

НАДЕЖНОСТЬ АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

факты
проблемы
решения



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

НАДЕЖНОСТЬ АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

факты
проблемы
решения

Ответственный редактор
доктор геол.-минерал. наук
В.И. РЕХАРСКИЙ



МОСКВА
"НАУКА"
1985



4342

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

В книге обобщены итоги межлабораторного статистического эксперимента, осуществленного ИГЕМ АН СССР совместно со 100 химическими и спектральными лабораториями страны для изучения надежности результатов анализа горных пород (более 100 000 измерений), выявления источников ошибок и создания Единой системы Государственных стандартных образцов (18 типов). Оценены фактическая правильность результатов полного химического анализа, количественного и полуколичественного определения примесей, состоятельность и устойчивость данных, степень их представительности, эффективность применения стандартных образцов и другие характеристики надежности. Приведен большой цифровой материал, рекомендованы методы и алгоритмы решения ряда аналитических и петролого-геохимических задач.

Ил. 83. Табл. 103. Библиогр. 236 назв.

Рецензенты:

доктор геол.-минерал. наук А.М. БОРСУК,

доктор геол.-минерал. наук М.И. ТОЛСТОЙ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследователи, разрабатывающие различные научные проблемы в области наук о Земле, крайне заинтересованы в получении наиболее надежной аналитической информации. Особенно это относится к исследователям, изучающим природное минеральное вещество. Вместе с тем вопросы качества, или надежности, исходной информации о химическом составе природных объектов, в том числе горных пород и минералов, разработаны еще слабо. Не всегда исследователь может однозначно судить о надежности полученных из той или иной лаборатории результатов и не всегда он уверен в правильности и однозначности используемой информации. Не исключено, что в ряде случаев обобщения по петрологии и геохимии остаются дискуссионными и несопоставимыми между собой только потому, что они выполнялись без учета надежности исходных данных.

В свете изложенного настоящая книга, написанная опытными специалистами-аналитиками под руководством и при непосредственном участии кандидата технических наук В.Г. Хитрова, является в настоящее время весьма актуальной и крайне необходимой. В этой книге рассматривается комплекс большой важности вопросов — от вскрытия, анализа и обобщения современного состояния правильности, представительности, состоятельности, временной устойчивости и межметодной сходимости результатов химического и спектрального анализа горных пород до разработки оригинальных методов повышения качества новой и эффективности использования имеющейся информации, до создания уникальной системы Государственных стандартных образцов полного химического состава из 18-ти типов ультраосновных, основных, кислых и щелочных пород. Много внимания в книге уделено выявлению источников межлабораторных расхождений и выяснению их природы, а также вопросам планирования аналитического обеспечения работ, решению ряда прикладных задач. Среди последних интересно решение задачи о вычислении среднего по неполно определенной выборке наблюдений (задача о "прочерках").

Содержащийся в монографии обширный цифровой материал — более 100 таблиц и 80 рисунков — и множество практических рекомендаций, алгоритмов, номограмм и т.п. делает ее полезным справочным пособием.

Отличительная особенность монографии — строго объективное установление фактов, их описание, глубоко аргументированное обсуждение и интерпретация. Широкое привлечение математического аппарата и ЭВМ при обработке результатов исследований и их теоретическом обобщении,

как правило, не заслоняет содержания главных проблем и не мешает доступности изложения материала, делая его лаконичным и насыщенным. Следует особо подчеркнуть, что книга целиком базируется на оригинальных и весьма представительных экспериментальных данных — свыше 100 000 результатов анализа были получены авторами в итоге специально поставленного статистического эксперимента, который продолжался около 10 лет в тесном сотрудничестве со многими десятками химических и спектральных лабораторий геологической службы Советского Союза. Отметим также, что приведенный в книге фактический материал позволяет по-новому взглянуть на большие возможности использования в петрологических и геохимических работах широко известного, но плохо поставленного в ряде лабораторий метода полуколичественного спектрального анализа.

Итоги проведенного эксперимента, беспрецедентного по полноте, четкости программы и эффективности ее реализации, публикуются впервые.

Как подчеркивают авторы книги, основные задачи работы заключались в изучении межлабораторных погрешностей и создании стандартных образцов. В первом случае намечалось получение ответов на следующие вопросы: В какой степени аналитические данные о горных породах заслуживают доверия исследователей, т.е. могут служить основой петрогеохимических работ? Каковы возможности — пути, методы, алгоритмы или технические средства повышения качества аналитической информации? Каковы главные источники межлабораторных ошибок? Во втором случае задача состояла в создании петрохимически целесообразной системы образцов — стандартных образцов состава главных типов горных пород.

Представляется, что поставленные задачи авторами книги в основном выполнены. Можно с полной уверенностью говорить о том, что эта книга найдет читателя и окажет положительное влияние на необходимую строгость и четкость получения и использования аналитических данных при проведении петролого-геохимических исследований, на улучшение работы аналитических лабораторий. Ознакомление с ней будет полезно также аспирантам геологических специальностей и студентам высших учебных заведений.

В.И. Рехарский

ВВЕДЕНИЕ

Современную научно-техническую революцию в области геологических наук сопровождает мощный "информационный взрыв", во многом обусловленный интенсивным расширением их инструментально-методической и экспериментальной базы, углублением изучения состава, свойств и все более тонких особенностей природного вещества, влиянием математизации исследований и ЭВМ, не в последнюю очередь активизировавших применение высокопроизводительных физических и химических методов анализа [28, 41, 66, 68, 125]. Математизацию геологических наук предвидел А.Б. Вистелиус [25, 26 и др.]. В развитие и внедрение объективных математико-статистических и эвристических методов планирования исследований, обработки и свертки информации в этой области, а также обеспечения качества результатов наблюдения и эксперимента значительный вклад внесен в последние годы многими советскими и зарубежными учеными и особенно И.И. Абрамовичем, Л.Х. Аренсом, Н.В. Арнаутовым, А.А. Беусом, Р. Бойлом, В.Н. Бондаренко, Л.Е. Беренштейн, И.А. Блюмом, Г.А. Вострокнutowым, А.И. Гавришиным, К. Говиндаражу, Г. Грасманном, С.В. Григорьяном, В.В. Грузой, М. Дэвид, Р.И. Дубовым, Дж. Дэвисом, В.В. Ивановым, Ц.О. Ингамеллсом, А.Ф. Канцелем, Р.М. Константиновым, У.К. Крамбейном, Ф.П. и П.Ф. Кренделевыми, Дж. Каном, Я.Я. Кивисиллой, С.В. Лончихом, Н.А. Макуловым, Ж. Матероном, Л.Д. Мешалкиным, Р. Миллером, В.В. Налимовым, Ю.Л. Плинером, Д.А. Родионовым, А.Б. Роновым, М. Рубо, В.А. Рудником, А.П. Солововым, В.Г. Сочевановым, В.И. Титовым, Ю.А. Ткачевым, М.И. Толстым, О.Б. Фальковой, М. Флейшером, Ф.Дж. Фланагеном, А.Б. Шаевичем, И.П. Шаратовым, А.А. Шиманским, Д.М. Шоу, Я.Э. Юдовичем, Б.Я. Юфой.

На контакте "геология-математика" обозначились многие проблемы: "посредника", избыточности терминологии и многозначности понятий, контроля за геологической содержательностью решений и другие [28, 41, 68, 88, 89, 151], однако выпала из обсуждения почти неразработанная проблема качества исходной информации. Необходимость и трудность учета этого фактора иллюстрируют примеры из геологии и петрохимии: 1) из множества (сотни) первичных признаков рудной формации информационно-содержательны лишь немногие (десятки), но их отбор для конкретных формаций "чрезвычайно трудоемкая задача даже для электронно-вычислительных машин" [66]; 2) накопление погрешностей опробования и анализа с увеличением количества данных делает известный критерий разграничения толеитовых и щелочных базальтов (SiO_2 против

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) неэффективным даже для тех же Гавайских пород, на которых он был обоснован [129, с. 363; 162, с. 81], принимая во внимание, что кремнезем и щелочи — наиболее точно определяемые компоненты силикатов [131], чего нельзя сказать об остальных [30, 148, 149].

Основными показателями качества информации служат ее воспроизводимость и правильность. Согласно правилам Международного союза по теоретической и прикладной химии ИЮПАК [90], а также рекомендациям Согласительной комиссии АН СССР [124], рассмотревшей расхождения между правилами ИЮПАК и ГОСТ 16263–70, в книге используются следующие определения.

Воспроизводимость (precision) относится к флуктуациям серии измерений случайной величины относительно центра распределения серии, правильность (accuracy) — к расхождению (разности) между результатом измерения, средним или индивидуальным, и истинным значением измеряемой величины. Если возможно принять центр распределения измерений за состоятельную оценку истинной величины [137, 147], мерой правильности результатов может служить соответствующая дисперсия или стандартное отклонение. Таким образом, под воспроизводимостью всегда понимается характеристика рассеяния результатов, а под правильностью — их соответствие действительности. Отметим, что иногда измерению понятию "точность", как правило, не следует придавать строгого метрологического смысла [124], за исключением цитирования официальных источников, в которых точность употребляется в том же смысле, что и правильность.

Целью данной работы являлось восполнение имеющегося пробела в проблеме качества исходной информации геологических наук, а именно — информации о химическом (элементном) составе горных пород, на которой базируются главным образом петрология (петрохимия) и геохимия. Выбор горных пород в качестве объекта исследования не случаен: именно на горных породах обычно отрабатываются новые методики, их чаще всего анализируют лаборатории геологических организаций, для них создаются банки данных [174 и др.], по ним судят о возможностях методов и лабораторий. Породы являются и главными объектами геологических работ.

Имеются десятки определений, что такое горная порода [28]. Самое содержательное из них принадлежит, пожалуй, еще В.И. Вернадскому — это "... участки литосферы, отличающиеся друг от друга по своему происхождению, химическому и минеральному составу и физическому характеру" [23, с. 365]. "... Если, — по Н.С. Шатскому [158, с. 53], — минералы — парагенезы элементов, горные породы — парагенезы минералов, то геологические формации — парагенезы горных пород". Отсюда нетрудно видеть, что еще сохранения индивидуальности состава и свойств, унаследованную от минералов — продуктов химической формы движения материи [17], горные породы уже участвуют в крупномасштабной геологической форме движения, присущей формациям [34, 69], лишенным индивидуальности состава и свойств в физико-химическом значении. Следовательно, представляющие гносеологический интерес причинно-следственные отношения между формациями, составляемыми горными породами, и минералами, слагающими породы, сосуществуют и тесно переплетаются именно в горных породах.

Выражением таких причинно-следственных отношений, раскрывающих условия образования горных пород, а затем и парагенетически связанных с ними геологических формаций (и минералов), является их минеральный и химический состав. Минеральный и химический состав всегда рассматривался, в первую очередь А.Н. Заварицким [46], в диалектическом единстве, опосредствованном условиями происхождения горных пород, причем обращалось внимание на необходимость представления любого состава достаточным набором признаков¹.

