

Súčasný stav metód chemickej analýzy silikátových hornín

JÁN MEDVEĎ

Geologický ústav CGV SAV, Dúbravská cesta 9, 814 73 Bratislava

(Doručené 9. 6. 1989, revidovaná verzia doručená 25. 7. 1989)

Present state of methods in chemical analysis of silicate rocks

The share of various analytical methods used for chemical analyses of silicate rocks is discussed setting out from analytical procedures performed on reference standard samples and using various methods in several laboratories of geological institutions over the world. The obtained accuracy for single methods in respect of single elements analysed is outlined. The assessment shows that namely optical analytical methods are used for the main, accessory and trace elements; mainly that of optical emission spectrometry using induction coupled plasma.

Úvod

V súčasnej dobe sme svedkami nebývalého rozvoja laboratórnej prístrojovej techniky a s ňou súvisiacich metód chemickej analýzy, ktoré umožňujú pomerne rýchlu analýzu veľkého počtu vzoriek rôznych typov geologických materiálov s možnosťou stanoviť veľký počet prvkov. Lenže ešte i dnes výber analytickej metódy nezávisí len od charakteru analyzovanej vzorky, stanovovaných prvkov a ich koncentrácie, ale i od ďalších požiadaviek kladených na analytické výsledky, t. j. od ich spoľahlivosti, medze stanoviteľnosti a od neoddeliteľných ekonomických parametrov zahrňujúcich rýchlosť získania výsledku, jeho cenu, výšku investičných a prevádzkových nákladov a pod.

V praxi však nie je možné súčasne dosiahnuť optimalizáciu všetkých vyššie uvedených parametrov analýzy pre celú koncentračnú oblasť prítomných prvkov v analyzovaných geologických materiáloch, ale v súlade so zadanou analytickou úlohou sa musia vždy prijať určité kompromisné riešenia.

Napr. pri stanovení stopových prvkov treba dosiahnuť čo najnižšiu spodnú medzu stanoviteľnosti, ktorá by ideálne mala byť nižšia než sú klarkove obsahy jednotlivých prvkov, pričom na presnosť a správnosť výsledku sa nemôžu klásť osobitne prísne požiadavky, lebo by sa tým zhoršil ekonomický, t. j. cenový a časový parameter. Na druhej strane pri stanovení vedľajších a hlavných zložiek (vyjadrených väčšinou vo forme oxidov) medza stanoviteľnosti použitého analytického postupu nie je rozhodujúca, ale hlavný dôraz sa kladie na presnosť a správnosť výsledku, ako aj na selektivitu danej metódy (Martiny a Pláško, 1983).

Z uvedeného vyplýva, že určité analytické metódy sú vhodnejšie na stanovenie stopových prvkov, ako napr. metódy optickej emisnej spektroskopie (OES), atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou (AAS-ETA), inštrumentálnej neutrónovej akti-

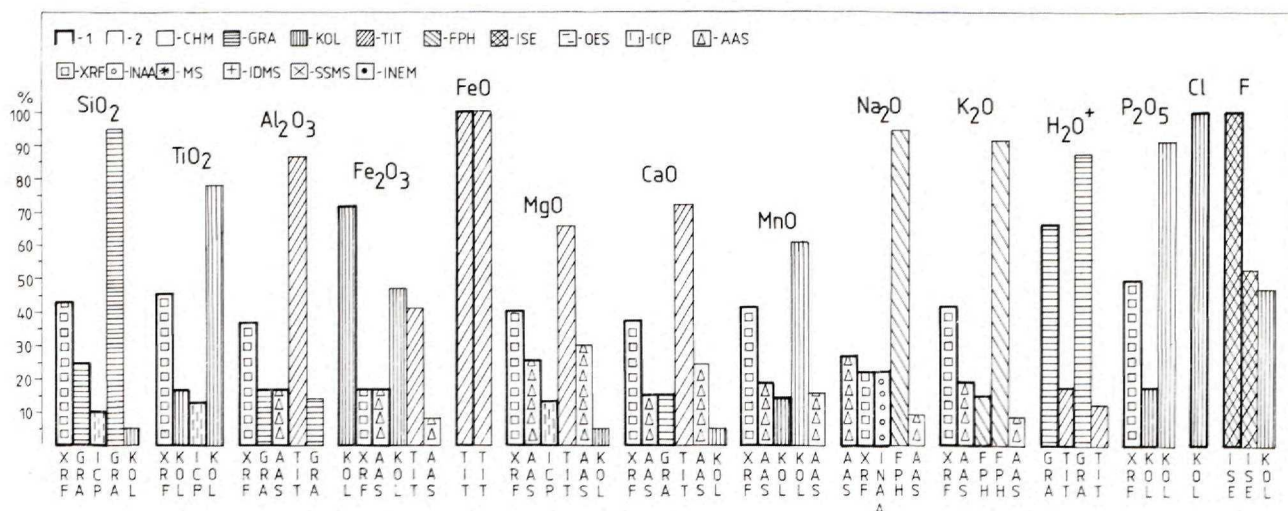
vačnej analýzy (INAA), hmotovej spektrometrie (MS), a iné zase na stanovenie vedľajších a hlavných zložiek, ktorých obsah sa ešte i dnes stanovuje klasickými metódami chemickej analýzy, t. j. postupmi zahrňujúcimi odmeranie, gravimetrické i elektrochemické metódy. Niektoré inštrumentálne metódy, najmä optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (OES-ICP), röntgenovo fluorescenčná spektrometria (XRF) a plameňová atómová absorpčná spektrometria (FAAS), umožňujú stanovovať prvky v značne širokom koncentračnom rozsahu, to znamená, že za určitých podmienok ich možno s úspechom využiť na stanovenie hlavných a vedľajších zložiek i stopových prvkov.

Zastúpenie jednotlivých analytických metód pri stanovení hlavných a vedľajších zložiek a stopových prvkov v silikátových horninách

Zastúpenie i predpokladaný rozvoj metód chemickej analýzy geologických materiálov možno pomerne objektívne odvodiť z analýz štandardných referenčných vzoriek silikátových hornín vykonaných rôznymi analytickými metódami v rôznych laboratóriách sveta, ktoré sa pravidelne zverejňujú v odborných časopisoch.

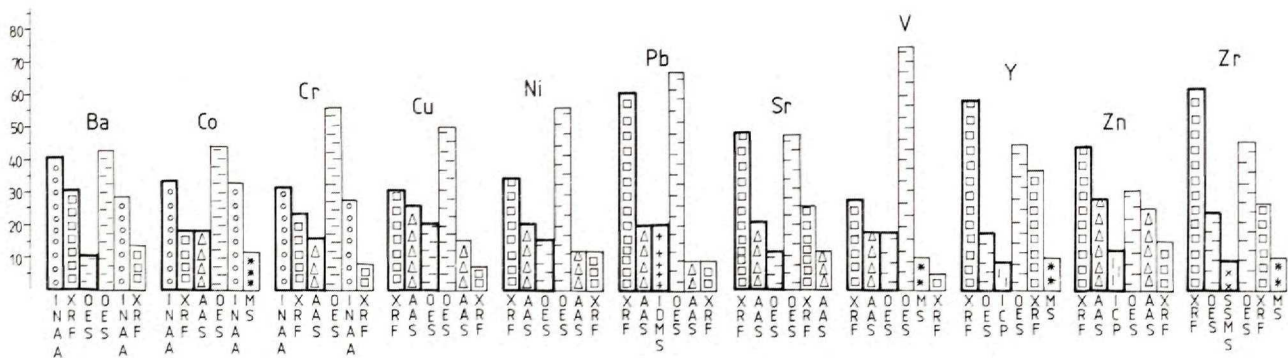
V našom prípade sme vychádzali z prác Flanagan (1984, 1986) a Schindlera (1983), v ktorých sú publikované údaje o chemickom zložení štandardných referenčných vzoriek W-2 (diabas), DNC-1 (dolerit), BIR-1 (bazalt), GM (granit) a BM (bazalt). Uvedené práce zároveň prezentujú stav analytiky vo vyspelých (na obr. 1–3 hrubšie vyznačené grafy) a bývalých socialistických krajinách (na obr. 1–3 tenšie vyznačené grafy).

