

Henryk PENDIAS

Główne i poboczne składniki chemiczne w amerykańskich, francuskich i niemieckich wzorcowych próbach skał

Z rozwojem geologii wiąże się również rozwój dyscyplin pokrewnych, jak petrografii, mineralogii i geochemii, których przedmiotem badań jest między innymi chemizm skał i minerałów. Z wymienionych dziedzin geochemia w najszerszym zakresie korzysta z analizy składu chemicznego minerałów i skał. Stąd też nie bez znaczenia dla geochemii jest uzyskiwanie możliwie dokładnych i porównywalnych wyników analitycznych, tym bardziej że stanowią one podstawę dla rozważań i interpretacji wielu zagadnień teoretycznych i stosowanych.

W analitycznych pracach geochemicznych i innych duży nacisk kładzie się na adaptację odpowiednich metod z uwzględnieniem stosowania nowoczesnej i sprawnej aparatury fizykochemicznej. Niezależnie jednak od stosowanych metod punktem odniesienia, jak i czynnikiem pozwalającym na przeprowadzenie kontroli otrzymywanych wyników powinny być wzorce naturalne o mineralnym składzie zbliżonym do badanych próbek. Wzorce te muszą mieć również dokładnie określony skład chemiczny, co może być zapewnione jedynie przez wykonanie analiz w różnych laboratoriach i różnymi metodami. Często brak takich wzorców zmusza poszczególne ośrodki badawcze lub nawet laboratoria do sporządzania ich we własnym zakresie, co ze zrozumiałych względów ogranicza się do przygotowania małych ilości i nie gwarantuje w pełni jednoznacznego określenia składu chemicznego. Również w wielu przypadkach stosuje się z konieczności wzorce syntetyczne, które jakkolwiek są bardzo przydatne, to jednak rzadko tylko mogą zastąpić wzorce naturalne.

Należy także wspomnieć o wzorcach surowców mineralnych przygotowywanych i opracowywanych przez różne ośrodki badawcze. Wzorce te najczęściej reprezentują dość ściśle określony zespół minerałów o znaczeniu praktycznym i dlatego w badaniach geochemicznych są wykorzystywane jedynie przy opracowywaniu wybranych zagadnień, w których nie istnieje potrzeba nawiązywania do skał w szerszym tego słowa pojęciu.

Z istniejących wzorców skał o znaczeniu międzynarodowym omówiono 9: 2 wzorce amerykańskie — granit G-1 i diabaz W-1,

3 wzorce francuskie — granity GA, GH i bazalt BR oraz 4 wzorce niemieckie — granit GM, bazalt BM, łupek TB i wapień KH.

Wzorce granit G-1 i diabaz W-1 zostały sporządzone przez służbę geologiczną USA w roku 1951. Charakteryzują się one pełną dokumen-

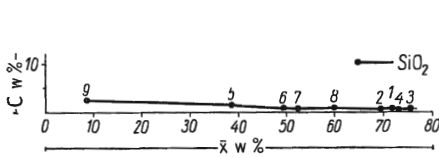


Fig. 1

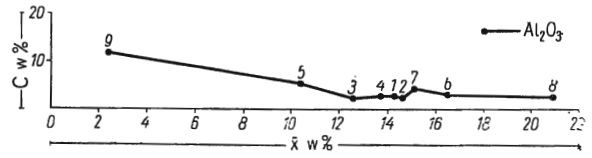


Fig. 2

Fig. 1. Zależność odchylenia względnego (C) od średniej zawartości (\bar{x}) dla SiO_2
Dependence of relative deviation (C) upon average contents (\bar{x}) for SiO_2

1 — granit amerykański G-1; 2 — granit francuski GA; 3 — granit francuski GH;
4 — granit niemiecki GM; 5 — bazalt francuski BR; 6 — bazalt niemiecki BM;
7 — diabaz amerykański W-1; 8 — łupek niemiecki TB; 9 — wapień niemiecki KH.
1 — American granite G-1; 2 — French granite GA; 3 — French granite GH; 4 —
German granite GM; 5 — French basalt BR; 6 — German basalt BM; 7 — American
basalt W-1; 8 — German schist TB; 9 — German limestone KH.

Fig. 2. Zależność odchylenia względnego (C) od średniej zawartości (\bar{x}) dla Al_2O_3
Dependence of relative deviation (C) upon average contents (\bar{x}) for Al_2O_3
Objaśnienia jak na fig. 1
Explanations as in Fig. 1