Как известно, в разнообразных петрологических критериях и методах, базирующихся на минеральном или химическом составе горных пород, тот и другой принимаются во внимание в неодинаковой степени, и в зависимости от этого критерии и методы различаются по объективности результатов.

Сильные предположения о происхождении горных пород используются в "откровенно-генетических" методах [49, 58, 126, 161, 173 и др.], связывающих химический состав с минеральным, исходя из некоторых петрологических концепций. Они полезны для описания составов в рамках принятых моделей, но здесь нельзя говорить о правильности получаемых результатов. Более объективны, хотя и не вполне свободны от такого же рода предположений, широко известные методы пересчета химического состава на различные коэффициенты, нормы и другие удобные эквиваленты, по А.Н. Заварицкому, Е.А. Кузнецову—С.Д. Четверикову, В.А. Руднику, П. Ниггли—Т.Ф. Барту, Е. Риттманну, американским петрографам (CIPW) и др. Наиболее объективны и относительно самостоятельны "собственно петрохимические" методы представления химического состава различными алгебраическими выражениями — обычно комбинацией содержаний порообразующих компонентов [5, 136, 209 и др.], но и здесь используются названия горных пород, первоосновой которых является их модалный минеральный состав [61, 224, 225].

Однако в отношении упомянутых методов можно говорить лишь о различной степени объективности получаемых результатов, имея в виду объективную необходимость увязки любых составов горных пород с их происхождением (альтернатива, которую геологу невозможно себе представить, означала бы полный отрыв петрологии от геологической основы). Остается, однако, открытым вопрос, на каком из составов — минеральном или химическом — следовало бы основывать первичную номенклатуру и классификацию горных пород (см. подробнее [1]).

С петрологических позиций было бы целесообразно основываться на том из составов, который известен точнее. На этот счет, по-видимому, не существует единого мнения, но имеется сделанное более 30 лет назад заявление Ф. Чейза, что "... простой анализ шлифа дает почти столь же надежную информацию, как и обычный химический анализ" [182, с. 66], в котором сравнительно недавно Д.М. Шоу вновь усмотрел "очень серьезное обвинение" химическому анализу [160]. Ф. Чейз сравнивал тогда на будущих стандартных образцах гранита G-1 и диабазы W-1 резуль-

¹ Недавно Дж. Батлер вновь возвратился к критике петрологических работ, в которых используется недостаточное количество признаков, и указал на неадекватность суждения о химизме горных пород по ряду широко применяемых критериев [177].

таты [182] своего метода модального анализа [181] с первыми результатами пересчета на нормативно-минеральный состав приблизительно 30 химических анализов из лабораторий различных стран мира [218].

По свидетельству Д.М. Шоу, "в истории петрографии, вероятно, нет другой величины, более изученной, чем модальный состав проб G-1 и W-1" [160]¹. Воспользовавшись им, обратимся к оригинальным работам по модальному и химическому изучению состава этих образцов, выполненным под руководством Х. Фэрберна [182, 186, 218 и др.], — тем самым, которые "... оказались самыми важными для геохимии и петрохимии за последние сто лет" [160].

Сопоставимые метрологические характеристики — относительные стандартные отклонения (s_r , %) в зависимости от содержания (C, %) окислов или минералов — представлены нами по указанным данным на рис. 1. Кривая 1 характеризует воспроизводимость химического анализа в одной лаборатории (для конкретности мы взяли данные для химической лаборатории Геологической службы США [186, табл. 17]); они близки к средней воспроизводимости, обобщенной по многим лабораториям [186, табл. 18]. Кривая 2 характеризует межлабораторную воспроизводимость, иначе среднюю правильность, химического анализа по весьма представительным данным — приблизительно от 65 лабораторий разных стран [218, 223]. Кривая 3 характеризует воспроизводимость модального анализа (см. также [20]), найденную самим Ф. Чейзом по 16 шлифам гранита G-1 и 12 — диабазы W-1 [182], относительные погрешности по абсолютным, приведенным у автора, рассчитаны нами. Кривая 4 характеризует правильность сделанных Ф. Чейзом [182] пересчетов на нормы CIPW тех 30 химических анализов, о которых уже говорилось.

Из рис. 1 видны связи погрешностей всех методов с определяемым содержанием и зависимость уровня погрешностей от ансамбля, в котором ведется измерение (внутри или межлабораторного, различия в 2–2,5 раза), а также явные различия между методами; величины погрешностей иногда выше 30%-ной границы, принимаемой в качестве предельной [15] для количественного анализа.

Корректное сравнение методов модального анализа и химического можно сделать в отношении воспроизводимости их результатов (ср. кривую 3 с кривой 1); оно показывает, что действительные погрешности модального анализа по всему диапазону содержаний значительно выше соответствующих погрешностей химического — в 5–6 раз. Поэтому "очень серьезное обвинение", тяготеющее над химическим методом более трех десятилетий, оказывается на поверку несостоятельным и несправедливым. Ошибки Ф. Чейза, видимо, ввели в заблуждение, кроме Д.М. Шоу, многих исследователей [127, с. 47]. Объективная оценка правильности результатов

¹ Это справедливое свидетельство: кроме G-1 и W-1, большинство других зарубежных стандартных образцов, за исключением разработанных в СССР и других социалистических странах, не охарактеризовано по модальному составу, как и петрохимические средние Р.А. Дели [43], С.Р. Нокколдс [210], А.А. Беуса [14], Р.В. Ле-Метра [207]; на дефицитность минералогической информации сетовал еще А.Н. Заварицкий [46]. Даже в чисто минералогических классификациях горных пород нормативный состав присутствует иногда вместо модального [173, 207, 225, 226].

Образец	Ab	Olig	And	Labr	Byt	Am	K
1	-----	-----	-----	-----	-----	5	9
2	-----	-----	-----	-----	-----	6	9
3	-----	-----	-----	-----	-----	7	8
4	-----	-----	-----	-----	-----	2	10
5	-----	-----	-----	-----	-----	3	7
6	-----	-----	-----	-----	-----	2	8
7	-----	-----	-----	-----	-----	4	5
8	-----	-----	-----	-----	-----	1	9
9	-----	-----	-----	-----	-----	6	8
10	-----	-----	-----	-----	-----	1	8
11	-----	-----	-----	-----	-----	1	4
12	-----	-----	-----	-----	-----	8	5
13	-----	-----	-----	-----	-----	3	2

— 1 --- 2

Р и с. 2. Характеристики содержания анортита в плагиоклазах 13 пород по межлабораторным данным

1 — измеренные; 2 — соответствующие присвоенному породе названию

ной и правильной по сравнению с минералогической, но и метрологической более подходящей для первичной номенклатуры и классификации горных пород. Химическая информация к тому же универсальна по отношению к породам кристаллического и некристаллического строения. Поэтому учет химизма горных пород в ряде последних классификаций [76, 103, 169, 173, 205, 225, 226 и др.] и построение "собственно-петрохимических" систем [5, 136, 209 и др.] представляются оправданными. В связи с этим целесообразно несколько остановиться на погрешностях пересчета химических анализов на другие эквиваленты. Сравнение кривой 4 с кривой 2 (см. рис. 1) ясно показывает, что при этом имеет место не только перенос погрешностей исходной (химической) информации на конечную (петрохимическую), но и существенное увеличение погрешностей вследствие обычного сложения соответствующих дисперсий.

Те же причины обуславливают погрешности любых других петрохимических методов. Для метода А.Н. Заварицкого, например, перенос исходных погрешностей характерен для "простых" коэффициентов: a , c , s , m' , f , n , t (комбинируются 1–3 признака), а кроме переноса и усиление погрешностей — для "сложных": b , Q , a' , c' , φ (4–7 признаков). В этом можно убедиться, сопоставляя в качестве меры правильности межлабораторные стандартные отклонения ($s_r, \%$) с кривой 2 на рис. 1 с соответствующими отклонениями, найденными Э.Л. Магнушевским [78] для числовых характеристик А.Н. Заварицкого по тем же результатам межлабораторного анализа гранита G-1 и диабазы W-1:

	a	c	b	s	Q	a'	c'	m'	f	n	t	φ	a/c
G-1.	5	10	36	~1	10	194	—	51	38	10	40	45	12
W-1.	10	7	4	~1	89	—	8	5	8	10	12	38	7

Воспроизводимость подобных пересчетов всегда более удовлетворительна и обычно не составляет проблемы. По оценке Б.И. Бурдэ [18], относительные стандартные отклонения ($s_r, \%$) для основных числовых характеристик А.Н. Заварицкого измеряются величинами: ~4% для коэффициента a , ~10% — для c , ~13% — для b , ~0,5% — для s и ~2% — для Q (и здесь погрешности зависят от содержания учитываемых компонентов).

Касаясь петрохимических методов, нужно заметить, что надежность их результатов опосредствована многими факторами. Ряд факторов обусловлен особенностями конкретного метода: 1) силой исполь-

зуемых предположений о происхождении породы (влияет на объективность результатов); 2) количеством существенных признаков, используемых для построения решающего критерия, — коэффициента, нормы, минала и т.п. (влияет на адекватность результатов, которая снижается при недостаточном количестве признаков [177], и на воспроизводимость и правильность результатов, которые ухудшаются при сложении ошибок большего количества признаков). Другие факторы — воспроизводимость и правильность исходной аналитической информации — сами, конечно, не зависят от особенностей петрохимического метода, но соответствующие погрешности переносятся на конечные результаты и накапливаются в них в зависимости от особенностей метода.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что ради краткости сделанного обзора мы намеренно не затрагивали микрокомпонентов горных пород, информация о которых почти исключительно доставляется аналитическими методами¹ и для которых проблема качества — в первую очередь правильности результатов — является столь же важной, как и для породообразующих компонентов, а, учитывая гораздо большие межлабораторные расхождения [137, 147, 148, 215 и др.], даже более острой. Для микрокомпонентов, имея в виду их использование в различных геохимических критериях, простейшим из которых является отношение содержаний пары разного рода элементов-индикаторов, справедливо многое из сказанного, но особенно следует иметь в виду сложение ошибок, величины которых могут быть значительны.

Настоящая монография посвящена аналитической информации о составе горных пород, исходной главным образом для петрохимии (по породообразующим, или главным компонентам) и геохимии (по прочим компонентам, или микрокомпонентам).

Центральной проблемой качества этой информации, которая лишь относительно лучше минералогической, является проблема правильности, существование которой обуславливает и другие проблемы — представительности информации, ее состоятельности, временной устойчивости и, конечно, повышения качества самой информации и ее корректного использования. Им посвящена глава I, она же вводная к другим главам, особенно VI и VII, где обобщаются причины и происхождение ошибок.

Главы II—V отведены стандартным образцам как средству обеспечения правильности информации, в главе II развиваются представления о системе государственных стандартных образцов, в III — представляются новые образцы системы и даются рекомендации по их применению, IV посвящена пробоприготовлению и изучению однородности образцов, а V — аттестационным исследованиям.

