

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования -  
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра геологии

**Т.Я.ДЕМИНА**

# **ГЕОХИМИЯ**

МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО  
К ЛАБОРАТОРНОМУ ПРАКТИКУМУ

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом  
государственного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования -  
«Оренбургский государственный университет»

Оренбург 2004

ББК 26.30Я7  
Д - 30  
УДК 550.4(07)

Рецензент  
профессор, доктор геолого-минералогических наук П.В. Панкратьев

Д **Демина Т.Я.**  
**Геохимия: Методическое руководство к лабораторному практикуму. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. - 40 с.**

Лабораторный практикум включает данные по метрологии аналитического обеспечения геохимических исследований и методам анализов. Освещены методы расчета и способы использования количественных геохимических показателей для оценки распределения химических элементов в геологических комплексах. Показано применение методов математической статистики для обработки результатов аналитики при решении геохимических задач. Даны примеры геохимического картирования и графического представления геохимических задач

ББК 26.30Я7

©Демина Т.Я. 2004  
© ГОУ ОГУ, 2004

## Введение

Геохимия – одна из наук геологического цикла, изучает естественную историю химических элементов в земной коре и в пределах материальных объектов иного иерархического уровня – планеты в целом, ее глубинных оболочек, других планет, метеоритов, звезд околоземного космического пространства. Геохимия исследует процессы миграции, рассеяния и концентрации химических элементов с образованием скоплений полезных ископаемых, поведение элементов при различных геологических, техногенных процессах, их распространенность, кларки, особенно в доступной изучению части земной коры.

Геохимические исследования направлены на понимание основных законов, закономерностей и факторов образования и развития Земли, слагающих земную кору горных пород, руд и минералов, условий формирования и размещения месторождений полезных ископаемых, разработку и применение специальных методов поисков, на определение и оценку условий нарушения и восстановления экологической обстановки среды жизнедеятельности. Особенности строения и эволюции земной коры раскрываются на уровне атомов химических элементов, минералов, горных пород, рудных и геологических формаций. В центре внимания геохимии находятся главные геолого-генетические типы и условия формирования месторождений полезных ископаемых, минеральный и химический состав пород, руд, требования промышленности к качеству минерального сырья.

Велико значение прикладных геохимических методов исследования для поисков месторождений полезных ископаемых и оценки потенциальной рудоносности геологических структур с разработкой и внедрением различных геохимических методик в практику геолого-поисковых и геолого-разведочных работ. В арсенале геохимии различные виды геохимических съемок: металлотрическая, гидрогеохимическая, литохимическая, биогеохимическая, атмогеохимическая и др. с выявлением первичных и вторичных эндогенных, водных, механических, газовых ореолов рассеяния.

В комплексе интересов прикладной геохимии входят вопросы прогнозирования и выявления рудоносных структур с применением анализа геохимических карт, составляемых на основе площадного опробования горных пород при проведении геолого-съёмочных и поисковых работ разного масштаба.

Вещественный состав геологических тел – важный источник информации о происхождении, условиях образования, типах процессов, порождающих породы, руды, минеральные и элементные ассоциации. Его изучение с применением современной аналитической базы, современного комплекса методов определения содержания элементов в породах, рудах составляют базис успешного развития и применения геохимического направления для решения вопросов прикладной, в первую очередь поисковой, геологии.

Проведение геохимических работ любого содержания, и в первую очередь геохимической съемки, сопровождается опробованием выборочным, площадным, профильным с отбором значительного числа геохимических проб. Плотность и система опробования определяются формой и размерами картируемых зон, тел. Густота отбора проб зависит от конкретной геологической обстановки, в том числе от условий обнаженности, и не всегда бывает равномерной. Выявление слабо проявленных на поверхности месторождений и рудных тел требует применения оптимального для условий данного объекта сочетания методов геохимической съемки и аналитических методик определения концентраций рудных и сопутствующих элементов. Обработка полученных результатов аналитических определений проводят с применением методов математической статистики и сопровождается анализом и сопоставлением рассчитанных геохимических параметров. Сравнение вычисленных параметров в геологических телах позволяет выявлять их геохимическое сходство, отличия, использовать эти данные для определения геохимической специализации, выделения аномалий, их оконтуривание с переходом к рекомендациям по постановке дальнейших работ. Определение параметров распределения содержаний элементов, их средних содержаний, природных дисперсий, позволит локализовать перспективную площадь, выделяемую для постановки дальнейших поисковых, поисково-разведочных работ.

Для получения выводов и обоснованных рекомендаций требуется достоверная аналитическая информация по геохимическим пробам, полученная при правильном выборе аналитических методик, применение методов математической статистики для вывода геохимических параметров с последующим определением законов распределения элементов, выделением нарушений в составе геохимических полей за счет привноса, выноса элементов, оконтуриванием аномалий.

Основные вопросы выбора аналитических методик оценки точности определения концентраций элементов, способы расчета геохимических параметров и основы использования геохимической информации рассмотрены в данном руководстве по проведению лабораторных занятий.

# 1 Лабораторная работа №1 «Метрология аналитического обеспечения геохимических исследований»

## 1.1 Метрологические параметры аналитических методов

Геохимия – наука, изучающая историю химических элементов в природе. Для этого необходим целенаправленный отбор проб из различных геохимических сред, в первую очередь геологических тел, сложенных породами, рудами. Для количественной характеристики их элементного состава применяют комплекс аналитических методов.

Важное значение при геохимических работах имеет качество определения элементов в широком диапазоне содержаний, включая ультранизкие. Ультранизкие количества химических элементов характерны для многих геохимических проб.

Поскольку аналитическое обеспечение играет первостепенную роль при выводах и анализе, необходимо отметить, что по достоверности определений содержаний элементов все аналитические методы делятся на количественные и приближенно-количественные или полуколичественные.

Основной характеристикой качества анализов является точность и правильность.

*Точность анализов* – это качество анализов, отражающее близость их результатов к истинному значению определяемой величины. На неё влияют погрешности анализа, которые подразделяются на случайные и систематические.

*Систематическая погрешность* результата анализа – это составляющая погрешности, остающаяся при повторении анализа постоянной или закономерно изменяющейся. Не всегда, в аналитических определениях имеется систематическая погрешность.

*Случайные погрешности* анализов характеризуют их сходимостью или воспроизводимостью результатов.

*Правильность анализов* – это качество анализов, отражающее близость к нулю систематических погрешностей в их результатах.

*Сходимость или (воспроизводимость)* анализов отражает близость друг к другу результатов анализов, выполненных в одинаковых (различных) условиях.

Рекомендуется четко различать понятия систематическая погрешность и *систематическое расхождение*.

Например, мы имеем 2 ряда определений элемента, выполненных одним методом в разных лабораториях. Между двумя этими рядами установлены систематические отклонения. Причем, многократной заверкой установлено, что один ряд правильный и определения, в том числе, по данным *внешнего контроля*, т.е. контроля в другой лаборатории, не имеют никаких отклонений. Тогда отклонения в значениях цифр 1-го ряда относительно второго можно назвать *систематическим расхождением*.

Систематическая погрешность всегда имеет знак отклонения от истинного, или принимаемого за истинное, значения плюс или минус.

Систематическая погрешность постоянная по абсолютной величине называется *аддитивной*, если она постоянна по относительной величине – *мультипликативной*.

*Аддитивные* (т.е. одинаковые по абсолютной величине) систематические погрешности обусловлены ошибками учета фона – холостого опыта.

Наиболее характерны они для проб с низким содержанием, а геохимические пробы – это в основном, пробы с низким содержанием определяемых элементов.

Мультипликативные систематические погрешности типичны при анализах проб со средним и высокими концентрациями элементов. Обусловлены ошибками градуировки измерительной установки. Они играют отрицательную роль при изучении *геохимических связей элементов*.

И, наконец, рассмотрим *погрешности сходимости*. Для определения погрешностей сходимости анализы проб и контрольные операции выполняются почти параллельно в максимально сближенные промежутки времени. Это проводится тогда, когда нужно выделить, например, слабо контрастные геохимические ореолы, разделить объекты с близкими содержаниями элементов.

При геохимическом изучении площадей анализы проб по участкам выполняются обычно не одновременно. В таких случаях для характеристики случайных погрешностей используют погрешность воспроизводимости.

Для определения случайных погрешностей обычно используют погрешность воспроизводимости. Она выделяется при сравнении результатов анализа повторных и вторичных определений, идущих не параллельно, а сдвинутых во времени по отношению друг к другу.

Измерения без погрешностей практически невозможны. Случайная погрешность  $\sigma_{\text{АН}}$  зависит от определяемой величины содержания элемента  $C$ . И эта зависимость рассчитывается по формуле:

$$\sigma_{\text{АН}} = \sigma_0 + \varphi(C) \quad (1)$$

Величина  $\sigma_0$  не равна нулю в любом аналитическом методе. Это случайная погрешность при наличии фона (фон определяется при холостом опыте, то есть при  $C=0$ ). Обычно это опыт без навески, но с соблюдением всех правил растворения и прибавления реагентов.

$\varphi(C)$  – компонента случайной погрешности, зависящая от содержания элемента.

Важный параметр любой аналитической методики – *порог чувствительности*  $L$ . Это предел, минимальная концентрация элемента, фиксируемая в данных условиях анализа.

Порог чувствительности рассчитывается по формуле:

$$L=U \cdot \sigma_0 \quad (2)$$

U - это коэффициент, учитывающий вероятность нахождения элемента, равный 3. Величина его связана с *доверительной вероятностью обнаружения* элемента при применении принятой аналитической методики. Доверительная вероятность обозначается индексом P и считается равной 3. Ему придана доверительная вероятность 0,90 (по неравенству Чебышева) с учетом законов распределения из-за близости части значений содержаний элементов к порогу чувствительности.

Есть еще одно обстоятельство, которое сказывается на значении порога чувствительности. Это наличие мешающих элементов. В этом случае порог чувствительности (из-за увеличения фона) повышается.

Для проверки точности аналитики при контроле содержание элемента в пробе определяется 2-мя методами. Скажем методом А и В. У разных методов разный порог чувствительности. Мы обозначим порог чувствительности этих методов  $L_A$  и  $L_B$ . Соответственно будут отличаться и погрешности определений по этим методам. В среднем это различие будет равно  $\sigma_{0A}-\sigma_{0B}$  – случайная погрешность холостого опыта.

Но если мы берем методы с одинаковым порогом чувствительности, то различий по степени точности между ними нет.

А теперь вернемся к случайной погрешности анализа

$$\sigma_{\text{ан}}=\sigma_0+\varphi(c) \quad (3)$$

Где  $\sigma_0$  ошибка холостого опыта,  $\varphi(c)$  компонента случайной погрешности, зависящая от величины С (то есть величины содержаний).

Если мы имеем дело с ограниченным интервалом концентрации, тогда

$$\sigma_{\text{ан}}=\sigma_0+\delta_0 C \quad (4)$$

$\delta_0 C$  – это *относительная погрешность* анализа при данном содержании с.

Какие же зависимости существуют между относительной погрешностью анализа и содержанием элемента.

Установлено, что относительная погрешность анализа уменьшается с возрастанием концентрации.

Если  $C=L$  (т.е. порогу чувствительности), то

$$\delta_{\text{ан}}=\sigma_0+(1/U)=\sigma_0+(1/3)=\sigma_0+0,33 \quad (5)$$

Из уравнения (4) и (5) видно, что с увеличением концентрации элемента абсолютная погрешность анализа  $\sigma_{\text{ан}}$  возрастает, а относительная погрешность уменьшается.

Вблизи порога чувствительности ошибка всегда больше ошибки холостого опыта на величину 0.33 – это большая величина погрешности. При переводе в проценты – 33%.

Если содержание элемента выше порога чувствительности, то величина погрешности будет уменьшаться.

Отсюда можно сделать вывод. У любого аналитического метода есть область содержаний, относительно которой нельзя считать данные этого анализа количественным.

Но есть такие виды анализов, которые во всем диапазоне концентраций элементов является приближенно-количественными.

Например, эмиссионный спектральный анализ способом просыпки всегда является приближенно-количественным. Его относительная погрешность  $\delta_{ан}$  равна 0.4, то есть не менее 40%, а в области порога чувствительности увеличивается еще на 33%.

Аналитическая лаборатория, выдавая результаты, должна приводить уравнение случайной погрешности.

$$\sigma_{ан} = \sigma_0 + \delta_0 C$$

Имея эту формулу можно рассчитать порог чувствительности метода и по неравенству  $s < (3-5)L$  установить область, где на результат анализа существенно влияет метрологическое завышение анализа данного вида.

## 1.2 Оценка аналитической и природной дисперсии для выбора методов анализа

Распределение рудных элементов в минеральном веществе, минеральном теле - это важный геохимический показатель. Для его оценки применяется такое понятие как *дисперсия*, а также *коэффициент вариации* (нормированное значение дисперсии).

Почему необходимо определять дисперсию. Покажем в чем значение данного показателя. Во-первых размер дисперсии - это разброс содержаний, который влияет на точность оценки среднего содержания. Во-вторых – дисперсия характеризует состояние геохимической неоднородности. А это важный прогнозный и поисковый критерий.

Есть такие понятия как *природная дисперсия*  $D_{пр}$  и *аналитическая дисперсия*  $D_{ан}$ , зависящая в значительной степени от погрешности аналитического определения.

