

ОЦЕНКА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ НА СООТВЕТСТВИЕ ТРЕБОВАНИЯМ МЕЖДУНАРОДНОГО ПРОЕКТА ПО ГЛОБАЛЬНОМУ ГЕОХИМИЧЕСКОМУ КАРТИРОВАНИЮ

Т.Н.Гуничева, Т.С.Айсуева
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1а

Приведены доказательства того, что коллекция отечественных стандартных образцов (СО) почв несовместима с коллекцией СО серии GSS, рекомендованной в международном проекте по глобальному геохимическому картированию для тестирования методик анализа. Оценена степень взаимосогласованности отечественных СО почв и их согласованности с СО серии GSS. Показано, что геоаналитические требования проекта обеспечивает использование для градуирования смешанной выборки СО, состоящей из шести отечественных и трех серии GSS стандартных образцов.

Гуничева Татьяна Николаевна - ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: многоэлементный рентгенофлуоресцентный анализ компонентов окружающей среды, качество экогеоаналитических данных.

Автор более 120 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах, 2 монографий.

Айсуева Татьяна Санжаевна - младший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: многокомпонентный рентгенофлуоресцентный анализ почв.

Автор 17 научных публикаций в отечественных и 5 в зарубежных журналах.

При геохимических исследованиях и мониторинге окружающей среды противоречие между частными рядами аналитических данных, возникающее вследствие применения сравнительных методов анализа, которые нуждаются в предварительной градуировке с помощью системы стандартных образцов (СО), и использования для этой цели и контроля правильности анализа разных выборок стандартных образцов разной надежности, является наиболее трудно устранимым. В международном проекте по глобальному геохимическому картированию IGCP 259 - UNESCO Earth Sciences (IGCP 259) [1], ориентированном на создание геохимической базы данных высокого качества, в которой будет собрана информация по большинству элементов и сред поверхности Земли, для устранения такого противоречия предложено тестировать каждую методику анализа с помощью единой для всех выборки первичных СО. Для почв это стандартные образцы почв серии GSS, прошедшие международную апробацию [2,3]. Фактически речь идет о

предоставлении доказательств совместимости и согласованности выборок отечественных СО почв и СО серии GSS, а при отсутствии таковых - соответствия данных для СО GSS, даваемых апробируемой методикой, требованиям IGCP 259. Согласно последним, допустимые относительные стандартные отклонения S_{rel} приняты равными 0.03 и 0.1 для пороодообразующих и микроэлементов, соответственно.

Участие в IGCP 259 является одним из основных направлений деятельности Института геохимии СО РАН, поэтому нами была выполнена сравнительная оценка коллекций отечественных СО почв и СО серии GSS. В настоящей работе приводятся результаты изучения совместимости и согласованности с СО серии GSS отечественных стандартных образцов почв: СП-1,2,3, ССК, СКР, СЧТ и СДПС [4-6], применяемых в [7] для градуирования.