Na obr. 1 je graficky znázornený podiel rôznych analytických metód na stanovení jednotlivých hlavných a vedľajších zložiek vo vyššie uvedených štandardných referenčných vzorkách hornín. Z daného grafického znázornenia vidieť, že laboratória geologických inštitúcií vo vyspelých krajinách uprednostňujú pri stanovení



Obr. 1. Zastúpenie analytických metód pri analýze hlavných a vedľajších zložiek v štandardných referenčných vzorkách silikátových hornín v %. 1 – graficky spracované údaje od Flanagan (1984, 1986), 2 – graficky spracované údaje od Schindlera (1983). CHM – klasické chemické metódy nerozlíšené, GRA – gravimetria, KOL – fotometria, TIT – titračná metóda, FPH – plameňová fotometria, ISE – iónovoselektívne elektródy, OES – optická emisná spektroskopia, ICP – optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou, AAS – atómová absorpčná spektrometria, XRF – röntgenová fluorescenčná spektrometria, INAA – inštrumentálna neutrónová aktivačná analýza, MS – hmotová spektrometria, IDMS – hmotová spektrometria s izotopovým riedením, SSMS – hmotová spektrometria s iskrovým zdrojom, INEM – iné metódy.

Fig. 1. Percentual share of used analytical methods in analysis for major and minor components of standard reference samples of silicate rocks. 1 – graphic plot of data given by Flanagan (1984, 1986), 2 – the same by Schindler (1983). CHM – chemical methods, undivided, GRA – gravimetry, KOL – photometry, TIT – titration, FPH – flame photometry, ISE – ionic selective electrodes, OES – optical emission spectrometry, ICP – the same using induction coupled plasma, AAS – atomic absorption spectrometry, XRF – X-ray fluorescence spectrometry, INAA – instrumental neutron activation analysis, MS – mass spectrometry, IDMS – isotopically diluted mass spectrometry, SSMA – spark source mass spectrometry, INEM – other methods.



Obr. 2. Zastúpenie analytických metód pri analýze vybraných stopových prvkov v štandardných referenčných vzorkách silikátových hornín v %. Vysvetlivky ako pri obr. 1.

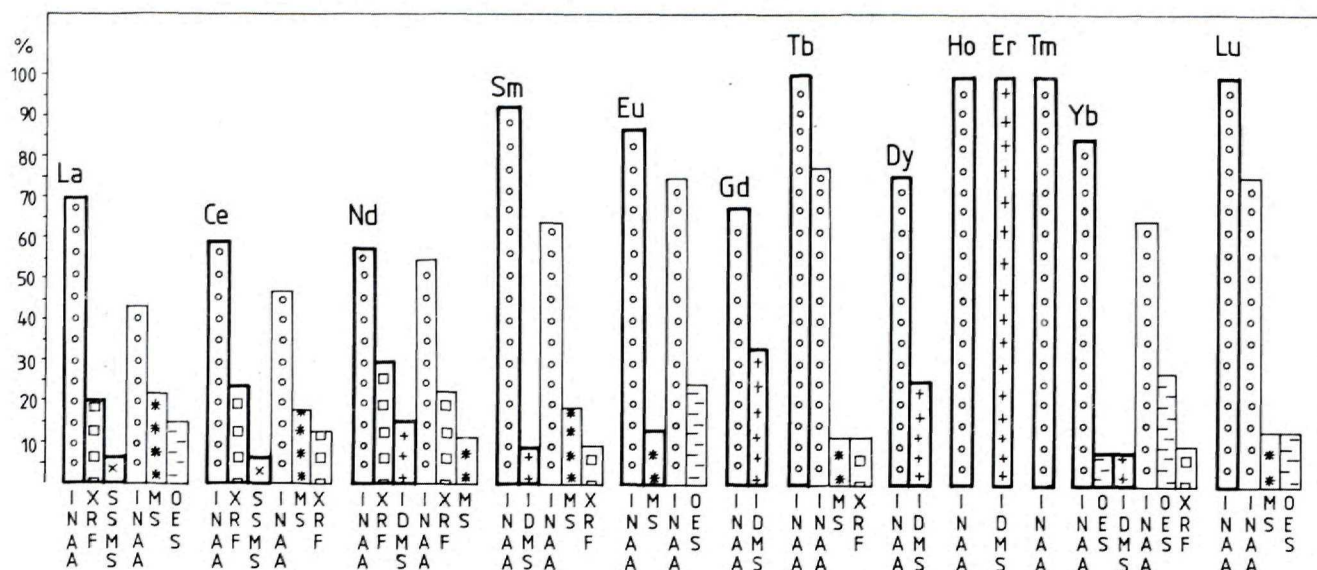
Fig. 2. Percentual share of single methods in analysis of selected trace elements in standard reference samples of silicate rocks. Explanations as in Fig. 1.

hlavných a vedľajších zložiek mnohoprvkové inštrumentálne metódy – XRF, AAS a OES-ICP pred klasickými metódami chemickej analýzy. Opačný postup pozorovať v ostatných krajinách, čo je dané prístrojovým vybavením laboratórií. Napriek tomu pri stanovení niektorých zložiek, ako napr. Fe_2O_3 , FeO , H_2O^- , H_2O^+ , Cl a F , sú ešte aj dnes v oboch prípadoch najviac zastúpené klasické metódy chemickej analýzy. Z toho vyplýva, že na vykonanie kompletnej silikátovej analýzy neexistuje univerzálna metóda, treba kombinovať viaceré analytické metódy.