На практике имеют дело с суммарной дисперсией:

$$D_{\Sigma} = D_{ан} + D_{пр}$$

При выполнении геохимических работ обычно анализируются большие массивы проб на широкий круг элементов с последующим построением геохимических карт и профилей. Поэтому на первом этапе

геохимических исследований выбирают самый дешевый и малотрудоемкий анализ выполняемый с большой скоростью.

Есть еще одно важное обстоятельство. При выборе метода анализа желательно учитывать порог его чувствительности, особенно относительно наиболее важных для данного вида работ элемента, либо комплекса элементов.

Но при этом надо обеспечить и необходимую точность анализов при постоянном контроле с использованием единых стандартных образцов и по единой методике.

Оценка же необходимой точности основана на *дисперсионном анализе*, который в свою очередь учитывает значение выборочного *квадратического отклонения*.

Достаточными и важными характеристиками метода анализа, учитываемыми при его выборе, в первую очередь являются правильность и воспроизводимость результатов. Для оценки необходимой точности анализа проводят сопоставление аналитической и природной дисперсии результатов. Приближенно-количественные методы имеют значительные погрешности, достигающие 15-100 отн.%. Воспроизводимость же количественных методов значительно выше и достигает 10-20 отн.%.

Оценка природной дисперсии включает учет как локальных точечных микронеоднородностей, так и неоднородностей региональных, характерных для крупных геологических тел и их совокупностей. Такая оценка позволяет выбрать наиболее представительный метод опробования и анализа геохимических проб.

Все виды погрешностей зависят от состава пробы, то есть породы, от элементов в нее входящих и от определяемого элемента.

Так для меди можно применить как количественный так полуколичественный анализ. Приближенно-количественный анализ практически неприменим для титана, лития, ниобия, бериллия, селена, молибдена. Точность определения олова в гранитах одинакова как при количественном так и при полуколичественном анализе.

Природная дисперсия сказывается на представительности геохимических результатов. Ее необходимо учитывать, чтобы тщательно рассчитать масштаб, густоту сети и выбрать необходимые виды опробования. Точно так же влияет и дисперсия аналитическая.

Отсюда можно сделать такой вывод: выбор соответствующего метода анализа геохимических проб должен учитывать много факторов и параметров и требует постановки опытно-методических работ, в том числе по сравнительному анализу природных и аналитических дисперсий. Эти работы предшествуют постановке геохимических исследований в районах размещения объектов и перспективных площадей.

## 2 Лабораторная работа № 2. Методы анализа и математическая обработка результатов анализа

### 2.1 Методы анализа для определения элементов в геохимических пробах

Для анализа геохимических проб в современных лабораториях используют значительный комплекс методов [1]. Это химические методы, объемные и весовые, фотоколориметрический, полярографический, амперометрический, атомно-абсорбционный, пламенно-фотометрический, термоэлектрический, масс-спектрометрический и др. По своему содержанию аналитические методы делятся на химические, физико-химические и физические.

Методика химико-аналитических определений включают значительное число методов определения единичных компонентов и их совокупностей. Каждый метод характеризуется определенной точностью, надежностью, последовательностью выполнения операций по определению компонента, составом и качеством расчетов, способом количественного определения продуктов реакций.

Примером *физико-химического* метода является атомно-абсорбционный анализ.

*Физические методы* применяются широко. Это рентгеноспектральный, флуоресцентный, эмиссионный спектральный, нейтронно-активационный анализы.

В таблице 1 (по Б.Я. Юфа, А.Н. Тарновской) показаны возможности наиболее распространенных методов по определению концентраций элементов.

От применяемых методов требуется:

1) высокая воспроизводимость определений (случайная погрешность должна быть меньше природной дисперсии содержаний химических элементов);

2) высокая чувствительность, позволяющая определять низкие фоновые концентрации элементов.

По точности результатов все виды аналитических определений (анализов) подразделяются на *количественные* и *приближенно-количественные* (или полуколичественные).

Учитывая значительный объем геохимических проб (сотни-тысячи проб) почти всегда используют, особенно на первом этапе работ, приближенно-количественный дешевый *экспресс-анализ* – эмиссионный спектральный. Данные приближенно-количественного анализа заверяются выборочно или по разреженной сети одним из более точных количественных методов.

*К высокоточным методам относятся:* ;

а) количественный эмиссионный спектральный анализ;

б) флуоресцентный рентгеноспектральный анализ РСА;

Таблица 1 – Аналитические методы, наиболее часто используемые для региональных геохимических исследований.

| Метод                    | Определяемые элементы  | Предел обнаружения, %      | Воспроизводимость, отн. % | Навеска, г | Аппаратура   |
|--------------------------|--|----------------------------|---------------------------|------------|--|
| Атомно-абсорбционный     | Zn, Te, Ag, Ni, Cu, Mg, Li, Si, Cd                               | $(1\div 5)\cdot 10^{-4}$   | 5-20                      | 0,1-0,5    | Спктрофотометры «Сатурн», С-302, СА-2, фирмы «Перкин-Элмер» (модели 503 и 603) |
|                          | Bi, Fe, K, Ca, Mn, Pb, Sr, Cr                                    | $(1\div 5)\cdot 10^{-3}$   |                           |            |  |
|                          | Al   | $5\cdot 10^{-2}$           |                           |            |  |
| Пламенная фотометрия     | Li, Rb, Cs   | $(2\div 5)\cdot 10^{-4}$   | 5-20                      | 0,2-2,0    | Пламенный фотометр Цейса   |
|                          | K, Ca, Na, Sr  | $(0,5\div 2)\cdot 10^{-2}$ |                           | 0,1-0,5    |  |
| Фотометрический          | W, Au, Mo, Re  | $(1\div 5)\cdot 10^{-5}$   | 5-10                      | 0,1-3,0    | ФЭК  |
|                          | Ga, Ge, Se, Ag, Tl, Th   | $(1\div 5)\cdot 10^{-4}$   | 10-20                     | 0,2-1,0    |  |
|                          | Be, B, Bi, V, As, Ni, Nb, Sc, Sr, Ta, Ti, P, F, Cr               | $(1\div 5)\cdot 10^{-3}$   | 10-20                     | 0,1-1,0    |  |
|                          | Zr, Cl, Sn, Mn, Mg, Co, Fe, Al                                   | $(1\div 5)\cdot 10^{-2}$   | 10-20                     | 0,1-0,5    |  |
| Полярнографический       | Ge   | $1\cdot 10^{-6}$           | 10-30                     | -          | LP-60  |
|                          | Mo, Re   | $(5\div 8)\cdot 10^{-4}$   |                           | 2-5        |  |
|                          | Cd, Cu, As, Hg, Pb, Se, Zn                                       | $(1\div 5)\cdot 10^{-3}$   |                           | 0,5-5      |  |
| Нейтронно-активационный  | Hf, Au, As, Sb   | $(2\div 6)\cdot 10^{-5}$   | 4-10                      | 0,5        | Гамма-анализаторы типа «Минерал-3», АИ-128-2, LP-4840                          |
|                          | Co, Se, Th, Cr, Cs   | $(1\div 5)\cdot 10^{-4}$   |                           |            |  |
|                          | Zr, Rb, Fe, Ba   | $(1\div 2)\cdot 10^{-2}$   |                           |            |  |
| Рентгеноспектральный     | Se   | $2\cdot 10^{-5}$           | 3-6                       | 2          | КРФ-11, ФРС-2, АРФ-4, АРФ-4М, АРФ-6  |
|                          | Y, As, Rb, Th, U, Zr, Sr   | $(2\div 6)\cdot 10^{-4}$   |                           | 2          |  |
|                          | Nb, Ti, Mn, Fe, K, Ca, Si, Mg, Al                                | $(2\div 6)\cdot 10^{-3}$   |                           | 2          |  |
|                          | Ba, W, Ge  | $1\cdot 10^{-2}$           |                           | -          |  |
| Эмиссионный спектральный | Mo, Sn, Hg, Ag   | $(1\div 5)\cdot 10^{-5}$   | 10-25                     | 0,1        | ДФС-8, ДФС-13, СТЭ-1, PGS-2  |
|                          | Zr, Cr, Tl, Pb, Yb, Y, Ni, Cu, Li, Co, In, Fe, Ge, Ga, W, Bi, Be | $(1\div 5)\cdot 10^{-4}$   |                           |            |  |
|                          | Al, B, V, Cd, Ca, Si, Mg, Mn, Nb, Sr, Sb, Ti, Zn, Sc             | $(1\div 3)\cdot 10^{-3}$   |                           |            |  |
|                          | Li, Th, Ta, Na, As, Hf, Ba                                       | $(1\div 5)\cdot 10^{-2}$   |                           |            |  |
|                          | K, P   | $1\cdot 10^{-1}$           |                           |            |  |

- в) атомно-абсорбционная спектрометрия;
- г) нейтронно-активационный анализ ИНАА.

### **2.1.1 Приближенно-количественный эмиссионный спектральный анализ**

Применяются две его разновидности:

- введение вещества в зону разряда просыпкой;
- испарение вещества из канала угольного электрода.

При выборе одной из разновидностей полуколичественного спектрального анализа необходимо учесть его особенности.

Метод просыпки в дуговой разряд благоприятен для определения элементов с низкой температурой кипения, легколетучих – Mo, Pb, Ag и др. Порог чувствительности для этих элементов  $(3-5) \cdot 10^{-5}\%$ .

Порог чувствительности для труднолетучих элементов – Sc, Zr, Be и др. – низкий.

Более благоприятен для труднолетучих элементов метод испарения из канала угольного электрода, обеспечивающий длительность сгорания пробы.

Способ испарения с помощью просыпки рекомендуется для As, P, Sb, Tl, Pb, Bi, Mo, Sn, Li, Ag, Cu, Zn.

Способ испарения вещества из канала электрода рекомендован для определения Ba, Be, Sc, Hf, Ti, Cr, Mn, W, Nb, V, Ce, La, Ni.

Для выполнения анализа рекомендуются спектрографы ДФС-8, ДФС-13, СТЭ-1, а также PYS-2 (Цейс-Иена).

### **2.1.2 Количественный эмиссионный спектральный анализ**

Анализ чувствителен для многих элементов, а процесс испарения анализируемого вещества управляем.

При выполнении анализа применяются так называемые «буферные смеси» различного состава, добавки в порошок породы для равномерного сгорания и управления процессом испарения вещества.

Так платиноиды определяются в присутствии сульфата стронция  $\text{SrSO}_4$ .

Для достижения нужного порога чувствительности при определении рения, осмия, вольфрама применяется окись свинца. Основой буферной смеси является порошок угля, который способствует спокойному и равномерному испарению пробы. При выполнении количественных определений спектральным методом используют внутренний стандарт. На полученных спектрограммах фотометрируются линии анализируемой пробы. При выполнении анализа используют те же спектрографы, что и для полуколичественного метода.

### 2.1.3 Атомно-абсорбционный анализ

Надежен, имеет высокую точность и чувствительность. Может выявить следы и малые количества, определяемого элемента. Анализируемые вещества переводятся в раствор, экстрагируются, а затем определяются с помощью спектрофотометров – «Сатурн», С-302, СА-2, моделей американских и японских (Хитачи) фирм. Из одного раствора можно определить несколько элементов.

В качестве экстрагента применяется диэтилдитиокарбонат. Предел обнаружения серебра -  $5 \cdot 10^{-5}\%$ , цинка, марганца и талия -  $2 \cdot 10^{-2}\%$ , меди и кобальта, свинца, висмута, молибдена -  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . Беспламенная атомно-абсорбционная спектрофотометрия уменьшает порог чувствительности при определении ртути до  $10^{-7}\%$ .

### 2.1.4 Рентгеноспектральный анализ (РСА)

Этот метод для определения радиоактивных и ряда других элементов ведущий. При проведении анализа используются спектрометр ФРС-2, высокочувствительные отечественные анализаторы АРФ-4, АРФ-4М, АРФ-6, 4. Зарубежные всеволновые спектрометры типа «Филипс» (Голландия), «Гейгерфлекс» (Япония).

Этим методом определяют Pb, As, Se, Y, Zr, Nb, Mo, Sr, Rb, Bi при пороге чувствительности –  $n \cdot 10^{-4}\%$ .

Воспроизводимость рентгеноспектральных определений – 40% вблизи порога чувствительности. При содержания элементов в 0.0n и более – воспроизводимость 2-3%.

Этим методом можно выполнить полный силикатный анализ с применением квантометров типа КРФ-18, РW-1600 и др. Его воспроизводимость отвечает требованиям, предъявляемым к силикатному анализу. Сумма окислов от 98.5-101.5%. Метод значительно дешевле, чем химико-аналитический вариант силикатного анализа.

### 2.1.5 Некоторые другие методы анализа геохимических проб

*Пробирный анализ* применяется для определения золота, серебра, металлов группы платины.

*Колориметрические методы* основаны на использовании способности элементов в специальных растворах поглощать и рассеивать свет. Эффект напрямую соотносится с содержанием элемента.

*Флуоресцентный (люминесцентный)* анализ используется для определения содержания урана. Под действием ультрафиолетового излучения проявляется свечение препаратов, содержащих уран. Интенсивность свечения пропорциональна содержанию урана, которое определяется с помощью эталонного набора.

*Шлиховой анализ* включает определение минеральной формы нахождения элемента в шлихах, предварительно разделенных на фракции (по удельному весу, электромагнитным свойствам).

## 2.2 Математическая обработка результатов анализов

Все геохимические задачи решаются с использованием результатов лабораторных определений. Перед обработкой результатов анализов в них вносятся метрологически обоснованные поправки на систематические погрешности. Не следует пренебрегать погрешностями воспроизводимости, так как они могут существенно исказить определяемые статистические геохимические параметры.

