батова Н. Т. Об особенностях метода вдувания порошков в пламя дуги при спектральном анализе руд // Журн. аналит. химии.— 1962.— Т. 17, вып. 4.— С. 404—420.
224. Сайченко А. Н., Сайченко Л. А., Энгельшт В. С. Оценка представительной навески при прямом экспресс-анализе дисперсных материалов // Заводская лаборатория.— 1984.— № 8.— С. 15—18.
225. Сапожников В. А., Налобин Д. П. Оценка погрешности пробоотбора и минимальной величины представительной пробы // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1981.— С. 181.
226. Сапожников В. А., Налобин Д. П. Оценка погрешностей пробоотбора и минимальной величины представительной пробы // Новые методы спектрального анализа.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1983.— С. 149—151.
227. Сапожников В. А., Налобин Д. П., Фирсанов В. А. Исследование алгоритмов оценки метрологических характеристик стандартных образцов состава материалов по данным межлабораторного анализа // Заводская лаборатория.— 1985.— № 9.— С. 21—23.
228. Свидетельство на стандартный образец состава зерна пшеницы СБМП-01 № 1484-78.— М., 1978.— 24 с.
229. Свидетельство на стандартный образец состава злаковой травосмеси СБМТ-01 № 1485-78.— М., 1978.— 24 с.
230. Свидетельство на стандартный образец состава клубней картофеля СБМК-01 № 1483-78.— М., 1978.— 24 с.
231. Свидетельство на стандартные образцы состава магматических горных пород кислого состава (МК) ГСО 2125-81, 2126-81, 2127-81, 2128-81.— М.: ИГЕМ АН СССР, 1981.— 30 с.
232. Свидетельство на стандартные образцы состава магматических горных пород основного состава (МО) ГСО 2115-81, 2116-81, 2117-81, 2118-81, 2119-81, 2120-81.— М.: ИГЕМ АН СССР, 1981.— 36 с.

233. Свидетельство на стандартные образцы состава магматических горных пород ультрасоснового состава (МУ) ГСО 2111-81, 2112-81, 2113-81, 2114-81.— М.: ИГЕМ АН СССР, 1981.— 30 с.
234. Свидетельство на стандартные образцы состава (МЩ) ГСО 2121-81, 2122-81, 2123-81, 2124-81.— М.: ИГЕМ АН СССР, 1981.— 30 с.
235. Семенко Н. Г. Состояние и перспективы развития работ по проблемам стандартных образцов в СССР // Измерительная техника.— 1981.— № 7.— С. 52—54.
236. Семенко Н. Г., Лахов В. М., Дусье С. Ю. Программно-целевая основа деятельности государственной службы стандартных образцов // Измерительная техника.— 1983.— № 4.— С. 20—22.
237. Семенко Н. Г., Самохина А. Я., Лахов В. Н. Системата в СССР за атестация на аналитичните лаборатории // Стандартните образци в системата за метрологичното осигуряване на народного стопанство.— София: Централен кабинет по качеството, 1984.— С. 15—49.
238. Сидоренко А. В. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов в СССР // Вестн. АН СССР.— 1978.— № 5.— С. 100—106.
239. Сидоров А. А., Свиридова Л. В., Налобин Д. П. Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения агрохимической службы // Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения качества материалов, здравоохранения и охраны окружающей среды.— М.: Стандарты, 1979.— С. 65—66.
240. Сидоровский А. И., Паршин А. К., Фадеев А. Г. Стандартные образцы химического состава горных пород, почв, редкометаллических руд и концентратов // Унификация и стандартизация методов анализа химического состава материалов.— М.: ДНТП, 1976.— С. 72—77.
241. Силин А. В. Об оценке метрологической эффективности применения стандартных образцов // Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения качества материалов здравоохранения и охраны окружающей среды.— М.: Стандарты, 1979.— С. 61.
242. Славов С. Н. Исследование временной стабильности стандартных образцов состава «Доломит—ДМ» и «Габбро—ГВ».— Там же.— С. 33.
243. Славов С. Н. Исследование временнато стабилност на стандартните образци «Доломит—ДМ» и «Габбро—ГВ»//Стандартните образци в системата за метрологичното осигуряване на народного стопанство.— София: Централен кабинет по качеството, 1984.— С. 56—62.
244. Слейтер Р. Водный режим растений.— М.: Мир, 1970.— 308 с.
245. Смирнов С. И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод.— М.: Недра, 1974.— 263 с.
246. Смирнова Е. В., Васильева И. Е., Петров Л. Л., Лончих С. В. Эффективный потенциал ионизации как характеристика матричного влияния в атомно-эмиссионном анализе // Журн. аналит. химии.— 1986.— Т. 41, № 8.— С. 1361—1370.
247. Соборнов О. П. Радиоэлементы в новой серии международных стандартных образцов горных пород // Геохимия.— 1981.— № 2.— С. 299—304.
248. Современные методы анализа и исследования химического состава материалов металлургии, машиностроения, объектов окружающей среды. (Тезисы докладов).— Устинов, 1985.— 362 с.
249. Соловьев В. М., Куклин Н. М., Стенин В. В. и др. Разработка стандартных образцов сталей и сплавов // Труды ВНИИСО.— М.: Металлургия, 1965.— Вып. 2.— С. 3—9.
250. Соловьев С. П. Распределение магматических горных пород в СССР.— М.: Госгеолгиздат, 1952.— 216 с.
251. Спасов Стр., Иванова Р. Атестація на лабораторията на тенев момент в метрологичното осигуряване на измерванията на состав, свойства и технически характеристики // Стандартните образци в системата за метрологичното осигуряване на народного стопанство.— София: Централен кабинет по качеството, 1984.— С. 74—78.
252. Справочник по обогащению полезных ископаемых.— М.: Металлургиздат, 1950.— Т. 4.— 782 с.

