

# **МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СПЕКТРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**(ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ РАБОЧЕГО СОВЕЩАНИЯ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ  
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОРГАНИЗАЦИЙ КАВКАЗА).**

**ЕРЕВАН, 14—15 МАРТА 1984 г.**

**ЕРЕВАН 1984**

Межведомственный Совет  
Академии Наук СССР и  
Министерства геологии СССР  
по проблеме "Научные основы  
геохимических методов поисков  
полезных ископаемых "  
Кавказская геохимическая секция

Академия Наук Армянской ССР  
Институт геологических наук  
Комитет по спектроскопии  
РСНТО Армянской ССР

550.4+543/7411

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СПЕКТРОГЕОХИМИЧЕСКИХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

( Тезисы докладов рабочего совещания  
научно-исследовательских и производственных  
геологических организаций Кавказа.

Ереван, 14-15 марта 1984 г.)

4098

Издательство Академии Наук Армянской ССР  
Ереван 1984



Печатается по решению ученого совета  
Института геологических наук АН Армянской ССР

УДК 389.14:543.423:550.84

В сборнике помещены тезисы докладов, посвященных  
метрологическому обеспечению правильности и единства  
региональных спектроаналитических измерений состава  
минерального сырья и достоверности геохимической  
информации

Под редакцией кандидата геолого-минералогических наук  
Р.Л. М е л к о н я н а и кандидата технических наук  
Г.М. М к р т ч я н а

ՄՊԵԿՏՐՈՂԵՌՔԻ ՄԻՒՎՎԱԸ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԵՆԵՐԻ ՄԵՏՐՈՂՈՂԻՎՎԱԸ  
ՄՊԱՀՈՂՈՒՄԸ

Կողմնասի երկրաբանական զիտա-հետազոտական և արտադրական կազմ-  
վերպույթույնների աշխատանքային խորհրդակցութայնի քեկուցումների  
թեզիսները

Երևան, 14-15 մարտի 1984 թ.

ՀՄՄՀ ԳԱ հրատարակչութույն

Երևան, 1984

С

Издательство Академии Наук Армянской ССР, 1984

## ВВЕДЕНИЕ

Достоверность геохимических, петрохимических, эколого-геохимических и других исследований с использованием результатов анализа разных лабораторий, полученных в разное время и разными методами, в значительной степени зависит от обеспеченности единства и правильности аналитических измерений. Необходимость создания региональной системы правильно и стабильно во времени работающих лабораторий особенно остро ощущают поисковики-геохимики, для которых аналитический "шум" является одним из главных "поставщиков" ложных аномалий.

Целью данного рабочего совещания является обсуждение итогов проведенного Институтом геологических наук АН Армянской ССР по поручению Кавказской геохимической секции межлабораторного эксперимента "Кавказ-80" (с участием лабораторий спектрального анализа 12 научных и производственных геологических организаций региона) и разработка оптимальной стратегии дальнейших работ по обеспечению достоверности спектроаналитических данных.

Создание единого "метролого-аналитического региона" - проблема многоплановая и комплексная, объединяющая многие научные дисциплины. В связи с этим в программу совещания включены доклады, в которых с позиций современных положений метрологии, аналитической химии, геохимии, теории планирования эксперимента и прикладной вычислительной математики решаются вопросы совершенствования аналитических возможностей и методов интерпретации результатов экспрессного спектрального анализа. Рассматриваются оптимальные пути оценки, контроля и управления качеством геохимической информации, основные аспекты повышения информативности и метрологической корректности межлабораторных экспериментов, а также вопросы планирования, изготовления и эффективного использования в аналитической и геохимической практике природных стандартных образцов состава минерального сырья.

Обмен опытом по основным вопросам метрологического обеспечения достоверности и правильности спектрогеохимической информации несомненно будет способствовать решению вышеуказанных задач и дальнейшему повышению эффективности поисково-разведочных работ.

## 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

С.В.Григорян, ИМГРЭ

### ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОХИМИИ К АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДАМ

Современный уровень работ в области прикладной геохимии определяется широким развитием исследований по разработке новых и совершенствованию существующих методов поисков и оценки месторождений твердых полезных ископаемых, в первую очередь методов прогноза и поисков скрытых месторождений и по этой причине слабо проявленных на поверхности. В последние годы интенсивно развиваются также эколого-геохимические исследования: установлена высокая эффективность привлечения разработанного в течение многолетней истории развития геохимических поисков рудных месторождений богатейшего арсенала методических приемов к решению различных экологических задач, прежде всего задач изучения геохимии окружающей природной среды.

Процедура геохимических поисков минеральных месторождений, как известно, сводится к последовательному решению двух главных задач: обнаружения и интерпретации геохимических аномалий. Задача обнаружения геохимических аномалий в настоящее время решается достаточно успешно, и современные аналитические методы, находящиеся в распоряжении геологов и геохимиков, для решения этой задачи вполне адекватны. Сложнее обстоит дело с решением второй задачи, особенно при поисках и оценке скрытого оруденения, поскольку при этом приходится вовлекать в сферу интерпретации многочисленные слабоконтрастные геохимические аномалии, представленные не ореолами скрытого на глубине оруденения, а разнообразнейшими зонами рассеянной рудной минерализации и безрудными аномалиями. Новейшими методическими разработками установлено, что наиболее эффективным в решении этой проб-

лемн является использование мультиэлементной информации (различных модификаций мультипликативных коэффициентов зональности и интенсивности оруденения). Это обстоятельство сохраняет в качестве важнейшего требования к аналитическим работам экспрессный и мультиэлементный характер анализа.

До недавнего времени при геохимических поисках не столь жесткими являлись требования к правильности анализа, поскольку геохимические построения в основном носили относительный характер (выделение аномалии относительно фона и др.). В настоящее время установлено, что зональность первичных геохимических ореолов является количественно единой, и это обстоятельство позволяет разработать для различных промышленных типов месторождений табулированные значения различных коэффициентов зональности (а также интенсивности), используемых для оценки перспектив рудоносности тех или иных участков. Очевидно, что подобные табулированные значения могут быть получены только при условии отсутствия систематических расхождений между данными различных лабораторий, т.е. при обеспечении единой эталонной базы многочисленных лабораторий, выполняющих анализ геохимических проб.

Исследованиями последних лет установлено также, что при оценке различных рудопроявлений и геохимических аномалий с успехом могут быть использованы различные мультиэлементные геохимические коэффициенты, рассчитанные по результатам определения содержаний широкого круга химических элементов-примесей в различных минералах. Внедрение этой высокоэффективной методики оценки геохимических аномалий в настоящее время сдерживается из-за отсутствия экспрессных методик выделения и анализа мономинеральных фракций. Актуальность этого направления минералого-аналитических исследований станет более очевидной, если учесть, что в районах техногенного загрязнения во многих случаях единственным способом оценки перспектив рудоносности тех или иных участков остается применение различных геохимических показателей, рассчитанных по результатам анализа мономинеральных проб.

## УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ АНАЛИЗОВ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ

Управление качеством аналитических работ (УКАР) осуществляется (рисунок) на всех стадиях аналитического процесса, начиная от поступления проб и кончая выдачей заказчику сводки о результатах анализов.

1. Планирование качества - первый этап УКАР, выполняется по каждой партии проб. При этом намечаются, с учетом назначения проб и их состава, комплекс и последовательность применения отдельных аналитических методов, условия выполнения анализов. Аналитикам указываются особенности данной партии проб, на которые необходимо обратить внимание при выполнении анализов.

2. Операционный контроль выполняется на отдельных аналитических операциях. В физико-химических методах, например, контролируется отдельно химическая и физическая части анализа.

3. Внутрिलाбораторный контроль точности анализов производится путем оценки уровня случайных погрешностей и оперативного контроля правильности анализов. Последний осуществляется по результатам анализов контрольных проб (КП) и (или) стандартных образцов (СО), близких по определяющим качествам анализов свойствам к анализируемым пробам. Номиналы КП, установленные по данным межлабораторного контроля (МЛК), по достоверности не уступают номиналам СО.

Внутрिलाбораторный контроль правильности осуществляется также по анализам выборок из анализируемых проб другими по принципиальным основам и не коррелированными с основным методами и применением специальных приемов (методы добавок, разбавления и т.п.).

Внутрिलाбораторный контроль правильности более оперативен, чем внешнелабораторный контроль. Данные внутрिलाбораторного контроля характеризуют правильность результатов отдельных партий анализируемых проб, в то время как данные внешнелабораторного контроля характеризуют "усредненную правильность" работы лаборатории за период в несколько ме-

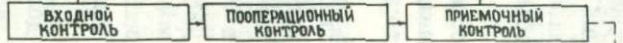
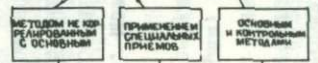
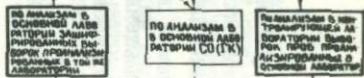
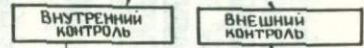
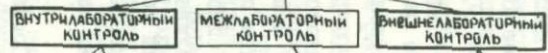
# УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ

## АНАЛИЗ КАЧЕСТВА

## КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

### ЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ

### ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ



--- ЛИНИЯ ОБРАТНОЙ СВЯЗИ.

□ ЭЛЕМЕНТЫ УКАЗ. ПРЕДУСМАТРИВАЮЩ. СИСТЕМОМ КОНТРОЛЯ ИСАМ.

□ ЭЛЕМЕНТЫ УКАЗ. АЛГОРИТМОВ И СУЩЕСТВУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ КОНТРОЛЯ

сяцев.

Уровень случайных погрешностей при внутрилабораторном контроле оценивается на основе повторных анализов выборки из анализируемых партий, а также по повторным анализам СО и КП, выполняемым для оценки правильности.

Такое совмещение функций СО и КП позволяет выполнять оперативный контроль точности, не повышая установленного объема контроля.

4. Приемочный контроль базируется на данных всех видов контроля.

Внутрилабораторный оперативный контроль правильности не может охватить все многообразие анализируемых матриц и поэтому в дополнение к нему для контроля правильности проводятся систематический внешнелабораторный и межлабораторный контроль, первый - в одной наиболее квалифицированной лаборатории, второй - по многим (не менее 10) лабораториям, объединенным по какому-либо определяющему признаку.

5. Внешнелабораторный контроль проводится в одной лаборатории, устанавливает систематические расхождения (СР) между результатами контролируемой и контролирующей лабораторий.

6. Межлабораторный контроль выполняется по данным многих лабораторий, в связи с чем он может более значимо и надежно выделять существенно меньшие, чем при внешнелабораторном контроле, систематические погрешности (СП). МЛК, в отличие от внешнего контроля, устанавливает не СР, а СП. При межлабораторном контроле практически исключается возможность появления внутрилабораторных корреляций, возникающих часто между результатами многолетних партнеров по внешнелабораторному контролю.

В МЛК включается от 15 до 25 КП. Состав КП при МЛК должен быть достаточно информативным, чтобы вскрывать по данным МЛК погрешности, обусловленные влиянием матриц на результаты анализов различных аналитических методов; элементов, мешающих анализам различными методами; нелинейности градуировочных графиков и т.д.

По результатам каждого МЛК для лабораторий-участников должна составляться информация, в которой отмечаются:

а) общие особенности применения аналитических методов во всех лабораториях отрасли;

б) СЦ, содержащиеся в результатах каждой лаборатории при определениях отдельных элементов по всем методам.

Материалы всех перечисленных видов контроля систематически подвергаются тщательному анализу качества и обобщению. Полученные при этом выводы используются по типу обратной связи для оперативного регулирования качеством анализов в аналитическом процессе. Блоки анализа и регулирования качества осуществляют управляющие функции в системе УКАР.

Рассмотренная выше система УКАР внедрена в одной из отраслей Мингео СССР, при количественных анализах, и во ВСЕГЕИ - для метрологического обеспечения результатов полуколичественных анализов при региональных геохимических исследованиях.

А.И.Гавришин. НИИ.

#### ГЛАВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ПЕРВИЧНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Повышение эффективности геохимических поисков и исследований требует развития и активного внедрения системы управления качеством информации. Главными элементами такой системы являются: подсистема формирования требований к качеству информации, подсистема геохимических эталонов и стандартных образцов, подсистема контроля и регулирования качества информации, подсистема учета погрешностей при формировании геохимических выводов.

Сопоставление задач геохимических исследований и уровней формирования погрешностей приводит к выделению пяти категорий качества первичной геохимической информации. Современная информация о концентрациях микроэлементов в природных объектах относится в основном ко второй категории качества и стоит задача повышения качества до третьей категории.

Подсистема геохимических эталонов и стандартных образцов рассматривается как средство хранения, воспроизведения и передачи действительных значений концентраций химических эле-

ментов, обеспечивающих объективную оценку и контроль качества информации. Рассмотрена иерархия геохимических эталонов.

Двухуровневая подсистема контроля призвана обеспечить заданный уровень случайной и систематической составляющих погрешности определения концентраций химических элементов в природных объектах. Наличие оперативных оценок погрешностей по результатам контроля позволяет практически использовать методы учета погрешностей при обработке первичной геохимической информации.