Это большие массивы данных, которые обычно обрабатываются на ЭВМ. При этом далеко не все задачи могут быть решены «вручную».

Тем не менее даже при машинной обработке результатов определенные блоки задач решаются специалистами – геохимиками.

Поэтому необходимо ознакомиться с некоторыми параметрами, характеристиками, величинами, получаемыми при обработке результатов анализов методами математической статистики.

Систематические вычисления широко используются геохимиками при решении прикладных задач. В зависимости от содержания решаемой задачи вычисляются *усредненные статистические характеристики* либо применяются методы картографирования геохимических полей с учетом пространственного местоположения отдельных проб.

В геохимии удобно использовать *усредненные характеристики*, так как сопоставление разных геологических тел для понимания их особенностей и закономерностей поведения элементов более рационально проводить сравнивая не разнообразие содержаний по отдельным пробам, а используя их средние суммарные значения. К таким характеристикам относятся: средние содержание, дисперсия, коэффициент вариации и др. Определение их проводится по специально подготовленной совокупности – *выборке*, объединяющей геологически однородные или весьма сходные объекты. Ранг совокупности может быть различен – от цельной *генеральной* до ее отдельной составляющей – *варианты*.

Выборка должна быть представительна по числу проб и по размещению в объеме изучаемого объекта при выполнении анализов при одинаковых условиях и по единой методике.

Важной характеристикой любой геохимической совокупности является *среднее содержание* компонентов  $\bar{X}$ .

На практике распределение элементов в пределах изучаемого объекта изменчиво и подчиняется разным законам – *нормальному* и *логнормальному*.

При нормальном законе распределения значения содержаний в основной массе не имеют существенных скачков, изменяются постепенно. При логнормальном (логарифмически нормальном) законе распределения

изменчивость содержания элемента происходит в геометрической прогрессии, а концентрации элементов связаны логарифмически (как распределение случайной величины). Действие логнормального закона в распределении элементов ставится некоторыми геохимиками под сомнение из-за расхождения реального и рассчитываемого (модельного) распределения (ошибки анализов, недостаточное число проб и т.д.).

При любом распределении, в первую очередь при нормальном, считается предпочтительным *среднее арифметическое*.

В случаях логнормального закона и при неизвестном законе распределения состоятельной характеристикой концентрации элемента является *выборочная медиана*.

Выборочная медиана имеет ряд преимуществ:

а) может быть представительной при наличии в выборке менее 50% значений, близких к порогу чувствительности и менее порога чувствительности, а также при содержании в выборке аномальных значений;

б) меньше подвержена влиянию систематических погрешностей и погрешностей, связанных с близостью к порогу чувствительности;

в) при логнормальном законе распределения несколько предпочтительнее, по сравнению со средним арифметическим.

Для характеристики разбросов случайных величин применяют среднее квадратическое отклонение (стандарт)  $S$ , дисперсию  $D$  и коэффициент вариации  $V$ .

Среднее квадратическое отклонение рассчитывается по формуле:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}, \quad (6)$$

где  $X_i$  – содержание элемента в конкретной пробе,

$\bar{X}$  – среднее содержание элемента,

$n$  – число проб в выборке.

Полученный результат соответствует суммарному значению дисперсии.

Коэффициент вариации  $V = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$ , (7)

где  $S$  – среднее квадратическое отклонение, а  $\bar{X}$  – среднее содержание. Коэффициент вариации выражается в %, поэтому частное от деления надо умножать на 100.

Выборочная дисперсия  $D=S^2$ .

Дисперсия бывает природной и аналитической, а коэффициент вариации  $v$  отражает совместное влияние дисперсии аналитической и природной т.к. среднее квадратическое отклонение  $S^2 = S_{пр}^2 + S_{ан}^2$ .

При приближенно-количественных спектральных анализах  $V$  аналитическое всегда более 40%, геохимический коэффициент вариации практически не бывает меньше 20%.

Остановимся еще на таком геохимическом показателе, как коэффициент корреляции.

Коэффициент корреляции  $\rho$  определяет количественно связь между элементами.

Он меняется в пределах от -1 до +1.

Допустим у нас есть множество из 5-ти элементов содержания которых в данном геологическом теле нам известно. Это  $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5$ . расчет ведется так:

1)  $x_1-x_2$ , 2)  $x_1-x_3$ , 3)  $x_1-x_4$ , 4)  $x_1-x_5$ , 5)  $x_2-x_3$ , 6)  $x_2-x_4$ , 7)  $x_2-x_5$ , 8)  $x_3-x_4$ , 9)  $x_3-x_5$ , 10)  $x_4-x_5$ . и т.д.

Для 5-ти элементов мы должны делать 10 сопоставлений для 10-ти уже 45, для 50-ти 1225 сопоставлений. Эти задачи решает корреляционный статистический анализ, который проводится на ЭВМ по специальной программе.

Данный вид статистического анализа служит целям выделения геохимических парагенезисов, генетически единых ассоциаций элементов.

### 3 Лабораторная работа № 3. Определение статистических параметров при обработке геохимических данных

Даны результаты анализов по содержанию элементов в породах различных районов Оренбуржья.

Задание:

- 1) Составить выборки по каждому району с учетом литологического типа пород разреза. Выделить максимальные  $X_{\max}$  и минимальные  $X_{\min}$  содержания элементов, поместив их в таблицу 2.
- 2) Рассчитать среднее содержание элементов  $\bar{X}$  по каждой выборке, используя формулу:

$$\bar{X} = \frac{(X_{\max} + X_{\min})}{2}, \quad (8)$$

Определить среднее квадратическое отклонение  $S$  по формуле:

$$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}, \quad (9)$$

где  $X_i$  – содержание элемента в конкретной пробе;

$n$  – количество проб.

- 4) Рассчитать коэффициент вариации с переводом полученного значения в проценты с использованием множителя 100.

Таблица 2- Содержания элементов в породах различных районов Оренбуржья.

| Характеристика проб             | Место взятия      | Кол-во анализов | Содержание элементов в весовых процентах |                            |                      |                        |                        |                        |                        |                        |                        |                        |
|---------------------------------|-------------------|-----------------|--|----------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                 |                   |                 | Au                                       | Re                         | In                   | Sc                     | Cd                     | Mo                     | W                      | Co                     | Ni                     | Pt                     |
| Алевролит красный               | Домбаровка        | 22              | (1-3)<br>$10^{-6}$                       | (5-1800)<br>$10^{-7}$      | (1-6)<br>$10^{-4}$   | (3-17)<br>$10^{-4}$    | $3 \cdot 10^{-3}$      | (7- 0,94)<br>$10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-3}$      | (12-8,5)<br>$10^{-4}$  | (1.7-9,0)<br>$10^{-4}$ | (2-8,5)<br>$10^{-5}$   |
| Песок гравелистый Белый         | Сакмарский Район  | 24              | $1 \cdot 10^{-6}$                        | (5-26,5)<br>$10^{-7}$      | (1-3)<br>$10^{-4}$   | (3-0,65)<br>$10^{-4}$  | $3 \cdot 10^{-3}$      | (25-190)<br>$10^{-4}$  | $3 \cdot 10^{-3}$      | (12-57)<br>$10^{-4}$   | (15-33)<br>$10^{-4}$   | (1-2)<br>$10^{-5}$     |
| Известняк органический белый    | Соль – Илецк      | 14              | (5-7)<br>$10^{-6}$                       | (40,3-5)<br>$10^{-7}$      | $1 \cdot 10^{-4}$    | (10-50)<br>$10^{-5}$   | (3-9,2)<br>$10^{-3}$   | (1,4-26)<br>$10^{-4}$  | $3 \cdot 10^{-3}$      | (1,9-2,1)<br>$10^{-3}$ | (1,8-2,9)<br>$10^{-3}$ | (6-8)<br>$10^{-6}$     |
| Песчаник мелко-зернистый желтый | Домбаровка        | 20              | (1-6)<br>$10^{-6}$                       | $5 \cdot 10^{-7}$          | $1 \cdot 10^{-4}$    | (4,7-5,2)<br>$10^{-5}$ | (3-5,7)<br>$10^{-3}$   | (2,3-2,8)<br>$10^{-4}$ | $2,5 \cdot 10^{-3}$    | (7,5-6)<br>$10^{-4}$   | (3-1,8)<br>$10^{-3}$   | (3-4)<br>$10^{-5}$     |
| Известняк мраморизованный белый | Орская впадина    | 20              | (0,7-1,5)<br>$10^{-6}$                   | (5-1)<br>$10^{-7}$         | (1-3)<br>$10^{-4}$   | (6,4-8,4)<br>$10^{-4}$ | (3-1,9)<br>$10^{-3}$   | (1,8-3,8)<br>$10^{-4}$ | (2-5)<br>$10^{-3}$     | (2,1-0,7)<br>$10^{-3}$ | (1,9-3,2)<br>$10^{-3}$ | (0.8-2)<br>$10^{-5}$   |
| Глина серая                     | Новосергиевка     | 16              | (7-8)<br>$10^{-6}$                       | (5-4)<br>$10^{-7}$         | (1-0,9)<br>$10^{-4}$ | (0,7-1,5)<br>$10^{-4}$ | (5-2,4)<br>$10^{-3}$   | (1,5-0,2)<br>$10^{-4}$ | (4-1,0)<br>$10^{-3}$   | (1,5-2,3)<br>$10^{-3}$ | (2,5-5,3)<br>$10^{-3}$ | (0,5-1,4)<br>$10^{-5}$ |
| Гравелит красный                | Баймак            | 30              | $7 \cdot 10^{-6}$                        | (5-600)<br>$10^{-7}$       | (1-0,5)<br>$10^{-4}$ | (11-1,3)<br>$10^{-4}$  | (3-0,8)<br>$10^{-3}$   | (53-1,6)<br>$10^{-4}$  | (1,1-0,3)<br>$10^{-3}$ | (3,5-0,8)<br>$10^{-3}$ | (1,8-3,2)<br>$10^{-3}$ | (2,5-3,0)<br>$10^{-5}$ |
| Песчаник зеленый                | Ириклинский район | 50              | (7-10)<br>$10^{-6}$                      | (35,4 - 3,59)<br>$10^{-7}$ | (1-6)<br>$10^{-4}$   | (1,4-0,5)<br>$10^{-3}$ | (2,7-4,0)<br>$10^{-3}$ | (7,5-0,2)<br>$10^{-3}$ | (3,1-0,3)<br>$10^{-3}$ | (1,1-5,5)<br>$10^{-3}$ | (1,4-3,2)<br>$10^{-3}$ | (0,5-0,8)<br>$10^{-5}$ |
| Кварцитовидный сланец           | М-ние Осеннее     | 20              | (7-11)<br>$10^{-6}$                      | (4,5-7)<br>$10^{-7}$       | 2,2-3,5<br>$10^{-4}$ | (1,1-2,8)<br>$10^{-4}$ | (3-1,8)<br>$10^{-3}$   | (1,8-0,9)<br>$10^{-3}$ | (0,6-4,2)<br>$10^{-3}$ | (3,1-1,4)<br>$10^{-3}$ | (1,5-2,0)<br>$10^{-3}$ | (0,1-0,7)<br>$10^{-5}$ |

$$V = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%, \quad (10)$$

5) Дать оценку выборочной дисперсии  $D=S^2$   
 Дисперсионный анализ – сложное понятие. Проводится по трехступенчатой классификации с помощью ЭВМ по специальной программе. При этом определяется тип дисперсии – региональная, локальная, точечная.

6) Полученные расчетные параметры по каждому элементу вынести в составленную таблицу 3, разместив их в каждой клетке в строго определенном порядке по вертикали.

7) Сопоставить геохимические параметры по одному из элементов по всем охарактеризованным районам, типам пород и дать, используя эти параметры описание характера распределения элемента, изменчивости его содержаний.

Таблица 3 –Расчетные статистические параметры.

| Характеристика проб | Место взятия | Статистические параметры по элементам |           |           |    |    |    |   |    |    |    |
|---------------------|--------------|---------------------------------------|-----------|-----------|----|----|----|---|----|----|----|
|                     |              | Au                                    | Re        | In        | Sc | Cd | Mo | W | Co | Ni | Pt |
|                     |              | $\bar{X}$                             | $\bar{X}$ | $\bar{X}$ |    |    |    |   |    |    |    |
|                     |              | S                                     | S         | S         |    |    |    |   |    |    |    |
|                     |              | V                                     | V         | V         |    |    |    |   |    |    |    |
|                     |              | D                                     | D         | D         |    |    |    |   |    |    |    |

#### 4 Лабораторная работа №4 Определение атомных и весовых количеств элементов. Перевод атомных количеств в весовые проценты. Расчет средних содержаний

Задание:

Даны количественные содержания основных окислов по результатам силикатного анализа кварцевых порфиров месторождения «Молодежного» (таблица 4).

Пересчитать весовые проценты окислов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$  на весовые проценты элементов, с составлением таблицы 3 используя нижеприведенный порядок расчетов.