В книге прослеживаются два главных направления — исследование качества аналитической информации и создание системы стандартных образцов. Они тесно переплетаются, и невозможно создать такие образцы без обширной, разносторонней и критически обработанной информации, как невозможно исследовать информацию, не обращаясь к стандартным

¹ Нужно сказать об определенном значении минералогического анализа "проб-протоколчек", особенно для установления форм нахождения редких элементов по аксессуарным минералам [77 и др.].

образцам, вернее, не создавая их в ходе исследования, поскольку необходимый комплекс образцов первоначально отсутствовал¹. Трудности преодолевались на основе разного рода приближений: по разновременным (годы) этапам межлабораторного эксперимента (от ранних, стохастически более подконтрольных, к поздним, когда случайное распределение погрешностей могло нарушаться вследствие распространения в лабораториях первых стандартных образцов); по стадиям обработки наблюдений "внутри" этапов и для контроля между ними — от начальных статистик к конечным (исключение сначала "явного" брака, затем "скрытого" и, наконец, результатов, не совместимых с критериями аттестации образцов); по сериям родственных, одновременно анализированных образцов, а для контроля и разновременно анализированных, пользуясь зашифрованными дубликатами, имевшимися для 50% образцов; по принципиально независимым и некоррелированным аналитическим методам (для микрокомпонентов) — для всех этапов, стадий и серий исследования.

Выработанная методология, с одной стороны, была направлена на то, чтобы избежать нарушения стохастической подконтрольности наблюдений по стадиям и сериям исследования, т.е. условий [137, 147], определяющих состоятельность центров распределения наблюдений в качестве оценок истинных содержаний компонентов каждой средней пробы, с другой, — с максимально возможной объективностью, руководствуясь типичной для изучаемых совокупностей общей картиной явлений, идентифицировать ложную информацию и исключить ее влияние как на складывающиеся представления о погрешностях, так и на обосновываемые аттестуемые характеристики стандартных образцов.

Все исследования организованы и проведены под научным руководством В.Г. Хитрова, которому принадлежит и инициатива их постановки. В их основе — обширный цифровой материал, около 100 000 определений более 40 химических элементов, полученный на протяжении 10 лет (1965—1974 гг.) в итоге большого межлабораторного эксперимента. В трех этапах эксперимента участвовали химики-аналитики и спектроскописты 84 организаций АН СССР, Мингео СССР и других ведомств². Авторы выражают им самую сердечную признательность за поддержку и безвозмездно выполненную аналитическую работу. Они благодарны всем, кто предоставил и описал каменный материал, способствовал выполнению работы или участвовал в обсуждении ее различных сторон.

¹ Первые отечественные образцы состава горных пород — широко известные гранодиорит "Рыжик", миаскит МИВ-1, диабаз ДИМ-1 и перидотит ПИМ-1 — до их перепроверки в 1981 г. в качестве государственных стандартных образцов под индексами МК 1, МЦ 1, МО 1 и МУ 1, наряду с 14-тью другими представителями системы СО щелочного (МЦ), кислого (МК), основного (МО) и ультраосновного состава (МУ), имели статус стандартов ИГЕМ АН СССР и аттестовались впервые в 1969 г. [150], а затем в 1974 г. Многолетний опыт их апробирования практикой в разных задачах (см., например, [7, 29, 44, 63, 72, 145, 163, 164 и др.] и широкое обсуждение характеристик этих СО, включая первичные результаты [137, 147—150 и др.], учтен при расширении перечня СО магматических пород.

² Перечень организаций указывается в Свидетельствах на новые стандартные образцы [111—114].

ПРОБЛЕМА ПРАВИЛЬНОСТИ ИНФОРМАЦИИ
О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ГОРНЫХ ПОРОД

В этой главе приводятся фактические данные о правильности аналитической информации и другие характеристики ее надежности — представительности, состоятельности, устойчивости, рассматриваются вопросы повышения правильности информации, а также эффективности ее использования.

Основные результаты этой главы характеризуют общее состояние проблемы и относятся к существенно полным статистическим совокупностям межлабораторных наблюдений. Их объем (K_1) в каждом случае — для изучаемого аналитического метода, образца и компонента — отличается от общего количества наблюдений (K) незначительно, а именно на количество наблюдений (K_n), признанных "промахами" по объективным критериям, т.е. явным браком, или ложной информацией. Рассмотрение статистик K_1 лучше всего отвечает и запросам исследователя, получающего результат анализа пробы от одной из K возможных лабораторий, редко от 2–3; у него есть возможность идентифицировать явный брак полученной информации по собственным критериям, но не скрытый, для идентификации которого требуется специальное межлабораторное исследование.

При выборе того или иного метода, а также при аттестации стандартных образцов и т.п. естественно обращаться к тем лабораториям, в которых метод хорошо апробирован по данному виду определений. Заранее они не известны, а их идентификация трудна и не обходится без специального исследования (см. гл. V), в результате которого из межлабораторных наблюдений исключаются результаты, относимые к скрытому браку. Характеристики правильности, отвечающие специальной постановке задачи (в данном случае аттестации СО), приводятся в табл. 45–52, 54–65, 67–74 и 76–83 (см. гл. III) и обсуждаются в гл. VII. Им соответствует количество независимых наблюдений K_0 на конечной стадии их обработки (см. разд. "Обзор полученной информации" в этой главе).

Все результаты данной и последующих глав этой книги получены по общей методологии, описанной ниже в гл. I.

СУЩНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Факт больших (2–2,5 раза) межлабораторных ошибок химического и спектрального анализов горных пород на все присутствующие компоненты по сравнению с внутрилабораторными впервые установлен в 1951 г. при международном анализе гранита G-1 и диабазы W-1 ([186, 218],

рис. 1). (Межлабораторные сравнения проводились и раньше [206], но не были восприняты.) Это было неожиданностью, вызвавшей тревогу и озабоченность не только аналитиков (внутрилабораторная воспроизводимость считалась в то время достаточной характеристикой методов), но и петрологов (межлабораторные расхождения для одной и той же пробы оказались того же порядка, что и вариации состава близких, но петрографически различных пород).

Факт подтвердился при продолжении межлабораторных исследований тех же образцов G-1 и W-1 [195, 223, 230], а затем и других: в 1961 г. — сиенита SY-1 Канадской ассоциацией прикладной спектроскопии [211, 221, 234], в 1963—1964 гг. — тоналита T-1 Геологической службой Танзании [227], в 1963—1966 гг. — гранитов GR, GA, GH и базальта BR Центром петрографических и геохимических исследований Франции [197, 216, 217], в 1964—1966 гг. — гранита GM и базальта BM Центральным Геологическим институтом ГДР [198, 199], в 1969 г. — гранодиорита "Рыжик", миаскита МИВ-1, диабаз ДИМ-1 и перидотита ПИМ-1 — первых отечественных образцов — ИГЕМ АН СССР [150] и ныне постоянно подтверждается на всех последующих образцах разных стран, исчисляемых теперь десятками наименований.

Как заметили А.Б. Вистелиус и др. [27], большинство исследователей (за рубежом), следуя первой работе [186, 218], не пытались оценить правильность методов (это недавно засвидетельствовал Л.Х. Аренс [170]) и не ставили иных задач, кроме сравнения результатов и разработки стандартных образцов¹.

Несмотря на справедливую критику таких работ, особенно за малое внимание к планированию статистического эксперимента, отсутствие контроля по дубликатам, допущение субъективизма при обработке наблюдений (произвольное исключение части наблюдений, объединение индивидуальных и средних результатов, количественных и полуколичественных без их рассмотрения), а также малое внимание качеству пробоприготовления материала и др. [27, 88, 137, 168, 192, 199], главный результат предшествовавших работ, относящийся к установлению факта существенного превышения межлабораторных дисперсий над внутрилабораторными, вряд ли нужно подвергать сомнению. То же самое оказалось справедливым для металлургических и других материалов [98, 156]. То же явление имеет место даже при измерении в разных лабораториях весовых массы (взвешивали шарики из Al_2O_3), хотя аналитические весы давно находятся во всех странах мира под метрологическим контролем [175].

Этот факт подтвержден количественно В.Г. Хитровым и Р.В. Кортман в 1969 г. [150], которые использовали дисперсионный анализ с двухступенчатой классификацией наблюдений согласно модели, рассмотренной В.В. Налимовым [88]:

$$\sigma_1^2 \approx \sigma_d^2 + \sigma_T^2/m + \sigma_B^2/ml.$$

¹ За рубежом правильность методов анализа горных пород изучалась на образцах G-1 и W-1 в других работах [189, 190, 215]; в СССР — нами на первых СО ИГЕМ [148, 149], затем для лунных образцов А.И. Гавришиным и др. [30], а вне связи с СО горных пород также [11, 12, 88 и др.].

Здесь и далее: σ_1^2 — измеренная общая межлабораторная дисперсия, характеризующая среднюю правильность результатов; σ_n^2 — теоретическая дисперсия, обусловленная факторами, действующими в межлабораторном статистическом ансамбле; σ_T^2 — дисперсия, обусловленная действием времени (недели—месяцы); σ_B^2 — дисперсия воспроизводимости результатов внутрилабораторных измерений; m — число повторных анализов, разделенных временем; n — число параллельных индивидуальных анализов ($m = 2, n = 2$), K_1 — число лабораторий после исключения явного брака K_n , или "промахов", по средним результатам которых измерялась выборочная дисперсия s_i^2 ; обычно $K_1 = 15-30$).

Авторы изучили большое количество вариантов, в том числе 44 варианта для главных компонентов СО "Рыжик", МИВ-1, ДИМ-1 и ПИМ-1 при содержании: $\text{SiO}_2 - 46-64\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2-22$; Fe_2O_3 (III) $-1,5-2,0$; $\text{FeO} - 1,5-9,0$; $\text{MgO} - 0,4-37$; $\text{CaO} - 1-6$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,1-8,0$; $\text{K}_2\text{O} - 0,05-6,0$; $\text{TiO}_2 - 0,1-1,0$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,06-0,2$; $\text{MnO} - 0,1-0,2\%$ и 25 вариантов для микрокомпонентов тех же СО: $\text{Be} \sim 10^{-4}\%$; $\text{Co} - 10^{-3}-10^{-2}$; $\text{Cu} \sim 10^{-3}$; $\text{Cr} - 10^{-3}-10^{-1}$; $\text{F} \sim 10^{-2}$; $\text{Nb} \sim 10^{-2}$; $\text{Ni} - 10^{-3}-10^{-1}$; $\text{Sr} \sim 10^{-2}$; $\text{V} - 10^{-3}-10^{-2}$; $\text{Zr} \sim 10^{-2} \%$. Итоги, представленные в работе [150] относительными вкладами факторов — межлабораторного $\hat{L} = (\sigma_n^2/\sigma_1^2)100\%$, временного $\hat{T} = (\sigma_T^2/\sigma_1^2)100\%$ и воспроизводимости $\hat{B} = (\sigma_B^2/\sigma_1^2)100\%$ в общую межлабораторную дисперсию $\sigma_1^2 = 100\%$, выявили следующую картину, не зависящую от типа горных пород, компонентов и их содержаний.