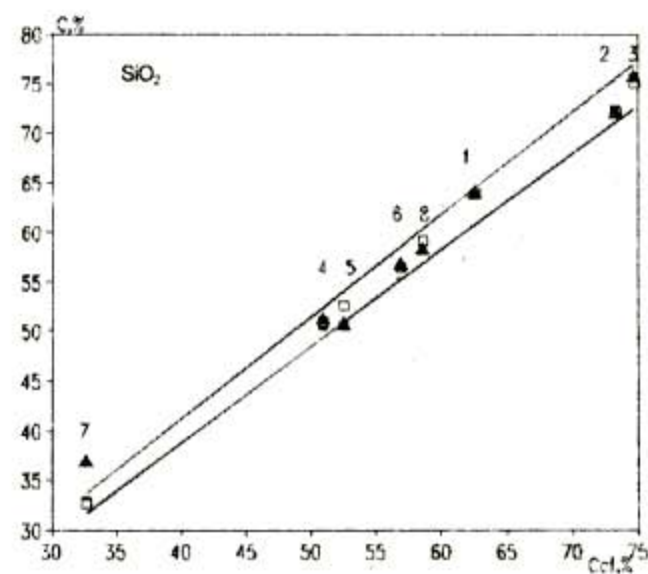
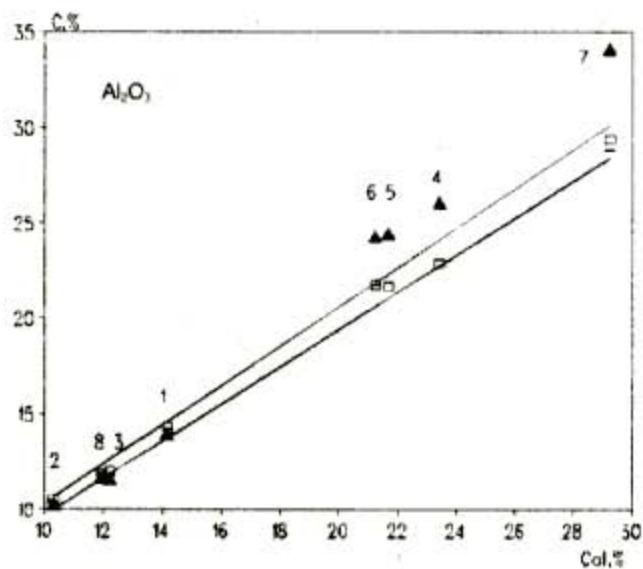
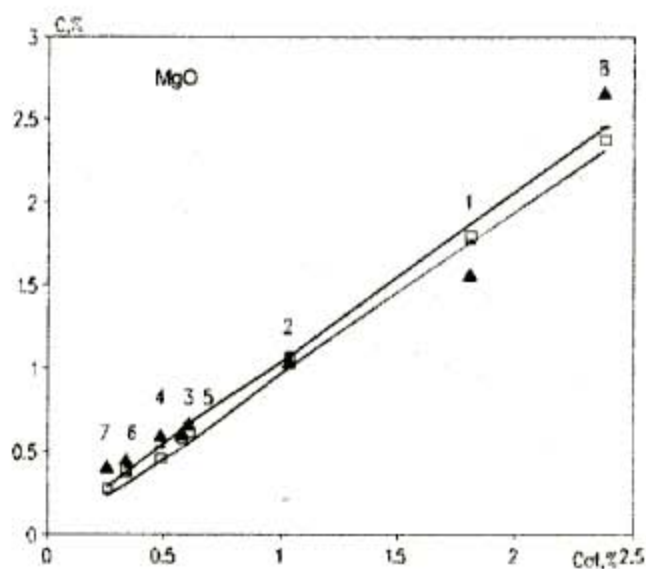
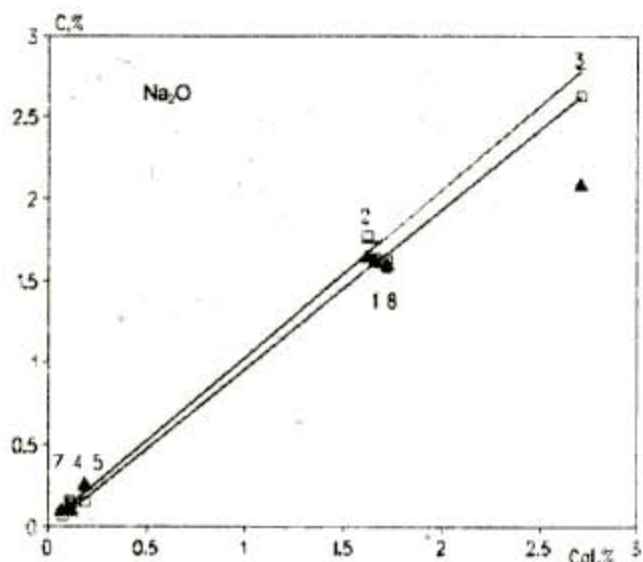
Исследования выполнены с помощью аналитических данных, полученных рентгенофлуоресцентным методом (РФА) для следующих петроген-