Podobne i v prípade vybraných najbežnejšie stanovo-

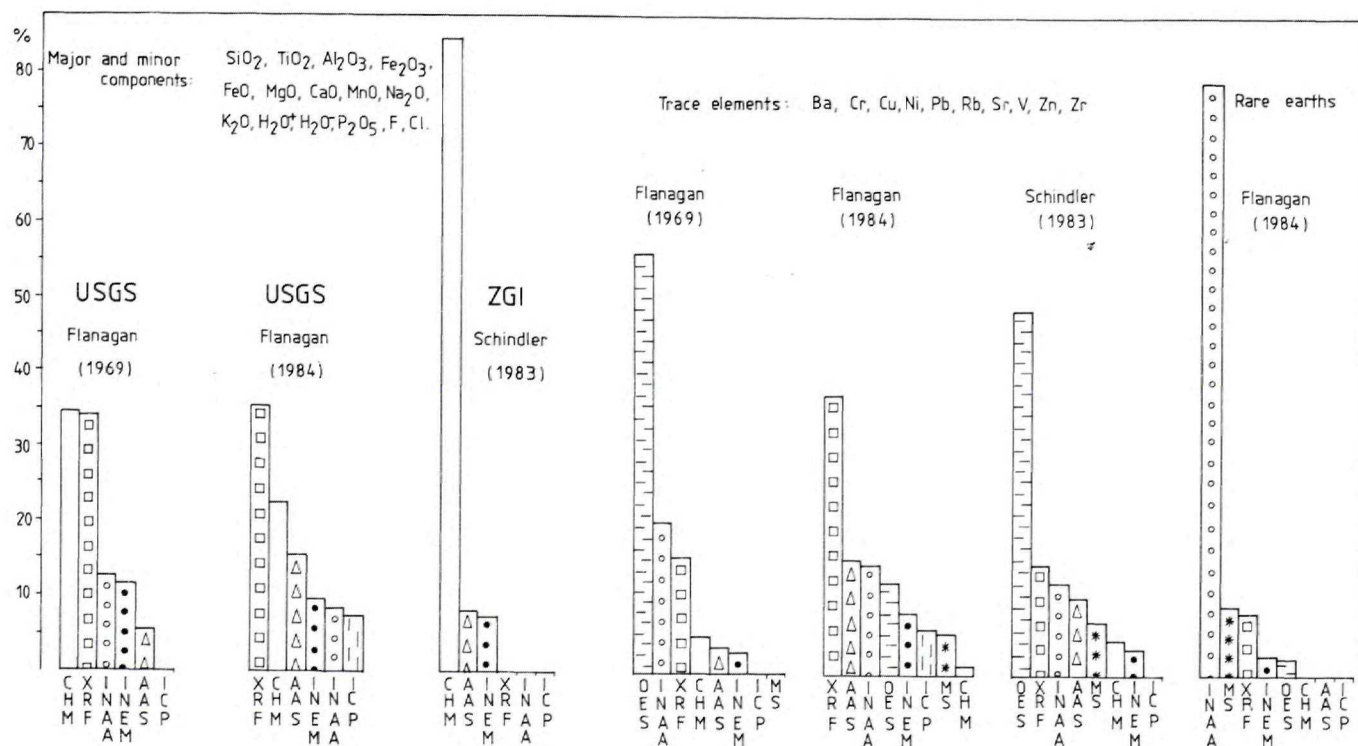
vaných stopových prvkov v horninách (obr. 2) sa v laboratóriách vyspelých štátov opäť najčastejšie používajú mnohoprvkové inštrumentálne metódy (XRF, AAS, INAA a OES-ICP) a menej klasická OES. V laboratóriách ostatných štátov ešte stále dominuje OES, aj keď v poslednom čase dochádza k zmene v prospech moderných inštrumentálnych metód, čo sa prejaví pri hodnotení tak o päť rokov. Pri stanovení prvkov vzácnych zemín sa v oboch prípadoch najčastejšie používa INAA (obr. 3).

Ešte výraznejšie sa prejaví vyššie opísané trendy, ak sa hodnotí celkové zastúpenie analytických metód na



Obr. 3. Zastúpenie analytických metód pri analýze prvkov vzácnych zemín v štandardných referenčných vzorkách silikátových hornín v %. Vysvetlivky ako pri obr. 1.

Fig. 3. Percentual share of analytical methods in the analysis of REE in standard reference samples of silicate rocks. Explanations as in Fig. 1.

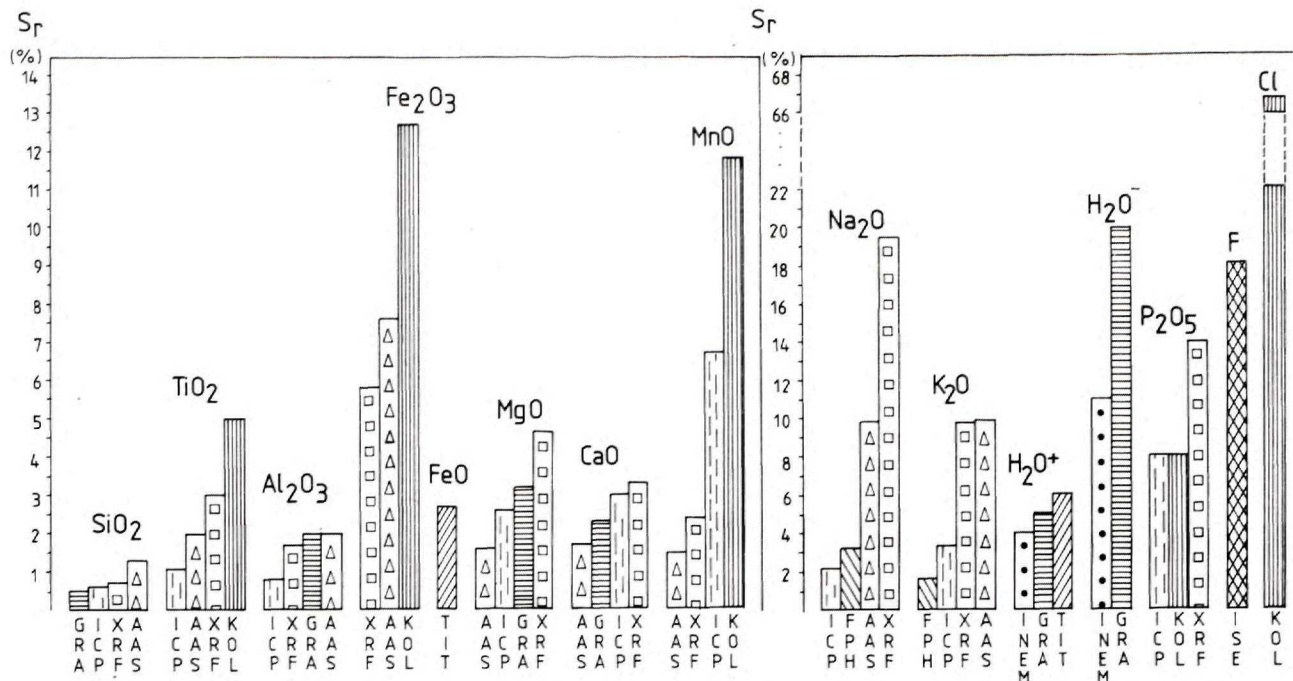


Obr. 4. Zastúpenie analytických metód pri analýze hlavných a vedľajších zložiek, vybraných stopových prvkov a prvkov zemín v štandardných referenčných vzorkách silikátových hornín v závislosti od času. Vysvetlivky ako pri obr. 1.

Fig. 4. Time-dependent plot of the percentual share of single analytical methods used for major and minor elements, selected trace elements and REE in standard reference samples of silicate rocks. Explanations as in Fig. 1.