- 1 Взять данные по атомному весу элементов O (16), Si(28), Al (27), Fe (55,85), Ti (48), Mn (55), Mg (24), Ca (40), Na (23), K (39), P (31).
- 2 Рассчитать молекулярный вес каждого окисла.
- 3 По соотношениям молекулярного веса окисла и его атомного веса, молекулярного веса окисла и его содержания в весовых процентах рассчитываем концентрацию элемента в весовых процентах, исходя из пропорции:

Таблица 4 - Данные химического анализа кварцевых порфиров месторождения «Молодежное»

| №№ пробы | Содержание в весовых процентах |                |                         |                         |              |              |              |              |                       |                      |                        |
|----------|--------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|------------------------|
|          | $\text{SiO}_2$                 | $\text{TiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{MnO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ |
| 15       | 70,4                           | 0,33           | 13,12                   | 0,63                    | 4,57         | 0,02         | 1,36         | 2,45         | 3,80                  | 0,69                 | -                      |
| 17       | 71,82                          | 0,32           | 12,99                   | 0,68                    | 3,88         | 0,06         | 0,87         | 2,58         | 4,89                  | 0,44                 | 0,07                   |
| 18       | 69,20                          | 0,25           | 12,00                   | 0,92                    | 3,53         | 0,03         | 3,45         | 4,3          | 0,33                  | 1,60                 | -                      |
| 20       | 69,80                          | 0,37           | 14,38                   | 3,51                    | -            | -            | 1,78         | 1,64         | 5,22                  | 0,59                 | -                      |
| 25       | 68,20                          | 0,63           | 16,23                   | 2,88                    | 1,29         | 0,03         | 1,62         | 1,55         | 3,38                  | 1,72                 | 0,11                   |
| 27       | 69,96                          | 0,53           | 15,55                   | 1,16                    | 3,37         | 0,06         | 1,46         | 1,42         | 3,95                  | 0,38                 | 0,27                   |
| 33       | 64,40                          | 0,41           | 16,50                   | 1,66                    | 3,15         | 0,07         | 3,17         | 2,40         | 1,58                  | 2,38                 | 0,07                   |
| 34       | 70,49                          | 0,51           | 16,12                   | 3,23                    | 2,41         | 0,03         | 0,86         | 0,84         | 5,21                  | 0,13                 | 0,11                   |
| 35       | 60,90                          | 0,42           | 15,25                   | 3,39                    | 3,74         | 0,06         | 4,49         | 5,12         | 2,44                  | следы                | 0,09                   |
| 39       | 67,90                          | 0,48           | 14,52                   | 1,66                    | 2,94         | 0,11         | 3,02         | 3,62         | 3,82                  | 0,16                 | 0,06                   |
| 40       | 62,96                          | 0,58           | 15,80                   | 2,24                    | 2,51         | 0,07         | 3,28         | 3,59         | 2,04                  | 0,68                 | 0,11                   |
| 42       | 66,86                          | 0,52           | 14,88                   | 0,64                    | 4,16         | 0,03         | 3,22         | 3,17         | 1,84                  | 0,20                 | 0,13                   |
| 44       | 68,65                          | 0,40           | 13,26                   | 2,05                    | 3,11         | 0,05         | 2,15         | 1,98         | 3,66                  | 0,84                 | 0,08                   |
| 45       | 67,28                          | 0,47           | 15,00                   | 2,00                    | 2,23         | 0,06         | 1,39         | 4,62         | 2,06                  | 2,05                 | 0,10                   |
| 46       | 72,26                          | 0,25           | 12,76                   | 1,43                    | 3,02         | 0,06         | 0,87         | 2,49         | 3,10                  | 1,32                 | 0,06                   |

- содержание элемента в вес.% – атомный вес элемента;
- содержание окисла в вес.% – молек.вес окисла

Приводим пример расчета для оксида кремния SiO<sub>2</sub> в пробе 15.

Атомный вес O=16; атомный вес Si=28; молекулярный вес SiO<sub>2</sub>=60; содержание SiO<sub>2</sub> в вес.% по пробе 4 из таблицы 2 =70.4%.

Составляем пропорцию:

$$X\% - 28$$

$$70,4\% - 60, \text{ где } X \text{ содержание Si в SiO}_2 \text{ в вес.}\%$$

$$\text{Отсюда: } \frac{X}{28} = \frac{50.71}{60}$$

$$X = 70,4 \cdot 28/60 = 70,4 \cdot 0,47 = 33,09 \%$$

В приведенном расчете множитель 28/60 представляет собой частное от деления атомного веса определяемого элемента, в данном случае Si, на молекулярный вес окисла SiO<sub>2</sub>. Этот множитель остается постоянным применительно к любому значению содержания SiO<sub>2</sub> в весовых %.

Вышеприведенная схема определения весовых количеств элемента с использованием атомных количеств применима к расчету содержаний любого элемента в весовых процентах по процентному содержанию его окисла. Поэтому нет необходимости в каждом конкретном случае составлять вышеприведенную пропорцию и решать ее. Следует принять отношение атомного веса элемента к его молекулярному весу за своего рода константу, расчетный коэффициент K, для использования при определении процентного содержания элементов по содержанию их окислов в весовых процентах.

Определяем расчетный коэффициент K для каждого элемента по формуле, включающей в числители атомный вес элемента A, в знаменателе – молекулярный вес окисла:

$$K = \frac{\text{ат.вес}A}{\text{мол.вес}}$$

1. Результаты пересчетов выносим в таблицу 5, составляемую по нижеприведенной форме.

Таблица 5 – Содержания элементов в кварцевых порфиритах месторождения «Молодежное»

| №№ проб | Элементы, содержания в вес.%, расчетный коэффициент |       |    |       |    |       |                  |       |                  |       |    |       |    |       |    |       |    |       |   |       |   |       |  |
|---------|---|-------|----|-------|----|-------|------------------|-------|------------------|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|---|-------|---|-------|--|
|         | Si  |       | Ti |       | Al |       | Fe <sup>3+</sup> |       | Fe <sup>2+</sup> |       | Mn |       | Mg |       | Ca |       | Na |       | K |       | P |       |  |
|         | К   | Вес % | К  | Вес % | К  | Вес % | К                | Вес % | К                | Вес % | К  | Вес % | К  | Вес % | К  | Вес % | К  | Вес % | К | Вес % | К | Вес % |  |
| 15      |   |       |    |       |    |       |                  |       |                  |       |    |       |    |       |    |       |    |       |   |       |   |       |  |

## 2. Определение средних содержаний методом среднего арифметического и методом медиан.

Среднее арифметическое содержание рассчитываем по формуле:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}, \quad (11)$$

где  $X_i$  - содержание элемента в конкретной пробе,

$n$  – количество проб.

### 5.2 Определение средних содержаний методом выборочной медианы.

Все установленные аналитическим методом содержания компонентов располагаем в один ряд по возрастанию или убыванию их значений. Затем, в зависимости от числа членов этого ряда выбирают центральное, относительно положения в ряду, значение содержания (если число членов ряд нечетное), либо два значения в середине ряда (число значений четное).

В последнем случае сумму концентраций по двум пробам, размещающимся в центре ряда, делят на 2. Выбранное и рассчитанное по сумме двух содержаний значения концентраций элемента принимают за *среднее медианное*.

Есть еще один способ получения значения выборочной медианы без составления закономерного ряда по убыванию или возрастанию имеющихся концентраций компонентов.

Непосредственно в каждом вертикальном столбце таблицы 5, где размещены полученные при расчетах содержания элементов, вычеркиваем последовательно 2 пары их значений – минимальное и максимальное. Затем из оставшихся данных снова убираем минимальное и максимальное значение. Эту операцию последовательно продолжаем далее до тех пор, пока останется одно или два, в зависимости от нечетного или четного числа проб, значение содержаний компонента. Это и будет выборочная медиана, которую мы определяем для всех включенных в таблицу 4 элементов.

## 5 Лабораторная работа № 5 Группировка проб, составление выборок с определением средних содержаний. Графическое изображение характера распределение компонентов по выборкам

Для выполнения работы дана таблица 6 с данными по содержаниям элементов в породах разных литологических типов.

Задание

- 1 Сгруппировать пробы по типам пород.
- 2 Рассчитать средние содержания элементов по всем типам пород.
- 3 Построить график распределения элементов по породам разных литологических типов.

Таблица 6 – Содержание элементов в породах разных районов Оренбуржья

| № пр об | Хар-ка пробы                        | Элементы и их содержание |    |    |    |    |      |       |      |       |       |       |       |
|---------|-------------------------------------|--------------------------|----|----|----|----|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|         |                                     | Si                       | Al | Mg | Ca | Fe | Mn   | Ni    | Ti   | V     | Cr    | Zr    | Cu    |
| 1       | Алевролит серый                     | 15                       | 10 | 3  | 5  | 1  | 0,02 | 0,003 | 0,1  | 0,04  | 0,006 | 0,004 | 0,003 |
| 4       | Песчаник глинистый серый            | 28                       | 25 | 7  | 8  | 5  | 0,06 | 0,002 | 0,3  | 0,07  | 0,004 | 0,003 | 0,009 |
| 7       | Песчаник белесо-серый               | 27                       | 24 | 6  | 7  | 4  | 0,05 | 0,001 | 0,2  | 0,06  | 0,003 | 0,002 | 0,008 |
| 2       | Песок м.з.зеленовато-белый          | 25                       | 15 | 1  | 2  | 25 | 0,01 | 0,001 | 0,2  | 0,05  | 0,002 | 0,006 | 0,005 |
| 5       | Алевролит светло-серый              | 17                       | 12 | 2  | 4  | 2  | 0,03 | 0,002 | 0,2  | 0,05  | 0,008 | 0,004 | 0,002 |
| 15      | Алевролит розовато-коричнев         | 13                       | 8  | 1  | 3  | 1  | 0,02 | 0,003 | 0,02 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,003 |
| 6       | Песчаник м.з. зеленовато-серый      | 30                       | 16 | 6  | 4  | 5  | 0,07 | 0,04  | 0,5  | 0,08  | 0,003 | 0,004 | 0,01  |
| 14      | Песок разно зернистый, белесо-серый | 26                       | 13 | 2  | 3  | 3  | 0,02 | 0,003 | 0,4  | 0,005 | 0,003 | 0,005 | 0,006 |
| 11      | Гравелит розовато-коричнев          | 22                       | 17 | 4  | 2  | 3  | 0,07 | 0,005 | 0,3  | 0,07  | 0,004 | 0,002 | 0,007 |
| 10      | Песок к.з. белесо-серый             | 25                       | 15 | 3  | 2  | 4  | 0,03 | 0,003 | 0,4  | 0,007 | 0,002 | 0,005 | 0,007 |
| 9       | Алевролит зеленовато-серый          | 16                       | 11 | 1  | 3  | 1  | 0,02 | 0,001 | 0,1  | 0,04  | 0,007 | 0,003 | 0,002 |
| 17      | Песчаник к.з. серый                 | 24                       | 14 | 2  | 1  | 3  | 0,02 | 0,002 | 0,3  | 0,06  | 0,001 | 0,005 | 0,006 |
| 3       | Гравелит разно-                     | 23                       | 18 | 5  | 3  | 4  | 0,08 | 0,016 | 0,4  | 0,08  | 0,004 | 0,001 | 0,008 |

|    |   |    |    |   |   |   |      |       |          |      |       |       |       |
|----|---|----|----|---|---|---|------|-------|----------|------|-------|-------|-------|
|    | зерн. бурый                             |    |    |   |   |   |      |       |          |      |       |       |       |
| 16 | Гравелит бурый                          | 23 | 17 | 6 | 4 | 3 | 0,09 | 0,007 | 0,5      | 0,09 | 0,005 | 0,005 | 0,007 |
| 12 | Алевролит<br>малиново-<br>красный       | 14 | 19 | 2 | 4 | 1 | 0,01 | 0,002 | 0,1<br>9 | 0,03 | 0,005 | 0,005 | 0,002 |
| 13 | Песчаник к.з.<br>глин. Светло-<br>серый | 31 | 17 | 7 | 5 | 6 | 0,08 | 0,006 | 0,6      | 0,08 | 0,004 | 0,006 | 0,02  |
| 8  | Гравелит<br>коричнево-<br>красный       | 21 | 17 | 4 | 2 | 3 | 0,09 | 0,007 | 0,5      | 0,07 | 0,005 | 0,002 | 0,009 |