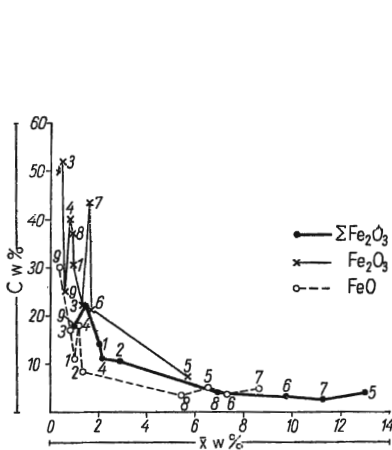


Fig. 3

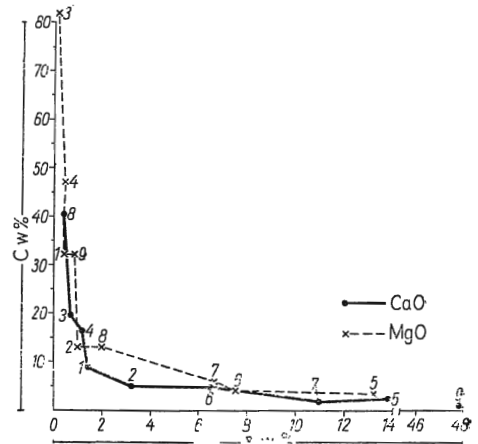


Fig. 4

Fig. 3. Zależność odchylenia względnego (C) od średniej zawartości (\bar{x}) dla $\Sigma \text{Fe}_2\text{O}_3$,
 Fe_2O_3 , FeO
Dependence of relative deviation (C) upon average contents (\bar{x}) for $\Sigma \text{Fe}_2\text{O}_3$,
 Fe_2O_3 , FeO
Objaśnienia jak na fig. 1
Explanations as in Fig. 1

Fig. 4. Zależność odchylenia względnego (C) od średniej zawartości (\bar{x}) dla CaO ,
 MgO
Dependence of relative deviation (C) upon average contents (\bar{x}) for CaO ,
 MgO
Objaśnienia jak na fig. 1
Explanations as in Fig. 1

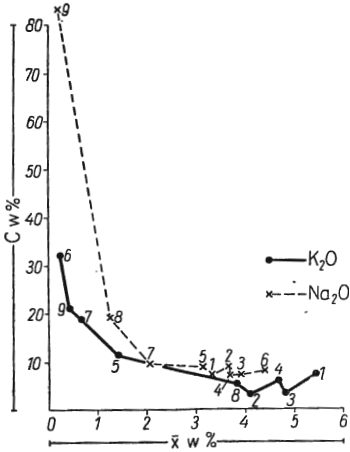


Fig. 5

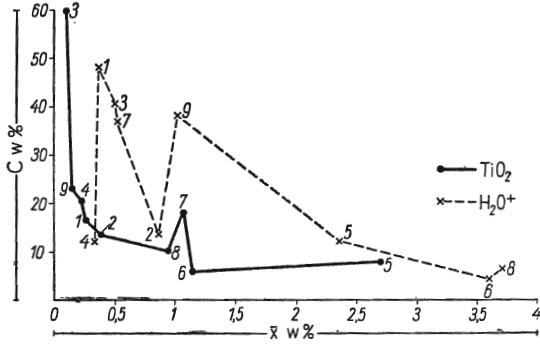


Fig. 6

Fig. 5. Zależność odchylenia względnego (C) od średniej zawartości (\bar{x}) dla K₂O, Na₂O

Dependence of relative deviation (C) upon average contents (\bar{x}) for K₂O, Na₂O

Objaśnienia jak na fig. 1

Explanations as in Fig. 1

Fig. 6. Zależność odchylenia względnego (C) od średniej zawartości (\bar{x}) dla TiO₂, H₂O⁺

Dependence of relative deviation (C) upon average contents (\bar{x}) for TiO₂, H₂O⁺

Objaśnienia jak na fig. 1

Explanations as in Fig. 1

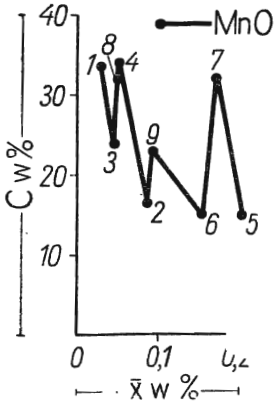


Fig. 7

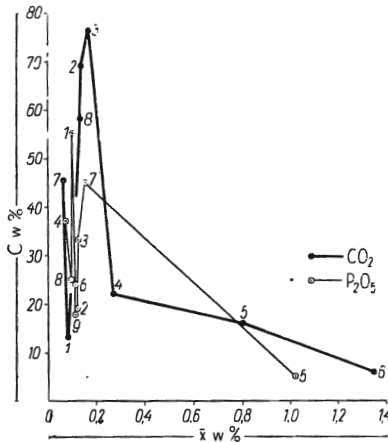


Fig. 8

Fig. 7. Zależność odchylenia względnego (C) od średniej zawartości (\bar{x}) dla MnO

Dependence of relative deviation (C) upon average contents (\bar{x}) for MnO

Objaśnienia jak na fig. 1

Explanations as in Fig. 1

Fig. 8. Zależność odchylenia względnego (C) od średniej zawartości (\bar{x}) dla CO₂, P₂O₅

Dependence of relative deviation (C) upon average contents (\bar{x}) for CO₂, P₂O₅

Objaśnienia jak na fig. 1

Explanations as in Fig. 1

Tabela 1

Średnie zawartości (\bar{x}) głównych i pobocznych składników chemicznych we wzorcowych próbach skał (w % wagowych)