1. Межлабораторный фактор в 98% изученных вариантов безусловно значимо доминирует над остальными, а его вклад в общую межлабораторную дисперсию, оцениваемый по медиане, составляет $\hat{L} = 90\%$ для главных компонентов горных пород и $\hat{L} = 98\%$ — для микрокомпонентов.

2. Вклад фактора внутрилабораторной воспроизводимости (\hat{B}), измеряемый значениями $\hat{B} \approx 1 \div 10\%$ и редко большими, всегда не значим.

3. Вклад фактора времени (\hat{T}) часто статистически не значим (на уровне 0,05), а именно $\hat{T} = 0$ в 32% случаев для главных компонентов, а в остальных сильно варьирует — от процентов до 15–20%, но редко выше.

Факт доминирования межлабораторного фактора над остальными подтверждается также проверкой на зашифрованных дубликатах (табл. 1), а новые результаты дисперсионного анализа, представленные нами в табл. 2 отдельно по методам, подтверждают предположение [150] о независимости явления от аналитических методов и таким образом окончательно свидетельствуют о его большой общности.

Данные табл. 2, вместе с опубликованными [150], показывают также, что вероятность получения результатов, неустойчивых с течением времени (недели, месяцы, когда $\hat{T} \neq 0$), для химического анализа в 1,5–2 раза выше, чем для спектрального: при определении главных компонентов она равна 0,68 (химический анализ), при определении микрокомпонентов — 0,58 (химический анализ) и 0,38 (спектральный анализ). Следовательно, различия между методами — наличие градуирования по определенным образцам в спектральном анализе и его отсутствие в явном виде в химическом — могут быть причинами неодинакового влияния времени на устойчивость результатов, в связи с чем представлялось актуальным получение

Т а б л и ц а 1

Вклады факторов в межлабораторную дисперсию для зашифрованных дубликатов образцов (химический анализ)

Образец	Номер дубликата	Элемент	Вклады факторов, %		
			В	Т	Л
Перидотит ПИМ-1	1002	Ti	2,6	0*	37,4
	1007	Ti	2,5	16,6	80,9
	1002	Mn	3,8	22,7	73,5
	1007	Mn	2,9	4,3	92,8
Диабаз ДИМ-1	1004	Ti	4,7	12,8	82,5
	1006	Ti	3,2	6,3	90,5
	1004	Mn	22,4	0	77,6
	1006	Mn	3,2	7,9	88,9
Миаскит МИВ-1	1001	Ti	4,9	6,5	88,5
	1005	Ti	4,9	4,9	90,2
	1001	Mn	0,3	0	99,7
	1005	Mn	7,7	0	92,3

* Фактор не значим (0,05).

оценок устойчивости информации в течение значительно больших интервалов времени (годы).

В свете значительных межлабораторных расхождений актуальны также оценки фактической представительности аналитической информации и ее состоятельности.

Представительность информации может быть охарактеризована, как мы считаем, величиной доверительной вероятности, с которой погрешность данного результата, извлеченного "случайным образом" из общей межлабораторной (гипотетической) совокупности, не превосходит величины, допустимой в конкретной задаче или нормируемой, т.е. "общественно необходимой". Гарантии правильности такого рода остаются пока не выясненными, для чего, кроме объективных данных о межлабораторных дисперсиях, требуются сведения о законе распределения межлабораторных погрешностей.

Состоятельность информации, понимаемая как способность существующих аналитических методов (в их генеральной совокупности) адекватно отражать действительность, представляется проблемой, имеющей принципиальное значение. Обращение к среднему результату межлабораторного анализа, на котором базируются в настоящее время не только аттестуемые характеристики стандартных образцов, но и такого рода "константы", как геохимические кларки или петрохимические "эталоны", основывается — за отсутствием альтернативы — только на вере в непогрешимость принципов аналитической химии и в справедливость закона больших чисел (см. подробнее [137, 147, 149, и др.]). Какие-либо доказательства обоснованности такого подхода отсутствуют.

Актуальность проблемы повышения качества аналитической информации о горных породах главным образом посредством применения стандарт-

Таблица 2

Вклады факторов в межлабораторную дисперсию для методов химического анализа (X) и оптического спектрального (С)

Элемент и содержание, %	Метод	Вклады факторов, %		
		В	Т	Л
Перидотит ПИМ-1				
Co (10^{-2})	X	1,1	0*	98,9
	С	5,8	0	94,2
Cr (10^{-1})	X	5,2	31,3	63,5
	С	0,6	2,7	96,7
Ni (10^{-1})	X	1,8	1,4	96,8
	С	0,2	0	98,8
V (10^{-3})	С	0,2	2,1	97,7
Zr (10^{-2})	X	0,3	3,3	96,6
	С	1,9	7,8	90,3
Диабаз ДИМ-1				
Co (10^{-3})	X	14,3	0	85,7
	С	1,6	4,1	94,3
Cr (10^{-3})	X	0,3	5,6	94,1
Ni (10^{-3})	X	1,8	0	98,2
	С	0,7	2,9	99,4
V (10^{-2})	С	1,5	0	98,5
Zr (10^{-2})	X	2,2	0	97,8
	С	7,3	0	92,7
Гранодиорит "Рыжик"				
Cr (10^{-3})	X	1,3	3,6	95,1
	С	1,2	0	98,8
Ni (10^{-3})	X	0,4	3,7	95,9
	С	3,3	0	96,7
Миаскит МИВ-1				
Cr (10^{-3})	X	0,4	1,8	97,8
	С	0,2	0	99,8
Ni (10^{-3})	X	2,4	0	97,6
	С	0,4	0	99,6

*Фактор не значим (0,05).

ных образцов еще дискутировалась, когда была предпринята наша работа [1, 11, 12, 88, 137, 147, 150, 168, 179, 180, 186, 189, 190, 192, 199, 218, 222, 223, 231, 232 и др.], но сейчас этот подход является общепринятым, вплоть до регламентирования государственными стандартами, однако вопрос об эффективности стандартных образцов, как и вообще идей стандартизации в области анализа минерального вещества, остается открытым и неизвестно, имеет ли место какой-либо действительный прогресс в этой области.

Многими авторами (см. Введение) внесен вклад как в постановку и решение различных петролого-геохимических задач математическими мето-

дами, так и в развитие последних. Их обсуждение выходит за пределы данной работы, поэтому мы будем иногда касаться проблемы улучшения использования аналитической информации в той мере, в какой это обусловлено самим качеством информации. В этой связи хотелось бы обратить внимание на возможность предсказания исходных данных о содержании изучаемых компонентов в форме соответствующих рангов, благодаря чему отдельные задачи могут быть решены более корректно относительно присущих этим данным погрешностей [134, 136, 151, 152].

Мы видим, что проблема правильности аналитической информации обусловливает или затрагивает большой круг вопросов, а сама выступает как весьма общее явление аналитической химии. Ее математическим выражением может служить достоверно наблюдаемая статистическая существенность отношения выборочных дисперсий — межлабораторной и внутрилабораторной:

$$F = s_1^2/s_B^2 \gg 1,$$

которое обычно находится на уровне 4 — 10, что, конечно, невозможно при равенстве генеральных дисперсий σ_1^2 и σ_B^2 . Это означает реальность межлабораторной дисперсии σ_L^2 , и, если фактор времени не проявляется или пренебрежимо мал ($\sigma_T^2 = 0$), то погрешность анализа описывается простой моделью:

$$\sigma_1^2 = \sigma_B^2 + \sigma_L^2.$$

В соответствии с ней доверительные границы всякой оценки истинного содержания компонента в изучаемой пробе устанавливаются в общем случае по предельной погрешности ϵ_1 , базирующейся на общей межлабораторной дисперсии σ_1^2 , а не внутрилабораторной σ_B^2 :

$$\epsilon = \pm t_{\alpha, f} \cdot s_1 / \sqrt{K_1},$$

где $t_{\alpha, f}$ — двусторонний коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности α (обычно $\alpha = 0,95$) и числе степеней свободы $f = K_1 - 1$, определяемом объемом независимых наблюдений (обычно K_1 соответствует количеству лабораторий), s_1 — выборочное значение межлабораторного стандартного отклонения σ_1 (в аттестационных исследованиях СО индекс 1 обычно заменяется на 0, так как от межлабораторной статистики объемом K_1 переходят к статистике K_0).

ПОСТАНОВКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель и организация работы

Несмотря на значительное количество публикаций, относящихся к затронутым выше проблемам, еще не существует единой теории, которая обобщала бы множество накопившихся сведений, зачастую противоречивых, не подтвержденных другими исследователями, полученных в недостаточно определенных или трудно сопоставимых условиях. Разнообразие использованных аналитических методов и конкретных методик в сочетании со значительными вариациями минерально-химического состава изучавшихся

образцов, которые решали исследователи тех или иных сторон рассматриваемой проблематики, делают невозможным их обобщение.

Принятая альтернатива заключалась в постановке специального эксперимента по определенному плану, который позволял бы получить необходимую и при том достаточно разнообразную информацию о погрешностях главных методов анализа горных пород важнейших петрохимических типов по всем обычно определяемым компонентам — главным и микрокомпонентам. Такой эксперимент должен охватить достаточное количество аналитических лабораторий, чтобы по его результатам иметь представительный цифровой материал о погрешностях аналитической информации, предусматривая на том же вещественном и цифровом материале одновременное создание стандартных образцов состава.

В итоге основные цели работы заключались в изучении межлабораторных погрешностей и создании стандартных образцов. Первая цель предполагала получение ответов на ряд вопросов: 1) в какой степени аналитические данные о горных породах заслуживают доверия исследователей, т.е. могут служить основой петрогеохимических работ, 2) каковы возможности — пути, методы, алгоритмы или технические средства повышения качества аналитической информации, 3) каковы главные источники межлабораторных ошибок.

Достижение второй цели с самого начала связывалось нами с разработкой петрохимически целесообразной системы образцов (см. гл. II).

Межлабораторный анализ проводился в 30 — 40 химических и 40 — 50 спектральных лабораториях в 3 этапа; I — в 1964—1965 гг. на 7 образцах, II — в 1972—1973 гг. на 28 (в том числе руды, которые не рассматриваются), III — в 1974 г. на 3; образцы сопровождалась дубликатами, частью внутри этапа, частью между этапами (табл. 3). Индексами МУ—, МО—, МК—, МЩ— в таблице обозначены серии образцов ультраосновного, основного, кислого и щелочного состава, буквами А, Б, В, Г, Д, Е — одновременно анализировавшиеся серии образцов под указанными шифрами, как они принимались во внимание при аттестационном исследовании. Минерально-химический и гранулометрический составы образцов представлены в гл. III, методика приготовления порошкового материала — в гл. IV.