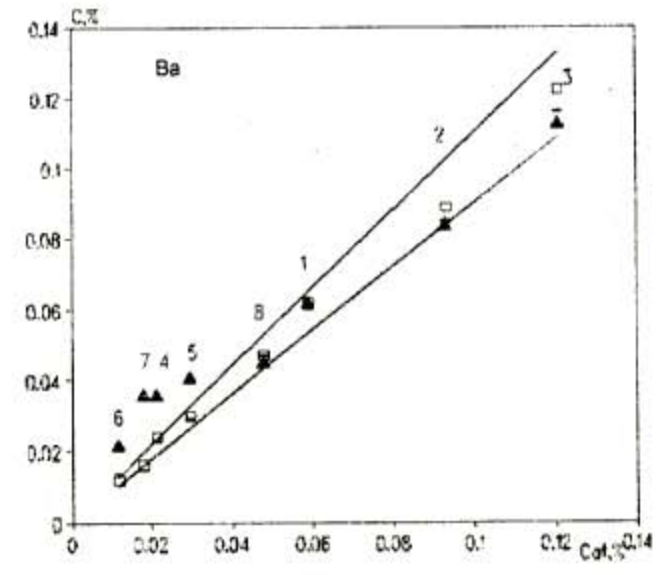
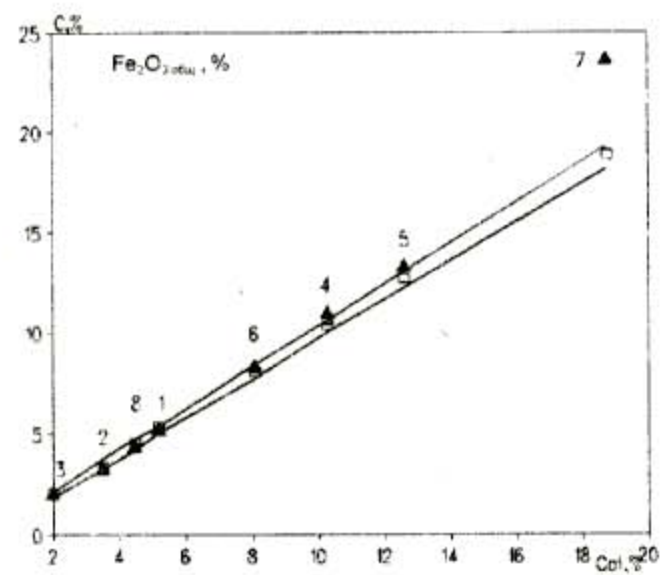
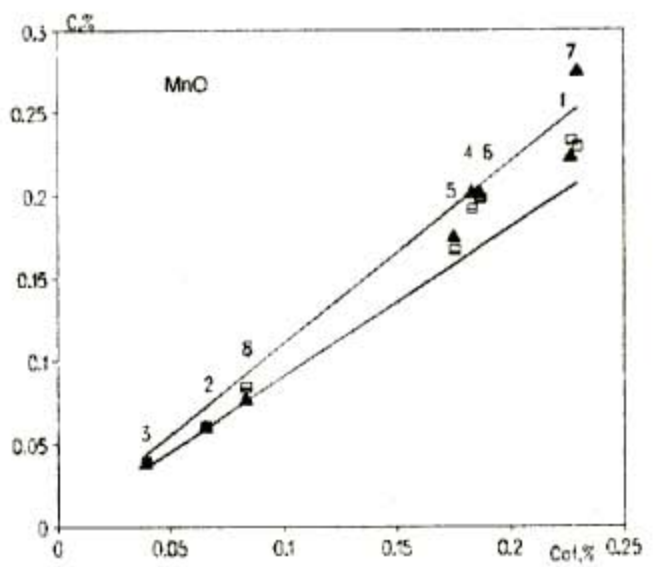
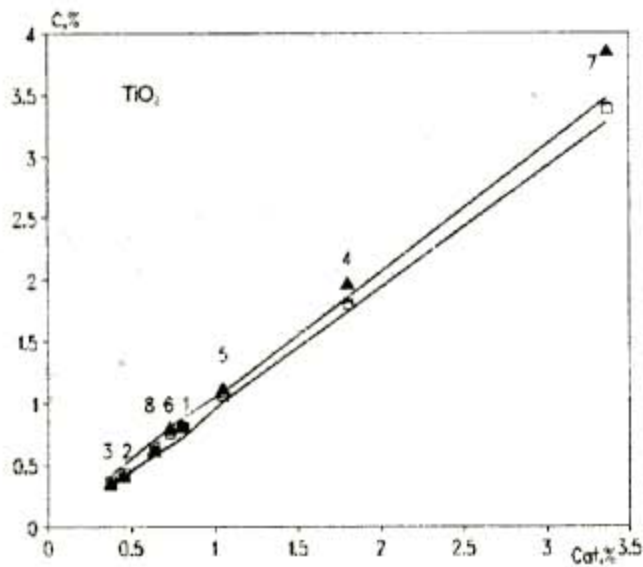
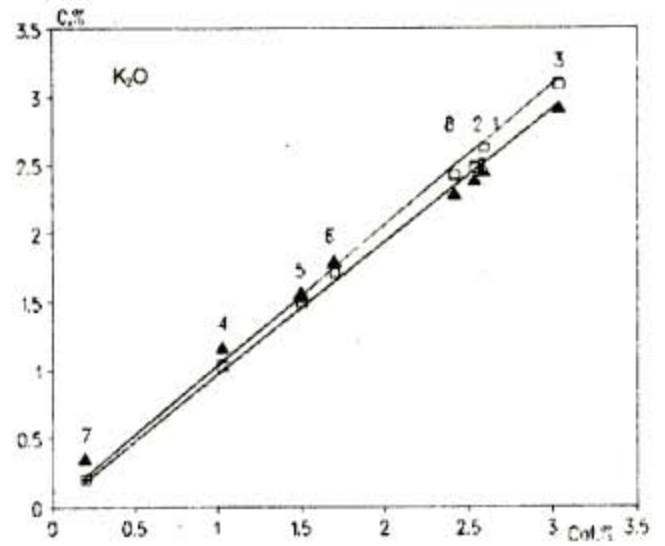
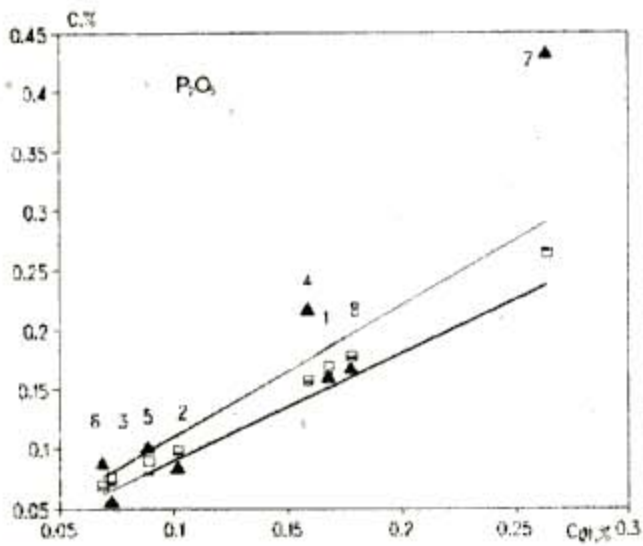
ных и микроэлементов: Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, S, Ba, Sr и Zr. Массовые доли элементов определялись с помощью МВИ, в которой предусматривается снижение неучтенных систематических погрешностей, но эффективность последнего в существенной степени обуславливается адекватностью используемых для градуирования СО анализируемым материалам [7]. Для приготовления излучателя материал стандартного образца просушивался при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. и прессовался в виде двухслойного диска на подложке из борной кислоты при усилии 148 Н. Интенсивности аналитических линий измерялись на рентгеновском спектрометре СРМ-25 с 16 фиксированными каналами. Для каждого СО серии GSS были получены два ряда результатов анализа. В первом случае (первый ряд данных) для градуирования использовались отечественные СО, во втором (второй ряд данных)