Składniki chemiczne	G—1	GA	GH	GM	BR	BM	W—1	TB	KH
SiO ₂	72,35	69,71	75,56	73,22	38,44	49,39	52,40	60,09	8,60
TiO ₂	0,26	0,38	0,10	0,22	2,70	1,15	1,07	0,94	0,14
Al ₂ O ₃	14,32	14,63	12,57	13,71	10,37	16,46	15,11	20,88	2,39
Fe ₂ O ₃	0,95	1,29	0,48	0,87	5,70	1,72	1,62	0,94	0,58
FeO	0,99	1,33	0,82	1,12	6,53	7,24	8,63	5,42	0,38
MnO	0,03	0,085	0,046	0,05	0,20	0,15	0,17	0,05	0,09
MgO	0,40	0,99	0,13	0,43	13,21	7,48	6,58	1,97	0,75
CaO	1,40	2,52	0,72	1,16	13,84	6,50	10,97	0,39	47,80
Na ₂ O	3,31	3,66	3,91	3,68	3,15	4,44	2,07	1,27	0,21
K ₂ O	5,42	4,07	4,81	4,66	1,42	0,21	0,67	3,83	0,39
H ₂ O+	0,36	0,88	0,51	0,34	2,37	3,61	0,54	3,70	1,02
H ₂ O—	0,06	0,11	0,11		0,46		0,16		
P ₂ O ₅	0,10	0,12	0,01	0,07	1,02	0,11	0,15	0,10	0,11
CO ₂	0,08	0,13	0,17	0,27	0,80	1,34	0,06	0,13	37,51
S									0,13
ΣFe ₂ O ₃	2,04	2,79	1,39	2,11	12,99	9,73	11,22	6,93	0,99

G—1 — granit amerykański; GA — granit francuski; GH — granit francuski; GM — granit niemiecki; BR — bazalt francuski; BM — bazalt niemiecki; W—1 — diabaz amerykański; TB — tupek niemiecki; KH — wapień niemiecki

Tabela 2

SiO₂ we wzorcowych próbach skał

	G—1	GA	GH	GM	BR	BM	W—1	TB	KH
\bar{x}	72,35	69,71	75,56	73,22	38,44	49,39	52,40	60,09	8,60
s	0,48	0,45	0,48	0,29	0,52	0,26	0,33	0,31	0,21
C	0,7	0,7	0,6	0,4	1,4	0,5	0,6	0,6	2,4
$\bar{x}-s$	71,87	69,26	75,08	72,93	37,92	49,13	52,07	59,78	8,39
$\bar{x}+s$	72,83	70,16	76,04	73,51	38,96	49,65	52,73	60,40	8,81
n	60	15	15	27	14	27	60	26	25

\bar{x} — średnia zawartość (w % wag.), s — odchylenie standardowe; C — odchylenie względne, n — ilość analiz

tacją makro- i mikroskładu w oparciu o analizy wykonane przez kilkadziesiąt laboratoriów różnych krajów. Analizy tych wzorców wraz z dyskusją i przeliczeniami statystycznymi wyników są zawarte w wielu publikacjach (np. H. W. Fairbairn, L. H. Arhens i in., 1951; R. E. Stevens, W. W. Niles i in., 1960; M. Clark, D. J. Swaine, 1962; M. Fleischer, R. E. Stevens, 1962).

Wzorce francuskie granit GA i GH oraz bazalt BR zostały przygotowane w roku 1963 przez Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques w Nancy. Główne i poboczne składniki chemiczne w tych

Tabela 3

TiO₂ we wzorcowych próbach skał

	G—1	GA	GH	GM	BR	BM	W—1	TB	KH
\bar{x}	0,26	0,38	0,10	0,22	2,70	1,15	1,07	0,94	0,14
s	0,04	0,05	0,06	0,05	0,21	0,07	0,20	0,09	0,033
C	16,6	13,2	60,0	21,3	7,8	5,8	18,3	10,0	23,0
$\bar{x}-s$	0,22	0,33	0,04	0,17	2,49	1,08	0,87	0,85	0,107
$\bar{x}+s$	0,30	0,43	0,16	0,27	2,91	1,22	1,27	1,03	0,173
n	60	15	14	27	14	26	60	25	24

Tabela 4

Al₂O₃ we wzorcowych próbach skał

	G—1	GA	GH	GM	BR	BM	W—1	TB	KH
\bar{x}	14,32	14,63	12,57	13,71	10,37	16,46	15,11	20,88	2,39
s	0,37	0,33	0,31	0,36	0,55	0,49	0,63	0,52	0,28
C	2,6	2,3	2,5	2,7	5,3	2,9	4,2	2,5	11,8
$\bar{x}-s$	13,95	14,30	12,26	13,35	9,82	15,97	14,48	20,36	2,11
$\bar{x}+s$	14,69	14,96	12,88	14,07	10,92	16,95	15,74	21,40	2,67
n	60	14	14	25	13	27	60	26	25

Tabela 5

Fe₂O₃ we wzorcowych próbach skał

	G—1	GA	GH	GM	BR	BM	W—1	TB	KH
\bar{x}	0,95	1,29	0,48	0,87	5,70	1,72	1,62	0,94	0,58
s	0,30	0,28	0,25	0,35	0,42	0,37	0,71	0,36	0,15
C	31,5	21,7	52,1	40,0	7,4	21,0	43,5	37,0	25,0
$\bar{x}-s$	0,65	1,01	0,23	0,52	5,28	1,35	0,91	0,58	0,43
$\bar{x}+s$	1,25	1,57	0,73	1,22	6,12	2,09	2,33	1,30	0,73
n	57	11	11	20	11	20	58	19	17