Одновременно анализировавшиеся СО I этапа — перидотит ПИМ-1, диабаз ДИМ-1, гранодиорит "Рыжик" и миаскит МИВ-1 — составили особую головную серию А будущей системы образцов — наборов МУ, МО, МК, МЩ. Они изучались в условиях свободного проявления случайных факторов при практически полном отсутствии у лабораторий стандартных образцов — доминанты, влияние которой могло бы обусловить нежелательные смещения центров распределения. "Нарушение случайности, как правило, ведет к искажению результатов" [102, с. 257], поэтому результаты по этой головной серии, отражая "первозданное" состояние аналитической системы, представлялись особенно интересными в качестве своеобразного начала отсчета. Они частично публиковались [133, 147—149 и др.] и далее всегда обсуждаются более детально.

Последующие этапы эксперимента проводились на 7—10 лет позже, когда лаборатории уже имели не только первые стандарты ИГЕМ, но и другие [56, 150]. Результаты этих этапов имели значение для обобщения итогов I этапа, но главным образом для специальных оценок — влия-

Таблица 3

Распределение образцов горных пород по этапам и сериям межлабораторного эксперимента

Горная порода	Этап	Серия	Шифр образца	Индекс СО
Ультраосновные (МУ)				
Перидотит (ПИМ-1)	<i>I</i>	<i>A</i>	1002, 1007	МУ 1
	<i>II</i>	<i>B</i>	1031	
Дунит	<i>II</i>	<i>B</i>	1021	МУ 2
Горнблендит	<i>II</i>	<i>B</i>	1015, 1030	МУ 3
Кимберлит	<i>II</i>	<i>B</i>	1020	МУ 4
Основные (МО)				
Диабаз (ДИМ-1)	<i>I</i>	<i>A</i>	1004, 1006	МО 1
	<i>III</i>	<i>Г</i>	1047	
Базальт	<i>II</i>	<i>B</i>	1023, 1029	МО 2
Габбро оруденелое	<i>II</i>	<i>B</i>	1013	МО 3
Габбро амфиболитизи- рованное	<i>II</i>	<i>B</i>	1014	МО 4
Габбро оливинное рудное	<i>III</i>	<i>Г</i>	1039	МО 5
Анортозит	<i>III</i>	<i>Г</i>	1040	МО 6
Кислые (МК)				
Гранодиорит ("Рыжик")	<i>I</i>	<i>A</i>	1003	МК 1
Гранодиорит	<i>II</i>	<i>Д</i>	1012, 1028	МК 2
Гранит биотитовый	<i>II</i>	<i>Д</i>	1018	МК 3
Гранит биотит-рогово- обманковый	<i>II</i>	<i>Д</i>	1025, 1027	МК 4
Щелочные (МЩ)				
Миаскит (МИВ-1)	<i>I</i>	<i>A</i>	1001, 1005	МЩ 1
	<i>II</i>	<i>E</i>	1034	
Мариуполит	<i>II</i>	<i>E</i>	1011	МЩ 2
Уртит	<i>II</i>	<i>E</i>	1019, 1032	МЩ 3
Луяврит	<i>II</i>	<i>E</i>	1024, 1033	МЩ 4

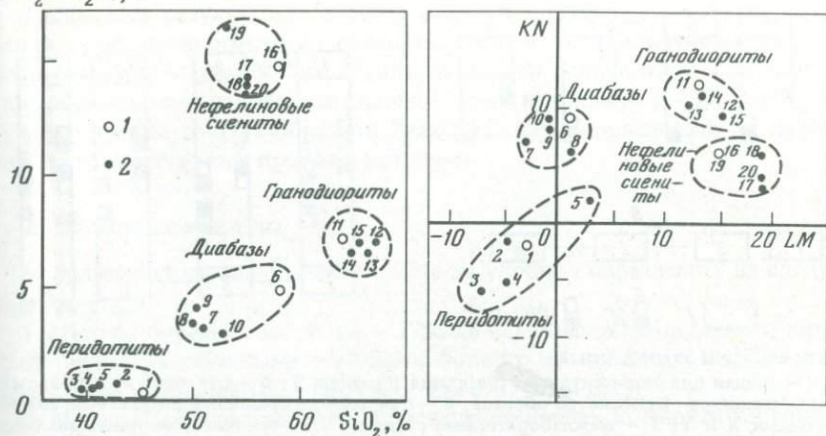
ния времени, эффективности применения СО и т.п. факторов на изучаемые дисперсии.

В какой мере образцы *I* этапа типичны для соответствующих горных пород можно видеть из рис. 3, на котором изображены две петрохимические диаграммы: первая — для процентных содержаний наиболее правильно определяемых окислов ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ против SiO_2), вторая — для ранговых 10-признаковых критериев, более представительных характеризующих состав пород и малочувствительных к погрешностям определения окислов (KN против LM), причем согласно [136]:

$$LM = (\overline{\text{SiO}_2} + \overline{\text{Al}_2\text{O}_3} + \overline{\text{Na}_2\text{O}} + \overline{\text{K}_2\text{O}} + \overline{\text{H}_2\text{O}^+}) - (\overline{\text{MgO}} + \overline{\text{FeO}} + \overline{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \overline{\text{CaO}} + \overline{\text{TiO}_2}),$$

$$KN = (\overline{\text{Al}_2\text{O}_3} + \overline{\text{CaO}} + \overline{\text{K}_2\text{O}}) - (\overline{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \overline{\text{Na}_2\text{O}} + \overline{\text{H}_2\text{O}^+}),$$

(Na₂O+K₂O), %



Р и с. 3. Положение головных СО ИГЕМ (1) относительно важнейших петрохимических средних (2) на двух диаграммах

Перидотиты: 1 – ПИМ-1 ИГЕМ, 2 – по С.Р. Нокколдс, 11 ан. [210], 3 – по Р.В. Ле-Метру, 206 ан. [207], 4 – по Р.А. Дэли [43], 5 – по В.А. Милашеву, 11 ан. [83]; диабазы: 6 – ДИМ-1 ИГЕМ, 7 – С.Р. Нокколдс (телеитовые базальты и долериты), 137 ан. [210], 8 – по Р.В. Ле-Метру, 405 ан. [207], 9 – по Р.А. Дэли [43], 10 – СО W-1, 35 ан. [195]; гранодиориты: 11 – "Рыжик" ИГЕМ, 12 – по С.Р. Нокколдс, 137 ан. [210], 13 – по Р.В. Ле-Метру, 885 ан. [207], 14 – по Р.А. Дэли [43], 15 – по А.А. Беусу, 30 регионов мира [14]; нефелиновые сиениты: 16 – МИВ-1 ИГЕМ, 17 – по С.Р. Нокколдс, 80 ан. [210], 18 – по Р.В. Ле-Метру, 115 ан. [207], 19 – по А.Я. Кухаренко и др., (пр. НС-1 "Хибины-Генеральная"), 18 ан. [71], 20 – по А.А. Беусу, 48 регионов мира [14]

где символы суть ранги (1, 2, ..., 10) процентных содержаний окислов. На диаграммах обозначены фигуративные точки четырех СО ИГЕМ и важнейших петрохимических средних соответствующих пород. Ареалы последних удовлетворительно согласуются с ареалами других пород [5, 136]. Такого рода диаграммы для остальных образцов горных пород даются нами в гл. III.

Схемы и условия эксперимента

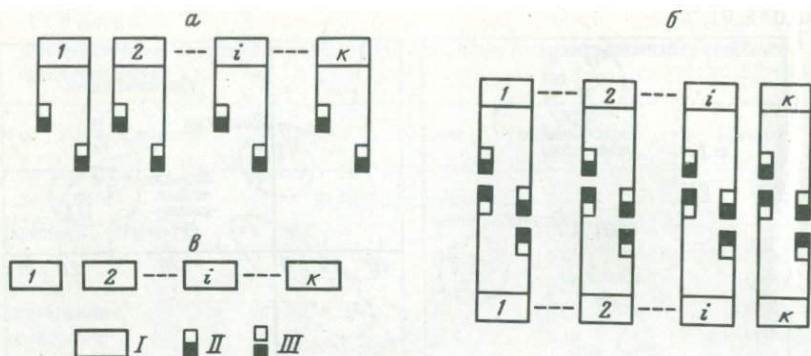
Эксперимент планировался в основном по схемам, показанным на рис. 4, а – в.

По схеме 4, а изучались структуры межлабораторных дисперсий для каждой триады "элемент–образец–метод", уже рассмотренные выше.

По схеме 4, б, относящейся к триадам "элемент–дубликаты образца–метод", изучались дисперсии дубликатов $\sigma_{дп}^2$ – внутри этапов и $\sigma_{дт}^2$ – между этапами (во времени):

$$\sigma_{д(п,т)}^2 = \frac{1}{2K} \sum_{j=1}^K (\bar{x}_{j(1)} - \bar{x}_{j(2)})^2,$$

где \bar{x}_j – средние 1-го и 2-го дубликатов. Пользуясь тем, что дубликаты (1 и 2), анализировавшиеся одновременно, не были "мечеными", т.е. обозначались тем или иным шифром случайным образом, можно было



Р и с. 4. Схемы эксперимента

a — общая для индивидуального образца ("шифра"); *б* — для одно- и одновременно изучавшихся дубликатов образца; *в* — для парного сравнения результатов анализа методами X и Y; I — межлабораторные средние; II — средние повторных анализов, III — индивидуальные результаты

оценить "эффективную" дисперсию $\sigma_{нэ}^2$, обусловленную различиями (неоднородностью) химического состава изучаемого образца горной породы на уровне фактически использовавшихся (неодинаковых в различных лабораториях) масс аналитических навесок:

$$\sigma_{нэ}^2 \approx \sigma_{дп}^2 - \sigma_{в}^2/mn,$$

где $\sigma_{в}^2$ — дисперсия внутрилабораторной воспроизводимости. Конечно, оценка $\sigma_{нэ}^2$ опосредствована посторонними факторами в гораздо большей степени, чем измеренная в одной лаборатории дисперсия $\sigma_{н}^2$ (см. гл. IV).

По схеме 4, в, относящейся к триаде "элемент—образец—методы анализа", изучалась "межметодная сходимость" методов X и Y, признанных независимыми, причем, пользуясь оценками генеральных средних \bar{x} и \bar{y} и межлабораторных дисперсий $s_{(x)}^2$ и $s_{(y)}^2$, это давало возможность рассмотреть проблему состоятельности информации.

При проведении эксперимента соблюдался ряд условий.