Таблица 7 – Составление выборок геохимических данных по литологическим типам пород

| № пробы           | Характеристика породы                            | Si    | Al   | Mg   | Ca   | Fe   | Mn    | Ni    | Ti   | V     | Cr    | Zr    | Cu    |
|-------------------|--|-------|------|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Алевролиты</b> |  |       |      |      |      |      |       |       |      |       |       |       |       |
| 1                 | Алевролит серый                                  | 15    | 10   | 3    | 5    | 1    | 0,02  | 0,003 | 0,1  | 0,04  | 0,006 | 0,004 | 0,003 |
| 5                 | Алевролит светло-серый                           | 17    | 12   | 2    | 4    | 2    | 0,03  | 0,002 | 0,2  | 0,05  | 0,008 | 0,004 | 0,002 |
| 9                 | Алевролит зеленовато серый                       | 16    | 11   | 1    | 3    | 1    | 0,02  | 0,001 | 0,1  | 0,04  | 0,007 | 0,003 | 0,002 |
| 12                | Алевролит малиново-красный                       | 14    | 9    | 2    | 4    | 1    | 0,01  | 0,002 | 0,19 | 0,03  | 0,005 | 0,005 | 0,002 |
| 15                | Алевролит розовато-коричневый                    | 13    | 8    | 1    | 3    | 1    | 0,02  | 0,003 | 0,02 | 0,03  | 0,004 | 0,004 | 0,003 |
| Среднее значение  |  | 15    | 10   | 1,8  | 3,8  | 1,2  | 0,02  | 0,002 | 0,12 | 0,038 | 0,006 | 0,004 | 0,002 |
| <b>Песчаники</b>  |  |       |      |      |      |      |       |       |      |       |       |       |       |
| 4                 | Песчаник глинистый серый                         | 28    | 25   | 7    | 8    | 5    | 0,06  | 0,002 | 0,3  | 0,07  | 0,004 | 0,003 | 0,009 |
| 6                 | Песчаник мелкозернистый зеленовато-серый         | 30    | 16   | 6    | 4    | 5    | 0,07  | 0,004 | 0,5  | 0,08  | 0,003 | 0,004 | 0,01  |
| 17                | Песчаник крупнозернистый серый                   | 24    | 14   | 2    | 1    | 3    | 0,02  | 0,002 | 0,3  | 0,06  | 0,001 | 0,005 | 0,006 |
| 7                 | Песчаник белесо-серый                            | 27    | 24   | 6    | 7    | 4    | 0,05  | 0,001 | 0,2  | 0,06  | 0,003 | 0,002 | 0,008 |
| 13                | Песчаники крупнозернистый глинистый светло-серый | 31    | 17   | 7    | 5    | 6    | 0,08  | 0,006 | 0,6  | 0,08  | 0,004 | 0,006 | 0,02  |
| Среднее значение  |  | 28    | 19,2 | 5,6  | 5    | 4,6  | 0,056 | 0,003 | 0,38 | 0,07  | 0,003 | 0,004 | 0,011 |
| <b>Пески</b>      |  |       |      |      |      |      |       |       |      |       |       |       |       |
| 2                 | Песок мелкозернистый зеленовато-белый            | 25    | 15   | 1    | 2    | 25   | 0,01  | 0,001 | 0,2  | 0,05  | 0,002 | 0,008 | 0,005 |
| 10                | Песок крупнозернистый белесо-серый               | 25    | 15   | 3    | 2    | 4    | 0,03  | 0,003 | 0,4  | 0,007 | 0,002 | 0,005 | 0,007 |
| 14                | Песок разнозернистый белесо-серый                | 26    | 13   | 2    | 3    | 3    | 0,02  | 0,003 | 0,4  | 0,05  | 0,003 | 0,005 | 0,006 |
| 18                | Песок пепельно-серый                             | 23    | 13   | 2    | 3    | 3    | 0,02  | 0,003 | 0,4  | 0,05  | 0,003 | 0,005 | 0,006 |
| Среднее значение  |  | 25,33 | 14,3 | 2    | 2,33 | 10,7 | 0,02  | 0,002 | 0,33 | 0,036 | 0,002 | 0,006 | 0,006 |
| <b>Гравелиты</b>  |  |       |      |      |      |      |       |       |      |       |       |       |       |
| 3                 | Гравелит разнозернистый бурый                    | 23    | 18   | 5    | 3    | 4    | 0,08  | 0,016 | 0,4  | 0,08  | 0,004 | 0,001 | 0,008 |
| 8                 | Гравелит коричнево-красный                       | 21    | 17   | 4    | 2    | 3    | 0,09  | 0,007 | 0,5  | 0,07  | 0,005 | 0,002 | 0,009 |
| 11                | Гравелит розовато-коричневый                     | 22    | 17   | 4    | 2    | 3    | 0,07  | 0,005 | 0,3  | 0,07  | 0,004 | 0,002 | 0,007 |
| 16                | Гравелит бурый                                   | 23    | 17   | 6    | 4    | 3    | 0,09  | 0,007 | 0,5  | 0,09  | 0,005 | 0,005 | 0,007 |
| Среднее значение  |  | 22,25 | 17,3 | 4,75 | 2,75 | 3,25 | 0,083 | 0,009 | 0,43 | 0,078 | 0,005 | 0,003 | 0,008 |

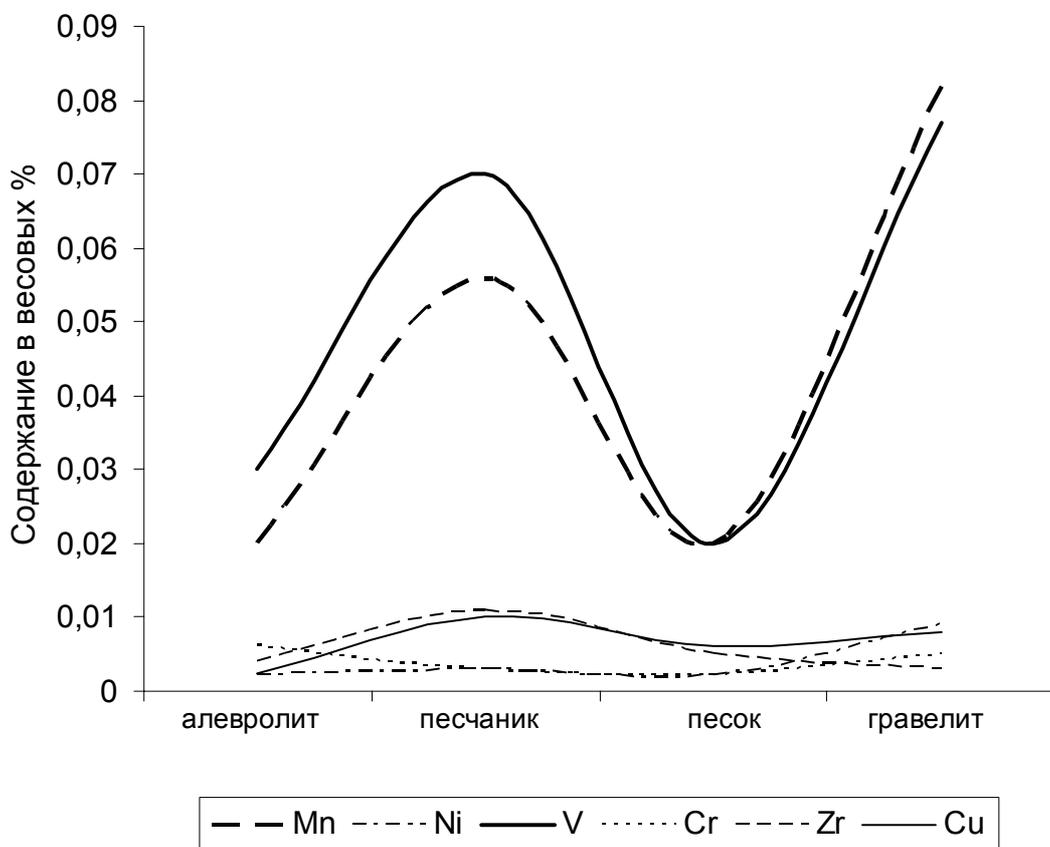
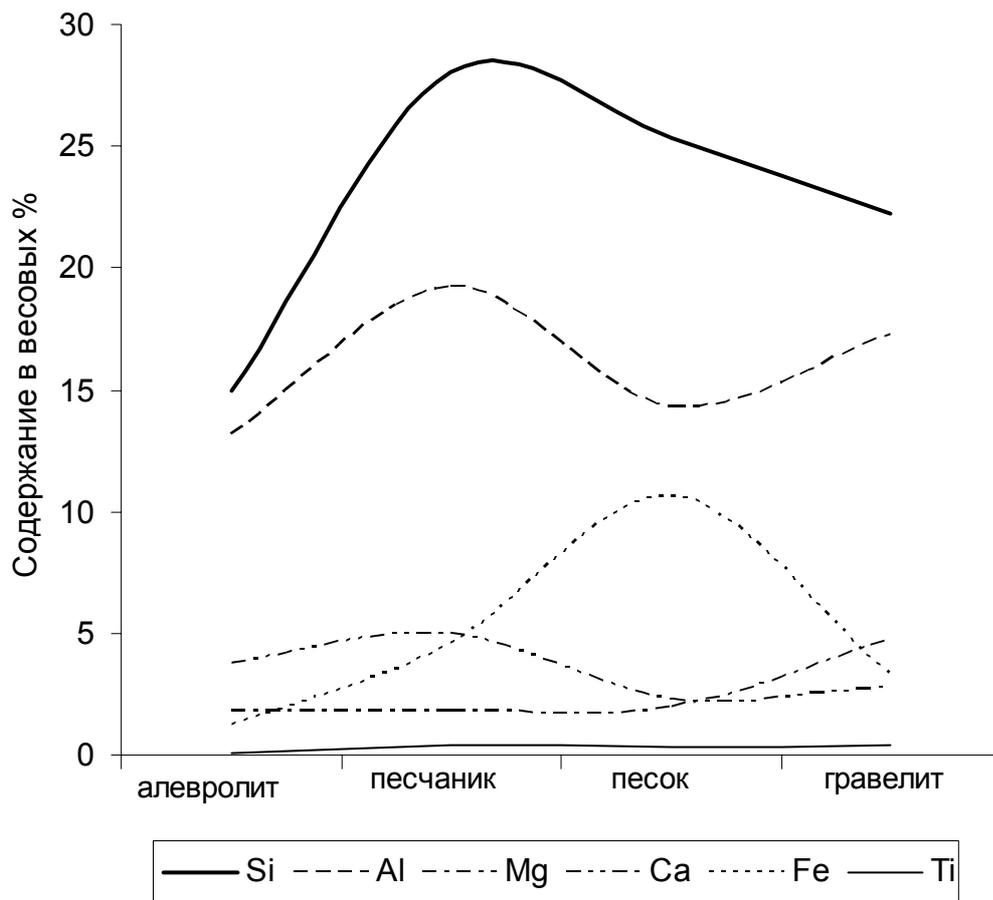


Рисунок 1 – Распределение элементов по литологическим типам пород

Проведение группировки по таблице 6 позволяет получить 4 выборки концентраций кремния, алюминия, магния, кальция, железа, марганца, никеля, титана, ванадия, хрома, циркония, меди соответственно по алевролитам, песчаникам, пескам, гравелитам. Результаты группировки необходимо отразить в таблице 7.

По данным определения средних содержаний составить график распределения элементов по литологическим типам пород (рисунок 1).

При составлении графика по оси абсцисс показываем в виде одинаковых отрезков литологический тип. По оси ординат откладываем среднее значение концентраций каждого компонента в весовых процентах, заданное в таблице 7. Предварительно для элемента, или группы элементов величины содержаний которых сопоставимы, на оси ординат выбираем соответствующую цену деления. В приведенном примере содержания Si, Al, Mg, Fe, Ca, Ti сопоставимы – это проценты и первые три десятка процентов. Концентрации же другой группы элементов – Mn, V, Cu, Ni, Cr, Zn – отличаются на 2-3 порядка. Поэтому и цена деления, принятая для отображения их процентных содержаний по оси ординат, будет разная. В первом случае, в 1 см – 2%, во-втором – 0,005%. Можно это распределение путем выбора соответствующей шкалы для отображения содержаний компонента показать не для 2-х, а для 4-х групп компонентов, отделив Ti, Ca, Fe, Mg от Si, Al и Cu, Ni, Cr, Zn от Mn, V.

## 6 Лабораторная работа № 6 Графическое изображение аналитических результатов геохимических исследований

Основой для выполнения работы служат таблицы № 8 и 9.

В таблицах показаны содержания элементов-индикаторов в нефелиновых сиенитах разных генетических типов (таблица № 8) и содержание натрия, калия, алюминия, кремния, необходимые для характеристики основности-щелочности в этих породах (таблица 9).

Задание:

- 1 Построить диаграммы зависимости элементов – индикаторов в нефелиновых сиенитах разных генетических типов от общей щелочности и относительной основности.

Общая щелочность определяется суммой щелочей Na+K, относительная основность – отношением общей щелочности к произведению алюминия

и кремния  $\frac{Na + K}{Si \cdot Al}$ .

Последовательность выполнения задания такова:

- а) определяем общую щелочность;
- б) определяем относительную основность.

Таблица 8 – Концентрации элементов в нефелиновых сиенитах

| Генетический тип нефелиновых сиенитов | Содержания элементов в $n \cdot 10^{-4}\%$ |     |     |     |    |    |    |    |    |     |     |    |    |
|---------------------------------------|--|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|-----|-----|----|----|
|                                       | Nb   | Ta  | Zr  | TR  | Ni | Co | Cr | V  | Se | Li  | Rb  | Cs | Pb |
| Коровые                               | 32   | 2,5 | 200 | 135 | 2  | 2  | 17 | 10 | 8  | 60  | 210 | 8  | 21 |
| Базальтоидные                         | 24   | 1,6 | 116 | 170 | 6  | 6  | 53 | 54 | 17 | 30  | 170 | 3  | 12 |
| Гибридные                             | 305  | 18  | 980 | 760 | 44 | 38 | 39 | -  | 54 | 110 | 250 | 16 | 10 |

Таблица 9

| Элемент | Содержание в вес.% в породах разных типов |               |           |
|---------|---|---------------|-----------|
|         | Коровые                                   | Базальтоидные | Гибридные |
| Na      | 4,5                                       | 3,2           | 6,4       |
| K       | 7,1                                       | 6,8           | 8,6       |
| Si      | 35  | 23            | 28,8      |
| Al      | 23,2                                      | 31            | 20,4      |

Таблица 10 – Расчет относительной основности и общей щелочности.

| Параметры системы                           | Коровые | Базальтоидные | Гибридные |
|---|---------|---------------|-----------|
| Общая щелочность<br>Na+K                    |         |               |           |
| Относительная основность<br>Na+K<br>Si : Al |         |               |           |

Результаты определений отражаем в составляемой таблице № 10

Затем строится диаграмма, на которой показывается:

- распределение элемента по трем генетическим типам нефелиновых сиенитов;

- изменение общей щелочности и относительной основности.