Tabela 6

FeO we wzorcowych próbach skał

	G—1	GA	GH	GM	BR	BM	W—1	TB	KH
\bar{x}	0,99	1,33	0,82	1,12	6,53	7,24	8,63	5,42	0,38
s	0,11	0,11	0,14	0,20	0,30	0,28	0,41	0,18	0,11
C	11,3	8,3	17,1	18,2	4,6	3,8	4,7	3,3	30,0
$\bar{x}-s$	0,88	1,22	0,68	0,92	6,23	6,96	8,22	5,24	0,27
$\bar{x}+s$	1,10	1,44	0,96	1,32	6,83	7,52	9,04	5,60	0,49
n	59	11	11	20	11	20	58	19	17

Tabela 7

 ΣFe jako Fe_2O_3 we wzorcowych próbach skal

	G-1	GA	GH	GM	BR	BM	W-1	TB	KH
\bar{x}	2,04	2,79	1,39	2,11	12,99	9,73	11,22	6,93	0,99
s	0,28	0,29	0,31	0,23	0,44	0,31	0,28	0,27	0,18
C	13,9	10,4	22,3	10,9	3,9	3,2	2,5	3,9	17,8
$\bar{x}-s$	1,76	2,50	1,08	1,88	12,55	9,24	10,94	6,66	0,81
$\bar{x}+s$	2,32	3,08	1,70	2,34	13,43	10,04	11,50	7,20	1,17
n	60	15	15	26	14	27	60	25	25

Tabela 8

MnO we wzorcowych próbach skal

	G-1	GA	GH	GM	BR	BM	W-1	TB	KH
\bar{x}	0,03	0,085	0,046	0,05	0,20	0,15	0,17	0,05	0,09
s	0,01	0,014	0,011	0,017	0,03	0,023	0,05	0,016	0,02
C	33,6	16,5	23,9	34,0	15,0	15,3	32,3	32,0	23,0
$\bar{x}-s$	0,02	0,071	0,035	0,033	0,17	0,127	0,12	0,034	0,07
$\bar{x}+s$	0,04	0,099	0,057	0,067	0,23	0,173	0,22	0,066	0,11
n	56	14	14	21	14	22	59	20	21

Tabela 9

MgO we wzorcowych próbach skal

	G-1	GA	GH	GM	BR	BM	W-1	TB	KH
\bar{x}	0,40	0,99	0,13	0,43	13,21	7,48	6,58	1,97	0,75
s	0,13	0,13	0,16	0,21	0,42	0,27	0,35	0,26	0,24
C	32,2	13,1	123,1	47,0	3,2	3,6	5,3	13,2	32,0
$\bar{x}-s$	0,27	0,86	0,0	0,22	12,79	7,21	6,23	1,71	0,51
$\bar{x}+s$	0,53	1,12	0,29	0,64	13,63	7,75	6,93	2,23	0,99
n	59	14	13	26	14	26	59	26	23

Tabela 10

CaO we wzorcowych próbach skal

	G-1	GA	GH	GM	BR	BM	W-1	TB	KH
\bar{x}	1,40	2,52	0,72	1,16	13,84	6,50	10,97	0,39	47,80
s	0,12	0,12	0,14	0,19	0,31	0,30	0,16	0,16	0,46
C	9,0	4,8	19,4	16,6	2,2	4,6	1,5	41,0	1,0
$\bar{x}-s$	1,28	2,40	0,58	0,97	13,53	6,20	10,81	0,23	47,34
$\bar{x}+s$	1,52	2,64	0,86	1,35	14,15	6,80	11,13	0,55	48,26
n	59	15	15	25	14	26	59	26	24

Tabela 11

Na₂O we wzorcowych próbach skał

	G-1	GA	GH	GM	BR	BM	W-1	TB	KH
\bar{x}	3,31	3,36	3,91	3,68	3,15	4,44	2,07	1,27	0,21
s	0,23	0,33	0,29	0,26	0,28	0,36	0,20	0,25	0,24
C	7,1	9,0	7,4	7,1	8,9	8,1	9,8	19,7	114,0
$\bar{x}-s$	3,08	3,33	3,62	3,42	2,87	4,08	1,87	1,02	0,0
$\bar{x}+s$	3,54	3,99	4,20	3,94	3,43	4,80	2,27	1,52	0,45
n	59	12	12	26	12	26	58	26	22

Tabela 12

K₂O we wzorcowych próbach skał

	G-1	GA	GH	GM	BR	BM	W-1	TB	KH
\bar{x}	5,42	4,07	4,81	4,66	1,42	0,21	0,67	3,83	0,39
s	0,39	0,13	0,14	0,27	0,16	0,07	0,13	0,20	0,08
C	7,3	3,2	2,9	5,8	11,3	32,0	19,0	5,2	21,0
$\bar{x}-s$	5,03	3,94	4,67	4,39	1,26	0,14	0,54	3,63	0,31
$\bar{x}+s$	5,81	4,20	4,95	4,93	1,58	0,28	0,80	4,03	0,47
n	59	13	13	25	12	26	58	26	22