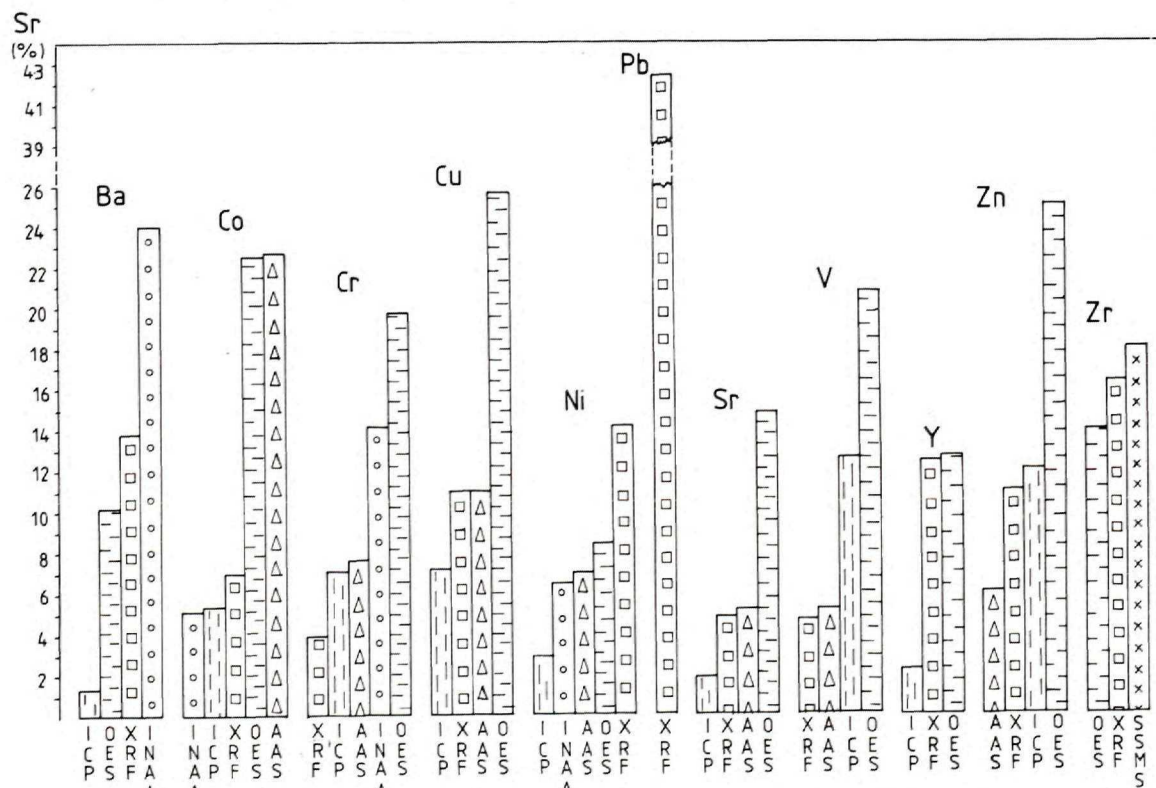
stanovení hlavných a vedľajších zložiek, vybraných stopových prvkov a prvkov vzácnych zemín v štandardných referenčných vzorkách silikátových hornín v závislosti

od času. Potvrzuje to grafické spracovanie údajov (obr. 4) prevzatých z prác Flanagan (1969, 1984) a Schindlera (1983).



Obr. 5. Presnosť stanovenia (vyjadrená relatívnou štandardnou odchýlkou s , v %) hlavných a vedľajších zložiek v štandardnej referenčnej vzorke W-2 (diabas) získaná jednotlivými analytickými metódami. Vysvetlivky ako pri obr. 1.

Fig. 5. Accuracy of analytical results (expressed by the means of standard relative deviation s , in %) for major and minor elements of standard reference sample W-2 (diabase) using various analytical methods. Explanations as in Fig. 1.



Obr. 6. Presnosť stanovenia (vyjadrená relatívnou štandardnou odchýlkou s , v %) vybraných stopových prvkov v štandardnej referenčnej vzorke W-2 (diabas) získaná jednotlivými analytickými metódami. Vysvetlivky ako pri obr. 1.

Fig. 6. Accuracy of analytical results (expressed by the means of standard relative deviation s , in %) of selected trace elements of standard reference sample W-2 (diabase) using various analytical methods. Explanations as in Fig. 1.

Spoľahlivosť analytických výsledkov získaných jednotlivými metódami

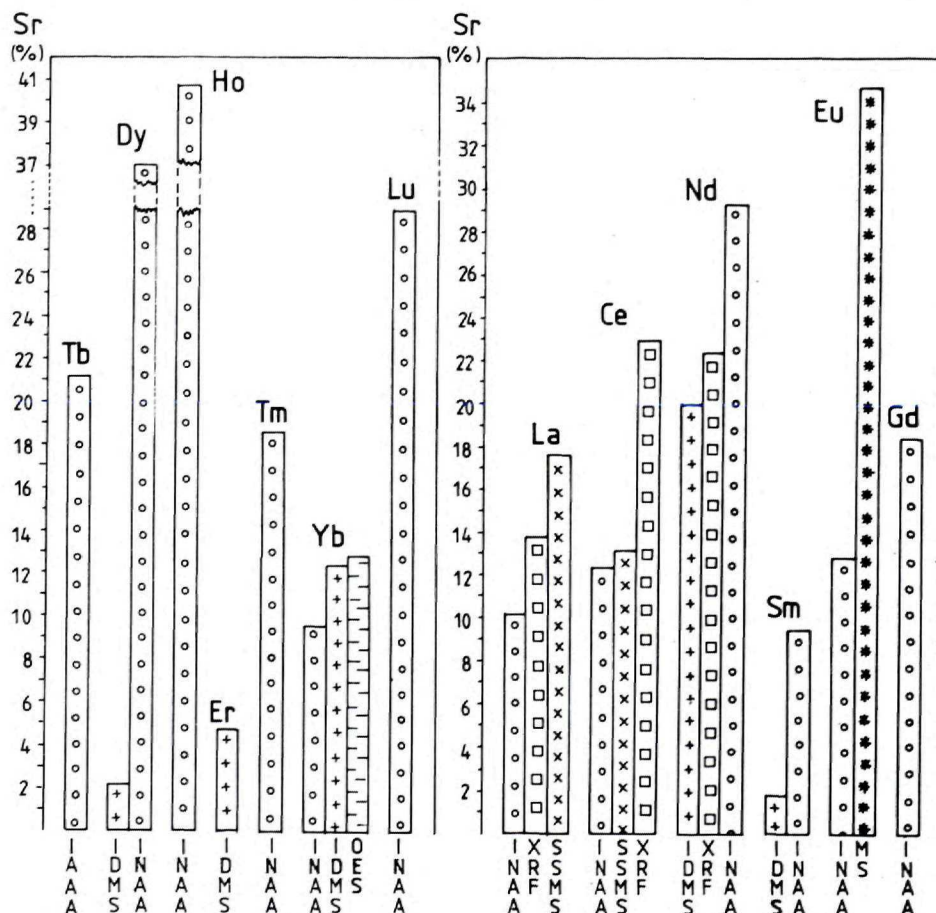
Ak hodnotíme jeden z parametrov spoľahlivosti analytických výsledkov, presnosť, tak všeobecne ako zastúpenie jednotlivých metód v predchádzajúcej časti, dopúšťame sa nutne určitých nepresností, lebo podrobnejšie nepoznáme pracovné a prístrojové podmienky analýzy. Avšak štatistickým spracovaním analytických údajov sa dá zistiť všeobecný trend spoľahlivosti sledovaných metód.