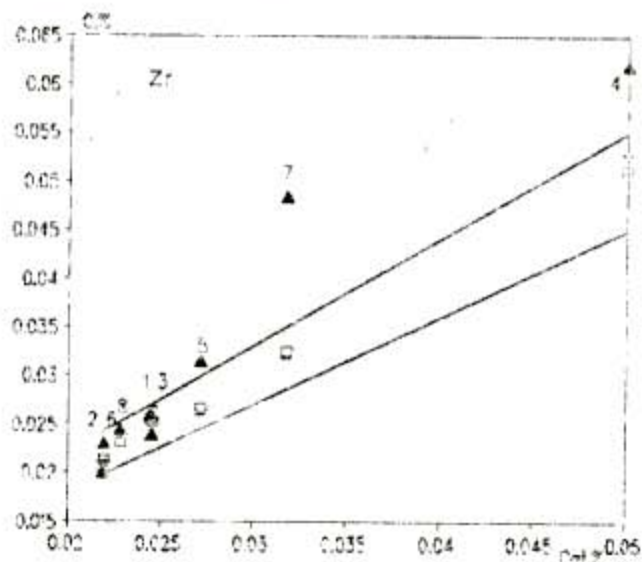
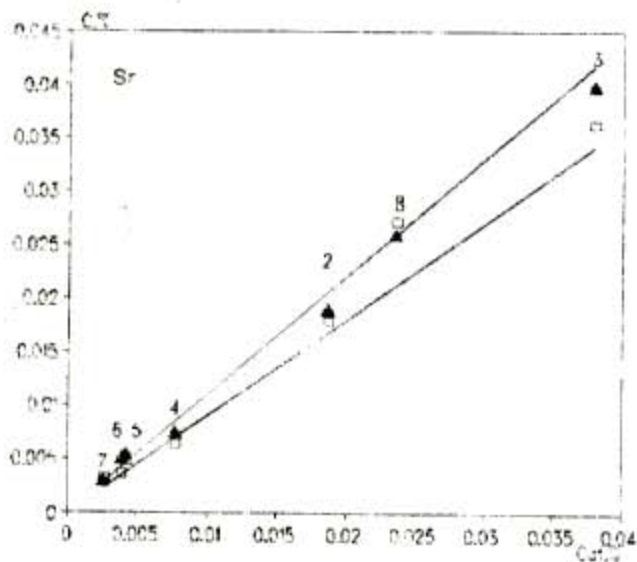
- СО серии GSS. Второй ряд данных получен по независимо приготовленным излучателям СО и иллюстрирует уровень согласия найденных содержаний с аттестованными величинами. Для удобства осмысления результаты анализа наносили на графики в координатах "результат анализа ($C_{\text{ат}}$, %) - аттестованное значение ($C_{\text{ат}}, \%$)" (См. рис.). Линии на графиках соответствуют границам концентрационного коридора:

$$\Delta C = C_{\text{ат}}^{\text{макс}} - C_{\text{ат}}^{\text{мин}} = 2C_{\text{ат}} - S_{r,D}$$

с величинами $S_{r,D}$, заданными в [1], $C_{\text{ат}}^{\text{макс}}$ и $C_{\text{ат}}^{\text{мин}}$ - ещё приемлемое для данного СО максимальное и минимальное значение содержания, соответственно. Результат анализа признавался приемлемым, если он не выходил за границы этого коридора.







Зависимость результата анализа $C_{ан}$ от аттестованного значения $C_{гр}$ для СО серии GSS: Δ - первый ряд данных, \square - второй ряд данных, - - результаты анализа, полученные при использовании для градуирования РФА смешанной выборки СО.

Сравнение минеральных составов отечественных СО почв и подстилающих коренных пород СО серии GSS, а также перекрываемых ими диапазонов определяемых содержаний (таблицы 1 и 2) показало, что матрицы сравниваемых СО не тождественны, аналоги СО GSS - 4 и 7 среди отечественных СО отсутствуют, области градуи-

рования и диапазоны определяемых содержаний для большинства элементов перекрываются лишь частично, серия СО GSS имеет более широкие диапазоны определяемых содержаний для Na_2O , Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 , MnO , $Fe_2O_{3(общ)}$, Ba и Sr . Можно констатировать, что рассматриваемые выборки СО не являются совместимыми.

Таблица 1

Краткое описание СО, включенных в исследование.

Шифр СО	Тип почвы	Минеральный состав или подстилающие горные породы
СП-1	чернозём	кварц, полевошпатовые, глинистые минералы, слюда, смешанные слоистые минералы
СП-2	дерново-подзолистая	- " -
СП-3	светло-каштановая	- " -
СКР	краснозем	Данные недоступны
ССК	серозем карбонатный	- " -
СЧТ	чернозём типичный	- " -
СДПС	дерново-подзолистая	- " -
GSS-1	подзолистая темнокоричневая	Гранит в районе Pb-Zn минерализации
GSS-2	композит из нескольких мест каштанового цвета	Песчаник, сланец, диорит и гранит; в окрестности Cu рыхлого отложения
GSS-3	желто-коричневая	Гнейс; в окрестности Au шахты
GSS-4	известково-желтая	Карбонаты
GSS-5	желто-красная	Гранит-порфир
GSS-6	желто-красный композит	Сланец, песчаник, гранит и гранодиорит; Cu, W, Sn, Sb и As минерализация
GSS-7	латеритовый образец	Базальт
GSS-8	образец лесса	Данные недоступны

Таблица 2

Сведения для сопоставляемых коллекций стандартных образцов.