Г.М.Мкртчян, А.А.Авакян, ИГН АН Арм.ССР

### ОЦЕНКА И ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

Познаваемость природных закономерностей и достоверность геохимических заключений в значительной мере определяются соотношением аналитической и геохимической дисперсий, корректностью учета и исключения искажений, вносимых спектроаналитическим отображением этих закономерностей, а также уровнем профессиональной интерпретации полученных результатов.

Получение надежных метрологических оценок аналитического "шума" при спектрогеохимических исследованиях является сложной и разветвленной проблемой. Поэтому успешное изучение природных закономерностей или решение так называемых "обратных задач" может быть осуществлено только на базе моделирования этих закономерностей и предварительного решения калибровочных (градуировочных) "прямых задач".

Прямые задачи, связанные с оценкой качества спектрогеохимической информации (включая этап проведения анализа) решаются в настоящее время, в основном, методами математического моделирования или естественного эталонирования в виде совокупности образцов, отобранных на конкретном, типичном, эталонном месторождении.

Новые возможности универсального и динамического моделирования исходных геохимических закономерностей и решения комплекса вопросов спектрогеохимической метрологии создаются при использовании разработанного авторами метода экспериментального статистического моделирования (МЭСМ), позволяющего кон-

струировать лобне (нормальные, логнормальные и др.) распределения элементов с заданными параметрами в виде физических моделей с помощью искусственных или природных стандартных образцов (СО), число повторностей анализа которых берется пропорциональным плотности вероятности соответствующей концентрации в модели, а последовательность анализа строго рандомизирована.

Основой моделирования являются две совмещенные матрицы, в которых по горизонтали отложены концентрации (или их логарифмы), а по вертикали—величины концентраций элемента в СО (I матрица) или результаты оценок этих концентраций исследуемым методом спектрального анализа (II матрица). При этом число столбцов в матрицах равно числу СО, а число строк — числу зашифрованных повторностей анализа каждого СО (порядка 20—30).

Разработаны графический и аналитический способы конструирования моделей.

Рассмотрены два аспекта модели: 1) соответствие моделируемому оригиналу и 2) воспроизведение с помощью аналитического метода.

Необходимые и достаточные условия адекватности модели и изучаемой закономерности рассмотрены на математических моделях с помощью вычислительного эксперимента.

МЭСМ позволяет по новому решать вопрос объективной оценки метрологических характеристик методов спектрального анализа, а также гносеологической градуировки, контроля и доказательства правильности самих спектрогеохимических исследований.

Сопоставлением "абсолютной истины" в виде модели и ее искаженного спектроаналитического отображения определяется комплексная метрологическая характеристика метода анализа и, как следствие, информативность и надежность его при изучении геохимических закономерностей.

В докладе обсуждаются возможности МЭСМ при решении некоторых актуальных и дискуссионных вопросов метролого-спектрогеохимической практики:

I. Оценка информативности методов спектрального анализа с различными метрологическими характеристиками (полуколичественный, приближенно-количественный и количественный) при изучении одной и той же совокупности моделей исходных распределений. Получена дополнительная информация о характере распределения погрешностей спектрального анализа. Так распределение аналитических критериев (число ступеней спектральной линии в методе М.М.Клера) при нормальных исходных распределениях концентраций подчиняются нормальному закону. Величина асимметрии этих распределений, не выходя за 3-х сигмовый критерий, уменьшается, переходя из положительной в отрицательную при увеличении исходной дисперсии и точности метода анализа.

Результирующие распределения концентраций дают другую картину. Из 36-ти моделированных с различными параметрами нормальных исходных распределений для  $Cu, Pb, Zn, Mo, Bi, Ni$ , подавляющее большинство после спектроаналитической интерпретации (приближенно-количественный метод) приобретают положительную асимметрию (35 распределений) и эксцесс (27 распределений). Положительная асимметрия является дополнительным обоснованием логнормализующего влияния спектрального анализа на природные распределения. Отмечается четко выраженное уменьшение степени искажения исходных распределений с ростом исходной дисперсии.

Показано, что результирующее среднее от исходной дисперсии не зависит.

2. Обеспечение эффективного использования непрерывно растущего числа природных СО, комплексным и рациональным их применением для конструирования контрольной выборки в виде предполагаемой модели изучаемой закономерности.

3. Определение случайной аналитической погрешности ( $\sigma_{ан.}$ ), представительной для интервала концентраций, из соотношения

$$\sigma_{ан.} = \sqrt{\sigma_{\Sigma}^2 - \sigma_{геох}^2}$$
, где  $\sigma_{\Sigma}^2$  - дисперсия результирующего распределения, а  $\sigma_{геох}^2$  - дисперсия модели.

4. Корректное определение величины систематической погрешности метода и ее зависимости от определяемой концентрации.

5. Характер влияния объема геохимической выборки на точность воспроизведения параметров исходного (моделированного) распределения.
6. Специфика статистической обработки выборок, содержащих некоторое число "пустых проо" ("усеченные", "неполно определенные" выборки).
7. Влияние "предела обнаружения" на завышение результатов спектрального анализа.
8. Повышение информативности и коэффициента использования спектроаналитических данных межлабораторных экспериментов определением дополнительной метрологической характеристики совокупности лабораторий региона, как аналитической системы.
9. Влияние дробности шкалы представления результатов полуколичественного спектрального анализа и ее соответствия аналитической дисперсии на воспроизведение параметров моделированных распределений.
10. Автоматизация процесса конструирования моделей с заданными параметрами и получения их отображений.

А.Т.Мартынов, В.Г.Тепляков, ИМР

#### МЕРЫ И СРЕДСТВА ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА МАССОВОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ЛАБОРАТОРИЯХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОРГАНИЗАЦИЙ

Полуколичественный спектральный анализ (ПКСА) является незаменимым аналитическим средством, обеспечивающим успешные геохимические исследования. ПКСА будет еще многие годы служить как метод наиболее приемлемый из всех существующих в настоящее время. Однако, следует помнить, что требования геологов к качеству аналитических работ постоянно растут.

Новые технические средства, способные заметно улучшить качество анализа, в широкую практику лабораторий войдут еще не скоро. Поэтому до того как произойдет ожидаемое техническое перевооружение лабораторий, производству необходимы такие разработки и рекомендации, которые позволяли бы их оперативное внедрение с необходимым повышением качества.

Для решения такой задачи в системе Мингео УССР лабораторией спектрального анализа Института минеральных ресурсов

проведены работы, в результате которых:

- создана единая серия рабочих стандартов из материалов природного происхождения для анализа главных разновидностей горных пород с целью повышения межлабораторной сопоставимости результатов;
- разработана система и организовано проведение активного внешнего контроля, как средства управления качеством аналитических работ;
- внедрен в практику производственных лабораторий способ попеременного фотографирования спектров сравниваемых порошковых веществ, как методической основы работ по повышению качества анализа;
- организовано централизованное методическое руководство лабораторий Мингео УССР.

Единая серия рабочих стандартов состоит из 8 образцов: гранит, гранодиорит, гнейс, базальт, песчано-глинистый сланец, известняк, железистый кварцит, почва. Рабочие стандарты приготовлены в больших количествах (480 кг) и рассчитаны на многолетнее применение во всех лабораториях Мингео УССР.

Отличительная особенность внешнего контроля состоит в том, что он представляет полную информацию о качестве анализа, позволяет объективно характеризовать работу каждой лаборатории, выявлять причины недопустимых расхождений, активно воздействовать на производство аналитических работ и управлять в определенной мере их качеством. Это достигается регулярным проведением внешнего и кругового контрольных анализов, квалифицированным рассмотрением всех материалов первичного анализа и представлением необходимых рекомендаций для устранения выявленных причин расхождений.

При круговом контроле каждая лаборатория условно принимается за контролирующую и на основании специальной обработки результатов анализа делается объективное заключение о качестве работы каждой лаборатории.

Централизованное методическое руководство осуществляется контролирующей спектральной лабораторией путем регулярного выполнения внешнего контроля, проведения индивидуальных практических занятий с ведущими исполнителями анализа, периоди-

ческой проверки работ лабораторий на местах и оказания консультаций по конкретным вопросам производства. При существующей разобщенности лабораторий такая мера позволяет осуществлять методическое единообразие производства анализа. Это так же, как и другие средства, способствует повышению межлабораторной сопоставимости определений и качеству анализа в целом.

Внедрение в производство массовых анализов указанных мер и средств позволило сократить межлабораторные систематические и случайные погрешности в преобладающей массе определений до 20 и 30% соответственно. Общее количество погрешностей за пределами указанных величин не превосходит 20%.

А.А.Авакян, ИГН АН Арм.ССР

#### ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОБРАБОТКИ НА ЭВМ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ В ИГН АН АРМ.ССР

Вычислительные работы в институте осуществляются лабораторией физико-математических методов по более чем четырем десяткам программ для ЕС ЭВМ. Программы применены для решения разнообразных геологических задач. В начальный период организации вычислительных работ программы составлялись в связи с решением конкретных задач, предлагаемых сотрудниками института.

В связи с широким распространением в последние годы пакетов прикладных программ и специализированных систем обработки геологических данных используется появившаяся возможность опережать потребности заказчиков путем внедрения готовых программ в вычислительную практику института.

Используемые в настоящее время программы по своему назначению объединяются в группы.

В первую группу входят программы и их модификации, реализующие следующие статистические методы обработки геологических данных:

1. Вычисление параметров распределения количественного геологического признака и установление соответствия эмпирического распределения теоретическому.

2. Сравнение среднеарифметических и дисперсий группы выборок с целью установления их принадлежности к единой генеральной совокупности.

3. Составление вариационных рядов и гистограмм по выборочным данным.

4. Расчет регрессионной поверхности с помощью переменной степени (полиномиальный тренд-анализ).

5. Парная линейная корреляция.

6. Нахождение стационарного вектора переходных вероятностей путем возведения в степень соответствующей матрицы.

7. Метод главных компонент факторного анализа.

Помимо этого имеется возможность применения большого числа программ, охватывающих практически все статистические методы, используемые в обработке геологических данных: корреляционный анализ, временные ряды, различные методы факторного и дискриминатного анализа, непараметрическая статистика, решение обыкновенных дифференциальных уравнений и т.д.

Ко второй группе относятся специальные программы обеспечивающие решение петрохимических (пересчет по методу Заварицкого, Ниттли,  $CPW$ ), инженерно-геологических, метрологических и других задач.

Обработка геохимических данных осуществляется разработанной в ИМПЭ автоматизированной информационно-поисковой системой "Геонавт". Указанная система освоена лабораторией и используется в полном объеме. Система имеет функцию хранения массивов геохимических (и других геологических) данных, представляющих собой совокупность проб, охарактеризованных названием породы, координатами точки опробования, содержанием элементов и другими количественными признаками. Данные массива целиком или по требуемым частям могут быть вызваны и обработаны любой из 24-х программ, входящих в систему "Геонавт".

Большинство обрабатывающих программ системы объединены логикой современных методов прикладной геохимии и служат всестороннему изучению ореолов рудных тел и анализу материалов геохимических поисков. Комплект этих программ можно разделить на следующие функциональные группы.

I. Программы, сравнивающие выборки проб друг с другом

или с эталонной выборкой с целью установления сходства (или различия) исследуемых геохимических объектов друг с другом, или с заведомо установленным ореолом рудного тела или его срезом.

2. Программы, решающие задачи геохимической съемки. С их помощью определяются элементы-индикаторы на основании статистической информативности последних; вычисляются фоновые и аномальные содержания элементов-индикаторов; строятся ряды зональности и вычисляются различные показатели зональности.

3. Программы, производящие классификацию геологических объектов по содержанию комплекса элементов с разделением объектов на однородные группы или отнесением объекта к одному из заданных классов.

4. Программы, выявляющие закономерности пространственного изменения содержаний элементов по данным линейного или площадного опробования.

В настоящее время в институте под руководством и при участии ВЦ АН Арм.ССР близятся к завершению работы по созданию автоматизированной информационно-поисковой системы телеобработки данных в диалоговом режиме. Внедрение системы в вычислительную практику увеличит технические возможности института в обработке данных и, что более важно, откроет автору геологического материала доступ к оперативному управлению обработки своих данных.



Х800

## П. ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ И МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРЕКТНОСТИ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Г.М.Икртчян, М.Я.Мартirosян, ИГН АН Арм.ССР

### МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПО ДАННЫМ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА "КАВКАЗ-80"

Создание единого "метролого-аналитического Кавказского региона" крайне необходимо для обеспечения единства и правильности спектрогеохимических исследований, проводимых на его территории геологическими организациями различных ведомств.

Главными аспектами создания такого "региона" являются: стандартизация и унификация методов анализа, обеспечение всех лабораторий единой системой стандартных образцов (СО) и систематический эффективный контроль качества работы лабораторий.

Наиболее активным "связующим звеном" и основным "инструментом" создания такого региона является межлабораторный метрологический эксперимент (МЛЭ).

По инициативе Кавказской геохимической секции Междуведственного Совета АН СССР и Мингео СССР проведен МЛЭ "Кавказ-80", в котором приняли участие 12 геологических организаций региона и БГТЭ ИМГРЭ.

Основной задачей эксперимента являлось ознакомление с методико-аппаратурной оснащенностью и оценка метрологических характеристик экспрессных методов полуколичественного спектрального анализа (ПКСА).