Объективность результатов обеспечивалась: а) предъявлением равных требований к его участникам, а также используемым методам; б) равной для всех новизной изучавшихся образцов, о которых предварительно не сообщалось никаких сведений, кроме рабочего номера (шифра) и заказываемых определений. Кроме того, участники эксперимента были предупреждены о нежелательности обмена информацией до завершения аналитического этапа и о предстоящей публикации результатов анализа с обозначением лабораторий — авторов соответствующих результатов (к настоящему времени удалось опубликовать большую часть "первичных" результатов только первого этапа эксперимента [148, 149]).

Сопоставимость результатов обеспечивалась: а) единством требований, критериев, методики и техники эксперимента от приготовления проб до аттестации стандартных содержаний, б) практической "равноточностью" результатов от различных лабораторий, номинально сообщавших по четыре индивидуальных значения для каждого компонента.

Типичность результатов (следовательно, и возможность их распространения на обычную практику) обеспечивалась: а) использованием образцов достаточно обычного состава, б) их тщательной подготовкой к анализу по типичным схемам пробоприготовления (см., например, [145]), в) проведением анализа состава образцов "наиболее апробированными" в лабораториях геологического профиля методами.

Аналитические методы

Использованные аналитические методы удобно подразделить на следующие группы.

1. Методы определения до 14 – 17 главных компонентов горных пород, представленные обычными методами полного химического анализа классического и ускоренного, – ПХА [31, 95, 100, 131 и др.].

2. Методы "количественного" определения прочих компонентов горных пород или микрокомпонентов при содержаниях $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-1}\%$, представленные большим разнообразием аналитических методик¹ – химических, физико-химических, оптических, спектральных [95, 108, 131, 163 и др.].

3. Методы "полуколичественного" спектрального анализа – ПСА, представленные главным образом классическим вариантом [51, 52, 57, 109], отчасти "приближенно-количественным" [57, 62, 110], которые использовались только для содержаний $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-1}\%$.

Достаточная известность "наиболее апробированных" методов позволяет ограничиться указанием на их относительную распространенность в эксперименте. При определении главных компонентов в качестве "наиболее апробированных" обычно преобладают химические и физико-химические методы, кроме Na_2O и K_2O , почти исключительно определяемых по методу фотометрии пламени (табл. 4). Спустя 7 – 10 лет общая картина мало изменилась, однако следует отметить появление или существенное повышение роли среди главных методов: фотометрического определения SiO_2 (4% всех определений), прямого колориметрического – Al_2O_3 (23%), комплексометрического – Fe_2O_3 (47%), FeO (8%), атомно-абсорбционного – MgO (3%), Na_2O и K_2O (7%), иодометрического – S (45%), колориметрических – F (с арсеназо 1–46%, с ализарином – 34%).

Из микрокомпонентов горных пород Ag, Ba, Ga, Mo, Sc, Sn преимущественно определяются полуколичественным спектральным анализом; B, F, Li, Rb, S, Ta, Tl – различными количественными методами; другие элементы – почти в равной мере методами обеих групп (табл. 5). Среди количественных преобладают: а) химические методы для определения F, Mn, P, S, Ti, входящих в полный анализ; б) спектральные дуговые – для B, Ba, Sc, Sn, Sr; в) комбинированные химико-спектральные – для Li, Rb и др. Многие микрокомпоненты определяются в единичных лабораториях и на практике остаются редкостями: Cs; As, Sb, Bi; Se, Te; Cl, Br, J; Cd, Hg; TR (кроме La, Y, Yb, уверенно определяемых ПСА); Hf, Th, W, V, Re; Au и элементы группы платины.

Полуколичественный спектральный анализ оказался методом, постав-

¹ Об условности деления аналитических методов на количественные и полуколичественные по признаку воспроизводимости полученных результатов уже говорилось [133, 137, 148, 150].

Таблица 4

Распространенность методов определения главных компонентов

Компонент	Метод	Распространенность, %	Распределение вариантов метода, %
1	2	3	4
SiO ₂	Гравиметрический	83	"С желатиной" – 76, классический – 14, по А.И. Пономареву – 10
	Спектральный	17	Спектрографический – 83, квантометрический – 17
Al ₂ O ₃	Объемный	55	Комплексометрический – 59, фторидный – 27, потенциометрический – 5, прочие – 9
	Гравиметрический	25	"По разности" – 70, по А.И. Пономареву – 30
	Спектральный	15	Спектрографический – 83, квантометрический – 17
	Колориметрический	5	–
Fe ₂ O ₃	Объемный	100	Бихроматный – 58, комплексометрический – 29, перманганатный – 3, прочие – 10
FeO	Объемный	100	Бихроматный – 67, перманганатный – 9, прочие – 24
MgO	Объемный	52	Комплексометрический ~ 100
	Гравиметрический	30	Пирофосфатный ~ 100
	Спектральный	18	Спектрографический – 83, квантометрический – 17
CaO	Объемный	52	Комплексометрический – 94, прочие – 6
	Гравиметрический	30	Оксалатный ~ 100
	Спектральный	18	Спектрографический – 83, квантометрический – 17
Na ₂ O	Пламенно-фотометрический	94	–
	Спектральный	6	Спектрографический дуговой – 100
K ₂ O	Пламенно-фотометрический	94	–
	Спектральный	6	Спектрографический дуговой – 100
H ₂ O ⁺	Пенфильда	100	–
H ₂ O ⁻	Гравиметрический	100	–
TiO ₂	Колориметрический	79	Перекисный – 83, с хромотроповой кислотой – 9, с диантипирилметаном – 8
	Спектральный	21	Спектрографический – 83, квантометрический – 17
MnO	Колориметрический	72	Персульфатно-серебряный – 70, с формальдоксимом – 25, прочие – 5

Таблица 4 (окончание)

1	2	3	4
	Спектральный	21	Спектрографический – 83, квантометрический – 17
	Объемный	7	Комплексометрический ~100
P ₂ O ₅	Колориметрический	78	Фосфо-молибдато-ванадатный – 90, с молибденовой синью – 5, прочие – 5.
	Гравиметрический	22	Фосфо-молибдатный ~100
CO ₂	Объемный	69	Ащидометрический – 73, полумикрометод – 27
	Гравиметрический	19	–
	Газообъемный	12	–
S	Гравиметрический	80	С барием – 100
	Объемный	20	Иодометрический – 100
F	Объемный	80	–
	Спектральный	20	–

Таблица 5

Распространенность методов определения микрокомпонентов

Компонент	Все методы, %		Количественные методы, %		
	полуколичественный спектральный	количественные, разные	химические	спектральные	комбинированные
1	2	3	4	5	6
Ag	100*	0	–	–	–
B	0	100*	12	88*	–
Ba	85*	15	14	86	–
Be	66	34	27	73	–
Co	66	34	62	38	–
Cr	68	32	61	39	–
Cu	72	28	39	61	–
F	0	100*	80*	20	–
Ga	75*	25	46	54	–
Ge	56	44	50	50	–
Li	21	79*	–	–	100*
Mn	52	48	79*	17	4
Mo	82*	18	43	57	–
Nb	63	37	45	55	–
Ni	63	37	57	43	–
P	33	67	100*	–	–
Pb	71	29	41	59	–
Rb	0	100*	–	–	100*
S	0	100*	100*	–	–

Таблица 5 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Sc	89*	11	—	100*	—
Sn	80*	20	—	100*	—
Sr	73	27	21	79*	—
Ta	0	100*	55	36	9
Ti	53	47	79*	17	4
Tl	0	100*	50	50	—
U	68	32	35	65	—
Zn	72	28	69	31	—
Zr	66	34	50	50	—

* Выделены элементы, которые преимущественно (на 3/4 и более) определяются одним из методов.

ленным почти во всех спектральных лабораториях геологического профиля, причем, как можно видеть из табл. 5, ПСА в 20% случаев является главным поставщиком информации, а в 70% — преобладающим. Ко времени проведения аналитического этапа нашего межлабораторного эксперимента в геологоразведочной отрасли СССР ежегодно выполнялось около 200 млн. определений, из них 95% приходилось на метод ПСА [45].

Некоторые особенности методов

Для анализа горных пород характерно использование количественно-аналитических методов, имеющих различную физическую основу. Так, аналитический сигнал (А.С.) метода гравиметрии — это "весовая форма" определяемого элемента, например $BaSO_4$ при определении серы и т.д., а интенсивность аналитического сигнала ($I_{A.C.}$) соответствует величине массы; в объемном или редокс-методах А.С. выражается стехиометрией уравнений — титрования вида $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ или окисления-восстановления $n_1e + \text{Э}^{n_2+} \rightleftharpoons \text{Э}^{n_2-n_1}$, а $I_{A.C.}$ — эквивалентными объемами титранта; в эмиссионной спектроскопии — оптической, рентгеновской и т.п. — А.С. — это характеристическое излучение элемента на частоте $\nu_{mn} = (E_m - E_n)/h$, тогда как $I_{A.C.}$ — мощность испускания линии той же частоты; в абсорбционной спектроскопии А.С. представлен резонансным поглощением внешнего излучения частотой ν_{nm} атомом, иногда молекулой, определяемого элемента, а $I_{A.C.}$ — мощность поглощения; в методах рентгенорадиометрии и активационных А.С. выражается актом естественного или искусственного распада атома, а $I_{A.C.}$ — количеством распадов и т.д. [31, 94, 100, 118, 138 и др.].

Несмотря на указанные различия, количественным методам, независимо от их физической основы, свойственна общая методическая основа.

1. Измерение содержания опосредствовано градуировочной шкалой, или зависимостью интенсивности аналитического сигнала $I_{A.C.}$ от величины содержания C (рис. 5, а).

2. Ввиду преобразования пробы в ходе анализа (выделение определяемо-

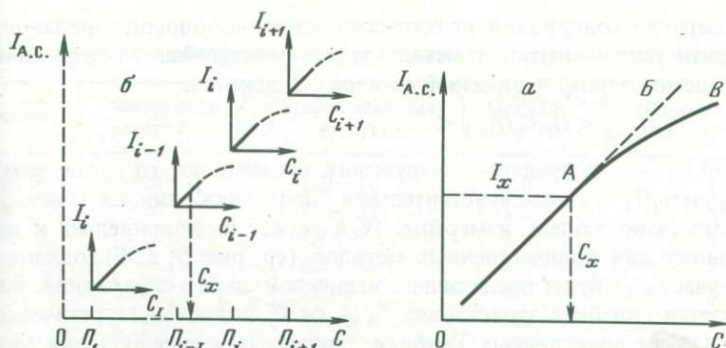


Рис. 5. Модели измерения аналитических методов

a – количественные методы; *б* – полуколичественный спектральный метод

го компонента или его концентрата, добавление буферного вещества и т.п.), материальный носитель измеряемого сигнала и проба принадлежат к физически различным телам.

3. Ввиду необходимости производства измерений на оптимальном участке градуировочной зависимости (ОА на рис. 5, *a*) и во избежание нелинейного участка (АВ), масса навески регулируется.

В итоге результаты количественного анализа любым методом всегда опосредствованы: 1) градуировочной зависимостью $I_{A.C.}$ от C (в явном или неявном виде) и 2) неодинаковыми условиями измерения.