V predloženej práci sme štatisticky spracovali analytické údaje hlavných a vedľajších zložiek, vybraných stopových prvkov a prvkov vzácnych zemín v štandardnej referenčnej vzorke W-2 (diabas) od Flanagan (1984, 1986). Vzájomným porovnaním ich presnosti vyjadrenej relatívnou štandardnou odchýlkou (s_r) (obr. 5–7) možno konštatovať, že presnosť stanovenia hlavných a vedľajších zložiek je lepšia (priemerná hodnota presnosti $s_r = 11\%$) než pri vybraných stopových prvkoch ($s_r = 19\%$), resp. prvkoch vzácnych zemín ($s_r = 22\%$). V rámci hlavných a vedľajších zložiek (obr. 5) možno

najpresnejšie stanoviť SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO , MgO ($s_r = 0,8\text{--}3,6\%$), menej presne H_2O^+ , MnO , K_2O , Fe_2O_3 ($s_r = 7\text{--}11,8\%$), horšiu presnosť vykazuje F, Na_2O , P_2O_5 ($s_r = 18,2\text{--}25\%$) a najvyššia hodnota s_r sa zistila pri Cl ($s_r = 66,7\%$), čo mohol okrem iného zapríčiniť jeho nízky obsah v štandardnej referenčnej vzorke W-2.

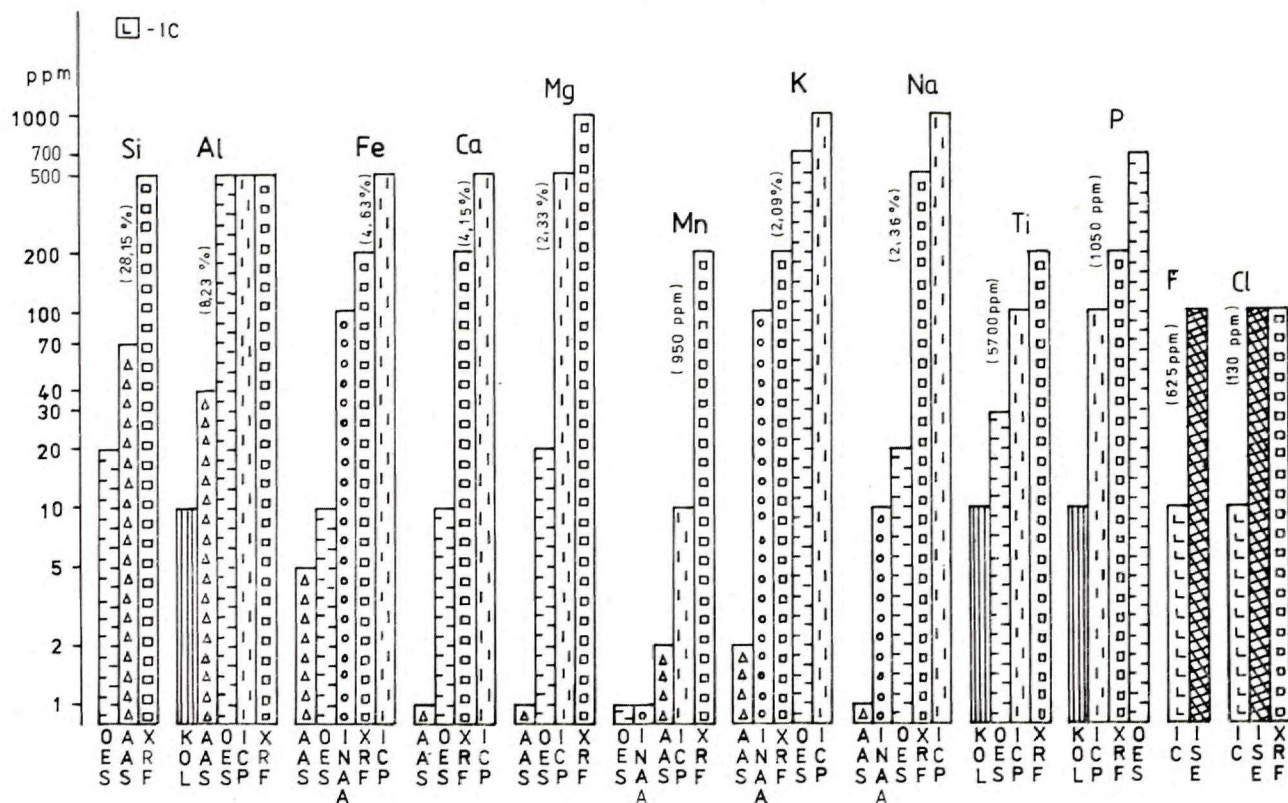
Pri vybraných stopových prvkoch sa hodnoty presnosti s_r pohybujú v rozmedzí $11\text{--}22,5\%$ a v jednom prípade pri Pb $s_r = 39,2\%$. Všeobecne známa komplikovanosť stanovenia prvkov vzácnych zemín v horninách (čo je spôsobené ich blízkymi fyzikálno-chemickými charakteristikami) sa odráža aj na ich hodnote presnosti, ktorá sa pohybuje od 13 do 41% .

Z hľadiska vhodnosti použitia tej-ktorej metódy na základe kritérií presnosti je evidentné, že v oblasti stanovenia hlavných a vedľajších zložiek (obr. 5) poskytujú inštrumentálne mnohoprvkové metódy XRF, AAS a OES-ICP približne zhodné, resp. v mnohých prípadoch aj presnejšie výsledky ako metódy klasickej chemickej analýzy. Presnosť stanovenia pri vybraných stopových prvkoch (obr. 6) klesá v poradí XRF, AAS, OES-ICP, OES a pri prvkoch vzácnych zemín (obr. 7)