При планировании, проведении эксперимента, представлении и интерпретации его результатов, авторы ставили целью получение максимальной и многоплановой информации, необходимой для оценки и повышения качества, как самого анализа, так и достоверности различных геохимических заключений.

На этапе подготовки МЛЭ решены вопросы объема, состава и представительности для Кавказа выборки контрольных образцов

(КО). В ее состав были включены породы кислого, среднего и основного состава, полученные от восьми организаций из различных областей Кавказа, зашифрованные дубликаты 6-ти КО и государственные СО (СТ-1А, СТД-1А и СТ-1А). Всего 60 КО. Оценена химическая и гранулометрическая однородность некоторых КО. Согласно предписанию лабораториям сообщались названия КО и предлагалось провести их однократный анализ методом ПКСА "из кратера" или "просыпкой" без каких-либо предварительных требований и вместе с результатами выслать информацию об условиях анализа и величине "гарантируемого" предела обнаружения (ПО) элемента.

В процессе первичной обработки полученных данных систематизированы форма записи и дробность представления результатов отдельными лабораториями. Все полученные результаты выражены в единой, сопоставимой и удобной для обработки форме (г/т).

Для повышения коэффициента использования полученных результатов проведено "дообраивание" полностью определенных выборок обоснованной заменой неопределенных символов ("не обнаружено", "меньше", "больше", "не определяется") конкретными концентрациями и для 19 элементов (табл. I) составлены матрицы результатов размерностью  $60 \times M$ , где  $M$  - число лабораторий, оценивших элемент в  $\geq 40$  КО (максимальное значение  $M = 18$ ).

Основной стратегической и тактической особенностью МЛЭ К-80 является его "автономность", при которой все метрологические вопросы решаются в рамках методов ПКСА. Математический аппарат, примененный для обобщения и интерпретации результатов, выбран исходя из гипотезы логнормального распределения погрешностей методов ПКСА. В связи с многоплановостью эксперимента использовано оптимальное сочетание "машинной" и "ручной" обработки результатов соответственно в "логарифмах" и "кодах".

Показано, что в качестве "действительных" значений (наименее смещенной оценки) содержаний элементов в КО следует принимать медианы результатов "избранных" лабораторий ( $M$  избр.).

Круг "избранных" установлен предварительной ранжировкой лабораторий по качеству их оценок содержаний 19 элементов в зашифрованных СО. Для этой цели использован комплексный критерий

рий качества (ККК), учитывающий как среднюю для элементов алгебраическую систематическую погрешность ( $\bar{a}$ ), так и величину разброса "систематик" ( $S$ )

$$ККК = \bar{a} \pm \frac{S \cdot t}{\sqrt{N}} \dots \dots \dots (I), \text{ где } t \text{ - критерий Стьюдента, } N \text{ - число элементов, определенных лабораторией.}$$

Обработка данных на ЭВМ проведена по специально составленной программе, в которой предусмотрены:

1. "демократический" вариант обсчета с получением "генеральных" средних по данным всех лабораторий ( $\hat{C}$ ).

2. "избирательный" вариант - с вычислением  $M$  избр.

3. "классический" способ оценки обобщенной по всем элементам внутрилабораторной воспроизводимости (сходимости) результатов лабораторий по зашифрованным дубликатам.

4. Оценка воспроизводимости (внутрилабораторной)  $S_r$  для отдельных элементов сопоставлением результатов лаборатории с действительными содержаниями ( $M$  избр.,  $\hat{C}$ ) с учетом систематической погрешности.

5. Определение межлабораторной воспроизводимости ( $S_{rc}$ ), как стандартного отклонения систематических погрешностей, и полной случайной погрешности определения элементов для региона  $S_{\Sigma}$

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_r^2 + S_{rc}^2}$$

6. Нахождение различных характеристик степени смещения результатов: а) "правильности" (по сравнению со СО); б) "полуправильности" (по- $M$ избр.) в) "сопоставимости" (по  $\hat{C}$ ).

При окончательной ранжировке лабораторий и элементов использованы комплексные критерии качества, аналогичные ККК.

Установлена надежность "гарантируемого" лабораториями ПО сопоставлением его с "выдаваемым" и "фактическим" ПО, полученным расчетным путем с использованием величины систематической погрешности.

Определение основных метрологических характеристик проведено как в среднем для всех, так и раздельно для "кислых", "средних" и "основных" типов пород.

Рассмотрение полученных результатов показывает, что величины относительных случайных погрешностей определения элементов отдельными лабораториями варьируют в пределах 20% ( $G_a$ ,

Таблица 1

ЭЛЕМЕНТ	$ \bar{a} $	$P_1$	$\bar{a}$	$P_2$	$\bar{S}_r$	$S_{rc}$	$S_\Sigma$	ККК	$P_3$
Mn	35	9	2	5	63	44	77	43	5
Ni	34	7	-25	16	66	29	72	-61	11
Co	23	2	-7	10	55	29	62	-40	4
Ti	37	11	7	8	79	53	95	56	9
V	25	4	0	1	54	30	62	32	3
Cr	34	8	-5	7	79	43	90	-51	7
Mo	51	15	-3	6	66	58	88	-58	10
Zr	49	14	-38	18	65	41	77	-82	17
Cu	28	5	-14	12	61	33	69	-48	6
Pb	24	3	1	2	49	29	57	32	2
Zn	41	13	-2	4	80	52	95	-54	8
Sn	16	1	-2	3	39	22	45	-26	1
Ga	40	12	25	15	45	50	67	62	12
Y	29	6	-23	14	58	30	65	-64	13
Yb	104	19	66	19	53	151	182	181	19
Sr	61	18	-12	11	95	67	116	-76	15
Ba	57	16	7	9	85	87	121	71	14
Be	58	17	15	13	61	122	180	123	18
Sc	37	10	-30	17	59	36	69	-78	16
Среднее	41				65	62	96		

Таблица 2

Лаб.	$ \bar{a} $	$P_1$	$\bar{a}$	$\bar{S}_r$	$S_{rc}$	$S_\Sigma$	ККК	$P_3$
I	46	14	-19	54	64	84	-64	11
2	93	18	26	155	127	200	205	18
3	49	15	-31	77	50	92	-78	13
4	41	12	14	65	58	87	58	9
5	45	13	-18	89	49	102	-72	12
6	37	8	-27	77	29	82	-81	14
7	37	9	-27	76	39	83	-122	16
8	14	1	9	76	16	78	46	5
9	20	2	3	42	28	51	27	1
10	28	6	22	41	35	54	47	6
11	21	3	3	37	34	50	33	3
12	23	4	10	38	29	48	32	2
13	41	11	75	51	133	188	194	17
14	52	16	-5	68	61	84	-50	7
15	36	7	-34	52	27	59	-62	10
16	39	10	15	64	48	80	53	8
17	27	5	-15	51	30	59	-43	4
18	60	17	-12	87	71	112	-96	15
Среднее	39			71	60	98		

лаб. № 9) - 242% (Ва, лаб. № 2), а систематические - от "0" % (Уб, лаб. № 10) до 606% (Ве, лаб. № 13).

Определены средние метрологические параметры, характеризующие качество определения элементов в целом по региону (табл. 1) и аналогичные параметры качества работы лабораторий в среднем по 19 элементам (табл. 2).

$|a|$  - среднее арифметическое абсолютных значений (модулей) систематических погрешностей.

$P_1$  - ранг (порядковый номер) элемента (лаборатории) в ряду ухудшения качества по величине  $|a|$

$\bar{a}$  - среднее арифметическое систематических погрешностей, взятых со своими знаками, - характеризует "смещение" Кавказского региона в целом, при рассмотрении его в качестве единой аналитической системы.

$P_2$  - ранг элемента по величине  $|\bar{a}|$

$\bar{S}_r$  - средняя для лабораторий (элементов) относительная случайная погрешность.

$S_{rc}$  - стандартное отклонение систематических погрешностей.

$S_\Sigma$  - полная случайная погрешность.

ККК - определяется по формуле (I) с использованием  $\bar{a}$  и  $S_\Sigma$ .

$P_3$  - ранг элемента (лаборатории) - по величине  $|ККК|$ .

Величины  $\bar{a}$ ,  $S_{rc}$  и  $S_\Sigma$  для лабораторий (табл. 2) метрологического смысла не имеют и используются лишь для расчета ККК.

В.А.Губанов, А.Г.Фадеев, ВСЕГЕИ

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Главным требованием к результатам анализа при региональных геохимических исследованиях является обеспечение единства и правильности аналитических данных, полученных в разных лабораториях. При этом используемый аналитический метод должен обладать высокой информативностью, экспрессностью, экономичностью. Последним трем требованиям лучше всего удовлетворяет приближенно-количественный спектральный анализ (ПКСА). Поэтому ПКСА является основным аналитическим методом при геохимических исследованиях. Как известно,

правильность ПКСА зависит от многих трудно контролируемых факторов. Тем более это относится к межлабораторной правильности, учитывая разнообразие применяемых спектроаналитических методик и аппаратуры.

Во ВСЕГЕИ в 1977-1980 годах поставлено несколько межлабораторных экспериментов (МЛЭ), которые были спланированы и проведены с целью выяснения и улучшения единства и правильности результатов ПКСА разных лабораторий, участвующих в решении общей геохимической задачи.

Была подготовлена серия контрольных образцов (КО) различных изверженных и осадочных горных пород, в количестве 16 штук, которые анализировались ПКСА и другими методами анализа в 55 лабораториях организаций и предприятий Мингео СССР, АН СССР и Минвуза СССР более чем на 30 химических элементов. Излагаются результаты обработки проведенных МЛЭ. Исследован вопрос о распределении результатов ПКСА по 34 элементам: в 75% случаев оно оказалось с левой асимметрией. По данным ПКСА и количественных методов анализа рассчитаны рекомендуемые содержания основных и примесных элементов в КО. Показана возможность использования для нахождения рекомендуемого содержания информации о предыдущих исследованиях (о метрологических характеристиках аналитических методов, установленных по ранее проведенным МЛЭ) и специальным образом формализованной аналитико-метрологической информации (об аналитических навесках, пределах обнаружения и т.д.). По разработанным во ВСЕГЕИ алгоритмам ранжированы спектральные лаборатории по уровню правильности результатов ПКСА. Данные геохимикам рекомендации о величине оптимального интервала кларков содержаний 18 элементов отражены в легенде мелкомасштабных геохимических карт. Дано объяснение причин ряда выявленных систематических расхождений в результатах ПКСА, которые оказались связанными прежде всего с уровнем методического и метрологического обеспечения аналитических работ. После обработки аналитической информации каждая лаборатория оповещалась о наличии или отсутствии тенденции к систематическому искажению ее результатов. Отмечено, что оповещение аналитиков об итогах проведенных экспериментов привело к улучшению правильности результатов ПКСА в 76% лабораторий из числа тех, по которым имеется сравнительный материал.

## ОПЫТ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

1. Эффективным способом оценки качества результатов полуколичественного эмиссионного спектрального анализа (ПКЭСА) является межлабораторный контроль (МЛК). Один из таких контролей - МЛК "Спектр-81" проведен в 1981 году с участием 13 Центральных лабораторий Мингео.

Для проведения МЛК был составлен комплект из 28 контрольных проб (КП), представляющих широкий набор горных пород, включая и минерализованные горные породы. Большинство КП ранее прошли межлабораторные эксперименты, проводимые другими организациями, по всем КП выполнен количественный анализ на ряд элементов.

В каждой лаборатории-участнице МЛК дубликаты КП анализировались не менее двух раз методом ПКЭСА на все определяемые в лаборатории элементы с указанием технических условий проведения анализа.

2. При обработке данных МЛК "Спектр-81" результаты анализов внутри каждой лаборатории усреднялись, а в качестве среднего значения массовой доли химического элемента (МДХЭ) в КП принималась межлабораторная медиана. Окончательная оценка рекомендуемого значения МДХЭ в КП определялась на основе анализа всей имеющейся метрологической информации способом, близким к методу экспертных оценок.

3. Основная задача контроля состояла в выявлении систематических погрешностей (СП) в результатах ПКЭСА каждой лаборатории и сообщении лабораториям информации о СП. Для решения этой задачи по каждому химическому элементу на стандартной логарифмической бумаге строились корреляционные диаграммы, иллюстрирующие соотношение рекомендуемых значений МДХЭ с внутрилабораторными средними по каждой лаборатории. С помощью диаграмм легко определяется наличие СП и оцениваются ее основные количественные характеристики.

Копии диаграмм и краткое заключение о качестве анализов ПКЭСА рассылались во все лаборатории, участвовавшие в МЛК

"Спектр-81".

Преимущество изложенного способа обработки данных МПК состоит в том, что он позволяет обнаруживать СП во всем диапазоне концентраций химических элементов (для данных КП) и фиксировать небольшие СП (тенденцию к СП), результаты МПК представляются в наглядной и документальной форме.

А.И.Гавришин, Т.С.Трофимова, НИИ

#### К МЕТОДИКЕ АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Межлабораторный эксперимент является одним из главных элементов системы управления качеством первичной геохимической информации. Анализ качества современной геохимической информации по результатам международных и национальных контрольных экспериментов показывает: реальные погрешности значительно превышают уровни, регламентируемые соответствующими методическими указаниями; наибольшая доля приходится на региональную (систематическую) составляющую погрешности определений; источники геохимической информации отличаются высокой "сопротивляемостью" и с трудом поддаются управлению.