Tabela 13

H₂O+ we wzorcowych próbach skał

	G-1	GA	GH	GM	BR	BM	W-1	TB	KH
\bar{x}	0,36	0,88	0,51	0,34	2,37	3,61	0,54	3,70	1,02
s	0,18	0,12	0,21	0,042	0,33	0,17	0,20	0,43	0,39
C	48,7	13,6	41,1	12,3	13,9	4,8	37,3	11,6	38,0
$\bar{x}-s$	0,18	0,76	0,30	0,298	2,04	3,44	0,34	3,27	0,63
$\bar{x}+s$	0,54	1,00	0,72	0,382	2,70	3,78	0,74	4,13	1,41
n	51	11	11	11	11	14	55	14	13

Tabela 14

P₂O₅ we wzorcowych próbach skał

	G-1	GA	GH	GM	BR	BM	W-1	TB	KH
\bar{x}	0,10	0,122	0,012	0,07	1,02	0,11	0,15	0,10	0,11
s	0,06	0,023	0,004	0,026	0,05	0,03	0,06	0,025	0,02
C	55,1	18,9	33,3	37,0	4,9	24,2	40,5	25,0	18,1
$\bar{x}-s$	0,04	0,099	0,008	0,044	0,97	0,08	0,09	0,075	0,09
$\bar{x}+s$	0,16	0,145	0,016	0,096	1,07	0,14	0,21	0,125	0,13
n	54	14	11	18	14	20	58	18	18

Tabela 15

CO₂ we wzorcowych próbach skał

	G-1	GA	GH	GM	BR	BM	W-1	TB	KH
\bar{x}	0,08	0,13	0,17	0,27	0,80	1,34	0,06	0,13	37,51
s	0,01	0,09	0,13	0,059	0,13	0,10	0,03	0,075	0,65
C	13,0	69,2	76,5	22,0	16,3	7,1	46,1	58,0	1,7
$\bar{x}-s$	0,07	0,04	0,04	0,211	0,67	1,24	0,03	0,055	36,86
$\bar{x}+s$	0,09	0,22	0,30	0,329	0,93	1,44	0,09	0,205	38,16
n	9	9	9	10	10	16	10	13	18

wzorcach zostały oznaczone przez 15 laboratoriów różnych krajów. Zestawienie wyników i ich przeliczenia statystyczne wraz z interpretacją graficzną są zawarte w publikacji M. Roubault, H. De la Roche i K. Govindaraju (1966). Ze względu na małą ilość wykonanych analiz pierwiastków śladowych i zaznaczające się duże rozpiętości pomiędzy poszczególnymi oznaczeniami, autorzy potraktowali otrzymane wyniki jako wstępne i wymagające dalszych uzupełnień.

Trzecią serię wzorców skał stanowią granit GM, bazalt BM, łupek TB i wapień KH sporządzone przez Centralny Instytut Geologiczny (ZGI) Niemieckiej Republiki Demokratycznej (H. Grassmann, 1964). W ramach współpracy i zgodnie z ustaleniem przez Komisję Geologiczną RWPG analizy chemiczne wspomnianych wzorców zostały wykonane przez laboratoria służb geologicznych Bułgarii, CSRS, NRD, Polski, Węgier i ZSRR.

W Polsce analizy głównych i pobocznych składników chemicznych zostały wykonane przez Zakład Technologii Surowców Mineralnych I.G. w Warszawie, Pracownię Geochemiczną I.G. we Wrocławiu oraz przez Laboratorium Przedsiębiorstwa Geologicznego w Krakowie. Zawartości pierwiastków śladowych oznaczono w Zakładzie Geochemii I.G. w Warszawie.

Sporządzone przez ZGI wzorce skał GM, BM, TB i KH wraz z ich dotychczasową dokumentacją chemiczną (H. Grassmann, 1966; R. Schindler, 1966) stanowią duży wkład dla standaryzacji prac analitycznych w zakresie geochemii i nauk pokrewnych. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż omawiane wzorce poza skałami krystalicznymi, jak granit i bazalt, reprezentują również skały osadowe, tzn. łupek i wapień, w związku z czym rozszerza się zakres możliwości ich stosowania. Poza tym przygotowane w dość dużych ilościach nie tylko będą mogły być częściej używane, ale także będą łatwiej dostępne dla wielu zainteresowanych laboratoriów.

Nawiązując do zagadnienia pierwiastków śladowych we wzorcach niemieckich ZGI należy zaznaczyć, iż zestawione i scharakteryzowane dotychczasowe wyniki przez R. Schindlera (1966) stanowią punkt wyjściowy dla dalszych badań mikroskładu.