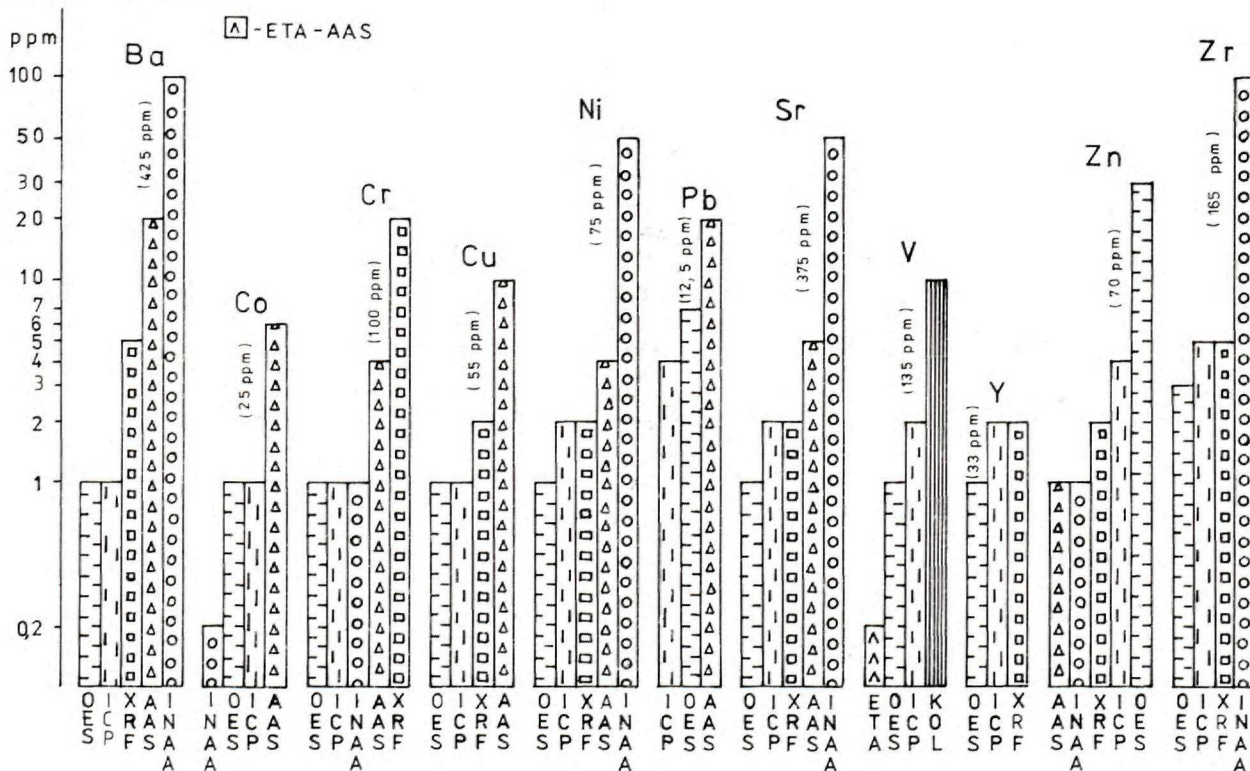
Obr. 7. Presnosť stanovenia (vyjadrená relatívnou štandardnou odchýlkou s_r v %) prvkov vzácnych zemín v štandardnej referenčnej vzorke W-2 (diabas) získaná jednotlivými analytickými metódami. Vysvetlivky ako pri obr. 1.

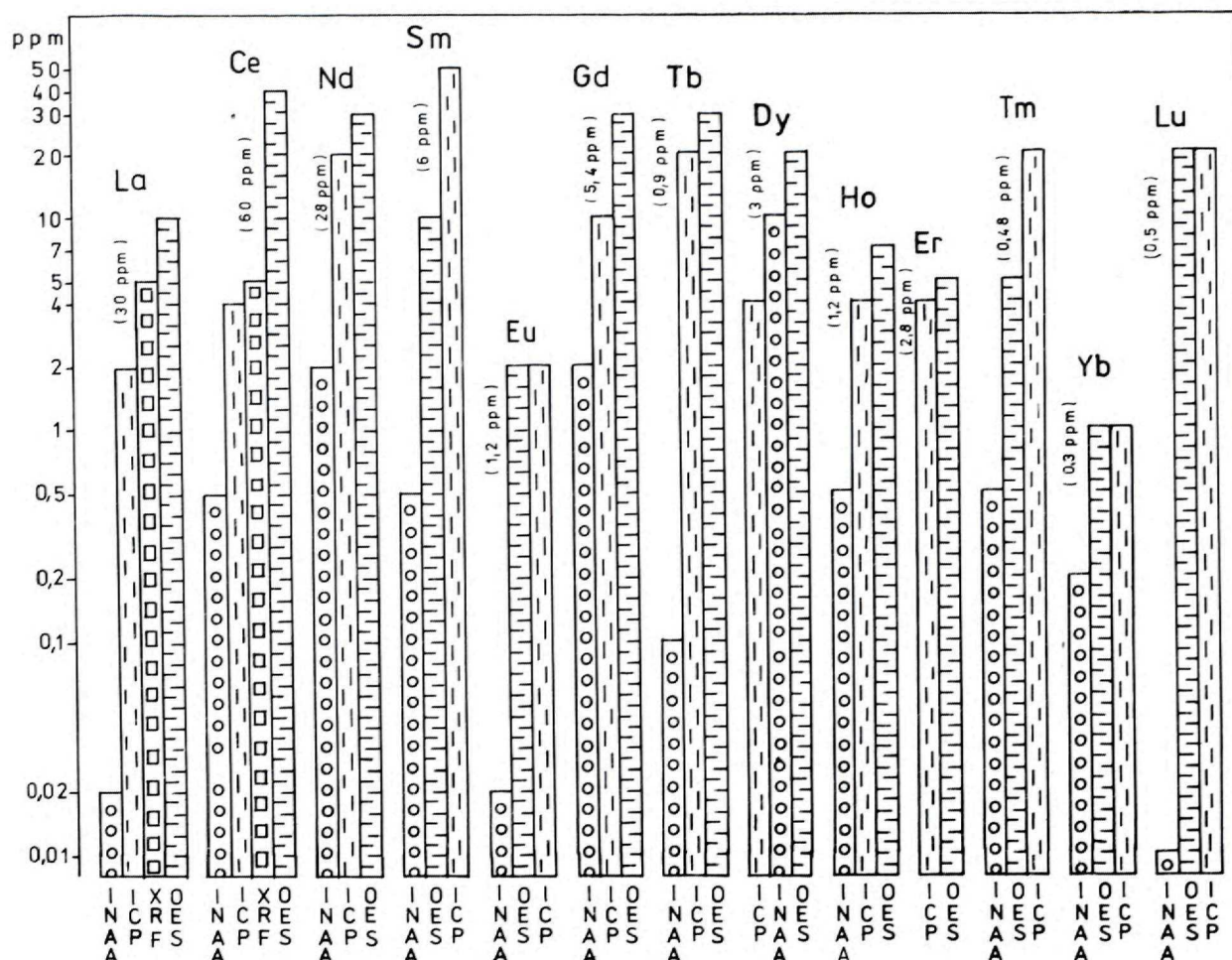
Fig. 7. Accuracy of analytical results (expressed by the means of standard relative deviation in %) for REE of standard reference sample W-2 (diabase) using various analytical methods. Explanations as in Fig. 1.



Obr. 8. Medza stanovitelnosti hlavných a vedľajších prvkov v silikátových horninách (v ppm) dosahovaná jednotlivými analytickými metódami. Údaje sú prevzaté z práce Baedeckera (1987). IC – iónová chromatografia, v zátvorkách pri jednotlivých prvkoch sú uvedené ich klarkove obsahy v zemskej kôre v %, resp. ppm podľa Taylora (1964). Ostatné vysvetlivky ako pri obr. 1.

Fig. 8. Detection limits for major and minor elements in silicate rocks (in ppm) obtained by various analytical methods. Data taken from Baedecker (1987). IC – ionic chromatography. In brackets are Clark-concentrations for the average Earth's crust from Taylor (1964) in ppm or %. Other explanations as in Fig. 1.





Obr. 10. Medza stanoviteľnosti prvkov vzácnych zemín v silikátových horninách (v ppm) dosahovaná jednotlivými analytickými metódami. Údaje sú prevzaté z práce Baedeckera (1987). V zátvorkách sú uvedené klarkove obsahy prvkov vzácnych zemín v zemskej kôre podľa Taylora (1964). Ostatné vysvetlivky ako pri obr. 1.

Fig. 10. Detection limits for RE in silicate rocks (in ppm) obtained by various analytical methods. Data taken from Baedecker (1987). Clarks for RE in ppm for average Earth's crust taken from Taylor (1964) indicated in brackets. Other explanations as in Fig. 1.

v poradí IDMS (hmotová spektrometria s izotopovým riedením), SSMS (hmotová spektrometria s iskrovým zdrojom) a INAA.