253. Стандартизация за рубежом. Великобритания. Обзор.— М.: ВНИИКИ, 1966.— 19 с.
254. Стандартизация за рубежом. Франция. Обзор.— М.: ВНИИКИ, 1966.— 15 с.
255. Стандартизация за рубежом. Япония. Обзор.— М.: ВНИИКИ, 1966.— 21 с.
256. Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения качества материалов, здравоохранения и охраны окружающей среды.— М.: Стандарты, 1979.— 85 с.
257. Стахеев Ю. П., Герасимовский В. П., Стахеева С. А. О содержании ртути в магматических породах // Геохимия.— 1975.— № 11.— С. 1668—1675.
258. Студенникова Т. Г., Райхбаум Я. Д., Малых В. Д. и др. Оценка однородности золотосодержащих порошковых проб при сцинтилляционном спектральном анализе // Заводская лаборатория.— 1981.— Т. 47, № 4.— С. 36—38.
259. Сухенко К. А., Младенцева О. Н., Аксенова А. В., Горожанкина Н. П. Информационное сообщение об изготовлении эталонов для спектрального анализа различных материалов // Спектральный анализ в цветной металлургии.— М.: Металлургиздат, 1960.— С. 369—376.
260. Сухов Г. В., Фирсов В. П., Лончих С. В. Нейтронно-активационное определение тантала в минералах, рудах и горных породах с применением полупроводникового гамма-спектрометра // Журн. аналит. химии.— 1973.— Т. 28, вып. 2.— С. 312—315.
261. Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах.— М.: Изд-во АН СССР, 1961.— 231 с.
262. Таусон Л. В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов.— М.: Наука, 1977.— 280 с.
263. Таусон Л. В. Типизация магматитов и их потенциальная рудоносность // 27-й Международный геологический конгресс: Тезисы докладов.— М.: Наука, 1984.— Т. 9.— С. 221—229.
264. Таусон Л. В., Лончих С. В., Шафринский Ю. С. и др. Геохимические стандарты магматических горных пород // Ежегодник-1974. ГЕОХИ СО АН СССР.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1976.— С. 370—375.
265. Тепляков В. Г. Способ попеременного фотографирования спектров исследуемого вещества и эталона в процессе одной экспозиции // Материалы семинара по количественному спектроскопическому анализу минерального сырья.— М.: Госгеолком, 1964.— № 1(51).— С. 105—106.
266. Терек Т., Мика Й., Гегун Э. Эмиссионный спектральный анализ.— М.: Мир, 1982.— 287 с.
267. Термины, определения и обозначения метрологических характеристик анализа вещества // Журн. аналит. химии.— 1975.— Т. 30, вып. 10.— С. 2058—2063.
268. Тихонов В. С., Гуничева Т. Н. Определение концентрации основных породообразующих элементов на десятиканальном флуоресцентном рентгеновском квантометре КРФ-II // Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства.— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 59—61.
269. Ткачев Ю. А. Вывод формулы сокращения проб // Изв. АН КиргССР. Сер. естеств. и техн. наук.— 1960.— Т. 2, вып. 8.— С. 127—140.
270. Тоснясу К. Стандартные образцы для анализа окружающей среды // Кагаку.— 1978.— Т. 32, № 11.— С. 916—918 (на яп. яз.).
271. Устинова В. П., Шадрин Н. К., Плинер Л. Н. Оптимизация номенклатуры государственных стандартных образцов для спектрального анализа материалов черной металлургии // Новые методы аттестации стандартных образцов.— М.: Металлургия, 1981.— С. 17—21.
272. Фазовый химический анализ руд и минералов.— Л.: ЛГУ, 1962.— 199 с.
273. Фигуровский Н. А. Седиментометрический анализ.— М.; Л.: Госгеоиздат, 1949.— 237 с.
274. Физический энциклопедический словарь.— М.: Советская энциклопедия, 1960.— Т. 1.— С. 621—624.
275. Филимонов Л. П., Эссен А. И. Информационное сообщение о выпуске эталонов // Спектральный анализ в цветной металлургии.— М.: Металлургиздат, 1960.— С. 349—350.