Для построения такой диаграммы на оси абсцисс в виде равных отрезков отражают генетический тип пород – коровые, базальтоидные и гибридные. На оси ординат в соответствии с принятой для элементов ценой деления шкалы оценок откладывают содержание элементов в весовых процентах.

Сложности в построении диаграмм зависимости связаны с резким различием концентраций разных элементов-индикаторов в составе нефелиновых сиенитов отличающихся на 1-2 порядка: от  $980 \cdot 10^{-4}\%$  (Zr в гибридных сиенитах) до  $2 \cdot 10^{-4}\%$  (Ni, Co в коровых сиенитах).

Для выбора соответствующий шкалы оценок концентраций элементов их необходимо сгруппировать по близости содержаний, что позволит правильно определить цену деления, обеспечивающую наглядность графического изображения характера распределения элементов.

Так, общую шкалу с ценой деления  $20 \cdot 10^{-4}\%$  в 1 см можно использовать для показа содержаний хрома, скандия, цинка, рубидия и ниобия. Для наглядного изображения распределения суммы редких земель и циркония потребуется шкала с ценой деления  $50 \cdot 10^{-4}\%$  в 1 см. Кобальт и ванадий наглядны при использовании цены деления в  $40 \cdot 10^{-4}\%$ . Как это выглядит на графике показывают рисунки 2; 3.

По близости величин концентраций остальные элементы можно объединить в группы: никель, кобальт, скандий, ванадий, хром и тантал, цезий, свинец (рисунок 3). Для них потребуется шкала с ценой деления  $4 \cdot 10^{-4}\%$  в 1 см.

Для показа характера зависимости концентраций элементов и их распределения от общей щелочности и относительной основности по данным таблицы 3 строят кривые изменения этих параметров при переходе от коровых через базальтоидные к гибридным разностям пород. Кривые общей щелочности (Na+K) и относительной основности ( $\frac{Na + K}{Si \cdot Al}$ ) выносятся на обе диаграммы.

Затем проводится интерпретация наглядно показанных соотношений каждого элемента с изменением условий кислотности, щелочности.

Покажем, как проводятся такая интерпретация на примере хрома. Так содержание хрома в гибридных и базальтоидных разностях заметно превышает его количество в коровых сиенитах, причем в базальтоидных разностях намечено его заметное концентрирование. При этом для хрома характерна обратная зависимость его концентраций от щелочности и основности пород. В то время как параметры – щелочность и относительная основность уменьшается по мере перехода от коровых образований к базальтоидным, содержание хрома возрастает. Общая щелочность и относительная основность в гибридных породах увеличивается, а содержание хрома падает. Следовательно высокие содержания хрома не характерны для нефелиновых сиенитов корового происхождения. Они указывают на базальтоидный характер первоначального субстрата и характерны для пород смешенного гибридного происхождения. Тенденцию к резкому увеличению содержания от коровых к базальтоидным проявляет и ванадий. Распределение остальных элементов на прямую соотносится с изменением общей щелочности, относительной основности. При этом большинство элементов концентрируется в гибридных породах, для которых характерны наиболее высокие содержания циркония, скандия, редких земель, тантала, цинка, что указывает на их связь с гибридными магмами.

СОД.  
в  $n \cdot 10^{-4} \%$

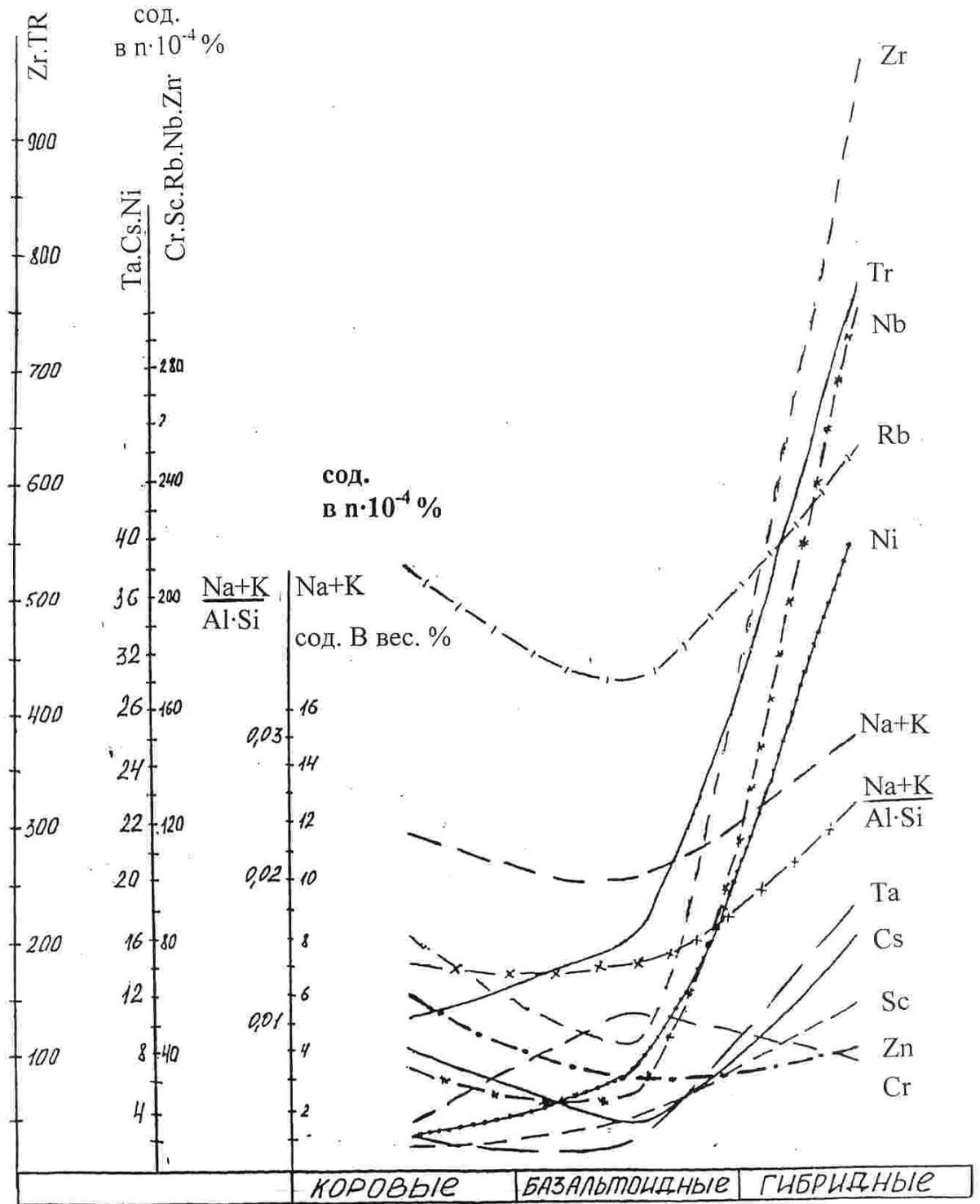


Рис. 2 – Диаграмма распределения и зависимости содержания от щелочности

сод.  
в  $10^{-4}$  %

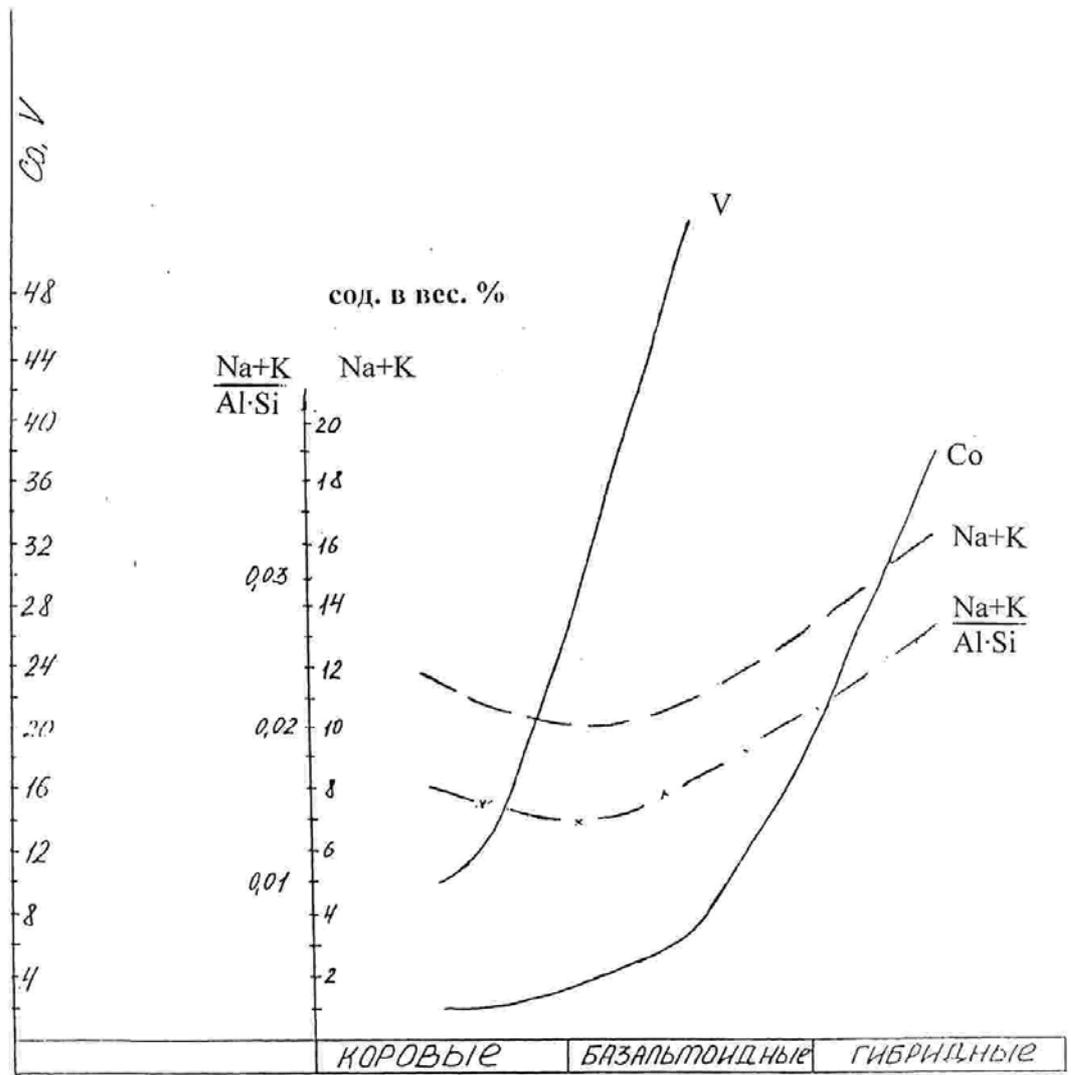


Рис. 3 – Диаграмма распределения элементов и зависимости содержаний от щелочности и относительной основности

## **7 Лабораторная работа № 7 Построение геохимических карт изоконцентраций элементов**

Задание:

По данным таблицы 11 и плана размещения точек опробования построить карты распределения элементов, используя линии равных концентраций (изоконцентраций).

Линии изоконцентраций элементов строятся с применением способа интерполяции и экстраполяции. Более наглядно и просто строить карты моноэлементные. В нашем случае это будут карты для 12 элементов. Расчетные точки определяются путем разбивки расстояния между двумя ближайшими точкам отбора проб на равные отрезки в соответствии с принятым шагом размещения линий изоконцентраций. Разбивка показана на рисунке 4, где отстраивается геохимическая карта распределения концентраций кремния. Зная расстояние между пунктами проанализированных проб и разницу в содержаниях элемента между ними, определяют цену деления измеренного отрезка и затем показывают положение точек соответствующих концентраций на карте. Для геохимической карты изоконцентраций кремния это будут точки через каждые 5%.

Для изучения распределения элементов химических элементов путем построения карт изоконцентрации с последующим оконтуриванием района их концентрирования, применяются компьютерные технологии: 3D Field, ESR 1, Spatial Analyst, Surfer Goldenwape (рисунки 5-9).