Medza stanoviteľnosti prvkov v silikátových horninách

Medza stanoviteľnosti prvkov v silikátových horninách graficky prezentovaná v predloženej práci na základe údajov Baedeckera (1987) pre jednotlivé analytické metódy (obr. 8–10) má len orientačný charakter. V súlade s Čutom et al. (1973), Eckschlagom et al. (1980) a i.

treba uviesť, že medza stanoviteľnosti má presne definovaný význam – udáva, aké najmenšie množstvo alebo koncentrácie látky (významne sa líšiace od nuly alebo od priemernej hodnoty slepého pokusu) v danom materiáli možno stanoviť určitým úplným kvantitatívnym analytickým postupom. Jej hodnota prevyšuje aritmetický priemer šumu pozadia, resp. slepého pokusu najmenej pri 10 štandardných odchýlkach jeho kolísania (Mac Dougall et al., 1980; Zýka et al., 1988).

Z uvedeného vyplýva, že medza stanoviteľnosti bude závislá nielen od použitej analytickej metódy, ale aj od

Obr. 9. Medza stanoviteľnosti vybraných stopových prvkov v silikátových horninách (v ppm) dosahovaná jednotlivými analytickými metódami. Údaje sú prevzaté z práce Baedeckera (1987). ETA-AAS – atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou, v zátvorkách pri jednotlivých prvkoch sú uvedené ich klarkove obsahy v zemskej kôre v ppm podľa Taylora (1964). Ostatné vysvetlivky ako pri obr. 1.

Fig. 9. Detection limits of selected trace elements in silicate rocks (in ppm) obtained by various analytical methods. Data from Baedecker (1987). ETA-AAS – electrothermic atomization in atomic absorption spectrometry. In brackets are clarks for average Earth's crust taken from Taylor (1964) in ppm. Other explanations as in Fig. 1.

použitých podmienok analýzy v rámci danej metódy (náväzka vzorky, spôsob rozkladu, preconcentrácia, prísady, budiace podmienky a i.), druhu geologického materiálu a od variability jeho chemického zloženia (vplyv matrice) a pod.

V oblasti stanovenia hlavných a vedľajších prvkov (obr. 8) je medza stanoviteľnosti všetkých použitých analytických metód dostačujúca, lebo jej hodnoty sa nachádzajú hlboko pod klarkovými obsahmi týchto prvkov v zemskej kôre udávanými Taylorom (1964). Na obr. 8–10 sú príslušné klarkove obsahy uvedené v zátvorke pri každom prvku. Treba však mať na zreteli, že obsahy niektorých, najmä vedľajších prvkov (napr. Mn, Ti, F, Cl a i.) môžu byť v rôznych typoch silikátových hornín podstatne menšie, než sú uvedené klarkove obsahy, resp. medza stanoviteľnosti sledovaných analytických metód. Z graficky znázornených údajov na obr. 8 vidieť, že pri väčšine prvkov (až na P, F a Cl) sa najlepšie hodnoty medze stanoviteľnosti dosahujú metódami AAS a OES, ďalej nasledujú OES-ICP a XRF.

Pri stanovení vybraných stopových prvkov, ako i prvkov vzácných zemín (obr. 9, 10) je medza stanoviteľnosti jednotlivých analytických metód taktiež podstatne menšia, než sú dané klarkove hodnoty týchto prvkov v zemskej kôre. Pri vybraných stopových prvkoch najlepšiu medzu stanoviteľnosti vykazujú metódy OES a OES-ICP a pri prvkoch vzácných zemín INAA, OES-ICP a OES.

Záver

Na základe hodnotenia súčasného stavu analytických metód používaných pri analýze niektorých silikátových hornín možno usudzovať, že z hľadiska spoľahlivosti výsledkov, medze stanoviteľnosti a v neposlednej miere i z ekonomického hľadiska si optické analytické metódy naďalej udržiavajú svoje prioritné postavenie. Z nich najperspektívnejšie uplatnenie má OES-ICP, pričom klasická OES a v menšej miere i XRF sú na ústupe. Tento trend konštatoval aj Rubeška (1977) a potvrdil sa aj na medzinárodnom geochemickom sympóziu v Orleáanse (Francúzsko) v roku 1987 (Janatka et al., 1987).

Metódou OES-ICP možno za daných podmienok stanovovať prvky s veľkou koncentračnou variabilitou (až 5 rádo), t. j. hlavné, vedľajšie i stopové prvky v simultánnom alebo sekvenčnom režime. Je to metóda vysoko produktívna, ekonomická a pre geochemické účely poskytuje dostatočne spoľahlivé analytické výsledky.

Metóda AAS sa bude naďalej používať na stanovenie

užšieho počtu prvkov a v prípade bezplameňovej elektrotermickej atomizácie na stanovenie veľmi nízkych obsahov prvkov (v koncentráciách rádovo ppb). Na stanovenie prvkov v tomto koncentračnom rozsahu možno použiť aj chemické nabohatenie, resp. v niektorých prípadoch metódu INAA a perspektívne sa uplatní hmotová spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS).

Používanie väčšiny klasických metód chemickej analýzy, ktoré síce umožňujú získať najsprávnejšie výsledky, ale sú zdĺhavé, drahé a pre prevádzkovú prax v širokej miere prakticky nepoužiteľné, má ešte i dnes svoje opodstatnenie, najmä pri kontrole kvality výsledkov získaných modernými mnohoprvkovými inštrumentálnymi metódami.

Na záver však treba zdôrazniť, že vedomosti, skúsenosti a informovanosť analytika môžu mať často väčší vplyv na kvalitu analytických výsledkov ako použitá analytická metóda (Abbey, 1981).

Literatúra

- Abbey, S. 1981: Reliability in the Analysis of Rocks and Minerals. *Anal. Chem.*, 53, 4, 529A–534A.
- Baedecker, F. A. 1987: Methods for Geochemical Analysis. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1 170, 1–3.
- Čuta, F. et al. 1973: Symboly veličin a názvosloví používané v analytické chemii. *Praha, Academia*, 62 s.
- Eckschlager, K., Horsák, I. a Kodejš, Z. 1980: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. *Praha, SNTL*, 223 s.
- Flanagan, F. J. 1969: U. S. Geological Survey standards – II. First compilation of data for the new U. S. G. S. rocks. *Geochim. cosmochim. Acta*, 33, 81–120.
- Flanagan, F. J. 1984: Three U. S. G. S. mafic rock reference samples, W-2, DNC-1, and BIR-1. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1 623, 54 s.
- Flanagan, F. J. 1986: Additions and corrections for U. S. G. S. Bulletin 1 623, Three U. S. G. S. mafic rock reference samples, W-2, DNC-1, and BIR-1. *U. S. Geol. Surv. Open-File Report*, 86–220, 6 s.
- Janatka, J., Kaigl, J. a Mrňa, F. 1987: Mezinárodní geochemické sympozium ve Francii. *Geol. Průzk.*, 8–9, 282–283.
- Mac Dougall, D. a Crummett, W. 1980: Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry. *Anal. Chem.*, 52, 2 242–2 249.
- Martiny, E. a Plisko, E. 1983: Analýza geologických materiálů. VII. výberový seminár atómovej spektrochémie v Hrádku pri Jelšave. *Súhrn referátov*, 40–42.
- Rubeška, I. 1977: Problematika stanovení stopových prvků v horninách. *Geol. Průzk.*, 3, 74–77.
- Schindler, R. 1983: System von Standardproben – Standardprobe Granit GM – Chemische Zusammensetzung. *Berlin, ZGI*, 10 s.
- Schindler, R. 1983: System von Standardproben – Standardprobe Basalt BM – Chemische Zusammensetzung. *Berlin, ZGI*, 10 s.
- Taylor, S. R. 1964: Trace elements abundances and chondritic Earth model. *Geochim. cosmochim. Acta*, 28, 1 989–1 998.
- Zýka, J. et al. 1988: Analytická příručka, Díl II. *Praha, SNTL, Alfa*, 832 s.