Определ. компонент	C _{мин} - C _{макс} , %		Определ. компонент	C _{мин} - C _{макс} , %	
	1	2		1	2
Na ₂ O	0.074-2.71	0.15-1.64	CaO	0.16-8.27	0.17-11.47
MgO	0.26-2.38	0.13-2.99	TiO ₂	0.374-3.37	0.29-1.56
Al ₂ O ₃	10.31-29.26	3.36-17.01	MnO	0.0393-0.2299	0.011-0.092
SiO ₂	32.69-74.72	52.65-91.24	Fe ₂ O ₃ общ.	2.01-18.76	0.99-7.86
P ₂ O ₅	0.069-0.264	0.036-0.210	Ba	0.0118-0.1210	0.027-0.053
K ₂ O	0.20-3.04	0.98-2.51	Sr	0.0026-0.0380	0.005-0.031
			Zr	0.0219-0.0500	0.019-0.054

Примечание: 1 и 2 -диапазоны определяемых содержаний C_{мин}-C_{макс}%, перекрываемые СО серии GSS и отечественными СО почв, соответственно.

Иллюстрацией эффекта такой несовместимости сравниваемых коллекций стандартных образцов является первый ряд данных для СО серии GSS (См. рис.). В противоположность второму ряду данных, полностью удовлетворяющему требованиям IGCP 259, первый ряд данных содержит 39 % неудовлетворительных результатов анализа. Как и следовало ожидать, почти все данные неудовлетворительны только для экстра неординарного СО GSS-7. По компонентам неудовлетворительные результаты (l) распределились следующим образом: l=2 для Na₂O, l=5 для MgO, l=4 для Al₂O₃, l=1 для SiO₂, l=6 для P₂O₅, l=6 для K₂O, l=3 для CaO, l=2 для TiO₂, l=1 для MnO, l=3 для Fe₂O₃ общ., l=4 для Ba, l=1 для Sr и l=2 для Zr. Из рисунка видно, что, в основном, неудовлетворительные результаты лежат на краях диапазонов определяемых содержаний, представленных СО серии GSS, и, как предполагалось, являются завышенными. Если для Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃ общ. и Ba их можно объяснить преимущественно неадекватностью матриц сравниваемых коллекций СО, то для MgO, SiO₂, P₂O₅ и K₂O, по нашему мнению, необходимо принять во внимание и достоверность определения аттестованных значений содержаний компонентов в отечественных СО. Чтобы проверить последнее, оставаясь в рамках принятой методологии оценки качества результата анализа, мы использовали СО серии GSS для оценки качества аттестации отечественных СО почв. Выполненные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. За исключением K₂O в СП-2, Na₂O, MgO, K₂O в СП-3, MgO в ССК, CaO в СЧТ, P₂O₅ и Ba в СКР, рентгенофлуоресцентный анализ отечественных СО почв не обнаружил внутренних противоречий между аттестованными значениями массо-

вых долей изучаемых компонентов, что свидетельствует о их хорошей взаимосогласованности. Перечисленные исключения обусловлены тем, что для всех компонентов, кроме SiO₂, заданные требованиями [1] величины S_{r,D} значительно меньше величин S_{r,l} принятых отечественными нормативными документами [8-9]. Для SiO₂ соотношение между этими величинами обратное. Поэтому можно считать, что выборка отечественных СО почв, в целом, адекватно отражает состав отечественных почв и достаточно эффективна для внутренних нужд, например, при региональных геохимических исследованиях.

2. Результаты рентгенофлуоресцентного определения TiO₂, Fe₂O₃ общ., MnO, Ba, Sr и Zr подтверждают аттестованные значения содержаний и позволяют сделать вывод о хорошей согласованности отечественных СО почв и СО серии GSS по этим компонентам.

3. Для Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O и CaO ситуация не столь однозначна.

Для них в таблице 3 результаты рентгенофлуоресцентного определения (рф), не вошедшие в концентрационный коридор, сравниваются с C_{ит}. Таблица 3 подтверждает наши многолетние сомнения относительно качества аттестации СП-3, вследствие чего он был исключен из дальнейшей работы. Данные в выделенных столбцах позволяют считать, что C_{ит} требуют уточнения. Остальные рф результаты, по нашему мнению, попали бы в выборку аналитических данных, использованных для расчета C_{ит} [10]. В итоге следует констатировать, что при использовании для градуирования и контроля правильности отечественных СО почв требуются дополнительные доказательства соответствия качества экогеоаналитических данных требованиям IGCP 259.