W celu udostępnienia i możliwości łatwiejszego porównania charakterystyki składu chemicznego omawianych 9 wzorców skał, w niniejszym opracowaniu wyniki analiz z ich danymi statystycznymi zaczerpnięto z materiałów źródłowych (R. E. Stevens, W. W. Niles i in., 1960; M. Rou-

Tabela 16

Wyniki analiz granitu GM i bazaltu BM wykonane przez laboratoria polskiej służby geologicznej
(w % wagowych)

Składniki chemiczne	GM					BM				
	$\bar{x}-s$	$\bar{x}+s$	\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3	$\bar{x}-s$	$\bar{x}+s$	\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3
SiO ₂	72,93	73,51	73,18	73,00	72,97	49,13	49,65	49,15	49,01	48,70
TiO ₂	0,17	0,27	0,25	0,22	0,14	1,08	1,22	1,18	1,26	1,06
Al ₂ O ₃	13,35	14,07	13,07	13,46	14,14	15,97	16,95	16,74	16,05	17,18
Fe ₂ O ₃	0,52	1,22	1,20	1,12		1,35	2,09	2,01	2,06	
FeO	0,92	1,32	0,90	1,12		6,96	7,52	6,87	7,26	
MnO	0,033	0,067	0,06	0,037	0,043	0,127	0,173	0,17	0,13	0,13
MgO	0,22	0,64	0,43	0,34	0,74	7,21	7,75	7,26	7,29	7,89
CaO	0,97	1,35	1,41	1,26	1,39	6,20	6,80	7,13	6,61	6,75
Na ₂ O	3,42	3,94	3,67	3,86	3,33	4,08	4,80	4,27	4,74	4,29
K ₂ O	4,39	4,93	4,89	4,67	4,34	0,14	0,28	0,20	0,30	0,20
H ₂ O+	0,30	0,38	0,40	0,29	0,34	3,44	3,78	3,70	3,52	3,40
P ₂ O ₅	0,044	0,096	0,065	0,055	0,113	0,08	0,14	0,115	0,085	0,157
CO ₂	0,21	0,33	0,27	0,25		1,24	1,44	1,35	1,30	1,30
ΣFe ₂ O ₃	1,88	2,34	2,20	2,36	2,24	9,42	10,04	9,65	10,18	9,73

$\bar{x}-s$, $\bar{x}+s$ — dane według H. Grassmanna (1966); \bar{x}_1 — średnia z oznaczeń wykonanych przez Zakład Technologii Surowców Mineralnych IG w Warszawie; \bar{x}_2 — średnia z oznaczeń wykonanych przez Pracownię Geochemiczną IG we Wrocławiu; \bar{x}_3 — średnia z oznaczeń wykonanych przez Laboratorium Przedsiębiorstwa Geologicznego w Krakowie

Tabela 17

Wyniki analiz łupku TB i wapienia KH wykonane przez laboratoria polskiej służby geologicznej
(w % wagowych)

Składniki chemiczne	TB					KH				
	$\bar{x}-s$	$\bar{x}+s$	\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3	$\bar{x}-s$	$\bar{x}+s$	\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3
SiO ₂	59,78	60,40	60,02	59,70	59,52	8,39	8,81	8,39	8,27	8,43
TiO ₂	0,85	1,03	0,90	1,02	0,84	0,107	0,173	0,12	0,115	0,093
Al ₂ O ₃	20,36	21,40	20,14	20,37	21,62	2,11	2,67	2,09	2,23	2,55
Fe ₂ O ₃	0,58	1,30	1,22	1,30		0,43	0,73	0,66	0,80	
FeO	5,24	5,60	5,06	5,32		0,27	0,49	0,27	0,28	
MnO	0,034	0,066	0,04	0,033	0,05	0,07	0,11	0,035	0,05	0,087
MgO	1,71	2,23	2,12	2,32	2,46	0,51	0,99	0,78	0,56	1,04
CaO	0,23	0,55	0,40	0,57	0,58	47,34	48,26	48,30	47,87	46,70
Na ₂ O	1,02	1,52	1,38	1,46	1,13	0,00	0,45	0,24	0,38	0,34
K ₂ O	3,63	4,03	3,97	3,94	3,37	0,31	0,47	0,37	0,47	0,20
H ₂ O+	3,27	4,13	3,70	3,61	3,43	0,63	1,43	0,79	0,70	1,04
P ₂ O ₅	0,075	0,125	0,12	0,75	0,16	0,09	0,13	0,11	0,12	0,10
CO ₂	0,055	0,205	0,27	0,19	0,19	36,86	38,16	36,96	37,50	37,76
ΣFe ₂ O ₃	6,66	7,20	6,84	7,20	7,30	0,81	1,17	0,96	1,15	1,31

bault, H. De la Roche i K. Govindaraju, 1966; H. Grassmann, 1966) i zestawiono w tabelach zbiorczych, tzn. obejmujących wzorce zarówno amerykańskie, francuskie, jak i niemieckie.

W tabeli 1 podano średnie zawartości głównych i pobocznych składników chemicznych, uzyskując obraz zmienności składu chemicznego pomiędzy poszczególnymi wzorcami skał. W tabelach 2—15 zestawiono niektóre dane statystyczne dotyczące poszczególnych składników w omawianych 9 wzorcach skał. Dla celów porównawczych i orientacyjnej oceny błędów sporządzono wykresy (fig. 1—8) ilustrujące zależność wartości odchylenia względnego (C) od średniej zawartości danego składnika. Z wykresów tych wynika, iż najwyższe odchylenia względne przypadają na małe zawartości składników. Zaznacza się to zarówno w przypadku analiz wzorców amerykańskich, francuskich, jak i niemieckich. Wielkość odchylenia względnego przy bardzo małych zawartościach danego składnika rzędu 0,1% wzrasta do kilkudziesięciu procent. Poza tym oznaczenia niektórych głównych i pobocznych składników chemicznych, jak Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , $\text{H}_2\text{O}+$ odznaczają się stosunkowo wysoką wartością C. Z zestawienia par składników Fe_2O_3 i FeO (fig. 3), Na_2O i K_2O (fig. 5) oraz MgO i CaO (fig. 4) widać wyraźnie, iż pierwsze w stosunku do drugich, tzn. Fe_2O_3 , Na_2O i MgO , charakteryzują się wyższymi wartościami odchylenia względnego.