Внешний контроль основан на анализе естественных и искусственных стандартных образцов и служит для оценки эффективности внутреннего контроля и оценки качества работы сети лабораторий или некоторой методики анализа вод. Математическая модель единичного результата определения содержания химического элемента в стандартном образце предложена следующая:

$$X_{ijk} = \mu + d_{ijk} + d_{2jk} + d_{3k},$$

где  $\mu$  - действительная концентрация;  $i = 1, 2, 3, \dots, N_{jk}$  - номер определения;  $j = 1, 2, 3, \dots, M_k$  - номер лаборатории;  $k = 1, 2, 3, \dots, P$  - номер метода анализа;  $d_{ijk}$  - погрешность, характеризующая отклонение единичного определения  $i$  от среднего по лаборатории  $j$ ;  $d_{2jk}$  - погрешность, характеризующая отклонение среднего по лаборатории  $j$  от общего среднего по сети лабораторий;  $d_{3k}$  - погрешность, характеризующая отклонение общего среднего от действительного значения.

Указанная модель позволяет представить общую дисперсию, характеризующую полную воспроизводимость определений содержания элемента при выполнении анализа многими лабораториями и различными методами:

$$S_{\text{од}}^2 = S_{\mu}^2 + S_{\text{л}}^2 + S_{\text{зд}}^2 + S_{\text{зд}}^2,$$

где  $S_{\mu}^2$  - дисперсия, отражающая неоднородность стандартного образца;  $S_{\text{л}}^2$  - дисперсия, характеризующая внутрилабораторную воспроизводимость определений;  $S_{\text{зд}}^2$  - дисперсия, отражающая чистую межлабораторную воспроизводимость;  $S_{\text{зд}}^2$  - дисперсия, отражающая чистую межметодическую воспроизводимость (характеризуется расхождениями результатов аналитических определений, выполненных различными методами анализа).

В зависимости от уровня обобщения информации целесообразно выделить локальную [ $S_{\text{л}}(L)$  внутрилабораторную], региональную [ $S_{\text{л}}(R)$  межлабораторную] и глобальную [ $S_{\text{л}}(G)$  полную] воспроизводимость аналитических определений

$$S_{\text{л}}^2(L) = S_{\text{л}}^2; \quad S_{\text{л}}^2(R) = S_{\text{л}}^2 + S_{\text{зд}}^2; \quad S_{\text{л}}^2(G) = S_{\text{л}}^2 + S_{\text{зд}}^2 + S_{\text{зд}}^2.$$

Анализ предложенной математической модели и оценок соответствующих дисперсий позволяет определить долю различных факторов в формировании погрешностей аналитических определений, в частности, долю внутрилабораторной составляющей погрешности, чистых межлабораторных расхождений, чистых межметодических расхождений.

К настоящему времени имеются результаты нескольких межлабораторных экспериментов контроля качества вод, в ходе которых было выполнено несколько тысяч определений. Доля чистых межлабораторных расхождений составила для микрокомпонентов около 50%, а для микроэлементов - около 90% общей дисперсии. Это свидетельствует о первоочередной необходимости контроля и уменьшении систематических погрешностей аналитических определений отдельных лабораторий, которые формируют низкую региональную и глобальную воспроизводимость анализа химического состава вод.

Для оценки погрешностей аналитических определений и анализа факторов формирования погрешностей был составлен комплекс программ на ЭВМ, позволяющий определять качество работы отдель-

ных лабораторий и сети лабораторий в целом, устанавливать зависимости величин случайных и систематических погрешностей от концентрации компонента, проверять адекватность принятых моделей.

В.А.Сапожников, Д.П.Налобин, СФ ВНИИМ

## СРАВНЕНИЕ АЛГОРИТМОВ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В большинстве случаев при обработке результатов межлабораторных экспериментов, например, проводимых с целью аттестации стандартных образцов, используется предположение о нормальности распределения полученных результатов. Поскольку такой межлабораторный эксперимент, как правило, основан на применении различных методов измерений при различных внешних условиях, нормальность распределения невозможно убедительно доказать теоретически. Анализ экспериментальных данных (гистограмм межлабораторных анализов) показывает, что отклонения от нормальности, в том числе весьма существенные, встречаются достаточно часто. В таких ситуациях целесообразно использовать робастные методы оценивания, а из многочисленных робастных оценок предпочтительно выбирать такие, которые допускают построение непараметрических доверительных интервалов для погрешностей оценок. Такими свойствами, в частности обладают выборочная медиана и оценка Ходжеса-Лемана [1].

При разработке методики Госстандарта по межлабораторной аттестации стандартных образцов состава веществ и материалов (СО) [2] нами проведены обширные исследования методом Монте-Карло устойчивости и эффективности различных оценок метрологических характеристик стандартных образцов. В отличие от многочисленных работ подобного рода мы использовали не теоретические, а эмпирические распределения, построенные по результатам межлабораторных экспериментов с участием большого числа (40-90) лабораторий, полученных при аттестации СО растительных материалов [3], СО горных пород [4] и при внешнем контроле результатов анализа  $SO_2$  в атмосфере с помощью СО [5]. Значительное число исследованных массивов, полученных при измерении содер-

жания различных компонентов в различных материалах с применением разнообразных методов, позволяет предположить наличие среди них широкого класса распределений с разными типами и степенями "засорения" выборок. Это позволяет сравнить устойчивость оценок к виду реальных распределений и реальными "засорениями" выборки. Результаты исследований показали, что устойчивость непараметрических оценок значительно выше, чем у среднего арифметического, причем эта закономерность сохраняется независимо ни от объема выборок, ни от вида материалов [3-5].

Одним из аргументов, который обычно приводится в пользу среднего арифметического, является более узкий по сравнению с непараметрическими оценками доверительный интервал для среднего, получаемый с помощью критерия Стьюдента. При нормальном или близком к нему распределении результатов это действительно так. При отличном от нормального распределении использование критерия Стьюдента не только неоправдано, но зачастую не дает выигрыша в ширине доверительного интервала для оценки центра распределения. Оказалось, что для рассмотренных совокупностей экспериментальных данных [3-5] непараметрические оценки отнюдь не проигрывают арифметическому среднему в ширине доверительных интервалов, а в ряде случаев имеют даже более узкий по сравнению с ним доверительный интервал.

Результаты проведенных исследований и опыт, накопленный при применении [2] предполагается использовать при разработке стандарта СЭВ по межлабораторной аттестации СО состава веществ и материалов.

#### Литература

1. Hodges J.L. Lehmann E.L. - "Ann of math. Statist, 1963, n2
2. РД 50-270-81. Методические указания. Порядок проведения межлабораторного аттестационного анализа и установления основных метрологических характеристик государственных стандартных образцов состава веществ и материалов.
3. Шафринский Ю.С. - МАХ, 1977, № 7
4. Dela Roche H. Govindaraj K. "Analyst 1976, n8, 11.
5. Mandel J. - "ASTM Stand. News", 1977, n10.

## ЭКСПЕРТНЫЕ ОЦЕНКИ ПРИ ПЛАНИРОВАНИИ И АНАЛИЗЕ ДАННЫХ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При планировании и обработке данных межлабораторных экспериментов (МЛЭ) разработчики стандартных образцов (СО) сталкиваются с определенными трудностями. Во-первых, это отсутствие объективной информации о точностных характеристиках методов анализа и квалификации предполагаемых участников МЛЭ. Во-вторых, несмотря на то, что участие в МЛЭ является весьма престижным, большая загруженность уже зарекомендовавших себя лабораторий далеко не всегда позволяет им анализировать все вновь разрабатываемые СО.

В такой ситуации решение проблемы может быть достигнуто на основе экспертных оценок. При этом в качестве экспертов должны выступать квалифицированные специалисты как в области отдельных методов анализа, так и проведения МЛЭ в целом.

В докладе рассматриваются два аспекта применения экспертных оценок при аттестации СО. Первый - связан с построением ранжировки методов анализа согласно их метрологическим характеристикам. Для этого используется метод парных сравнений. Приводится пример аттестации СО донных осадков на основе обработки коллективного мнения экспертов.

Второй аспект связан с оптимизацией условий проведения МЛЭ. Для решения этой задачи спланирован экспертный опрос, представляющий собой полный факторный эксперимент типа  $3^2$ . В качестве факторов выбраны среднее число аттестационных анализов, выполняемых в год организацией - участником МЛЭ, и количество комплектов СО получаемых участником МЛЭ от разработчика. При обработке данных методом регрессивного анализа построены имитационные модели, позволяющие оптимизировать условия МЛЭ.

### III. ПЛАНИРОВАНИЕ, ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ И ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ ПРИРОДНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Л.Л.Петров, С.В.Лонших, ИГХ СО АН СССР

#### О НОМЕНКЛАТУРЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ И ГРАДУИРОВАНИЯ МЕТОДИК АНАЛИЗА ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКАХ

Необходимая номенклатура стандартных образцов (СО) для контроля правильности аналитических данных, получаемых, как в поисковой геохимии, так и при изучении антропогенного влияния на природную среду, определяется, с одной стороны, разнообразием анализируемых природных объектов (горные породы, руды, илы, почвы, растения, воды), а с другой – величиной проявления "матричного эффекта" в используемых аналитических методах. Необходимая номенклатура СО для градуирования применяемых методик должна быть, естественно, в два-три раза более обширной, чем для контроля. Объекты анализа в каждом способе геохимических поисков существенно специализированы, что предполагает и создание специализированных СО. Однако, опыт работ по данной проблеме показывает, что принципиальные затруднения при создании минимально необходимой номенклатуры СО для каждого круга объектов (а значит и способов поисков) являются в значительной мере общими.

При поисках по первичным ореолам объекты анализа – различные горные породы и разнообразные руды эндогенного происхождения. Для анализа таких объектов создано в СССР и за рубежом уже значительное количество СО. Государственные стандартные образцы (ГСО) горных пород охватывают ультраосновные (серия МУ-1 – МУ-4), основные (СТ-1А, СТД-1А, серия МО-1 – МО-6), кислые (СТ-1А, СТ-2, серия МК-1 – МК-4), щелочные (СНС-2, серия МЦ-1 – МЦ-4) породы. Перечень ГСО руд и концентратов также весьма значителен. Тем не менее, для конкретного суждения о минимальной номенклатуре СО указанных объектов требуются специальные исследования. При поисках по потокам рассеяния для

контроля правильности аналитических методик необходимо иметь не менее 4 СО, отвечающих по составу: илу терригенному, илу карбонатному, илу с существенным содержанием органики, илу со значительным содержанием гидроксида железа. Для градуирования аналитических методов в данном случае необходимо около 10-12 образцов. Из имеющихся в стране ГСО, для контроля подобных проб в какой-то мере возможно использовать образцы морских осадков (СДО-1 - СДО-3).

Объёмы аналитических работ при поисках по вторичным лито-геохимическим ореолам (металлометрия) наиболее значительны. Поэтому суждения о подсистеме СО для этого вида проб должны быть наиболее обоснованы. С учетом основной роли при анализе металлометрических проб приближённо-количественного спектрального анализа, построение обсуждаемой подсистемы СО необходимо вероятно начинать со СО, отвечающих по основному химическому составу алюмосиликатным и карбонатным породам. Для контроля правильности из уже имеющихся ГСО можно использовать СО почв серии СП, а новые серии СО почв (СЧТ-1,2,3; ССК-1,2,3; СДПС-1, 2,3; СКР-1,2,3) можно, в некоторых случаях применять и для градуирования методик анализа. Минеральный набор СО для повышения достоверности анализа золы растений при фитохимическом методе поисков должен включать не менее 4-5 СО. Здесь необходимо предусмотреть 1-2 СО золы с низким содержанием микроэлементов и 3-4 СО, каждый из которых имеет "спектр" из 12-15 элементов в повышенных концентрациях. Для повышения достоверности определений при гидрогеохимическом методе поисков необходимо, повидимому, иметь 5-6 СО. Однако на начальном этапе их создания вероятно будет разумным ограничиться серией из трёх СО только для контроля качества анализов: 1) СО золы сухого остатка, 2) СО осадка на основе Со, 3) СО осадка на основе гидроксида алюминия.

Создание системы СО состава природных сред и широкое внедрение их в практику должно существенным образом увеличить достоверность аналитических результатов в поисковой геохимии и при изучении антропогенного влияния на окружающую среду.

## ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ РЕГИОНАЛЬНОЙ КАВКАЗСКОЙ СИСТЕМЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД

Постановка вопроса. Обеспечение единого, наиболее правильного уровня работы аналитических лабораторий, — проблема крайне актуальная для Кавказского региона, на территории которого работают около 20 геологических организаций разной подчиненности и территориальной принадлежности.

Одним из основных направлений решения проблемы является создание эталонной коллекции стандартных образцов (СО) состава горных пород региона, о чем свидетельствует опыт использования такой системы для территории Прибалтики и Белоруссии.

Проблема стандартных образцов включает в себя: планирование — составление научно обоснованной, аналитически, геохимически и петрографически представительной номенклатуры СО; изготовление, — с обеспечением оптимальных метролого-экономических показателей и применение — корректное информативное и эффективное использование в аналитической и геохимической практике.