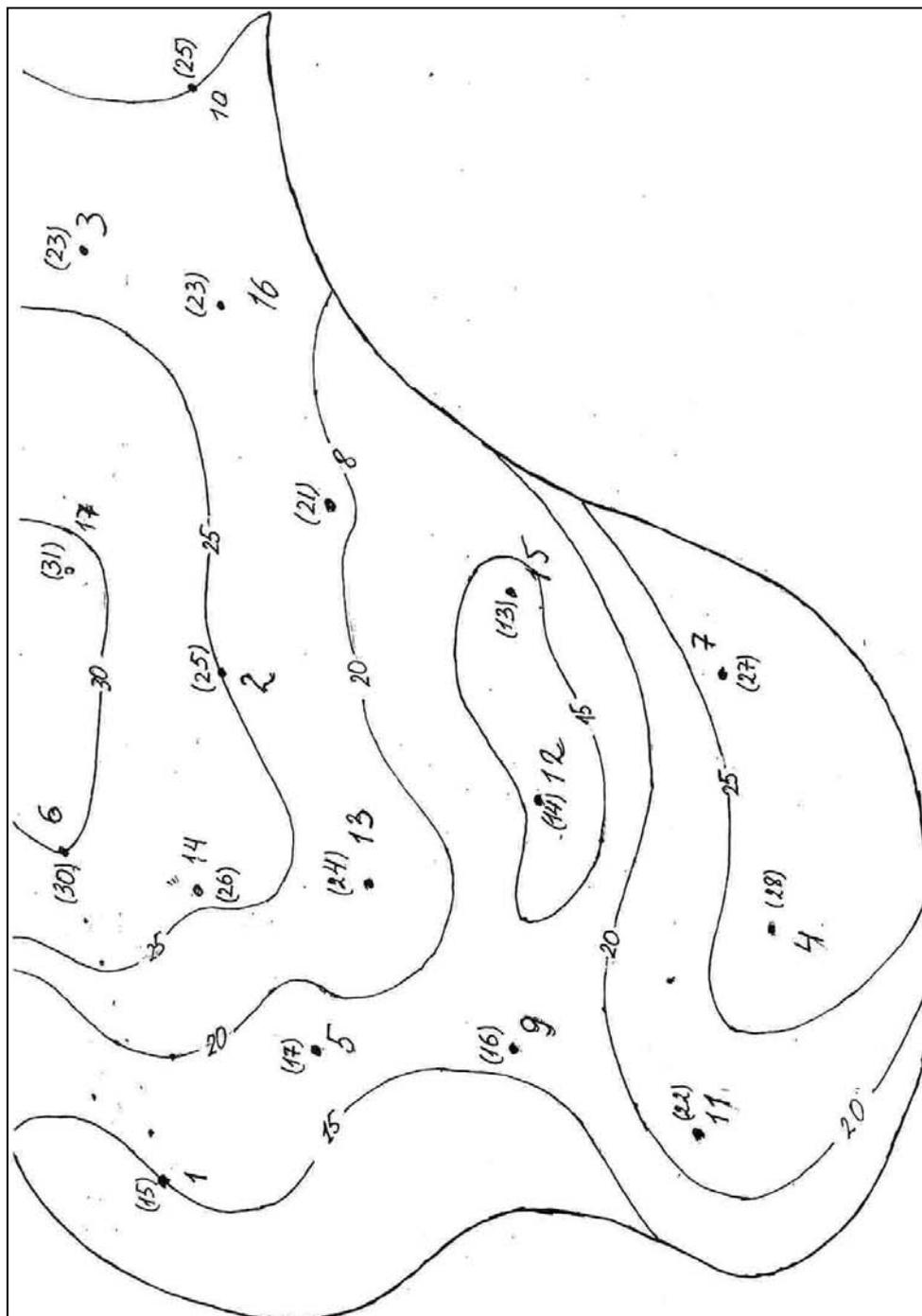


Рисунок 4 — Карта изоконцентрации кремния

Таблица 11 – Результаты опробования донных осадков озера бассейна

| №<br>№<br>проб | Элементы и их содержание в весовых % |    |    |    |    |      |       |      |       |       |       |       |
|----------------|--------------------------------------|----|----|----|----|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|                | Si                                   | Al | Mg | Ca | Fe | Mn   | Ni    | Ti   | V     | Cr    | Zr    | Cu    |
| 1              | 15                                   | 10 | 3  | 5  | 1  | 0,02 | 0,003 | 0,1  | 0,04  | 0,006 | 0,004 | 0,003 |
| 4              | 28                                   | 25 | 7  | 8  | 5  | 0,06 | 0,002 | 0,3  | 0,07  | 0,004 | 0,003 | 0,009 |
| 7              | 27                                   | 24 | 6  | 7  | 4  | 0,05 | 0,001 | 0,2  | 0,06  | 0,003 | 0,002 | 0,008 |
| 2              | 25                                   | 15 | 1  | 2  | 25 | 0,01 | 0,001 | 0,2  | 0,05  | 0,002 | 0,006 | 0,005 |
| 5              | 17                                   | 12 | 2  | 4  | 2  | 0,03 | 0,002 | 0,2  | 0,05  | 0,008 | 0,004 | 0,002 |
| 15             | 13                                   | 8  | 1  | 3  | 1  | 0,02 | 0,003 | 0,02 | 0,003 | 0,004 | 0,004 | 0,003 |
| 6              | 30                                   | 16 | 6  | 4  | 5  | 0,07 | 0,04  | 0,5  | 0,08  | 0,003 | 0,004 | 0,01  |
| 14             | 26                                   | 13 | 2  | 3  | 3  | 0,02 | 0,003 | 0,4  | 0,005 | 0,003 | 0,005 | 0,006 |
| 11             | 22                                   | 17 | 4  | 2  | 3  | 0,07 | 0,005 | 0,3  | 0,07  | 0,004 | 0,002 | 0,007 |
| 10             | 25                                   | 15 | 3  | 2  | 4  | 0,03 | 0,003 | 0,4  | 0,007 | 0,002 | 0,005 | 0,007 |
| 9              | 16                                   | 11 | 1  | 3  | 1  | 0,02 | 0,001 | 0,1  | 0,04  | 0,007 | 0,003 | 0,002 |
| 17             | 24                                   | 14 | 2  | 1  | 3  | 0,02 | 0,002 | 0,3  | 0,06  | 0,001 | 0,005 | 0,006 |
| 3              | 23                                   | 18 | 5  | 3  | 4  | 0,08 | 0,016 | 0,4  | 0,08  | 0,004 | 0,001 | 0,008 |
| 16             | 23                                   | 17 | 6  | 4  | 3  | 0,09 | 0,007 | 0,5  | 0,09  | 0,005 | 0,005 | 0,007 |
| 12             | 14                                   | 19 | 2  | 4  | 1  | 0,01 | 0,002 | 0,19 | 0,03  | 0,005 | 0,005 | 0,002 |
| 13             | 31                                   | 17 | 7  | 5  | 6  | 0,08 | 0,006 | 0,6  | 0,08  | 0,004 | 0,006 | 0,02  |
| 8              | 21                                   | 17 | 4  | 2  | 3  | 0,09 | 0,007 | 0,5  | 0,07  | 0,005 | 0,002 | 0,009 |