Porównując wyniki analiz poszczególnych wzorców nasuwa się spostrzeżenie, iż podobne trudności analityczne powtarzają się zarówno w przypadku tych samych składników, jak i przy oznaczeniach małych zawartości.

Na tle wszystkich składników chemicznych szczególnie pozytywnie wypada ocena oznaczeń SiO_2 i Al_2O_3 . Wyniki analiz tych składników odznaczają się niedużymi wartościami odchylen względnych i stosunkowo małymi wahaniami w zależności od zawartości. Na tej podstawie, jak również z wielu innych doświadczeń analitycznych można wnioskować, iż metody oznaczania SiO_2 i Al_2O_3 , a szczególnie klasyczna metoda chemiczna, w której oznacza się oddzielnie Al_2O_3 , daje w pełni zadowalające wyniki.

W tabelach 16 i 17 podano dla 4 wzorców niemieckich ZGI przedziały zawartości poszczególnych składników, określone wartościami $\bar{x}-s$ i $\bar{x}+s$ (H. Grassmann, 1966) oraz średnie zawartości (\bar{x}_1 , \bar{x}_2 , \bar{x}_3) z oznaczeń wykonanych przez 3 laboratoria polskiej służby geologicznej. Jak wynika z przedstawionych danych, wspomniane średnie zawartości mieszczą się najczęściej w interwale $\bar{x}-s$ do $\bar{x}+s$, co w pewnym stopniu świadczy o poprawnym wykonaniu analiz.

Na zakończenie należy jeszcze raz zaznaczyć, iż dobrze przygotowane i opracowane wzorce naturalne skał stanowią jeden z ważnych i nieodzownych elementów przy badaniach składu chemicznego materiałów geologicznych. Wzorce mają znaczenie nie tylko dla standaryzacji prac analitycznych, ale także zapewniają kontrolę otrzymywanych wyników i stosowanych metod. Poza tym spełniają ważne zadanie przy stosowaniu instrumentalnych metod fizykochemicznych, w których istnieje z zasady konieczność nawiązywania i odnoszenia do ustalonych, jednoznacznie scharakteryzowanych pod względem chemicznym próbek wzorcowych

PIŚMIENICTWO

- CLARK M., SWAINE D. J. (1962) — The contents of several trace elements in the standard rocks G-1 and W-1. *Acta Geoch. et Cosmoch.* 26, p. 511—514.
- FLEISCHER M., STEVENS R. E. (1962) — Summary of new data on rock samples G-1 and W-1. *Acta Geoch. et Cosmoch.*, 26, p. 525—543.
- FAIRBAIRN H. W., ARHENS L. H., DENNEN W. H., CHAYES F. (1951) — A Co-operative Investigation of Precision and Accuracy in Chemical, Spectrochemical and Modal Analysis of Silicate Rocks. *Bull. Geol. Survey*, 980. Washington.
- GRASSMANN H. (1964) — Die Standardgesteinsproben des ZGI. *Z. angew. Geol.*, 10, nr 10, p. 355—357. Berlin.
- GRASSMANN H. (1966) — Standardgesteinsproben des ZGI — Ergebnisse der chemischen Analysierung auf Hauptkomponenten. *Z. angew. Geol.*, 12, nr 7, p. 368—378. Berlin.
- RAUBAULT M., DE LA ROCHE H., GOVINDARAJU K. (1966) — Rapport sur quatre roches étalons géochimiques: Granites GR, GA, GH et Basalte BR. *Sci. de la Terre*, 11, nr 1, p. 105—121. Nancy.
- SCHINDLER R. (1966) — Die Standardgesteinsproben des ZGI. Erste zusammenfassende Betrachtung des Spurenelementanalysierung der Standardgesteine des ZGI, Berlin, und ihr Vergleich mit den amerikanischen Gesteinen G-1 und W-1. *Z. angew. Geol.* 12, nr 4, p. 188—196. Berlin.
- STEVENS R. E., NILES W. W. jr. (1960) — Second Report on a Cooperative Investigation of the Composition of Two Silicate Rocks. *Bull. Geol. Survey*, 1113. Washington.

Хенрык ПЕНДИАС

**ГЛАВНЫЕ И ВТОРОСТЕПЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ
В АМЕРИКАНСКИХ, ФРАНЦУЗСКИХ И НЕМЕЦКИХ ЭТАЛОНАХ
ГОРНЫХ ПОРОД**

Резюме

При исследованиях химического состава геологического материала большой упор делается на приспособление соответствующих методов с учетом использования современной и высокоточной физико-химической аппаратуры. Но независимо от применяемых методов точкой отнесения, а также фактором позволяющим осуществить контроль получаемых результатов, должны быть естественные эталоны, по составу сходные с исследуемыми пробами. Эти эталоны должны также иметь точно определенный химический состав, что может быть достигнуто только лишь путем выполнения анализов различными методами в разных лабораториях.