Работа по созданию СО связана с преодолением больших теоретических и практических трудностей и объединением усилий многих специалистов и организаций, и в связи с этим желательно, чтобы они служили комплексно и многопланово.

Поэтому обоснование их номенклатуры следует провести путем анкетного опроса ведущих специалистов и последующего созыва специального совещания петрографов, геохимиков, поисковиков, разведчиков, рудников, метрологов, аналитиков и экологов для выработки стратегии и тактики создания такой системы СО.

Геологическое обоснование системы СО. Номенклатура СО горных пород должна базироваться на комплексной геолого-геохимической изученности отдельных областей Кавказа с учетом специфики региона в целом, площади выхода пород, пространственной или генетической приуроченности их к месторождениям, формационной представительности и значимости, классификационной четкости, распространенности в пределах Кавказского региона, актуальности при решении фундаментальных вопросов геологической науки.

Создание региональной Кавказской системы СО (РКССО) горных

пород целесообразно провести применительно к нижеследующим структурно-металлогеническим зонам Кавказа, характеризующимися специфическим геохимическим обликом:

Предкавказская (скифская) молодая платформа, Лаба-Малкинская зона Большого Кавказа, Бечасьнская антиклиналь, зона Передового хребта, Дагестанская подзона, зона Главного хребта, зона западного флишевого синклинория южного склона Большого Кавказа, зона восточного флишевого синклинория южного склона Большого Кавказа, Гагро-Джавская зона, Болниси-Дох-Карабахская зона, Грузинская глыба, Аджаро-Триалетская зона, Талышская зона, Севано-Зангезурская зона, Армяно-Нахичеванская квазиплатформа. Охватить следует по возможности все литологические и петрографические типы пород региона, а также одинаковые породы, но занимающие различное стратиграфическое положение. Должна быть обеспечена возможность повторного отбора образца в случае его израсходования. Учитывая многоцелевое назначение СО, не следует ограничиваться неизменными породами.

При отборе материала для изготовления СО в зависимости от гомогенности породы и преследуемой цели можно идти двумя путями: а) образец отбирается в одном месте ("одним куском") и имеет конкретную привязку; б) образец составляется из "микропроб", отобранных по определенной "сетке", пропорционально площадной распространенности, и имитирует местный кларк. При этом площадь и шаг опробования зависят от степени однородности комплекса (массива).

Аналитическое обоснование системы СО. Из опыта работ в Прибалтике и Белоруссии следует, что число СО в коллекции должно быть достаточно большим. В то же время хорошо известно из аналитической практики, что чем меньше число СО, тем проще с ними обращаться и тем эффективнее их применение. В связи с этим все разнообразие магматических пород целесообразно разделить на 5-7 групп в соответствии с определенными спектроаналитическими критериями: содержание породообразующих элементов, средний потенциал ионизации и др. В каждой группе, составленной из спектроаналитически взаимозаменяемых пород, следует выбрать 2-3 типичных представителя, которые в отдельных случаях могли бы выполнять градуировочную и контролирующую функцию при анализе любой породы, входящей в данную группу.

СО следует в основном готовить массой до 3-5 кг, а типичные представители групп - до 10-15 кг, так как их расход в целом будет больше. В связи с тем, что большинство лабораторий, обслуживающих геохимические поисковые работы, используют полуквантитативный спектральный анализ (ПКСА) в виде метода "сравнения", для обеспечения градуировочной функции СО необходимо располагать их набором (серией), аналогичным "эталоном" на искусственной основе типа "ГА и СА" и "БГЭ ИМГРЭ", с закономерно изменяющимися содержаниями элементов. Набор природных СО с закономерно изменяющимися содержаниями элементов может быть получен только путем разбавления рудных СО (государственных типа "РУС-1-4", "пегматита ИБ/74" или приготовленных из руд региона) региональными СО исследуемых пород.

Методология и этапы создания системы СО. Определение стратегии и тактики создания РКССО следует проводить на базе современных метрологических представлений, развитых в работах СФ ВНИИМ (г. Свердловск), НСАМ (МинГео СССР), НСАХ АН СССР, ИГЕМ АН СССР (г. Москва), Ин-та Геохимии СО АН СССР, НИИФ при ИГУ (г. Иркутск), ИСО ЦНИИЧЕРМЕТ, Уральского ТГУ (г. Свердловск), Прибалтики и Белоруссии, ВСЕГЕИ (г. Ленинград) КГУ (г. Киев), БГЭ ИМГРЭ (г. Москва), Центрразгеологии (г. Караганда), ИМР (г. Симферополь), НИИ (г. Новочеркасск) с учетом специфики Кавказского региона.

При изготовлении РКССО следует: 1) придерживаться динамичной гибкой методики отбора образцов с учетом конкретной геологической обстановки; 2) дробление, истирание и гомогенизацию проб производить с принятием необходимых мер для исключения заражения материала и достижения максимальной однородности; 3) использовать единую корректную централизованную систему оценки погрешностей неоднородности по всем аттестуемым элементам с включением полученных величин в сертификаты; 4) планировать СО с различным метрологическим уровнем аттестации (СОП, СО, ГСО) и соответственно различной исходной массой; 5) широко использовать компаративные методы аттестации; 6) учитывать опыт и рекомендации МЛЭ "Кавказ-80".

Стандартные образцы для всего Кавказа следует готовить централизованно и одновременно, что приведет к значительному сокращению организационных мероприятий, обеспечению единого

уровня погрешностей аттестации и сопоставимости аттестованных величин, единой оценке химической однородности и гранулометрического состава, возможности наблюдения за динамикой изменения метрологических характеристик отдельных лабораторий региона во времени, использованию комплексных аттестационных межлабораторных данных для характеристики аналитической службы региона как системы, расширению диапазона аттестованных содержаний элементов за счет взаимного межреспубликанского обмена стандартными образцами.

Готовить РКССО можно одновременно или поэтапно (партиями). Одновременное изготовление всех СО представляется практически трудно выполнимым в связи с длительностью процесса подготовки материала значительного числа СО и методологически неверным, поскольку при этом исключается возможность последующего совершенствования "технологии" изготовления за счет накапливающегося опыта.

При поэтапном изготовлении в первую очередь могут готовиться СО пород: а) наиболее распространенных в регионе (республике) и представляющих отдельные формации; б) основных рудных районов Кавказа (вмещающих оруденение); в) определенного валового состава (например, вначале породы кислого состава, затем среднего и т.д.). В связи с тем, что основным методом, используемым в лабораториях при аттестации СО, является спектральный, погрешности которого сильно зависят от вариации валового состава проб, можно ожидать, что в последнем случае значительно повысится надежность и достоверность аттестации содержаний элементов, что в конечном счете является самым главным для системы СО.

Организацию работ по созданию РКССО и руководство ими должна осуществлять региональная межведомственная Комиссия из представителей заинтересованных геологических организаций.

## ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ПРОБООТБОРА ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ГОРНЫХ ПОРОД

Процесс анализа вещества и материалов основан на энергетическом воздействии на пробу с целью получения ответной реакции. Одним из основных параметров этой реакции является аналитический сигнал, который функционально связан с содержанием элементов или их соединений и несет информацию о химическом составе пробы.

Правильному формированию и измерению аналитических сигналов препятствуют помехи систематического и случайного характера, которые можно условно разделить на внешние и внутренние. Внешние связаны с условиями проведения измерений, а внутренние помехи связаны со свойствами анализируемого материала, одним из которых является неоднородность распределения элементов в веществе.

Известно, что уменьшение массы вещества, используемого для анализа, может повлечь существенные расхождения в результатах единичных определений. Исследование и оценка неоднородности является одним из важных этапов в проблеме создания стандартных образцов сложных веществ и материалов. Выбор представительных масс проб имеет первостепенное значение для разработки рекомендаций по применению стандартных образцов. Для этой цели ранее использовались расчетные зависимости, позволяющие оценить представительную массу пробы.

Задачей работы явилась экспериментальная проверка ранее установленных теоретических зависимостей погрешности пробоотбора от массы пробы в широком диапазоне изменения масс, и на основе экспериментальных данных построение модели пробоотбора для выбора представительных масс проб с целью получения достоверной информации о химическом составе горных пород.

При проведении эксперимента использовался многоканальный модифицированный квантометр фирмы "ARL". Эксперимент заключался в многократном определении стронция, хрома, меди, никеля, ванадия, титана и марганца в стандартных образцах СТ-2 и СТ-1А. В процессе обработки экспериментальных данных, выполненной с использованием способа группировки и усреднения результатов,

построены экспериментальные зависимости погрешности неоднородности от массы пробы. Установлено, что в ряде случаев полученные экспериментальные данные не описываются ранее предложенными теоретическими зависимостями.

Для интерпретации полученных зависимостей построены физическая и статистическая модели пробоотбора, основанные на предположении о смеси, состоящей из трех компонентов. Эти модели учитывают содержание определяемых элементов как во всем материале образца, так и в его составляющих и описывают влияние массы пробы на погрешность неоднородности.

Экспериментальные зависимости аппроксимированы полиномом третьей степени. Подобные зависимости построены для ряда элементов в стандартных образцах СТ-2 и СТ-1А. Таким образом, задавая погрешность измерений, при определении стронция, хрома, меди, никеля, ванадия, титана и марганца в материалах, близких по общему химическому составу к стандартным образцам СТ-2 и СТ-1А, аналитик может оценить представительную массу пробы.

Исследования подобного типа целесообразно проводить при создании стандартных образцов, а в свидетельствах на стандартные образцы для характеристики материала приводить коэффициенты полинома или экспериментальные зависимости погрешности неоднородности от массы пробы.

И.Е.Васильева, Сосновское ПГО

#### МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРЕДПРИЯТИЯ ДЛЯ МАССОВОГО (ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО) СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Одной из существенных сторон стандартизации массового (полуколичественного) спектрального анализа (ПКСА) геологических материалов является обеспечение метода средствами градуирования. Для этого ведется изготовление стандартных образцов предприятия (СОП) для данного аналитического метода.

Стандартные образцы предприятия подразделяются на СОП (ГР) - для получения градуировочных характеристик, и СОП(К) - для контроля правильности анализов. При выборе рациональной

номенклатуры СОП(ГР) необходимо учитывать такие специфические особенности ПКСА как предельно широкий диапазон содержаний определяемых элементов, значительное влияние валового химического состава анализируемых объектов на интенсивность спектральных линий, возможности визуальной оценки определяемых содержаний.

Исходя из конкретных методик проведения ПКСА в лабораториях предприятия, принято решение об обязательном комплекте СОП(ГР), состоящем из 12 образцов: по 4 СОП(ГР) для трех основных матриц с изменением содержания определяемых микрокомпонентов не менее одного порядка. Для случаев, когда анализируемая матрица не позволяет получить термодинамически равновесную плазму комплект СОП(ГР) необходимо дополнять соответствующими образцами.

Предложена методика оценки неоднородности материала СОП по данным ПКСА с инструментальным фотометрированием спектров.

Установлено, что допустимые погрешности аттестации не должны превышать допуски для III категории с учетом запаса точности метода.

Обязательным этапом изготовления СОП является разработка рекомендаций по их использованию применительно к конкретной методике проведения ПКСА.

Г.Н.Аношин, В.Г.Цимбалист, Р.Д.Мельникова, ИГиГ СО АН СССР

#### АНАЛИЗ МЕЖДУНАРОДНЫХ И ОТЕЧЕСТВЕННЫХ СТАНДАРТОВ ГОРНЫХ ПОРОД И ЕГО РОЛЬ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО ГЕОХИМИИ ЗОЛОТА

В связи с аналитическим обеспечением геолого-геохимических работ на золото в отделе геохимии ИГиГ в течение 18 лет проводятся анализы на золото различных по составу геологических объектов. Среднее содержание или кларк золота в земной коре оценивается нами в пределах  $(1,5-2,5) \cdot 10^{-7}\%$ . При анализе горных пород речь идет фактически об определении ультраследовых концентраций золота, которое возможно только физико-химическими методами.

На примере международных и отечественных стандартов обсуждаются вопросы представительности навесок анализируемых проб,

а также метрологические характеристики методов, применяемых нами в аналитической практике: радиохимического нейтронно-активационного, атомно-абсорбционного, спектрохимического. При этом проделаны методические исследования с целью выявления путей снижения пределов обнаружения и повышения точности определения золота. Изучалась полнота извлечения его в раствор при анализе разнообразных по составу проб, способы количественного отделения микроконцентраций от матрицы и концентрирования. На стадии определения золота задачи сводились к выбору оптимальных условий увеличения аналитического сигнала и его воспроизводимости.

В работе обсуждаются данные о содержании золота в новой серии стандартов США, в стандартных породах Иркутского СибГЕОХИ им. А.П.Виноградова.

А.П.Заяц, Кировское ПГО "Совзгеологоразведки" Мингео СССР

#### ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА С ЦЕЛЮ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ПОСТРОЕНИЙ

Индикаторная роль редкоземельных элементов (РЗЭ) при генетической интерпретации различных геологических объектов хорошо известна (Д.А.Минеев, Ю.А.Балашов и др.).