276. Филиппова Н. А. Фазовый анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки.— М.: Металлургия, 1964.— 212 с.
277. Фокин А. В. Охрана окружающей среды // Вестн. АН СССР.— 1977.— № 8.— С. 73—78.
278. Фортескью Дж. Геохимия окружающей среды.— М.: Прогресс, 1985.— 360 с.
279. Хитров В. Г. Итоги аттестации системы стандартного химического состава магматических пород // Изв. АН СССР. Сер. геол.— 1984.— № 11.— С. 37—52.
280. Хитров В. Г., Кортман Р. В. Основные итоги межлабораторного исследования стандартных магматических пород // Вопросы петрохимии.— Л.: ВСЕГЕИ, 1969.— С. 49—50.
281. Хитров В. Г., Кортман Р. В. Рекомендуемые содержания породообразующих и малых элементов в стандартных породах ИГЕМ по данным межлабораторного анализа.— М.: ИГЕМ, 1969.— 68 с.
282. Хори Р. Морская химия.— М.: Мир, 1972.— 349 с.
283. Худсон Д. Статистика для физиков.— М.: Мир, 1970.— 296 с.
284. Хэллем Э. Великие геологические споры.— М.: Мир, 1985.— 216 с.
285. Хэскин Л. А., Фрей Ф. А., Шмитт Р. А., Смит Р. Х. Распределение редких земель в литосфере и Космосе.— М.: Мир, 1968.— 188 с.
286. Цветков А. И. Безводные карбонаты.— М.: Изд-во АН СССР, 1949.— 147 с.
287. Цветков А. И., Вальяшхкина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов: Ч. III. Слюдь.— М.: Изд-во АН СССР, 1956.— 108 с.
288. Цибизова С. А. О применении полуколичественного спектрального метода для количественного решения геохимических задач // Комплексное развитие КМА.— Губкин: НИИГМА, 1977.— Вып. 10.— С. 22—26.
289. Цюруна Н. Н. Получение кривых распределения порошка по размеру частиц // Хим. промышленность.— 1961.— № 3.— С. 37—42.
290. Цюруна Н. Н. Практикум по коллоидной химии.— М.: МХТИ им. Д. М. Менделеева, 1963.— 184 с.
291. Чернов В. И., Краев О. Ф., Бочаров В. Е. Распределение связанной воды в осадочно-метаморфических породах // Разведка и охрана недр.— 1983.— № 7.— С. 28—31.
292. Четвериков С. Д. Руководство к петрохимическим пересчетам химических анализов горных пород и определению их химических типов.— М.: Госгеолтехиздат, 1956.— 245 с.
293. Чечотт Г. О. Опробование и испытание полезных ископаемых.— М.: Недра, 1965.— 403 с.
294. Шаевич А. Б. О методологии исследования эталонов для спектрального анализа // Изв. АН СССР. Сер. физ.— 1954.— Т. 18, № 2.— С. 268—269.
295. Шаевич А. Б. Измерение и нормирование химического состава вещества.— М.: Стандарты, 1971.— 279 с.
296. Шаевич А. Б. Метрологическое обеспечение деятельности аналитической службы // Журн. аналит. химии.— 1979.— Вып. 7.— С. 1429.
297. Шафринский Ю. С. К созданию стандартных образцов растительных материалов // Журн. аналит. химии.— 1977.— Т. 32, вып. 7.— С. 1468—1469.
298. Шафринский Ю. С., Кравченко Е. В., Лонцих С. В., Крюкова В. Н. Сравнительное изучение минералогического состава исходных горных пород и их стандартных образцов // Метрология и стандартизация на службе народного хозяйства.— Иркутск: СФ ВНИИФТРИ, 1972.— С. 70—72.
299. Шафринский Ю. С., Крюкова В. Н., Лонцих С. В. Исследование и оценка гранулометрического состава стандартных образцов траппа, габбро-диорита и альбитизированного гранита.— Там же.— С. 68—69.
300. Шафринский Ю. С., Лонцих С. В. Об единообразном подходе к оценке гигроскопической влажности в стандартных образцах горных пород.— Там же.— С. 33—34.
301. Шафринский Ю. С., Румянцев Ю. В. О поведении смитсонита при восстановлении // Технология добычи и обработки руд.— М.: Недра, 1965.— С. 364—371.
302. Шафринский Ю. С., Румянцев Ю. В., Васильев Е. К. Кинетика термического разложения церуссита // Вопросы химии цветных и редких металлов.— Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1966.— С. 26—35.

303. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза.— М.: Недра, 1978.— 287 с.
304. Швец В. М. Органические вещества подземных вод.— М.: Недра, 1973.— 191 с.
305. Шмакин Б. М. Новые данные о геохимических методах поисков месторождений // Разведка и охрана недр.— 1983.— № 3.— С. 58—60.
306. Шмакова Г. В. Влияние степени дисперсности на характер кривых нагревания мусковита // Зап. Всесоюз. минер. о-ва.— 1942.— Ч. 71, вып. 2.— С. 33—42.
307. Шоу Д. М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород.— Л.: Недра, 1969.— 206 с.
308. Щелочные породы/Под ред. Х. Серенсена.— М.: Мир, 1976.— 400 с.
309. Щербаков А. В. Геохимия термальных вод.— М.: Наука, 1968.— 234 с.
310. Эдельман Л. И., Соминский Д. С. К оценке агрегативной устойчивости суспензий // Коллоидный журн.— 1959.— Т. 21, № 1.— С. 126—131.
311. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии/Под ред. Я. Д. Райхбаума.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1976.— 279 с.
312. Юдович Л. Э., Юшков Г. Е., Иванова Т. М. и др. К вопросу о представлении результатов, точности и правильности полуколичественного спектрального анализа // Журн. прикл. спектроскопии.— 1969.— Т. 10, вып. 2.— С. 197—204.
313. Юфа Б. Я. Метрологическое обеспечение качества работ при региональных геохимических исследованиях.— Л.: ВСЕГЕИ, 1979.— 55 с.
314. Юфа Б. Я., Голубев Н. В., Кузнецов А. Г., Губанов Г. Ф. Требования геохимии к метрологическим параметрам аналитических методов и возможности этих методов для геохимических исследований радиоактивных элементов // Радиоактивные элементы в горных породах.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1975.— С. 237—243.
315. Юфа Б. Я., Гризайд Е. Л., Надежина Л. С. Некоторые вопросы обработки результатов аттестационных анализов стандартных образцов // Вторая Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа и их применениям.— Иркутск: ГЕОХИ СО АН СССР, 1981.— С. 172.
316. Abbey S. Standard samples of silicate rocks and minerals — a review and compilation // Pap. Geol. Surv. Can.— 1972.— N 30.— 13 p.
317. Abbey S. Studies of standard samples in silicate rocks and minerals. Pt 3. 1973 extension and revision of «usable» values // Pap. Geol. Surv. Can.— 1973.— N 36.— 25 p.
318. Abbey S. Studies in standard samples of silicate rocks and minerals // Pap. Geol. Surv. Can.— 1974.— N 1, Pt. B.— 2p.
319. Abbey S. Studies in standard samples of silicate rocks and minerals. Pt 4, 1974 edition of «usable» values // Pap. Geol. Surv. Can.— 1975.— N 74-41.— 23 p.
320. Abbey S. Studies in standard samples for use in the general analysis of silicate rocks and minerals. Pt 5, 1977 edition of «usable» values // Pap. Geol. Surv. Can.— 1977.— N 77-34.— 32 p.
321. Abbey S. Studies in standard samples for use in general analysis of silicate rocks and minerals // Geostand. Newslett.— 1980.— V. 4, N 2.— P. 163—190.
322. Abbey S. Studies in standard samples of silicate rocks and minerals, 1969—1982 // Geol. Surv. Can. Pap. 83—15.— 1983.— 114 p.
323. Abbey S., Gavindaraju K. Analytical data on the three rock reference samples from the Institute of Geochemistry, Irkutsk, USSR // Geostand. Newslett.— 1978.— V. 2, N 1.— P. 15—22.
324. Ahrens L. H. A story of two rocks // Geostand. Newslett.— 1977.— V. 1, N 2.— P. 157—161.
325. Allcott G. H., Lakin H. W. Tabulation of geochemical data furnished by 85 laboratories for six geochemical exploration references samples.— USGS open-file report, 1974.— 103 p.
326. Allcott G. H., Lakin H. W. Tabulation of geochemical data furnished by 109 laboratories for six geochemical exploration references samples.— USGS open-file report, 1987.— N 78—163.— 199 p.

327. **Anders O. U., Kim J. I.** Representative sampling and the proper use of reference materials. A discussion held at the International Conference; Modern trend in activation analysis 1976 // *J. Radioanalyt. Chem.*— 1977. V. 39.— P. 435—445.
328. **Austin T. M.** Techniques for partial measurement // *Industrial Res. Develop.*— 1979.— V. 21, N 2.— P. 129—132.
329. **Belyaev Yu. I., Sobornov O. P.** Uranium thorium and potassium in reference samples // *Geostand. Newslett.*— 1981.— V. 5, N 2.— P. 109—111.
330. **Berkovits L. A., Lukashin V. N.** Three marine sediment reference samples: SDO-1, SDO-2 and SDO-3 // *Geostand. Newslett.*— 1984.— V. 8, N 1.— P. 51—56.
331. **Bocchi G., Minguzzi V.** Dosaggio del boro nei silicati mediante spettrografia d'emissione. Contributo alla conoscenza di rocce Standard Internazionali/ *Miner. et petrogr. acta.*— 1979.— V. 23.— P. 175—187.
332. **Brooks R. R., Boswell C. R., Reeves R. D.** Elemental abundance data for standard rocks as a measure of the quality of analytical methods // *Chem. Geol.*— 1978.— V. 21, N 1-2.— P. 25—38.
333. **Cali J. P., Stanley C. L.** Measurement compatibility and standard reference material. *Annual Review of materials // Science.*— 1975.— V. 5.— P. 329—343.
334. **Campbell E., Aruscavage Ph. J.** Molybdenum and tungsten contents of five CRPG and eight ANRT geochemical reference materials // *Geostand. Newslett.*— 1982.— V. 6, N 2.— P. 229—231.
335. **Chayes F.** Modal analyses of the test rocks. In: a cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks // *Bull. USGS.*— 1951.— N 980.— 59—68.
336. **Chayes F.** Modal composition of USGS reference samole G-2 // *Geochim. et Cosmochim. Acta.*— 1967.— V. 31, N 3.— P. 463—464.
337. **Chowdhury A. N., Pal J. C.** Determination of platinum in USGS manganese nodule reference samples by a fire assayspectrographic method // *Geostand. Newslett.*— 1983.— V. 7, N 2.— P. 279—280.
338. **Croudace I. W.** Neutron activation determination of rare earth and trace elements in two BCS soda and potash feldspar standards // *Geostand. Newslett.*— 1981.— V. 5, N 2.— P. 185—187.
339. **Demond C., Halferdahl R.** Mechanical sampling of ore // *Eng. and Min. J. Press.*— 1922.— V. 7.
340. **Evans K. L., Moore C. B.** Combustion-ion chromatographic determination of chlorine in silicate rocks // *Anal. Chem.*— 1980.— V. 52, N 12.— P. 1908—1912.
341. **Fairbairn H. W.** A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks // *Geol. Surv. Bull.*— 1951.— V. 980.
342. **Fairbairn H. W.** Precision and accuracy of chemical analysis of silicate rocks // *Geochim. et Cosmochim. Acta.*— 1953.— V. 4, N 3.— P. 143—156.
343. **Fairbairn H. W., Schairer J. F.** A test of the accuracy of chemical analysis of silicate rocks // *Amer. Miner.*— 1952.— V. 37, N 9-10.— P. 744—758.
344. **Faudot D.** Etude de la finesse des poudres // *Informations Chimie.*— 1974.— N 136.
345. **Fiora L., Matteucci E., Restivo G., Sandrone R.** Presentazione delle caratteristiche di uno standard geochimico in preparazione // *Rend. Soc. ital. miner. e petrol.*— 1981.— V. 37, N 1.— P. 517—524.
346. **Flanagan F. J.** US Geological Survey silicate rocks standards // *Geochim. et Cosmochim. Acta.*— 1967.— V. 31, N 3.— P. 289—308.
347. **Flanagan F. J. U. S.** Geological Survey standards-II. First compilation of data for new USGS rocks // *Geochim. et Cosmochim. Acta.*— 1969.— V. 33, N 1.— P. 81—120.
348. **Flanagan F. J.** History, sources and preparation of standard rocks and the USGS programme // *Geol. Surv. Ind. Spec. Publ. Ser.*— 1979.— N 1.— P. 485—491.
349. **Fleischer M., Stevens R. S.** Summary of new data on rock samples G-1 and W-1 // *Geochim. Acta.*— 1962.— V. 26, N 5.— P. 525—543.