В настоящее время существует 9 эталонов горных пород международного значения, а именно: 2 американские эталоны — гранит G—1 и диабаз W—1, 3 французские эталоны — гранит GA, GH и базальт BR и 4 немецкие эталоны — гранит GM, базальт BM, сланец TB и известняк KN.

В результате анализов произведенных в нескольких десятках лабораторий многих стран американские эталоны имеют полностью обоснованный макро- и микросостав.

Главные и второстепенные химические компоненты французских эталонов были определены в 15 разных аналитических центрах. Из-за небольшого количества анализов по определению микроэлементов и больших расхождений между отдельными определениями, полученные результаты нуждаются в дальнейших уточнениях. Анализы химических компонентов немецких эталонов ЦГИ произведены в лабораториях геологических служб НРБ, ВНР, ГДР, ПНР, СССР и ЧССР. Аналитические работы, имеющие в виду возможно однозначное определение состава микроэлементов, продолжаются.

Для сравнения характеристики химического состава рассматриваемых 9 эталонов горных пород были собраны по первоисточникам результаты анализов с их статистическими данными и сопоставлены в сводных таблицах (табл. 1—15). На фиг. 1—8 представлена зависимость величины относительного отклонения (С) от среднего содержания данного компонента. Из этих графиков вытекает, что максимальные относительные отклонения приходятся на небольшие содержания компонентов. Величина относительного отклонения при весьма низких содержаниях данного компонента порядка 0,1% возрастает до нескольких десятков процентов. Кроме того, определения некоторых главных и второстепенных химических компонентов как Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O и H_2O^+ , характеризуются относительно высоким содержанием углерода. На фоне всех химических компонентов положительно выпала оценка определений SiO_2 и Al_2O_3 .

В таблицах 16 и 17 приводятся для 4 немецких эталонов ЦГИ пределы содержания отдельных компонентов, определенные величинами $\bar{x}-s$ и $\bar{x}+s$ (по Грассманну, 1966) и средние содержания ($\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$) из определений произведенных в трех лабораториях Польской геологической службы. Средние содержания \bar{x}_1, \bar{x}_2 и \bar{x}_3 заключаются чаще всего в интервале от $\bar{x}-s$ до $\bar{x}+s$.

Henryk PENDIAS

THE MAIN AND SECONDARY CHEMICAL COMPONENTS IN AMERICAN, FRENCH AND GERMAN STANDARD ROCK SAMPLES

S u m m a r y

In studies on chemical composition of geological materials particular attention is paid to the adaptation of adequate methods that would take into account all modern and effective physical and chemical apparatuses. However, apart from any method applied, natural standard characterized by the mineral composition approximate to the samples examined should be a reference point and a factor that would allow us to control the results obtained. These patterns should be precisely determined as concerns their chemical composition. This, however, can be made only by means of analyses performed in various laboratories using various methods.

The following are 9 rock patterns estimated to be of international importance at present: two American standards — granite G-1 and diabase W-1; three French standards — granites GA and GH, and basalt BR; four German standards — granite GM, basalt BM, shale TB and limestone KH.

The American patterns are characterized by a complete documentation of macro- and micro-composition, based on the analyses made in some scores of laboratories in many countries.

The main and secondary chemical components of the French standards were determined in 15 various analytical centres. On account of a small amount of analyses of trace elements, and due to considerable differences observed between the individual determinations, the results obtained require additional elaborations.

Analyses of the chemical components in the German standards ZGI have been made in the Laboratories of the Geological Surveys of Bulgaria, Czechoslovakia, German Democratic Republic, Poland, Hungary and USSR. Analytical works having in view a univocal determination of composition of trace elements are carried on at present.

To compare the characteristics of the chemical composition of the Φ standards discussed, the results of analyses and statistical data were collected from source materials and put together in tables (Tables 1—15). Figs. 1—8 illustrate the dependence of the value of relative deviation (C) upon the average content of a given component. It results from the diagrams that the highest relative deviations are mainly concerned with the small contents of the components. In the case of a very low content of the given component, amounting to 0.1%, the value of the relative deviation increases up to some scores per cent. Moreover, the determinations of certain main and secondary chemical components such as Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O and H_2O^+ are characterized by a relatively high value of C. In the light of all the chemical components the evaluation of the determinations of SiO_2 and Al_2O_3 seems to be positive.

In Tables 16 and 17, the intervals of the contents of the individual components defined by the values $\bar{x}-s$ and $\bar{x}+s$ (according to Grassmann, 1966) are given for 4 German patterns ZGL. Furthermore, there are also given average contents (\bar{x}_1 , \bar{x}_2 , \bar{x}_3) from the determinations made in 3 laboratories of Polish Geological Survey. Mean contents (\bar{x}_1 , \bar{x}_2 , and \bar{x}_3) are, for the most part, included in an interval from $\bar{x}-s$ to $\bar{x}+s$.