Изучение РЗЭ в минеральных объектах становится одним из важнейших направлений в поисковой геохимии. Для ряда наиболее распространенных минералов (кварц, кальцит, магнетит и др.) характер микропримесей РЗЭ отражает условия их образований и связь с рудообразующими процессами. Широкое использование данных о распределении РЗЭ стало возможным с внедрением в геологическую практику нейтронно-активационного анализа (НАА), позволяющего с высокой чувствительностью и точностью определять микропримеси в минералах и горных породах, что не всегда доступно другим аналитическим методам.

Определение РЗЭ выполнялось с применением двух вариантов НАА инструментального (ИНАА) и радиохимического (РНАА). С целью расширения круга анализируемых элементов, снижения порога обнаружения и увеличения точности применялась методика циклического ис-

следования изотопного состава с использованием временной и амплитудной селекции наведенной активности геологических проб, а также производился анализ корреляционных связей между ассоциативными элементами.

Выполнено 88 анализов монофракций кварца методом ИНАА и 25 анализов методом РНАА из различных комплексов горных пород Украинского щита. Кроме того, проанализированы основные разновидности пород, вмещающих исследуемые монофракции кварца.

На основании результатов НАА минеральных образований сделаны выводы о перераспределении РЗЭ в процессе гранитизации. Прослежена унаследованность элементного состава гранитоидов с исходными породами. При сравнении между собой кварцев из гранитов рапакви (Корсунь-Новомиргородский плутон) и микроклиновых порфиридных гранитов (Новоукраинский массив) намечается полная аналогия в распределении легких лантаноидов и схожесть в поведении европия и тяжелых лантаноидов. Это указывает на генетическую близость рассматриваемых гранитов.

Г.С.Теймуров, ИГ АН Азерб. ССР

#### ОБ ИЗГОТОВЛЕНИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ ГЛИНОГИПСА

Спектральный анализ широко применяется при поиске месторождений полезных ископаемых.

В настоящей работе данные спектрального анализа используются для установления месторождения сырьевого материала кладочных растворов средневековых архитектурных памятников Нах. АССР. Качественным спектральным анализом в составе исследованных образцов природного глиногипса и кладочного раствора обнаружены следующие микроэлементы  $Ti, Mn, Ga, Ni, Co, Ba, Sr, Mo, Y, Ca, Zr, Sc$ .

Для проведения количественного спектрального анализа изготовлены стандартные образцы на основе природного глинистого сырья и гипса, а также из глиногипса нахичеванских месторождений (с.Суст, с.Джуга). Химический состав стандартных образцов, а также содержания анализируемых элементов-примесей в их составе определены химическими методами анализа и рентгенспектральным анализом.

На основе изготовленных стандартных образцов (в количестве 5 шт.) проанализировано около 100 проб глиногипсовых сырьевых и кладочных материалов на  $Pb, Cr, Ti, Sn, Mn, Ga, Ni, Co, Ba, Sr, Mo, V, Y, Cu, Zn, Yb, Sc$

Количественный спектральный анализ выполнен по методу трех эталонов  $\Delta S (I_{\text{гс}})$ .

Проведено сравнение качественного и количественного состава образцов глиногипса нахичеванских месторождений и кладочного раствора средневековых архитектурных памятников Нахичевани.

Результаты проведенного исследования позволяют прийти к заключению, что во-первых, при изготовлении кладочного раствора архитектурных памятников было использовано местное глиногипсовое сырье, во-вторых, приготовленные стандарты можно рекомендовать аналитической практике для анализа глиногипсовых природных и кладочных материалов.

#### IV. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ И МЕТОДОВ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПРЕССНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

О.Я.Беленькая, К.И.Степанов, С.Б.Фелицын, ОмЗ, СГПЗ ПГО "Севзапгеология"

#### АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ЭМИССИОННЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ (АЭКСА) МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ НА 28 ЭЛЕМЕНТОВ И ЕГО ВОЗМОЖНОСТИ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКАХ

Техническое решение способа "АЭКСА" обеспечивает:

- однократную подготовку к анализу пробы, находящейся в порошкообразном состоянии;
- однократное возбуждение и регистрацию спектра анализируемых веществ;
- измерение по одному спектру аналитических линий 28 и более элементов: бериллия (*Be*), бария (*Ba*), ванадия (*V*), висмута (*Bi*), вольфрама (*W*), галлия (*Ga*), германия (*Ge*), индия (*In*), иттербия (*Yb*), иттрия (*Y*), кадмия (*Cd*), кобальта (*Co*), марганца (*Mn*), меди (*Cu*), молибдена (*Mo*), мышьяка (*As*), никеля (*Ni*), ниобия (*Nb*), олова (*Sn*), серебра (*Ag*), свинца (*Pb*), скандия (*Sc*), сурьмы (*Sb*), тантала (*Ta*), титана (*Ti*), хрома (*Cr*), цинка (*Zn*), циркония (*Zr*) и других элементов, в том числе и других редкоземельных;
- передачу информации со спектрограмм на внешний носитель;
- обработку результатов измерений на ЭВМ по заданной программе;
- ввод на печать ведомостей результатов анализа;
- вывод результатов анализа в базу данных (как частный случай - геохимических "АЭКСА").

Технология анализа позволяет определять перечисленные элементы в широком диапазоне концентраций  $/N \cdot (10^{-5} \div 1,0)\%$  / по одному спектру.

Способ "АЭКСА" обеспечивает решение задач, связанных с различной спецификацией геохимических поисковых работ в различной геологической обстановке. Так исследовались, например:

1) четвертичные отложения Северного Приладожья путем выделения субфракций весом 0,1 г (электромагнитная субфракция № 3) и 0,01 г (немагнитная субфракция № 2) из пробы весом 10 кг с 1 км<sup>2</sup>. Оба типа субфракций характеризуются аномальным химическим составом матрицы, резко обогащены элементами группы железа, циркония и представляют значительные трудности для традиционных методов анализа. Надежность выявленных в результате анализа способом "АЭКСА" геохимических ассоциаций по 14 элементам в широком диапазоне концентраций (от 1 до 1000 г/т и более) достаточно велика и позволила произвести количественную оценку аномальных содержаний;

2) протерозойские ультраосновные массивы Печенгского рудного поля (северо-запад Кольского полуострова). Пробы отбирались на эталонных участках площадью 8-14 м<sup>2</sup>, расположенных в пределах серпентизированных оливинитов и перидотитов; вес проб не превышал 90 г. Результаты определения способом "АЭКСА" 14 элементов обрабатывались на ЭВМ ЕС-1022. Получен вывод о возможности использования величины дисперсии значений содержаний *Cu, Ni, Co, Cr* в ультраосновной части дифференцированных массивов в качестве дополнительного поискового критерия. Повышенная дисперсия указанных элементов в рудоносных массивах связана с процессами их мобилизации и перетолжения при метаморфизме.

Способ "АЭКСА" в отличие от традиционных обеспечивает контроль за качеством анализа пробы непосредственно в ходе анализа и дает возможность отбраковывать недостоверные результаты, что значительно повышает точность анализа, позволяет определять широкий комплекс элементов-примесей в разнообразных по составу и происхождению горных породах. Перечень и количество определяемых элементов устанавливаются заказчиком, в зависимости от характера проводимых исследований.

Достоверность результатов "АЭКСА" значительно расширяет возможность успешного применения машинно-ориентированных методов обработки геохимической информации при решении задач поиска месторождений полезных ископаемых.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В настоящее время в лабораториях геологических организаций ведущее место занимает физические методы анализа, а среди них комплекс спектральных аналитических методов. Основными спектральными методами анализа являются:

- эмиссионный (полуколичественный, ускоренно-количественный и количественный);
- рентгено-флуоресцентный;
- атомно-абсорбционный;
- пламенная фотометрия.

Не нашли пока широкого распространения такие спектральные методы анализа как:

- изотопно-спектральный;
- люминесцентный;
- атомно-флуоресцентный.

Методические вопросы отдельных аналитических методов подробно освещены в специальной литературе. В докладе особое внимание уделяется рассмотрению комплекса основных особенностей аналитических методов, ибо только учет их совокупности позволяет эффективно проводить геохимические исследования. Рассматриваются следующие основные особенности.

Метрологические параметры - предел обнаружения, воспроизводимость, правильность результатов анализа. Правильность анализа в большей мере, чем другие метрологические параметры, зависит от комплекса мероприятий, которые обобщаются понятием "Культура эталонной службы".

Экономические факторы - длительность анализа, его стоимость, обеспеченность аппаратурой и основными материалами.

Специфичность - универсальность (возможность по одной методике определять другие химические элементы), круг одновременно определяемых элементов.

Информативность - зависит от точности и количества одновременно определяемых элементов. Если метод различает  $K$  градаций концентраций, то его информативная способность  $S = \log_2 K$  бит.

При одновременном определении  $N$  независимых элементов

$$S = \sum_{i=1}^N \log_2 K_i \delta_{\text{ит}}$$

Из методов пока не получивших широкого распространения, особо следует остановиться на перспективах развития изотопно-спектрального анализа. Использование изотопов элементов — это сравнительно новое и очень перспективное направление в геохимических исследованиях. По сверхтонкой структуре и изотопическому смещению аналитических линий могут быть определены изотопы легких элементов (по различию в массе) и тяжелых элементов (по различию в объемах ядер). Спектральные методы определения изотопов элементов значительно более простые и дешевые, чем масс-спектральные.

С.В. Мирзоян, Н.А. Мкртчян, О.Б. Африкян, Э.И. Саратикян,  
ЕрПИ, ЦКПО спектрального анализа

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ СОСТАВА  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, ПОРОШКОВЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ, С ПРИМЕНЕНИЕМ АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ ТЕХНИ-  
ЧЕСКИХ СИСТЕМ ПОДГОТОВКИ И АНАЛИЗА ПРОБ

Практика спектральных исследований геохимических закономерностей показывает, что реализация современных методических приемов экспрессного спектрографического анализа наиболее эффективно осуществляется применением способа вдувания (просыпки) порошковых проб в плазму горизонтальной дуги.

В настоящее время этим методом в организациях министерства геологии СССР анализируются более 80% проб. В Советском Союзе для указанного метода используются различные аппаратные решения заводского изготовления (УСА-4/5) АВР-3, АПС-ПВ-40 и др.). Однако указанная аппаратура в настоящее время, в той или иной степени эксплуатационно трудоемка, морально устарела и недостаточно эффективна для массовых геохимических исследований.

Как показывает наш опыт особое место среди методов просыпки занимает вошедшая в практику с 1970 года 3-х фазная спектральная установка Гусальникова (УСГ), позволяющая исследовать широкий спектр примесей с обеспечением одновременно высокой

производительности, минимальной затраты времени и дешевизны анализа. Однако широкое внедрение указанного метода тормозилось из-за отсутствия серийного выпуска соответствующей аппаратуры.

В связи с этим в Ереванском политехническом институте, опытным экспериментальным заводом СПКБ ЕрПИ проведено усовершенствование УСГ-I и с 1979 г. изготовлено более 35 спектральных установок серии УСГ-I/6 с реостатом. Планом научно-исследовательских работ 1981-1985 гг. СПКБ ЕрПИ предусматривается дальнейшее усовершенствование качества и надежности спектральных установок серии УСГ с дополнительной комплектацией их по требованию заказчика шестисекционными виброистирателями для помола и гомогенизации анализируемых порошковых проб.

Внедрение в производство разработанных в ЕрПИ совместно с АПО "Кристалл" шестисекционных универсальных виброистирателей повышает качество измельчения малых по объему и дорогостоящих кристаллических материалов, улучшает процесс труда, с сохранением стерильности условий подготовки проб (предусмотрены варианты измельчения в корундовых, кварцевых и металлических стаканчиках специальной конструкции).

Разработанная и усовершенствованная аппаратура для экспресс анализа и подготовки проб и реализованные методические решения позволяют использовать их не только для поисковых геохимических задач, но и для исследования реактивов и кристаллических особо чистых материалов.

Опыт республиканского центра коллективного пользования оборудованием (ЦКПО) спектрального анализа по проведению массовых анализов чистых реактивов, многокомпонентных порошковых материалов, синтетического корунда, граната и других кристаллов показал, что варианты анализа с эксплуатацией установки серии УСГ-I/6 отличаются повышенной производительностью, чувствительностью и универсальностью.

#### Литература

1. Африкян О.Б., Мирзоян С.В. и др. Високочувствительный анализ квасцов, окиси алюминия, корунда и других минералов АА-спектрофотометрии и спектрографического варианта вдувания проб в плазму трехфазной дуги. - Тезисы Республиканского НТ совещания, Ереван, 1977 г.

2. Африкян О.Б., Мхитарян Э.А., Гусельников А.А. Спектральный анализ особо чистых монокристаллов. - Республиканский семинар, Киев, 1979 г.
3. Африкян О.Б., Мирзоян С.В., Абелян Н.В. Эффективность использования высокочувствительных спектральных методов при контроле микропримесного состава особо чистых веществ. - Всесоюзное совещание по химии и технологии редких рассеянных элементов, Ереван, 1978 г.
4. Африкян О.Б., Тер-Мкртчян К.А., Кулаков В.М. Совершенствование служб контроля качества чистых веществ. - Журнал "Промышленность Армении", № 51, 1981 г.
5. Африкян О.Б., Кочикян П.В., Хачатрян К.М., Симонян Ю.А. Разработка высокоэффективной системы шестисекционного корундового виброистирателя, применительно для задач спектрального анализа монокристаллических материалов. - Республиканская НТ конференция, Ереван, 1982 г.