350. **Friedman G. M.** Chemical analyses of rocks with the petrographic microscope // *Amer. Miner.*— 1960.— V. 45, N 1.— P. 69—78.
351. **Fuge R.** Determination of fluorine and chlorine in eight USGS reference samples using automated photometric analysis // *Geostand. Newslett.*— 1981.— V. 5, N 2.— P. 183—184.
352. **Gladney E. S., Eberhardt W., Peters R. J.** Determination of radium—226 in CCRMP reference samples by independent nuclear methods // *Geostand. Newslett.*— 1982.— V. 6, N 1.— P. 5—6.
353. **Gladney E. S., Perrin D. R., Owers J. W., Knab D.** Elemental concentrations in the United States Geological Survey geochemical exploration reference samples // *Anal. Chem.*— 1979.— V. 51, N 9.— P. 1557—1569.
354. **Goguel R.** Flame emission for accurate cesium determination in geostandards // *Geostand. Newslett.*— 1981.— V. 5, N 1.— P. 95—99.
355. **Govindaraju K.** Compilation of working values and sample description for 170 International reference samples of mainly silicate rocks and minerals // *Geostand. Newslett.*— 1984.— V. VIII: Special Issue, July.— 90 p.
356. **Govindaraju K., La Roche H. de.** Granite de Bevaux MA—N: specialized rock reference sample (Abstract) // *Sci Terre. Inform. geol.*— 1980.— N 13.— P. 146—147.
357. **Grassman H.** Die Standardgesteinsproben des ZGJ // *Zeitschrift für angewandte Geol.*— 1964.— Bd 10, N 10.— S. 555—557.
358. **Grassman H.** Die Standardgesteinsproben des ZGJ — Ergebnisse der chemischen Analysierung auf Hauptkomponenten // *Zeitschrift für angewandte Geologie.*— 1966.— Bd 12, Heft 7.
359. **Grasty R. L., Dyck W.** Radioactive equilibrium studies on four Canadian uranium reference ores. Project 720084 // *Pap. Geol. Surv. Can.*— 1984.— N 84-1 A.— P. 3—55.
360. **Gy P.** Die Probenahme von Braen Erzmetall.— Beiheft.— 1965.— Bd 8.— S. 199—217.
361. **Heier K. S.** Estimation of the chemical composition of rocks // *J. Amer. Miner.*— 1961.— V. 46, N 5-6.— P. 728—732.
362. **Ikramuddin M.** The relation between Tl, Rb, and K in igneous rocks // 27th International Geology Congress.— M., 1984.— P. 295—296.
363. **Ingamells C. O.** New approaches to geochemical analysis and sampling // *Talanta.*— 1974.— V. 21.— P. 141—155.
364. **Kato Y.** Fluorine contents in the standard samples // *J. Jap. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol.*— 1979.— V. 74, N 11.— P. 421—422.
365. **Lontsikh S. V., Berkovits L. A.** Reference samples in problem of calibration and certification of spectrochemical methods // X Jubilee National Conference on Atomic Spectroscopy with Int. particip. Veliko Tirnovo.— 1982.
366. **Loos G., Saupe M.** Ergebnisse der Untersuchung geologischer Standards // *J. Radioanal. Chem.*— 1980.— V. 58, N 1-2.— P. 257—266.
367. **Loss R. D., Rosman K. J. R., Laeter J. R. de Ag, Te and Pd in 17 geochemical reference materials by mass spectrometric isotope dilution analysis // *Geostand. Newslett.*— 1983.— V. 7, N 2.— P. 321—324.**
368. **Mason B. (ed.)** Handbook of elemental abundances in meteorites. V. 1 of series of extraterrestrial chemistry. N. Y.— L.: Gordon and Breach, 1971.— 555 p.
369. **Mika J.** Theoretische Beiträge zur Probenahme // *Z. analyt. Chem.*— 1928.— Bd 73.— S. 257—264.
370. **Möller P.** Lanthanoids as a chemical probe and problems in lanthanoid geochemistry // Distribution and behaviour of lanthanoids in non-magmatic phases. Syst. and Prop. Lanthanides.— Dordrecht et al.— 1983.— P. 561—610.
371. **Muneo A., Yoshimoto H., Kan K.** Determination of seven noble metals in standard rock samples by means of thermal neutron activation analysis // *Radioisotopes.*— 1980.— V. 29, N 10.— P. 474—478.
372. **Neil S. T.** Chemical analysis of USGS manganese nodule reference samples // *Geostand. Newslett.*— 1980.— V. 4, N 2.— P. 205—212.
373. **Parr R. M.** Survey of currently available reference materials for use in connection with the determination of trace elements in biological materials. IAEA/RL/403, September 1983.— 22 p.