Present state of methods in chemical analysis of silicate rocks

The choice of an appropriate analytical method for chemical analysis of a given geological matter depends, beside the properties of the investigated sample, analysed elements and their concentration, also on a set of further requirements which are

posed toward the results. These are the reliability, detectability limits and the indispensable economics.

It is mostly impossible to fulfill in optimum mode all these requirements and for the whole concentration ranges of ele-

ments analyzed for in the geological samples. But, in relation with the analytical task even concessions for the possible solution are necessary. Hence certain analytical methods are more appropriate for trace elements (e.g. optical emission spectroscopy, atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization, instrumental neutron activation analysis and mass spectrometry; i.e. OES, AAS-ETA, INAA and MS, respectively) whereas others for accessory and main components which even up to now are analyzed by classical chemical methods.

Some instrumental procedures, namely that of optical emission spectrometry with induction coupled plasma (OES-ICP), the X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and flame atomic absorption spectrometry (FAAS) allow elemental analysis in rather wide concentration span. In certain cases these methods are appropriate for the main, accessory and even trace elements.

The share of single methods in chemical analysis of geological samples is possible to reliably deduce from data on standard reference samples of rocks and minerals performed by various methods in different laboratories in the world. These results are regularly listed by specialized journals. In our case the data are taken from Flanagan (1984, 1986) and Schindler (1983) who published data on chemical composition of standard reference samples of silicate rocks W-2 (diabase), DNC-1 (dolerite), BIR-1 (basalt), GM (granite) and BM (Basalt).

Graphic plot of the share of single methods used for analysis of main and accessory components (Fig. 1) or of selected trace elements (Fig. 2) reveals that laboratories in advanced western countries (heavy lines) are preferring multielemental instrumental methods (XRF, AAS and OES-ICP) before the classical chemical methods or OES. Another tendency is observable in eastern countries (thin line) depending on their instrumentation. In spite of that, for certain components (Fe_2O_3 , FeO , H_2O^- , H_2O^+ , Cl and F) even up to now the classical chemical methods are preferred in both cases. Rare earth elements are most frequently analysed by INAA. The indicated trends are still pronouncedly expressed demonstrating their share time-dependent (Fig. 4).

The evaluation of reliability of analytical results using their accuracy (expressed by the value of relative standard deviation S_r) in standard reference samples disclosed that the accuracy in analytical results of main and accessory components is generally higher ($S_r = 11\%$ in average) than for selected trace elements ($S_r = 22\%$). The result is shown by Figs. 5–7. Hence it is clear that with accuracy of results obtained for main and accessory components (Fig. 5), the instrumental multielement methods display the same rough efficiency, or in some cases they are even more accurate, than that of classical chemical analysis. The accuracy in the determination of selected trace elements (Fig. 6) diminishes from XRF through AAS, OES-ICP to OES and for rare earth elements (Fig. 7) from IDMS (Isotopically Diluted Mass Spectrometry) through SSMS (Spark Source Mass Spectrometry) to INAA.

Detection limits for the main, accessory and selected trace elements together with REE are plotted in Figs. 8 to 10 for single methods taken from Baedeker (1987). These values are clearly lower than the respective clarks expressing their concentrations in the Earth's crust. In the area of main and accessory elements, the most convenient limits of detection limits are produced by AAS, OES-ICP and XRF whereas for trace elements the best results are given by OES and OES-ICP. For REE this accounts for INAA, OES-ICP and OES respectively.

Assuming the recent state of analytical procedures used for the silicate analysis, it could be concluded that for the reliability of results and even for economic reasons the optical methods maintain their priority in the future. The most promising method is that of OES-ICP while the classical OES and, to a lesser extent, also XRF are declining. Under the given conditions the OES-ICP allows to analyze elements with considerable concentration limits (up to 5 orders), i.e. the main, accessory and trace elements in a simultaneous or sequential regime. It is a highly productive and economic method yielding sufficiently reliable results for any geochemical purposes.

ZO ŽIVOTA SGS

Seminár Problémy inžinierskej geológie pri tvorbe životného prostredia

Celoštátna sekcia inžinierskej geológie pri ČSVTS v spolupráci s Odbornou skupinou inžinierskej geológie Slovenskej geologickej spoločnosti a Geologickým ústavom D. Štúra v Bratislave usporiadala v dňoch 14. až 16. novembra 1989 v Liptovskom Jáne pracovný seminár na tému Problémy inžinierskej geológie pri tvorbe životného prostredia.

Seminára sa zúčastnilo 42 pozvaných pracovníkov z rôznych organizácií rezortu ČGÚ a SGÚ, z vysokých škôl, stavebníctva a iných inštitúcií. Na seminári odznelo osem referátov a rozvinula sa široká diskusia, ktorá zahrnula nielen okruh úloh inžinierskogeologického prieskumu pri riešení ochrany životného prostredia, ale i teoreticko-metodologické problémy vznikajúce v tejto novej oblasti geológie životného prostredia.

Úvodný referát predniesol M. Matula (Univerzita Komenského). Zdôraznil, že optimálne využívanie možností a zdrojov, ktoré poskytuje zemská kôra pre výstavbu, bolo vždy hlavným predmetom inžinierskej geológie a aspekty ochrany prostredia sa stále viac dostávajú do popredia v našej práci. Rozobral zá-

kladné oblasti vzťahov medzi spoločnosťou a geologickým prostredím z hľadiska problematiky ochrany a tvorby životného prostredia, význam pojmov týkajúcich sa tejto problematiky (geologické prostredie a jeho zložky, geofaktory, ekológia a geológia atď.). Podrobne sa zaoberal otázkami výskumu geofaktorov životného prostredia: *geopotenciálovými faktormi* umožňujúcimi priaznivý rozvoj spoločnosti (nerastné suroviny, podzemné vody, stavebné materiály, dobré základové pôdy atď.), ako aj *geobariérovými faktormi*, ktoré ohrozujú životy a diela ľudí, vyvolávajú nepriaznivé interakcie medzi technickými dielami a ich geologickým prostredím, alebo spôsobujú devastáciu prírodného geologického prostredia. Zhodnotil prínosy československej inžinierskej geológie pre racionálne využívanie a ochranu prostredia a definoval základné trendy, ktoré v tejto oblasti treba prehlbovať.

V. Rousek (Český geologický úrad) referoval o plnení programu ČGÚ Starostlivosť o životné prostredie, ktorý predstavuje rezortnú koncepciu účasti geológie na tvorbe a ochrane životné-