Таблица 3

Сравнение с аттестованными значениями результатов РФА отечественных СО почв, полученных при использовании для градуирования СО серии GSS.

Определяем. компонент		Шифр стандартного образца						
		СП-1	СП-2	СП-3	ССК	СЧТ	СДПС	СКР
Na ₂ O	C _{ат}			1.16		0.81	0.51	
	Δ _{ат}			0.05		0.02	0.03	
	рф			0.99		0.63	0.37	
MgO	C _{ат}			1.95			0.13	0.92
	Δ _{ат}			0.04			0.05	0.05
	рф			2.08			<0.08	0.68
Al ₂ O ₃	C _{ат}		9.57				3.36	
	Δ _{ат}		0.06				0.11	
	рф		9.95				4.08	
SiO ₂	C _{ат}			65.72				59.18
	Δ _{ат}			0.08				0.3
	рф			61.4				63.97
P ₂ O ₅	C _{ат}	0.17				0.18	0.036	
	Δ _{ат}	0.01				0.02	0.006	
	рф	0.19				0.21	0.048	
K ₂ O	C _{ат}		2.47	2.51				
	Δ _{ат}		0.05	0.13				
	рф		2.57	3.03				
CaO	C _{ат}		0.81		11.47			0.17
	Δ _{ат}		0.04		0.1			0.04
	рф		0.62		12.00			0.09

Δ_{ат} - погрешность аттестации.

В тех случаях, когда требуется согласованность результатов РФА почв с международными данными, в качестве альтернативы мы предлагаем использовать для градуирования РФА смешанную выборку СО. Наши исследования показали, что выборка СО, сформированная из отечественных СО почв (СП-1,2, ССК, СЧТ и СДПС) и дополненная тремя СО GSS (GSS-7,6 и 4), чьи матрицы не имеют аналогов среди отечественных СО и на которые приходится 68% неудовлетворительных результатов, является совместимой и согласован-

ной с СО серии GSS (см. Рис.) Выявленные выше несоответствия по отдельным компонентам для отечественных СО не влияют на этот вывод, так как в смешанной выборке СО их эффект сглаживается. Её использование в рутинной работе для градуирования методик РФА почв обеспечивает аналитические требования IGCP 259 при исследовании почв и позволяет надеяться, что противоречия с другими аналитическими данными будут существенно уменьшены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Darnley A.G. et. al. A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendations for International Geochemical Mapping Final Report of IGCP Project 259 -UNESCO Earth Sciences 19: UNESCO Publishing, 1995. 122 p.
2. Xie X., Van M., Wang C., Li L. and Shen H. Geochemical standard reference samples GSD 9-12, GSS 1-8 and GSR 1-6. // Geostandards Newsletter. 1989. V. XIII. N. 1 P. 83 - 180 .
3. Xie X., Van M., Li L. and Shen H. Usable values for Chinese standard reference samples of steam sediments, soils, and rocks: GSD 9-12, GSS 1-8 and GSR 1-6. // Geostandards Newsletter. 1985. V. IX. N. 2 P. 277- 280.
4. Стандартные образцы химического состава при-

родных минеральных веществ. Метод. рекомендации. / Составитель Н.В. Арнаут. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1987. 204 с.

5. Geostandards Newsletter. Special Issue of Geostandards Newsletter. 1994. V. XVIII. 115p.

6. Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1988. 277 с.

7. Gunicheva T.N., Aisueva T.S. and Afonin V.P. Non - Destructive X-Ray Fluorescence Analysis of Soils, Friable and Marine Sediments. // X-Ray Spectrom. 1995. V. 24. N.4. P.187-192.

8. Метрологические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов/ Под ред. Г.В.Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.

9. ОСТ 41-08-212-82 Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов. - М.: ВИМС, 1982. 20с.

10. Надежность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / Хитров В.Г., Белоусов Г.Е., Божевольнова Н.А., Галуздина А.И., Доброниченко В.В., Земцова Л.С., Копылова Л.Ф., Семенов Б.П. - М.: Наука, 1985. 302 с.

* * * * *