374. Perrin D. R., Gladney E. S. Determination of uranium in seventeen CRPG rock reference samples by independent nuclear methods // *Geostand. Newslett.*— 1982.— V. 6, N 1.— P. 7—9.
375. Potts P. J., Thorpe O. W., Watson J. S. Determination of the rareearth element abundances in 29 international rock standards by instrumental neutron activation analysis: a critical appraisal of calibration errors // *Chem. Geol.*— 1981.— V. 34, N 3-4.— P. 331—352.
376. Rakhama K., Sahama Th. G. *Geochemistry.*— Chicago: University of Chicago Press, 1950.— P. 912.
377. Roche H. de la., Govindaraju K. Nouveaux étalons géochimiques: granite GS—N et feldspath FK—N // *Analysis.*— 1976.— V. 4, N 8.— P. 347—372.
378. Roelandts I. Geochemical reference sample bibliography for 1979 and 1980 // *Geostand. Newslett.*— 1981.— V. 5, N 2.— P. 197—211.
379. Roelandts I. Geochemical reference sample. Bibliography for 1982 // *Geostand. Newslett.*— 1983.— V. 7, N 2.— P. 343—360.
380. Rosenberg R. J., Zilliagus R. Instrumental neutron activation determination of 23 elements in 8 new USGS standard rocks // *Geostand. Newslett.*— 1980.— V. 4, N 2.
381. Roubault M., de la Roche H., Govindaraju K. Rapport sur quatre roches étalons géochimiques granites GR, GA, GH et basalte BR // *Sci. terre.*— 1966.— V. 11, N 1.
382. Roubault M., de la Roche H., Govindaraju K. Rapport (1966—1968) sur less standards géochimiques granites GR, GA, GH, basalte BR; biotite ferrifere Mica—Fe; phlogopite Mica—Mg // *Sci. terre.*— 1968.— V. 13, N 14.— P. 379—404.
383. Schindler R. Die Standardgesteinproben des ZCJ. Erste Zusammenfassende Betrachtung der Spuren element analisierung der Standardgesteine des ZCJ, Berlin und ihr Vergleich mit den amerikanischen Gesteinen G-1 und N-1 // *Zeitschrift für angewandte Geologie.*— 1966.— Bd 12, Ht. 4.— S. 188—196.
384. Schindler R. Herstellung von Eichsubstanzen auf der Basis natürlicher Gesteine und deren Anwendungseigenschaften // *Zeitsch. für angew. Geologie.*— 1968.— Bd 14, Ht 3.— S. 148—153.
385. Schindler R. Standardgesteinsproben des ZGI 5 Mitteilung. Stand der Spurenelementanalyse der Gesteine GM, TB, BM und RH // *Zeitschrift für angewandte Geologi.*— 1972.— Bd 18, Ht 5.— S. 221.
386. Schnepfe M. M., Flanagan F. J. The selenium content of U. S. G. S. standard rocks // *Chem. Geol.*— 1973.— V. 12, N 1.— P. 77—80.
387. Sen Gupta J. G. Flame and graphite furnace atomic absorption and optical-emission spectroscopic determination of yttrium and the rareearth contents of sixteen international reference samples of rocks and coal // *Geostand. Newslett.*— 1982.— V. 6, N 2.— P. 241—248.
388. Seward R. W., Yolken T. H. Standard reference materials.— the data and the materials // *US Dep. Connerce, Nat. Stand. Spec. Publ.*— 1977.— N 463.— P. VII4/1—VII4/14.
389. Skinner N. G., Brown F. W., Flanagan F. J. The H₂O contents of some geochemical standards predicted by a calibration line // *Geostand. Newslett.*— 1981.— N 1.— S. 3—11.
390. Smet T. Radiochemical neutron activation trace element analysis of two USGS ultrabasic rock reference samples: peridotite PCC-1 and dunitite DTS-1 // *Geostand. Newslett.*— 1978.— V. 2, N 1.— P. 61—70.
391. Stange K. Genauigkeit der Probenahme bei Mischungen Kornigen Stoffe einflub des Gewichts von Einzelproben // *Chemie-Ing.-Techn.*— 1967.— V. 39, Jahrg, H. 9/10.— P. 585—592.
392. Steger H. F., Smith C. W. Recommended Radium-226 values for four CCRMP uranium reference materials // *Geostand. Newslett.*— 1984.— V. 8, N 1.— P. 47—50.
393. Stern W. B. Le Dosage du Chlore dans Quelques Géostandars Silicates // *Geostand. Newslett.*— 1977.— V. 1, N 2.— P. 181—184.
394. Stevens R., Niles W., Chodas A. Second report on a cooperative investigation of the composition of tqo silicate rocks // *Geol. Surv. Bull.*— 1960.— N 1113.— P. 1—126.