Полуколичественный спектральный анализ, распространенность которого в геологических организациях примерно в 20 раз выше суммарной распространенности всех количественных методов [45], – весьма своеобразный метод, корнями уходящий к классикам геохимии В.И. Вернадскому, В.М. Гольдшмидту, Ф.В. Кларку. Теоретическая основа современного метода ПСА базируется главным образом на работах А.К. Русанова [109], Л.Х. Аренса [171], Л.Н. Индиченко [51, 52], а также других известных спектроскопистов – В.К. Прокофьева, С.М. Райского, А.Н. Зайделя, С.М. Катченкова, С.К. Калинина и С.Э. Файна, В.В. Недлера, Я.Д. Райхбаума, Н.В. Аддинка, Н.В. Арнаутова, К. Данцигера, С.М. Лончиха, Л.Д. Мешалкина, Р.Л. Митчелла, Г.М. Мкртчяна, В.В. Хохлова, Г.А. Шейниной, Я.Э. Юдовича и многих других, однако методическая основа ПСА остается недоработанной; парадоксально, но этот, столь широко применяемый метод не имеет даже сколько-нибудь общепринятой прописи¹.

В общих чертах техника ПСА заключается в полном испарении 30 – 50 мг пробы из нижнего угольного электрода электрической дуги, обычно в 2–3 стадии, которым соответствуют 2–3 спектрограммы компонентов различной летучести, получаемые чаще на кварцевом спектрографе. Увеличенное изображение спектрограмм расшифровывают визуально, основываясь на "появлении и усилении" набора характеристических линий элемента с известными пределами его обнаружения. В отличие от количественных, метод ПСА имеет важные методические особенности.

¹ Речь идет не о технике получения спектрограммы, а о методике ее расшифровки, которая трудна и требует от спектроскописта большого личного опыта, знания геохимических особенностей изучаемых объектов и определенной интуиции [163].

1. Измерение содержания практически ничем не опосредствовано, так как аналитическим сигналом метода следует считать само содержание C , представляемое однокоординатной шкалой содержаний:

$$P_1 < \dots < P_{i-1} < P_i < P_{i+1} < \dots,$$

в которой P_i — суть пределы обнаружения элемента по его различным линиям, причем P_1 — самая чувствительная "последняя" линия (рис. 5, б). Лишь формально модель измерения ПСА может быть приведена к виду, характерному для количественных методов (ср. рис. 5, а, б), однако и в таком случае $I_{A.C.}$ будет представлена величиной самого содержания. В итоге получается линейная зависимость $I_{A.C.}$ от C , подобная теоретическому графику ОБ количественных методов; только для интерполяции между пределами обнаружения в методе ПСА используется двукоординатная зависимость мощности испускания линии от содержания.

2. Материальный носитель аналитического сигнала анализируемой пробы в методе ПСА тождественен пробе.

3. Масса пробы не регулируется (фиксирована).

Для метода ПСА весьма характерно допущение свободных флуктуаций основных и довольно сложных условий поступления компоненты пробы в дуговой разряд и условий возбуждения их спектра, которые в большой мере определяются составом пробы и не поддаются управлению [107]. Наблюдение за происшедшими не по нашей воле событиями, зарегистрированными на спектрограмме, а не управление ими, как в количественном анализе, составляет основное содержание расшифровки спектрограмм этого метода. Его результаты воспроизводятся с относительной погрешностью порядка 30 — 50% и обычно представляются по дискретной шкале.

Наиболее удачна логнормальная шкала С.В. Лондиха—Л.Д. Мешалкина [74], в которой задается кратность L отношения ближайших дискретных содержаний C_i и C_{i+1} , различаемых с доверительной вероятностью:

$$L = C_i/C_{i-1} = 10^{1/m},$$

где m — число значимо различаемых дискретных содержаний в одном математическом порядке. Для хорошего анализа $\bar{m} \approx 5$; тогда для $\alpha = 0,68$ получается следующая шкала выдачи результатов (с кратностью $L = 1,58$), г/т: ... 0,87—1,4 (среднее 1), 1,4—2,2 (2), 2,2—3,5 (3), 3,5—5,5 (5), 5,5—8,7 (7), ... и т.д., но для s - и ds' -элементов с недостаточным количеством удобных для анализа линий достигаемые значения m обычно меньше 3—5. Подобная шкала при рекомендованных [54] значениях $m = 8$ и $\alpha = 0,68$ ($L = 1,333$) используется нами для прямых оценок правильности результатов ПСА и других методов.

Очевидно, что правильность результатов для метода ПСА, характеризуемого существенными случайными погрешностями, но, по-видимому, малыми методическими, в основном и в среднем должна определяться правильностью используемых лабораторией пределов обнаружения P_i . Приводимые в литературе значения, например [8], не содержат, однако, оценок погрешностей установления P_i . Для восполнения этого пробела параллельно эксперименту нами проведено анкетирование около 30 спектральных лабораторий, результаты которого представлены в табл. 6, где даны: средние значения пределов обнаружения наиболее чувствительных ультрафиоле-

Таблица 6

Средние пределы обнаружения микрокомпонентов горных пород методом ПСА

Элемент	Число лабораторий	Среднее значение $\bar{P}_1 \pm \epsilon_1$, г/т	Медиана Me_1 , г/т	Изменчивость, $s_{r,n}$, %
Ag*	26	1,3 ± 0,6	1,0	116
Ba*	26	121 ± 32	100	65
Be	25	1,7 ± 0,7	1,0	95
Co*	26	8,2 ± 3,0	6,0	95
Cr*	26	11 ± 3	10	69
Cu	26	3,2 ± 1,4	1,0	106
Mn	25	12 ± 7	10	158
Mo	26	3,2 ± 1,2	2,5	90
Nb*	23	27 ± 9	30	75
Ni*	26	6,3 ± 1,9	6,0	74
P	24	1143 ± 425	1000	88
Pb	26	9,5 ± 4,2	10	110
Sn*	26	5,7 ± 1,8	5,0	81
Sr*	26	109 ± 32	100	70
Ta*	23	370 ± 200	200	126
Ti*	25	11 ± 3	10	63
U	26	8,6 ± 3,9	10	111
Zn*	26	66 ± 21	55	80

* Элементы, для которых межлабораторное распределение \bar{P}_1 согласуется с нормальным законом по критерию Х.А. Дэвида и др. [48].

товых линий 18 микрокомпонентов $\bar{P}_1 \pm \epsilon_1$, охарактеризованные предельными погрешностями среднего (по Стьюденту, доверительная вероятность 0,95), значения медиан распределения и относительные стандартные отклонения, характеризующие межлабораторную изменчивость \bar{P}_1 . Полученные данные не противоречат литературным [8], но свидетельствуют о значительной изменчивости пределов обнаружения, используемых в разных лабораториях, которая в среднем составляет около 100% относительных и, следовательно, может представлять собой один из источников межлабораторных расхождений результатов ПСА¹.

В итоге можно утверждать, что разнообразные методы количественного анализа, с одной стороны, и полуколичественного спектрального, с другой, — это аналитические методы с принципиально различной методической основой. Этим обосновывается принятое в данной работе раздельное рас-

¹ Данные о пределах обнаружения получены от лабораторий производственных геологических управлений Эстонского, Северо-Западного, Тувинского, Центральных районов, Туркменского, Иркутского, Узбекского, Красноярского, Южно-Казахстанского, Восточно-Казахстанского, Киргизского, Дальневосточного, Тюменского, Бурятского, и треста "Кривбасгеология", а также исследовательских организаций: ЦНИГРИ, ВСЕГЕИ, НИИКМА, ИГ АН Тадж ССР, ГГИ (Уфа), ИГ АН Арм ССР, ИГиГ (Новосибирск), Ленинградского горного ин-та, ИГЕМ, ААНИИ. Существенных различий средних значений пределов между группами производственных и исследовательских лабораторий, как правило, не наблюдалось.

смотрение результатов эксперимента по обобщенным группам методов — количественного анализа и полуколичественного, которое касается микрокомпонентов горных пород.

ОБЗОР ПОЛУЧЕННОЙ ИНФОРМАЦИИ

В общей сложности от лабораторий — участниц эксперимента было получено около 100 000 определений более 40 элементов по 30 зашифрованным дубликатам 18 изучавшихся образцов. Несколько тысяч определений выполнено лабораториями ИГЕМ АН СССР — химической, спектральной и рентгеноспектральной.

Исходя из итогов изучения структуры межлабораторных дисперсий (см. разд. "Сущность проблемы") и небезосновательно полагая, что внутри каждой лаборатории имеет место возможность тесной корреляции даже между различными методиками (и аналитиками), обусловленная общей культурой лаборатории, ее эталонным хозяйством, обменом информацией и т.п., мы (в решении основных задач работы, относящихся к оценке правильности информации, аттестации СО и т.п.) не принимали в качестве независимых и, следовательно, усредняли (без увеличения степеней свободы) по каждой самостоятельной лаборатории все параллельные и повтор-

Т а б л и ц а 7

Количество независимых средних результатов (K_0), использованное для аттестации 18 СО*

Стандартный образец	K_0		
	Главные компоненты	Микрокомпоненты	Всего
Перидотит МУ 1	655	591	1246
Дунит МУ 2	326	283	609
Горнблендит МУ 3	354	423	777
Кимберлит МУ 4	374	460	834
Диабаз МО 1	557	723	1280
Базальт МО 2	364	586	950
Габбро МО 3	352	480	832
Габбро МО 4	362	582	944
Рудное габбро МО 5	253	247	500
Анортозит МО 6	249	247	496
Гранодиорит МК 1	303	469	772
Гранодиорит МК 2	355	702	1057
Гранит МК 3	361	644	1005
Гранит МК 4	353	649	1002
Миаскит МЩ 1	623	977	1600
Мариуполит МЩ 2	333	606	939
Уртит МЩ 3	337	611	948
Луяврит МЩ 4	330	671	1001
По всем СО:	6841	9951	16792

* В таблицу не включены результаты по Fe_2O_3 (общ), H_2O (общ), п.п.п., а также по редко определявшимся микрокомпонентам.