В.И.Варес, Я.Я.Кивисилла, К.Б.Орлова, У.Ю.Хамбург,  
Управление геологии ЭССР

#### МЕТОДИКА И ОПЫТ МЕХАНИЗАЦИИ РЕГИСТРАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Задача. Упрощение и рационализация процессов регистрации результатов полук количественного спектрального анализа и ввода их в ЭВМ для дальнейшей математической обработки.

Используемая методика. В секторе спектрального анализа лаборатории Таллинской геологической партии Управления геологии ЭССР с конца 1978 г. внедрена новая система регистрации результатов полук количественного спектрального анализа - непосредственная (во время интерпретации спектрограмм под спектропроектором) запись спектроскопистом-интерпретатором цифр на перфоленту с помощью телетайпа и специальной приставки к ней. Основой для внедрения этой системы являются телетайп с блоком дистанционной клавиатуры (автор У.Ю.Хамбург) и алгоритм с программами (СПЕКТР-1, СПЕКТР-2) для ввода и дальнейшей обработки результатов анализа на ЭВМ (автор Я.Я.Кивисилла).

Дистанционная клавиатура, стоящая рядом со спектропроектором, позволяет спектроскописту одной рукой в полуслепую управлять перфорирующим устройством телетайпа. Дистанционная клавиатура представляет собой небольшой блок размерами 16x9x3 см, на котором 21 клавиша. Дистанционная клавиатура присоединяется к телетайпу через специальный электронный блок обыкновенным гибким проводом любой длины, так что телетайп может находиться в другом помещении. Регистрируемые на перфоленту цифры печатаются одновременно и на рулонную бумагу.

Математическое обеспечение системы непосредственной регистрации результатов анализа на машинном носителе (перфоленте) осуществляется на ЭВМ "Минск-32" по специально созданному алгоритму и программам.

Оценка методики. Рассматриваемая методика регистрации результатов анализа имеет ряд существенных достоинств:

1. Оперативность и скорость обработки данных спектрального анализа на ЭВМ значительно возросли, поскольку вместе с первоначальными данными анализа сразу готовы и перфоленты для их дальнейшей обработки на ЭВМ.

2. Ликвидирован малоинтеллектуальный ручной труд при записи результатов полуколичественного спектрального анализа записателем и самим интерпретатором.

3. Исключение грубых ошибок, возможных в процессе регистрации и обработки результатов анализа обеспечивается тщательной логической проверкой данных при обработке их на ЭВМ, простотой проверки исходных данных и гибкостью системы ввода исправлений и дополнений к анализам.

4. Экономический выигрыш заключается в том, что спектроскопист-интерпретатор кроме своих прямых обязанностей выполняет еще обязанности лаборанта-оформителя и перфорирущика. При этом производительность работы интерпретатора не уменьшается.

Некоторые факторы, ограничивающие широкое применение изложенной методики:

1. Для оптимальной работы спектральной лаборатории необходимы регулярные (не реже 1 раза в неделю) сеансы обработки данных на ЭВМ, что в организационном плане не всегда легко осуществимо.

2. Проверка, исправление ошибок и распечатка первоначальных

данных на ЭВМ обуславливают определенные затраты машинного времени ЭВМ, которые оправдываются лишь в случае, если и дальнейшая математическая обработка результатов анализа выполняется на ЭВМ.

В итоге можно отметить, что в конкретных условиях внедрения вышеизложенная методика полностью оправдалась.

Пока отсутствует серийно выпускаемое оборудование для механизации и автоматизации высокопроизводительного многоэлементного эмиссионного спектрального анализа, изложенная методика является одним из вариантов решения тех проблем, которые стоят перед спектроскопистами и геологами.

Л. М. Каган, ИГиГ АН БССР

#### ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПРИ ПОМОЩИ КОМБИНИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

Трудности анализа природных объектов связаны с разнообразием и сложностью их состава, а также с необходимостью определения широкого круга элементов-примесей. В наиболее часто применяемых источниках света имеет место преимущественное возбуждение спектральных линий, энергии возбуждения которых лежат в сравнительно узких интервалах. Задачи разработки методик, позволяющих одновременно, в течение одной экспозиции определять большой набор элементов, требуют создания источников света, которые испускали бы линии с существенно различными энергиями возбуждения. Для этой цели было предложено использовать суперпозицию дуги и импульсного разряда — обычный комбинированный разряд. Новым видом таких разрядов является двойной комбинированный разряд (ДКР), при котором на дугу накладывают два импульса с регулируемым интервалом времени между ними.

Использование комбинированных разрядов (порошкообразная проба в кратере электрода) приводит к уменьшению влияния состава основы на интенсивность линий микропримесей; усиливаются — по сравнению с дугой постоянного тока — линии ряда обычных элементов, обладающих повышенными энергиями возбуждения (селен, фосфор и др.), а также сокращается время экспозиции.

Показана возможность прямого определения хлора в силикатных образцах с помощью ДКР, позволяющих оптимизировать методику проведения анализа по широкому кругу параметров.

ДКР использовались также при определении изотопного состава бора по линии его ионов, которые в дуге не возбуждаются. Регистрация спектров осуществлялась во втором и третьем порядках. Изучались турмалин, бура и смеси борной кислоты с элементарным бором, обогащенным более легким изотопом.

В.А.Войцеховский, Д.М.Гершман, К.И.Потапов, Мингео СССР

#### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОБ С НИЗКИМИ КЛАРКОВЫМИ СОДЕРЖАНИЯМИ ЭЛЕМЕНТОВ

Атомно-абсорбционный анализ (ААА) в классическом (жидкостном) варианте получили значительное распространение при геохимических исследованиях. Вариант непосредственного определения элементов из порошковых проб (без перевода в раствор), к сожалению, пока применяется редко.

Основное достоинство ААА непосредственно порошковых проб — это возможность достижения низких пределов обнаружения элементов ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  масс%, а для ртути —  $10^{-8}$  масс%). Учитывая это обстоятельство, целесообразно применять сухие варианты ААА при определении элементов с низкими кларковыми содержаниями.

В данной работе излагаются вопросы оптимизации электро-термического способа атомизации при ААА непосредственно порошковых проб. Путем выбора соответствующей формы и конструкции атомизатора, кинетики и стабилизации температуры были достигнуты метрологические параметры, удовлетворяющие требованиям геохимических исследований. Например, элементы: кадмий, цинк, висмут, таллий, сурьма — определяются с порогом чувствительности  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  масс% при относительном стандартном отклонении 0,10–0,20.

Спектрофотомер (лабораторная установка) собран из отдельных узлов и деталей отечественного производства. Монохроматор МДР-3; источники резонансного излучения — лампы ВСБ-2, питаемые от генератора ППБЛ-3; потенциометр-самописец — ЭПП-09.

Неселективное поглощение учитывалось с помощью дейтериевого корректора.

После длительного исследования атомизаторов различных типов, нами было отдано предпочтение электротермическому атомизатору в виде графитовой печи с керамической рубашкой для стабилизации температуры.

Широкое применение ААА в прикладной геохимии будет способствовать выявлению слабых геохимических аномалий и повышению глубинности геохимических методов поисков.

Важное значение ААА имеет при метрологических исследованиях, например, при аттестации действительных значений массовых долей химических элементов в стандартных образцах горных пород для тех элементов, определение которых другими аналитическими методами имеет высокий (грубый) предел обнаружения.

М.Я.Мартirosян, Г.М.Мкртчян, ИГН АН Арм. ССР

#### НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СПЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

Золото принадлежит к элементам, наиболее часто определяемым в геологических пробах. Многоплановости решаемых при этом геологических задач не всегда удовлетворяют высокочувствительные химические, химико-спектральные, пробирные, активационные, атомо-абсорбционные и другие количественные методы определения золота в силу известной их трудоемкости, высокой стоимости и больших аналитических навесок.

В связи с этим рассмотрены возможности улучшения предела обнаружения до  $1-3 \times 10^{-5}$  масс % и повышения правильности экспрессного прямого спектрального метода определения золота в минеральном сырье, основанного на выборе времени регистрации спектра с оптимальным соотношением интенсивности линии золота и фона с помощью специальной диафрагмы (шторки), перемещаемой перед щелью во время экспозиции, и использовании спектрографов большой дисперсии (ДФС-8-2, ДФС-8-3, II-й порядок). Конструкция диафрагмы позволяет регистрировать характер испарения золота из образцов различного состава, выбирать для них спектры с оптимальным временем регистрации и вносить соответствующую кор-

ректировку в условия анализа.

Метод апробирован на СО СЗХ-1, СЗХ-2, СЗР-1, СЗК-1, СЗК-2, РЗС-1, РЗС-2, РЗС-3, РУС-1-4, АМК-1, УМК-1 и использован при выполнении аттестационных анализов СЗХ-3, СЗХ-4, СЗР-2, СЗР-3, СЗК-3. Во всех рассмотренных случаях аналитический сигнал-максимальная величина разности почернений линии золота 267,5 нм и фона, - надежно регистрируется. Однако малая аналитическая навеска ( 100 мг ) делает метод практически неприемлемым в том случае, когда неравномерность велика и для её компенсации согласно предписанию потребовалось бы выполнение от 40 (для СЗР-2) до 400 (для СЗХ-3, СЗХ-4) параллельных определений.

Применимость метода в случае большой неоднородности обеспечивается предварительной гомогенизацией представительных навесок образцов с помощью "царской водки". Обработанные и высушенные образцы дополнительно прокаливается в муфеле при  $T=450^{\circ}\text{C}$ .

Образец	Вариант обработки	N	M	$\bar{c}$	$\hat{c}$	$S_r\%$	$C_{\text{атт}}$
СЗХ-1	I	26	1,00	1,02	0,99	24,5	1,0
	II	10	0,76	0,79	0,78	15,9	1,0
	III	15	0,97	0,98	0,97	13,1	1,0
СЗХ-2	I	22	1,66	2,38	1,86	81,4	2,0
	III	30	1,74	1,74	1,74	7,3	2,0
СЗХ-3	I	18	0,97	0,96	0,94	15,7	
	II	10	0,90	0,88	0,88	7,0	
	III	20	0,87	0,87	0,87	8,3	
СЗХ-4	I	18	1,05	1,11	1,05	45,8	
	II	20	1,08	1,03	1,01	21,3	
	III	40	1,51	1,50	1,51	10,1	
СЗР-3	I	18	1,09	1,18	0,94	88,9	
	III	20	1,23	1,20	1,20	16,4	
РЗС-3	I	10	1,04	1,10	1,09	51,2	0,94
	II	10	0,87	0,90	0,90	6,4	0,94
	III	10	1,04	1,05	1,05	4,2	0,94

В таблице приведены метрологические характеристики совокупности результатов определения золота в естественных ("натуральных") - (I), подвергнутых гомогенизации "царской водкой" без прокаливания - (II) и с последующим прокаливанием - (III) стандартных (СЗХ-1, СЗХ-2, РЗС-3) и аттестуемых (СЗХ-3, СЗХ-4, СЗР-3) образцах.  $N$  - число определений.

По соотношению величин медианы ( $M$ ), среднего арифметического ( $\bar{C}$ ), среднего геометрического ( $\hat{C}$ ), аттестованного значения ( $C_{\text{атт}}$ ) и относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) делается вывод о характере влияния и обоснованности гомогенизации для повышения воспроизводимости и правильности анализа.

Для обеспечения выбора и адекватного использования имеющихся в лаборатории отечественных и зарубежных стандартных образцов пород, руд и минералов проведена их систематизация по содержанию золота.

Наряду с рассмотрением экспрессного прямого метода проведено обобщение опубликованных советских и зарубежных методических работ за период 1951-1983 гг. и обсуждаются вопросы дальнейшего совершенствования химико-спектрального метода определения золота с предварительным химическим обогащением.

К.Р.Варданян, Л.К.Карапетян, А.О.Мовсесян, Р.С.Казарян,  
ЦИ УГ Арм. ССР

#### ОПЫТ РАБОТЫ ЛАБОРАТОРИИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В скором времени спектральная лаборатория Управления геологии Арм. ССР будет отмечать свое сорокалетие.

В структурном отношении она входит в состав Центральной лаборатории и является одним из ведущих ее подразделений. В настоящее время лаборатория оснащена новыми приборами как отечественного ("СТЭ-1", ДФС-452", "СРМ-20", трехфазная установка "УСГ-1"), так и зарубежного производства (УХА-3 и УХА-5 японской фирмы).

Внедрены новые методы определения химических элементов, в связи с чем увеличилась эффективность спектрального анализа.

Эмиссионный спектральный анализ, благодаря своей универ-

сальности, высокой производительности, чувствительности и экспрессности, является одним из основных аналитических методов.

Методики выполнения спектральных анализов, а также искусственные стандартные образцы заимствованы у ИМГРЭ – головного института Мингео СССР по геохимическим методам поисков.

Предел обнаружения элементов в спектральной лаборатории соответствует требованиям, утвержденным Мингео СССР для экспресс-анализа.