395. **Tapio Koljonen, Saverikko Matti.** S/Se—ratio in igneous rocks and processes // 27th International Geology Congress.— 1984.— V. 4.— P. 347—348.
396. **Taskaev E. A., Apostolov D.** AN-G, BE-N and MA-N. Determination of Cu and Ni in French geological standards AN-G, BE-N and Ma-N // J. Radioanal. chem.— 1982.— V. 68, N 1-2.— P. 285—287.
397. **Thompson G., Bankston D. C.** Sample contamination from grinding and sieving determined by emission spectrometry // Applied. Spectr.— 1970.— V. 24, N 2.— P. 210—219.
398. **Troll G., Farzaneh A.** Determination of fluorine and total water in thirty-three international geochemical reference samples // Geostand. Newslett.— 1978.— V. 2, N 1.— P. 43—47.
399. **Turekian K. K., Wedepohl K. H.** Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust // Geol. Soc. Amer. Bull.— 1961.— V. 72, N 2.— P. 175—190.
400. **Vilcsek E., Lohmann G.** Beryllium in four NIMROC reference samples // Earth. Planet. Sci. Lett.— 1982.— V. 57, N 2.— P. 448—450.
401. **Visman T.** A general sampling theory // Mater. Res. Stand.— 1969.— V. 9, N 11.— P. 8—13, 51—56, 62, 64, 66.
402. **Watkins P. J., Thompson M.** Determination of beryllium and zirconium in 45 geochemical reference samples by inductively coupled plasma emission spectrometry // Geostand. Newslett.— 1983.— N 2.— P. 273—277.
403. **Wilson A. D.** The sampling of silicate rock powders for chemical analysis // Analyst.— 1964.— V. 89.— P. 18—30.
404. **Wolff J. A.** Variation in Nb/Ta during differentiation of phonolitic magma, Tenerife, Canary Islands // Geochim. et Cosmochim. Acta.— 1984.— V. 48, N 6.— P. 1345—1348.
405. **Zaridze J. M.** Eine genetische Klassifikation der Haupttypen endogener Gesteine // Zeitschrift für angewandte Geologie.— 1979.— Bd 25, Ht 7.— S. 292—297.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------------|
| Предисловие | 3 |
| Введение | 5 |
| Глава 1. Состояние проблемы создания стандартных образцов природных сред | 9 |
| 1.1. Немного истории | — |
| 1.2. Современное состояние проблемы | 16 |
| Глава 2. Создание стандартных образцов | 21 |
| 2.1. Общие требования к СО и схема исследований при их создании | 22 |
| 2.2. Отбор материала для создания СО | 27 |
| 2.3. Составление ТЗ на СО и изучение отобранной пробы | 36 |
| 2.4. Подготовка материала СО | 42 |
| 2.5. Исследование вещества СО | 51 |
| 2.6. Исследование и оценка однородности | 59 |
| 2.7. Планирование и проведение межлабораторного эксперимента | 69 |
| 2.8. Установление основных метрологических характеристик СО | 74 |
| 2.9. Расчет представительных масс материала СО | 83 |
| Глава 3. Комплекс средств и способов обеспечения правильности при оценке результатов МЛЭ | 87 |
| 3.1. Учет геохимических закономерностей | 90 |
| 3.2. Способ поминеральных балансов (модальных оценок) | 93 |
| 3.3. Применение приближенно-количественного спектрального анализа | 96 |
| 3.4. Проверка согласованности СО | 98 |
| 3.5. Использование данных о симметричности распределения результатов МЛЭ | 101 |
| Глава 4. Устойчивость аттестованных характеристик, сохранность СО и повторная аттестация | 105 |
| 4.1. Исследования стабильности СО | 108 |
| 4.2. Изменение аттестованных характеристик и методы анализа | 115 |
| 4.3. Переаттестация СО | 118 |
| Глава 5. Стандартные образцы природных сред | 121 |
| 5.1. СО минеральных веществ (горные породы, минералы, руды) | 124 |
| 5.2. СО почв | 199 |
| 5.3. СО состава вод | 206 |
| 5.4. СО растительных и животных объектов | 209 |

| | |
|--|-----|
| Глава 6. Применение стандартных образцов | 216 |
| Глава 7. Оптимальная номенклатура стандартных образцов природных сред | 227 |
| 7.1. О пополнении перечня СО природных сред и некоторых общих принципах построения оптимальной номенклатуры СО природных веществ | — |
| 7.2. Оценка оптимального количества СО состава магматических горных пород для региональной сопоставимости анализов | 233 |
| 7.3. СО для поисковой геохимии и экологических исследований | 243 |
| Заключение | 253 |
| Литература | 256 |