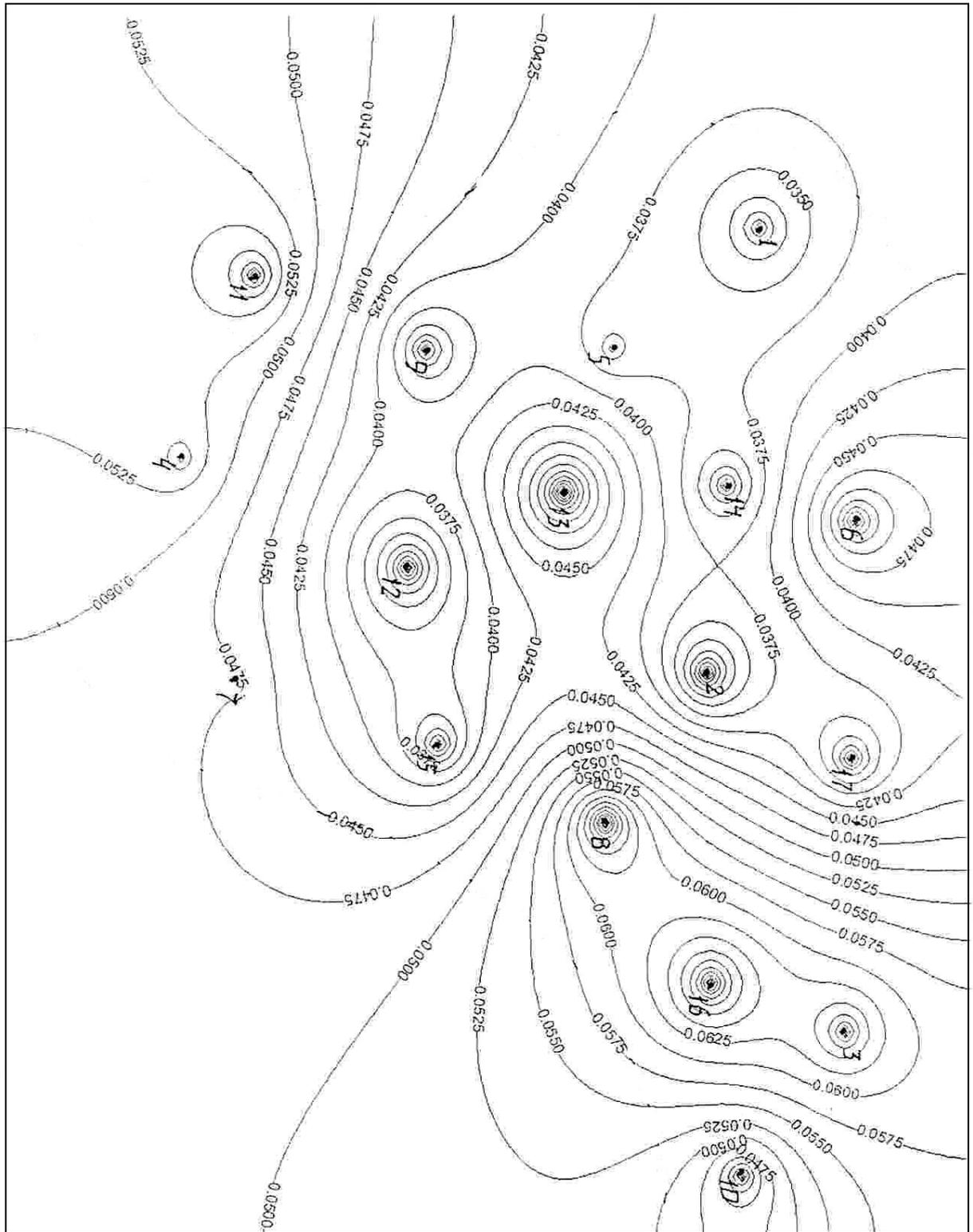


Рисунок 5 – Карта распределения марганца в донных осадках  
озерного бассейна

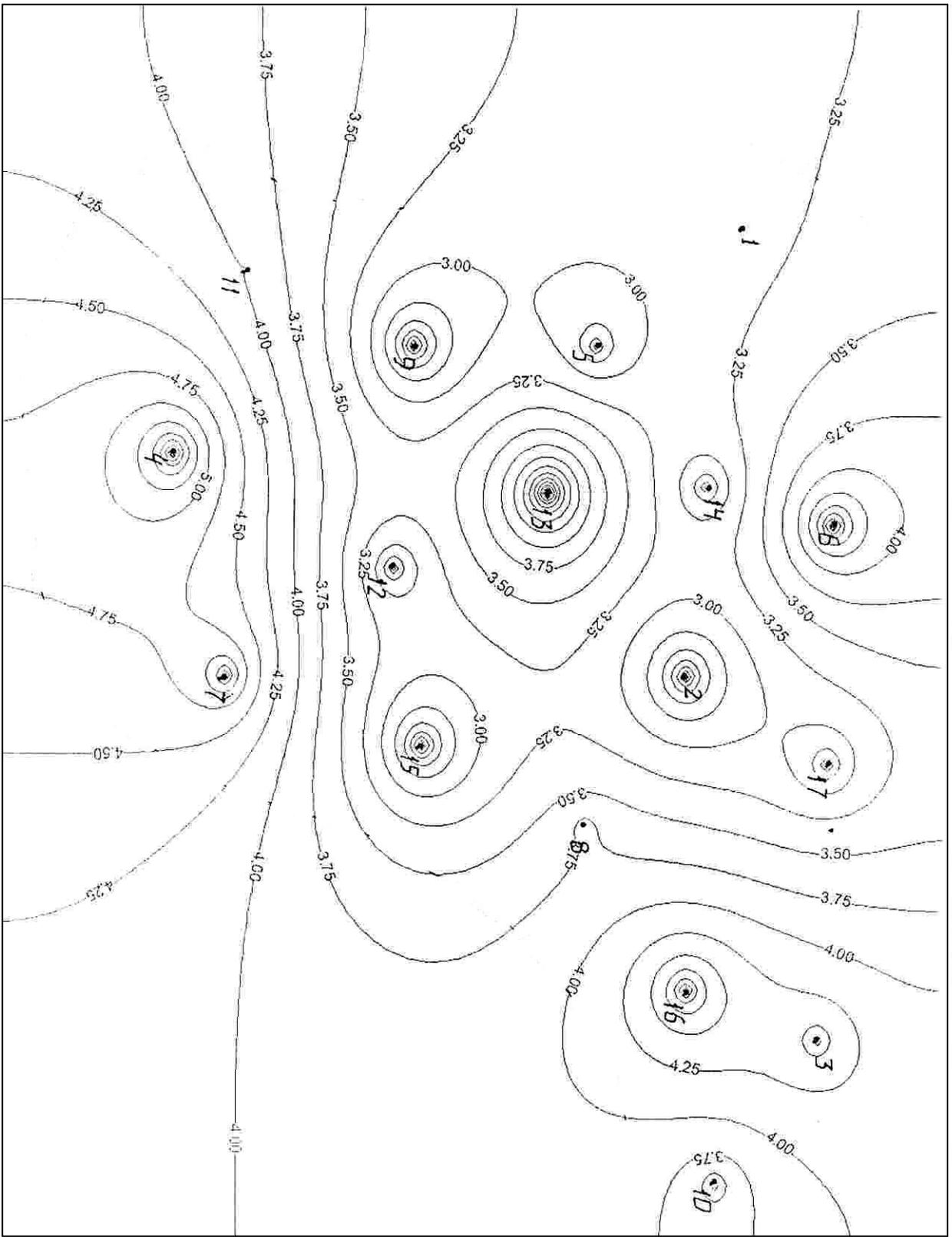


Рисунок 6 – Карта распределения магния в донных осадках

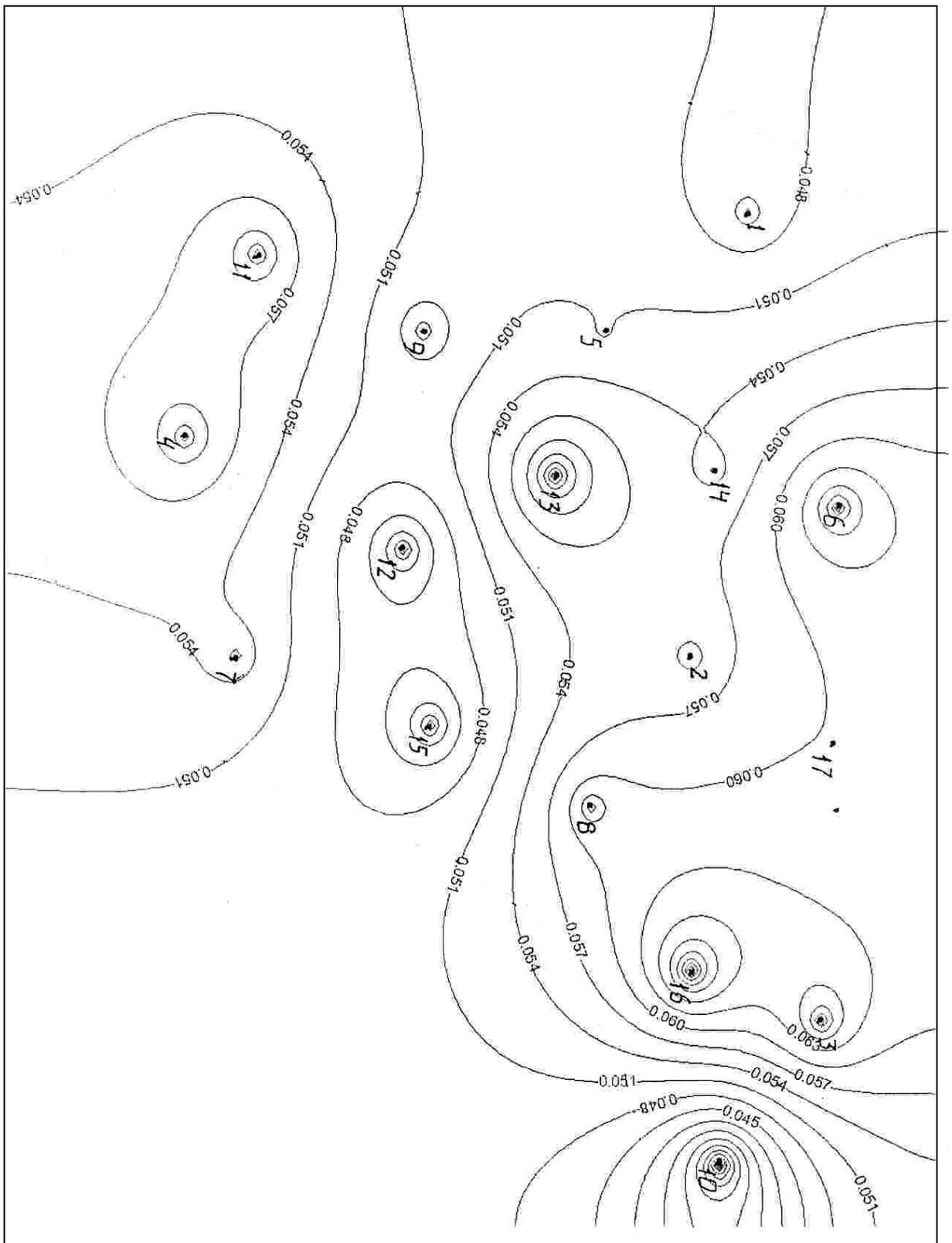


Рисунок 7 – Карта распределения ванадия в донных осадках

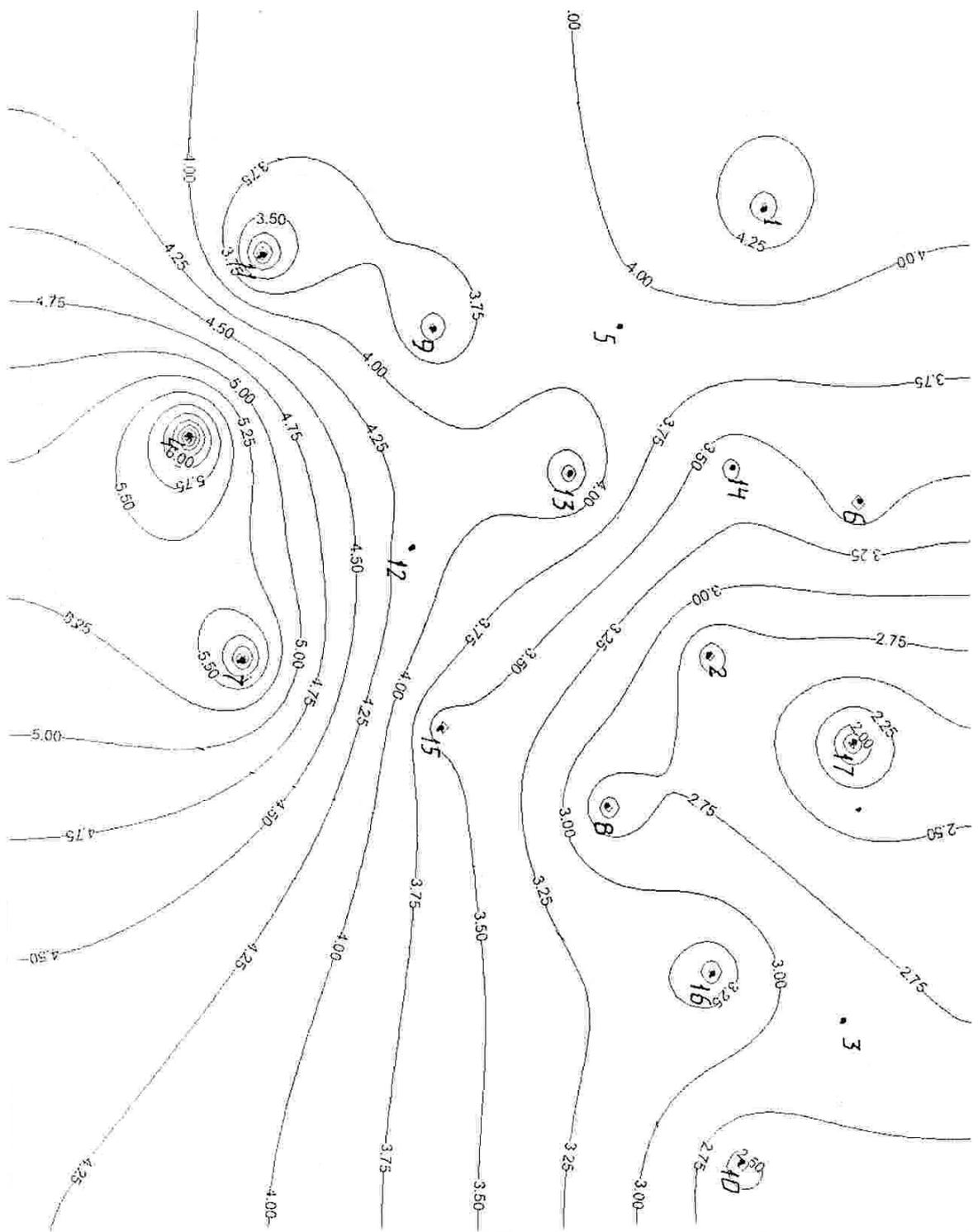


Рисунок 8 – Карта распределения кальция в донных осадках  
озерного бассейна

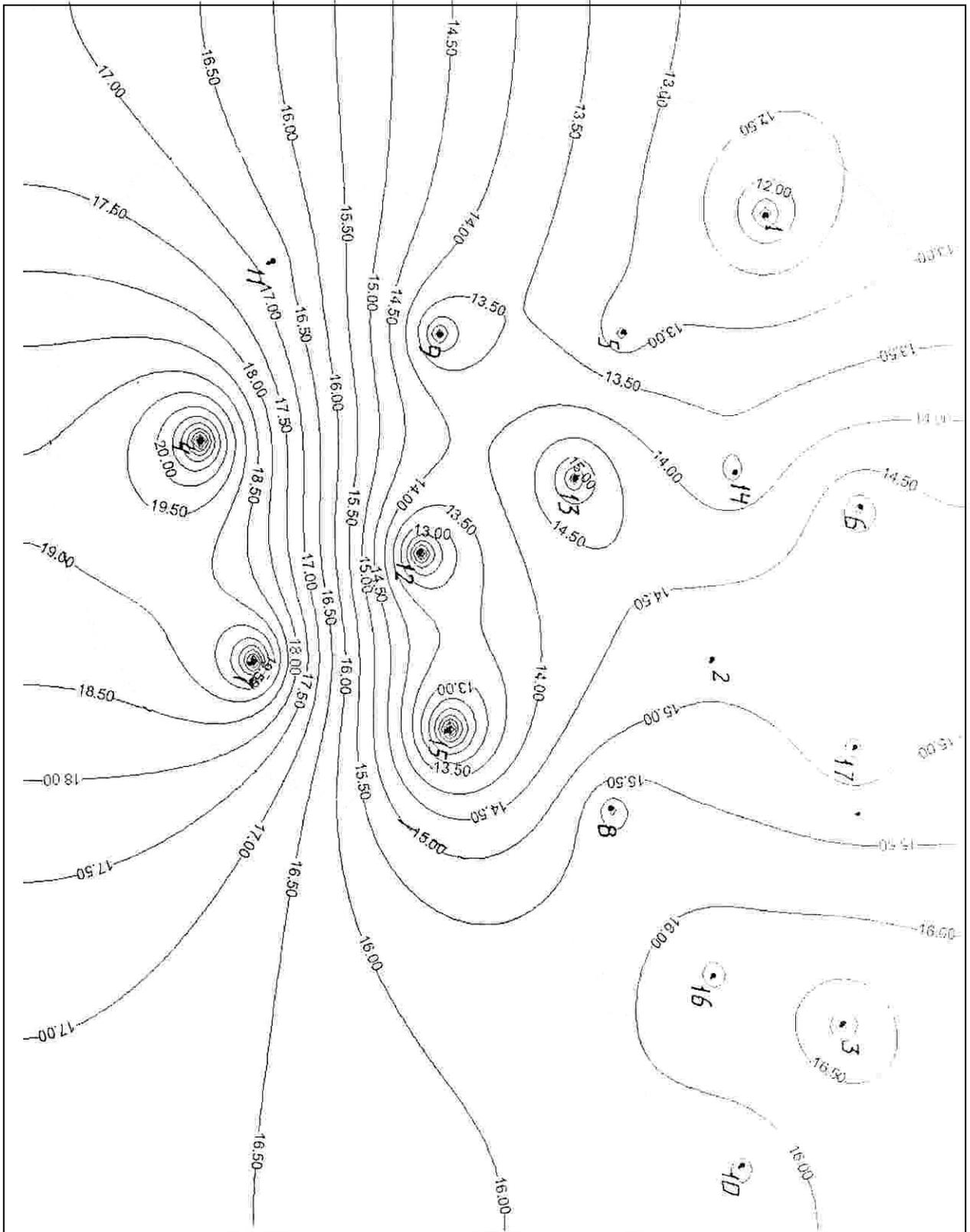


Рисунок 9 – Карта распределения алюминия в донных осадках

## **Заключение**

Геохимические, в первую очередь литохимические, методы широко применяются при прогнозировании и поисках месторождений полезных ископаемых. Прикладной геохимией решается широкий круг задач с использованием аналитических методик с последующей обработкой результатов анализов методами математической статистики. Ряд задач, решаемых при такой обработке, нашел отражение в данном лабораторном практикуме. Приведенные расчеты позволяют выделить и использовать количественные геохимические показатели в качестве критериев оценки распределения элементов в геологических комплексах, выделить абсолютные содержания элементов, оценить контрастность распределения познакомиться с основами геохимического картирования и графической обработки геохимических данных.

## Список использованных источников

- 1 Аристов В.В. Методика геохимических поисков твердых полезных ископаемых. – М.: Недра, 1988. – 137с.
- 2 Термины, определения и обозначения метрологических характеристик анализа вещества //ЖАХ. – 1975, т. 30, вып. 10. – С. 2058-2063.
- 3 Юфа Б.Я. Оценка систематических расхождений между результатами анализов с учетом метрологических параметров аналитических методов// Метрология- 1972- №6. – С. 57-60.
- 4 Шейнина Г.А., Роль точности анализа при исследовании природных закономерностей. – В книге: «Минералогия и геохимия». Вып. 4, Л., Изд-во ЛГУ, 1972. – С. 74-77.
- 5 Алексеенко В.А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. – М.: «Логос», 1988. – 353 с.
- 6 Методы обработки цифровой информации при геохимических поисках. – М.: 1975. – 106 с.
- 7 Ткачев Ю.А., Юдович Я.Э. Статистическая обработка геохимических данных. Л.: - Наука, 1975. – 233 с.
- 8 Статистические методы геохимических исследований, Вып. 4, М.: - 1971, с. 3-10.