В настоящее время в лаборатории выполняются следующие виды работ:

1. Приближенно-количественный спектральный анализ горных пород и минералов, рыхлых образований, сухих остатков вод и других проб на 48 элементов методом испарения вещества из кратера угольного электрода (прибор "ИСП-30").

2. Неполный полуколичественный спектральный анализ геохимических проб с определением до 20 элементов методом просыпки на приборе "ДФС-8-2" с полуавтоматической приставкой "УСА-5" и на "ДФС-452" с приставкой "УСГ-1".

3. Полный спектральный анализ на 65 элементов на спектрографе "ДФС-8-2" с плоской дифракционной решеткой 1200 штр/мм из кратера угольного электрода, с использованием в качестве источника возбуждения дуги переменного тока.

4. Определение ртути (предел обнаружения  $10^{-6}\%$ ) с применением стальных электродов соответствующих размеров на приборе СТЭ-1 с дифракционной решеткой 600 штр/мм и с источником возбуждения генератором "ИВС-28".

5. Спектрохимический анализ горных пород и минералов на золото с пределом обнаружения  $10^{-6}\%$  и с воспроизводимостью соответствующей полуколичественному анализу (методика ВИТРа).

6. Спектрохимический анализ золота в пиритовых концентратах из малых навесок до 100 мг с пределом обнаружения  $10^{-5}\%$  (методика ЦНИГРИ).

За прошедшие 3 года (1981–83 гг.) сделано более 400.000 анализов. Общий объем спектральных анализов за XI пятилетку составляет около 700.000 анализов или 3.850.000 элементо-определений.

В последние годы увеличился не только объем работ лаборатории, но и повысилось качество спектрального анализа. Подтвержде-

нием этому служат результаты межлабораторного эксперимента "Кавказ-80" и участие лаборатории в 1983 году в аттестации государственных стандартных образцов (Институт геохимии СО АН СССР).

На рентгеновском, многоканальном, флуоресцентном спектрометре "СРМ-20" (квантометр) одновременно определяется восемь химических элементов (в диапазоне от магния до цинка, исключая аргон) с пределом обнаружения  $10^{-2}\%$ .

Рентгеновский микроанализатор японской фирмы JEOL "Уха-5" (микросонд) позволяет определять почти все элементы таблицы Менделеева (за исключением нескольких элементов с малыми атомными весами) с пределом обнаружения  $10^{-2}\%$ . Возбуждение рентгеновских лучей электронными пучками ("УХА-5") в ряде случаев более эффективно, по сравнению с флуоресцентным рентгеновским возбуждением (СРМ-20).

А.А.Авакян, Г.М.Мкртчян, ИГН АН Арм. ССР

#### ИНФОРМАТИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИ ВЫЯВЛЕНИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ

Экспериментально изучено искажение силы и характера природной корреляционной связи (КС), в том числе случаи возникновения ложной связи, вследствие погрешностей приближенно-количественного спектрального анализа. В эксперименте использована серия искусственных СО с синхронно изменяющимися содержаниями элементов-примесей (ЭП) - *Co, W, Mo, Ag, Bi, Cd, Sn, Ge, Cu, Ni, Pb, As, Zn, Tl, Sb* и постоянным содержанием элементов основы (ЭО) - *Si, Al, Mg, Ca, Fe* что обеспечило возможность моделирования как случая отсутствия КС - коэффициент парной корреляции ( $R$ ) между парами, составленными из ЭО и из ЭО и ЭП, равен нулю и случая КС максимальной силы ( $R = 1$ ) между содержаниями эталонированных ЭП.

В методических целях для повышения информативности эксперимента оценка содержания *Si, Al, Ca, Fe, Co, Sn, Ni, Sb* выполнена 2-мя вариантами: по одной и усреднением по нескольким аналитическим линиям. По специальной программе на ЭВМ получены 435 значений

$R_3$  между всеми указанными элементами для 3-х моделей исходных распределений элементов.

1. Для пар, составленных из ЭП-ЭП, наименьшее искажение ( $R_3 \sim 0,7-0,8$ ) отмечается, например, у  $Bi-Ge, Sn-Co, Sn-Sb, Ge-Co$ , а наибольшее ( $R_3 \sim 0,3-0,5$ ) - у  $W-Ag, W-Pb, Mo-Pb, Mo-As, Ag-Ni$ .

Общий характер распределения  $R_3$  для ЭП-ЭП приведен в таблице, где  $\bar{R}_3$  - среднее значение для 14 пар элемента, P - ранг (место) элемента в ряду корреляционной информативности,  $\Sigma$  - суммарное распределение  $R_3$  по всем элементам. Среднее для всех элементов  $\bar{R}_3 = 0,58$ .

Эл-т	Co	W	Mo	Ag	Bi	Cd	Sn	Ge	Cu	Ni	Pb	As	Zn	Tl	Sb	$\Sigma$
$R_3$				3						I	I			I		6
0,3																
0,3-0,5		2	4	9	I	2	2	2	I	I	8	2	4	4	2	44
0,5-0,6	3	5	2	2	2	5		3	3	4	4	5	4	6	2	50
0,6-0,7	7	7	8		10	6	8	6	9	7	I	7	5	3	6	90
0,7-0,8	4				I	I	4	3	I	I			I		4	20
$\bar{R}_3 \times 100$	66	59	58	40	62	59	66	62	60	59	48	58	57	52	64	
P	I	5	6	10	3	5	I	3	4	5	9	6	7	8	2	

2. Статистически значимая ложная положительная КС появляется для пар ЭО-ЭО ( $R_3 = 0,35$ ) и некоторых пар ЭО-ЭП, составленных преимущественно с  $Ca$  и  $Al$  ( $Al-Tl, Al-Bi, Ca-Co, Ca-W, Fe-Mo$ ), хотя в среднем для ЭО-ЭП ее величина статистически незначима ( $R_3 = 0,12$ ).

3. Переход от оценок содержаний элементов по одной линии к усредненной оценке по нескольким линиям усиливает положительную КС для всех вариантов сочетаний элементов. Для ЭО-ЭП относительный эффект усиления составляет 77%, для ЭО-ЭО-51% и для ЭП-ЭП - 7%. Наиболее сильно эффект проявляется у  $Si, Al, Sb$ , наименее - у кобальта.

4. В докладе рассматриваются зависимости  $R_3$  от характера и параметров распределения элементов в изучаемых выборках. Обсуждаются возможности: экспериментального моделирования отрицательных КС; повышения информативности спектрального анализа (при изучении КС) использованием внутреннего стандарта и составлением пар элементов, содержания которых получены по разным

(параллельным) спектрам одного и того же образца.

Интерпретация полученных закономерностей трансформации  
**Р** проведена с привлечением физико-химических свойств эле-  
ментов, учетом спектральных характеристик аналитических  
линий и введением в рассмотрение составляющих случайной по-  
грешности определения элемента, обусловленных коррелирован-  
ными и не коррелированными флуктуациями условий анализа.

Авторский указатель

Авакян А. А.	10, 15, 55	Мельникова Р. Д.	38
Аношин Г. Н.	38	Мирзоян С. В.	45
Африкян О. Б.	45	Мкртчян Г. М.	10, 18, 32, 51, 55
Беленькая О. Я.	42	Мкртчян Н. А.	45
Белобрагина М. В.	24	Мовсесян А. О.	53
Берковиц Л. А.	29, 36	Налобин Д. П.	27
Варданян К. Р.	53	Орлова К. Б.	47
Варес В. И.	47	Паршин А. К.	29
Войцеховский В. А.	50	Петров Л. Л.	30
Васильева И. Е.	37	Потапов К. И.	6, 24, 50
Гавришин А. И.	9, 25	Сапожников В. А.	27
Гершман Д. М.	24, 44, 50	Саратикян Э. И.	45
Григорян С. В.	4	Степанов К. И.	42
Губанов В. А.	22	Судов Б. А.	32
Заяц А. П.	39	Теймуров Г. С.	40
Иссерс В. В.	36	Тепляков В. Г.	13
Каган Л. М.	49	Трофимова Т. С.	25
Казарян Р. С.	53	Фадеев А. Г.	22, 29
Карапетян Л. К.	53	Фелицин С. Б.	42
Кивисилла Я. Я.	47	Хамбург У. Ю.	47
Лонцих С. В.	30, 36	Цимбалист В. Г.	38
Мартirosян М. Я.	18, 22, 51	Юфа Б. Я.	6
Мартынов А. Т.	13		

ВВЕДЕНИЕ .....	
I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ	
Григорян С.В. Основные требования прикладной геохимии к аналитическим методам .....	4
Юфа Б.Я., Ютапов К.И. Управление качеством анализов геологических проб .....	6
Гавришин А.И. Главные элементы системы управления качеством первичной геохимической информации .....	9
Миртчан Г.М., Авакян А.А. Оценка и обеспечение информативности спектроаналитического изучения геохимических закономерностей .....	10
Мартынов А.Т., Тепляков В.Г. Меры и средства повышения качества массового спектрального анализа в лабораториях геологических организаций .....	13
Авакян А.А. Программное обеспечение обработки на ЭВМ геолого-геохимических данных в ИГН АН Арм.ССР .....	15
II. ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ И МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРЕКТНОСТИ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	
Миртчан Г.М., Мартиросян М.Я. Метрологические характеристики полук количественного спектрального анализа по данным межлабораторного эксперимента "Кавказ-80" ...	18
Губанов В.А., Фадеев А.Г. Результаты обработки данных межлабораторного контроля спектрального анализа .....	22
Ютапов К.И., Гершман Д.М., Белобрагина М.В. Опыт межлабораторного контроля результатов полук количественного спектрального анализа .....	24
Гавришин А.И., Трофимова Т.С. К методике анализа результатов межлабораторных экспериментов .....	25

Сапожников В.А., Налобин Д.П. Сравнение алгоритмов обработки результатов межлабораторных экспериментов ...	27
Фадеев А.Г., Паршин А.К., Берковиц Л.А. Экспертные оценки при планировании и анализе данных межлабораторных экспериментов .....	29
<b>III. ПЛАНИРОВАНИЕ, ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ И ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ ПРИРОДНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ.</b>	
Петров Л.Л., Лончих С.В. О номенклатуре стандартных образцов для контроля правильности и градуирования методик анализа при геохимических поисках .....	30
Судов Б.А., Мкртчян Г.М., Мартиросян М.Я. Принципы создания региональной Кавказской системы стандартных образцов горных пород .....	32
Иссерс В.В., Берковиц Л.А., Лончих С.В. Построение модели пробоотбора при спектральном анализе горных пород .....	36
Васильева И.Е. Методические рекомендации при изготовлении стандартных образцов предприятия для массового (полуколичественного) спектрального анализа геологических материалов .....	37
Аношин Г.Н., Цимбалист В.Г., Мельникова Р.Д. Анализ международных и отечественных стандартов горных пород и его роль в исследованиях по геохимии золота ....	38
Заяц А.П. Применение нейтронно-активационного анализа с целью генетических построений .....	39
Теймуров Г.С. Об изготовлении стандартных образцов на основе глиногипса .....	40
<b>IV. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ И МЕТОДОВ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПРЕССНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА.</b>	
Беленькая О.Я., Степанов К.И., Фелицин С.Б. Автоматизированный эмиссионный количественный спектральный	

анализ (АЭЖСА) минеральных веществ на 28 элементов и его возможности при геохимических поисках .....	42
Гершман Д.М. Аналитические возможности некоторых спектральных методов и особенности их применения при геохимических исследованиях .....	44
Мирзоян С.В., Мкртчян Н.А., Африкян О.Б., Саратикян Э.И. Особенности спектроаналитических исследований состава минерального сырья, порошковых и кристаллических материалов с применением автоматизированных технических систем подготовки и анализа проб .....	45
Варес В.И., Кивисилла Я.Я., Орлова К.Б., Хамбург У.Ю. Методика и опыт механизации регистрации результатов полук количественного спектрального анализа .....	47
Каган Л.М. Возможности спектрального анализа природных объектов при помощи комбинированных электрических разрядов .....	49
Войцеховский В.А., Гершман Д.М., Потапов К.И. Некоторые вопросы атомно-абсорбционного спектрального анализа геохимических проб с низкими кларковыми содержаниями элементов .....	50
Мартиросян М.Я., Мкртчян Г.М. Некоторые аспекты спектрохимического определения золота .....	51
Варданян К.Р., Карапетян Л.К., Мовсесян А.О., Казарян Р.С. Опыт работы лаборатории спектрального анализа по обеспечению геолого-геохимических исследований .....	53
Авакян А.А., Мкртчян Г.М. Информативность спектрального анализа при выявлении геохимических корреляционных связей элементов .....	55

Сдано в производство 2.03.1984г., подписано к  
печати 2.03.1984г. ВФ 00026. Формат 60x84 1/16.  
Бумага № 1.0. Фсетная печать. Печ.л. 4,0, усл.печ.л.  
3,72, учетно-изд.л. 3,2. Тираж 200 Зак. № 192  
Изд. № 6127. Цена 55 коп.  
Издательство АН Арм.ССР, 375019 Ереван, проспект  
Маршала Баграмяна 24-г.  
Типография Издательства АН Арм.ССР,  
378310 г.Эчмиадзин.

4098