Научное издание

Лонщик Семен Владимирович
Петров Лев Львович

**СТАНДАРТНЫЕ
ОБРАЗЦЫ
СОСТАВА
ПРИРОДНЫХ
СРЕД**

Редактор издательства *И. С. Цитович*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *С. Н. Машков*
Технический редактор *Т. Н. Драгун*
Корректоры *Е. Н. Зимина, О. М. Казакова*

ИБ № 34169

Сдано в набор 13.07.87. Подписано к печати 24.02.88. МН-01213. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага множительных аппаратов. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 17,5.
Усл. кр.-отт. 17,5. Уч.-изд. л. 18,6. Тираж 1000 экз. Заказ № 917. Цена 3 р. 90 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»,
Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука».
630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресу: 117192 Москва, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»; 197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга — почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига» или в ближайший магазин «Академкнига», имеющий отдел «Книга — почтой».

- 480091 **Алма-Ата**, ул. Фурманова, 91/97 («Книга — почтой»);
370005 **Баку**, ул. Коммунистическая, 51 («Книга — почтой»);
232600 **Вильнюс**, ул. Университето, 4;
690088 **Владивосток**, Океанский проспект, 140 («Книга — почтой»);
320093 **Днепропетровск**, проспект Гагарина, 24 («Книга — почтой»);
734001 **Душанбе**, проспект Ленина, 95 («Книга — почтой»);
375002 **Ереван**, ул. Туманяна, 31;
664033 **Иркутск**, ул. Лермонтова, 289 («Книга — почтой»);
420043 **Казань**, ул. Достоевского, 53 («Книга — почтой»);
252030 **Киев**, ул. Ленина, 42;
252142 **Киев**, проспект Вернадского, 79;
252030 **Киев**, ул. Пирогова, 2;
252030 **Киев**, ул. Пирогова, 4 («Книга — почтой»);
277012 **Кишинев**, проспект Ленина, 148 («Книга — почтой»);
343900 **Краматорск**, Донецкой обл., ул. Марата, 1 («Книга — почтой»);
660049 **Красноярск**, проспект Мира, 84;
443002 **Куйбышев**, проспект Ленина, 2 («Книга — почтой»);
191104 **Ленинград**, Литейный проспект, 57;
199164 **Ленинград**, Таможенный пер., 2;
196034 **Ленинград**, В/О, 9 линия, 16;
220012 **Минск**, Ленинский проспект, 72 («Книга — почтой»);
103009 **Москва**, ул. Горького, 19а;
117312 **Москва**, ул. Вавилова, 55/7;

- 630076 Новосибирск, Красный проспект, 51;
630090 Новосибирск, Морской проспект, 22 («Книга — почтой»);
142284 Протвино, Московской обл., ул. Победы, 8;
142292 Пуцино, Московской обл., МР, «В», 1;
620161 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 («Книга — почтой»);
700000 Ташкент, ул. Ю. Фучика, 1;
700029 Ташкент, ул. Ленина, 73;
700070 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43;
700185 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 («Книга — почтой»);
634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18;
634050 Томск, Академический проспект, 5;
450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 («Книга — почтой»);
450025 Уфа, ул. Коммунистическая, 49;
720000 Фрунзе, бульвар Дзержинского; 43 («Книга — почтой»);
310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 («Книга — почтой»).

**В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ
ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»**

в III квартале 1988 года

готовятся к выпуску следующие книги:

Фауна и стратиграфия палеозоя Средней Сибири и Урала.—14 л.
Изосимова А. Н., Чалай О. Н. Реликтовые углеводороды в органическом веществе и нефтях Западной Якутии.— 12 л.

Михалева Л. А. Мезозойская лампрофир-диабазовая формация юга Сибири.— 15 л.

Рельеф Алтае-Саянской горной области/В. В. Вдовин, Г. А. Чернов, Л. С. Миляева и др.—20 л.

Кондратьев В. Г. Геокриологические исследования на переходах газопроводов через долины рек.— 15 л.

Саньков В. А. Глубины проникновения разломов.— 12 л.

Эволюция земной коры в докембрии, палеозое (Саяно-Байкальская горная область)/В. Г. Беличенко, А. П. Шмотов, А. И. Сезько и др.— 17 л.

Исследования по поискам предвестников землетрясений в Сибири.— 15 л.

Актуальные вопросы метеоритики в Сибири.— 20 л.

Математические проблемы интерпретации данных сейсморазведки.— 16 л.

Вахрушев В. А. Архитектура и искусство глазами минералого.— 5 л.

*Для получения книг почтой заказы направляйте по адресу:
630090 Новосибирск, Морской проспект, 22, магазин «Книга — почтой».*

Ep. 900

5039