Таблица 8

Относительное распределение количества независимых средних по стадиям работы (в %)

Метод	Этап	Стадии работы				Рост выхода K_0/K на II-III этапах
		начальная	промежуточные		конечная (3)	
			(1)	(2)		
K	K_1	K'	K_0			
Химическое определение	I	100	95,4	70,6	69,2	1,23
16 главных компонентов	II, III	100	93,0	85,8	85,2	
Количественное определение	I	100	92,8	71,9	69,1	0,92
19 микрокомпонентов	II	100	94,4	64,4	63,8	
Полуколичественное определение	I	100	93,3	48,1	47,0	1,21
15 микрокомпонентов	II, III	100	96,7	57,4	56,9	
Все методы	I	100	94,0	62,0	60,4	1,14
	II, III	100	95,0	69,4	68,8	

Таблица 9

Относительное распределение отсева независимых средних по стадиям работы (в %)

Метод	Этап	Стадии работы		
		1	2	3
		$\frac{K - K_1}{K}$	$\frac{K_1 - K'}{K_1}$	$\frac{K' - K_0}{K'}$
Химическое определение	I	4,65	25,96	1,98
16 главных компонентов	II	6,95	7,76	0,74
Количественное определение 19 микрокомпонентов	I	7,24	22,46	3,96
	II	5,64	31,76	0,92
Полуколичественное определение 15 микрокомпонентов	I	6,69	48,46	2,32
	II	3,27	40,62	1,01
Все методы	I	6,00	34,00	2,57
	II	5,00	26,93	0,87

Таблица 10

Распределение средних по главным компонентам СО I этапа — химический анализ

Компонент	Перидотит МУ 1		Диабаз МО 1		Гранодиорит МК 1		Мивскит МЩ 1	
	K_1	K_{II}	K_1	K_{II}	K_1	K_{II}	K_1	K_{II}
SiO ₂	30	5	28	7	33	2	31	4
Al ₂ O ₃	35	0	35	0	31	4	33	2
Fe ₂ O ₃ (III)	25	0	24	1	24	1	25	0
FeO(II)	27	0	26	1	27	0	27	0
MgO	30	5	35	0	35	0	34	0
CaO	35	0	35	0	35	0	35	0
Na ₂ O	21	8	32	0	32	0	31	1
K ₂ O	21	2	30	2	32	0	31	1
H ₂ O ⁺	13	2	14	0	13	0	13	0
H ₂ O ⁻	21	1	20	1	22	0	20	0
TiO ₂	30	2	32	2	34	0	33	1
P ₂ O ₅	26	2	29	0	26	3	26	3
MnO	34	1	33	1	33	2	33	1
CO ₂	15	2	17	0	16	1	10	2
S	21	0	18	5	17	2	15	0
F	9	0	11	0	11	0	11	0
Всего	393	30	419	20	421	15	408	15
в %	92,9	7,1	95,5	4,5	96,6	3,4	96,5	3,5

ные результаты, полученные одним или разными аналитиками по одной или различным методикам, а также и результаты одновременно анализированных, хотя и зашифрованных дубликатов.

В отношении дубликатов "жесткость" занятой нами позиции следует объяснить тем, что присущие пробе состав и свойства во многом определяют выбор методики и условия ее применения (массу навески, способ вскрытия и т.п.), а значит, и однотипные методические погрешности. Можно привести много примеров превосходной сходимости результатов по дубликатам, более свидетельствующих об удовлетворительном качестве приготовления порошкового материала и малых погрешностях внутривлабораторной воспроизводимости измерений. Такая позиция близка к занятой впоследствии Ф. Фланагэном [192] по поводу большой дискуссии между Ф. Чейзом и А.Б. Вистелиусом [179, 180, 231, 232], и, по нашему мнению, обеспечивает честную оценку фактической правильности анализа горных пород.

Поэтому информационную основу работы составили средние результаты самостоятельных химических и спектральных лабораторий по 18 образцам и 3 группам методов: полного химического анализа (главные компоненты) и отдельно количественного и полуколичественного анализа (микрокомпоненты). Раздельно, в качестве независимых, рассматривались равноновременные (интервал 7–10 лет) результаты анализа СО I и II–III этапов: МУ 1, МО 1 и МЩ 1.

Таблица 11

Распределение средних по микрокомпонентам СО I этапа — количественный анализ

Элемент	Перидотит МУ 1		Диабаз МО 1		Гранодиорит-МК 1		Миаскит МЩ 1 •	
	K_1	K_{II}	K_1	K_{II}	K_1	K_{II}	K_1	K_{II}
B	6	1	6	0	8	0	5	0
Ba	3	1	7	0	6	1	7	0
Be	2	2	7	3	21	0	18	1
Co	19	2	21	0	17	1	10	2
Cr	20	0	14	2	17	0	14	1
Cu	15	0	15	0	17	0	15	0
Ga	6	1	12	1	12	1	13	0
Ge	7	0	6	1	6	1	6	0
Li	5	2	7	5	14	1	8	4
Mo	0	1	3	1	6	1	2	1
Nb	7	1	10	2	16	1	20	1
Ni	21	3	22	0	19	3	19	1
Pb	8	0	12	1	15	2	12	1
Rb	6	1	12	1	15	0	13	1
Sc	2	0	2	0	4	0	1	0
Sn	5	3	6	0	9	0	7	0
Sr	6	1	9	1	12	2	8	2
U	16	0	17	1	18	1	15	2
Zn	10	3	13	0	15	0	13	0
Zr	8	4	16	1	19	1	19	0
Всего	172	26	217	20	266	16	225	17
в %	86,9	13,1	91,6	8,4	94,3	5,7	93,0	7,0

Общее представление о числе K_0 средних межлабораторных результатов, учтенных на конечной (аттестационной) стадии исследования, дает табл. 7. Приведенным значениям K_0 соответствует примерно 50000—60000 индивидуальных определений, причем для микрокомпонентов объемы информации от количественных методов и ПСА относятся, как 1:2.

Данные об относительном количестве независимых средних, учтенных по стадиям исследования для трех главных методов (начальный объем информации $K = 100\%$), приведены в табл. 8, а о проценте отсева информации на каждой стадии (к предыдущей = 100%) — в табл. 9. Стадии 1 соответствует количество информации K_1 после исключения K_{II} средних результатов лабораторий, признанных "промахами" по объективным критериям (уровень значимости, как правило, 0,005—0,01), или явным браком; стадии 2 соответствует количество информации K' , оставшееся после экспертного исключения из серий А, Б, ..., Е (см. в табл. 3) всех результатов лабораторий, оказавшихся "плохими" по определенному компоненту, т.е. скрытого брака; конечной стадии 3 соответствует информация объемом K_0 после исключения результатов, несовместимых с совокупностями K' по объективным критериям аттестации СО (уровень значимости 0,05). В таблицах 8 и 9 выделены также этапы эксперимента: I, II и III.

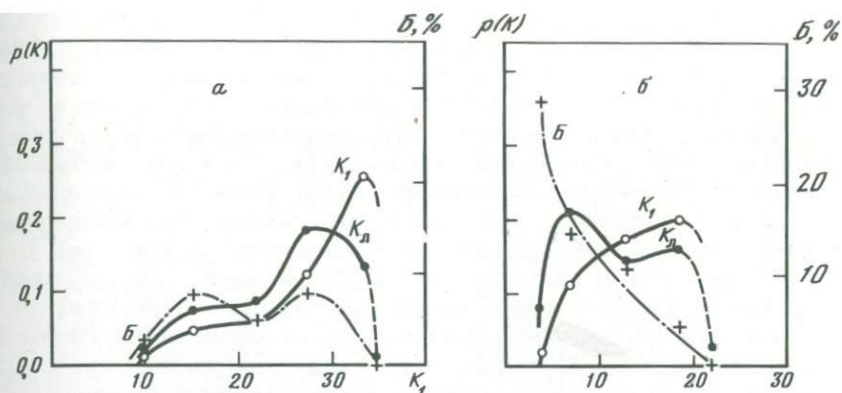
Т а б л и ц а 12

Распределение средних по микрокомпонентам СО I этапа – полуколичественный спектральный анализ

Элемент	Перидотит МУ 1		Диабаз МО 1		Гранодиорит МК 1		Мнаскит МЩ 1	
	K_1	K_L	K_1	K_L	K_1	K_L	K_1	K_L
Ag	2	1	4	4	11	4	5	2
Ba*	16	2	37	3	38	1	32	2
Be*	1	1	33	2	34	2	39	1
Co*	(36)	(1)	39	1	36	1	9	0
Cr*	(39)	(3)	39	1	38	2	28	1
Cu*	(38)	(5)	43	0	42	1	41	2
Ga	10	5	36	3	34	4	37	2
Ge	5	4	4	1	4	0	4	0
Li	2	1	2	0	4	0	2	0
Mo*	13	3	26	1	28	4	10	3
Nb*	(1)	(0)	1	0	(8)	(2)	36	0
Ni*	(36)	(5)	35	5	37	1	30	3
Pb*	13	1	39	1	(38)	(3)	36	1
Sc	16	2	28	4	25	1	4	2
Sn*	15	6	26	2	29	3	36	1
Sr*	8	3	36	2	34	3	27	5
U*	40	0	(37)	(4)	40	1	37	3
Zn	33	0	36	2	36	0	28	1
Zr*	11	2	35	2	37	1	38	1
В с е г о	335	45	536	38	553	34	479	30
в %	88,2	11,8	93,4	6,6	94,2	5,8	94,1	5,9

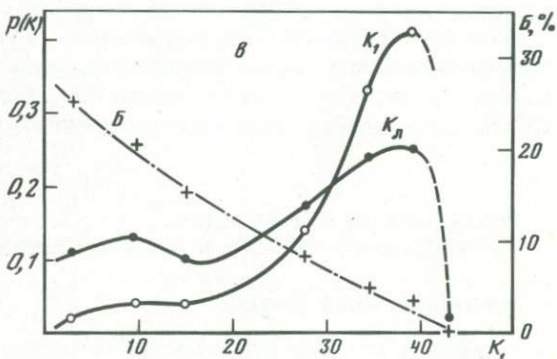
* Значения, кроме взятых в скобки, использованы в гл. VI.

Явного брака немного – 5–6%, еще меньше информации теряется при аттестации СО – 1–2%. Главный источник ~ 30%-х потерь – это скрытый брак, идентифицируемый в экспертном порядке (см. гл. V), который представляет собой результаты, обремененные экстремальными по величине методическими погрешностями одного знака, часто подтверждаемые "промахами" лаборатории по данному компоненту в образцах близкого состава (внутри серий *A, B, ... E*). Лабораторий "вообще плохих" по ряду компонентов оказалось немного, порядка 3–5. Интересно, что влияние времени между этапами I и II–III выразилось: 1) в общем увеличении выхода "годной" информации K_0/K на этапах II–III, особенно ощутимом для методов полного химического анализа и ПСА – для обоих в 1,2 раза и 2) в особо заметном сокращении доли скрытого брака $(K_1 - K')/K_1$ на этих этапах для полного химического анализа. Первое трудно объяснить, но нужно иметь в виду, что эти методы единые, тогда как количественные методы определения микрокомпонентов всего лишь сумма разнородных методик. Второе же указывает на возможное влияние распространения стандартных образцов, использование которых скорее сказывается на снижении систематических погрешностей более точных методов.



Р и с. 6. Плотности распределения вероятностей годных $p(K_1)$ и бракованных $p(K_n)$ межлабораторных результатов (кривые K_1 и K_n) и процента брака (кривая B) в зависимости от числа независимых наблюдений K_1

а — химическое определение главных компонентов; *б* — количественное определение микрокомпонентов; *в* — то же, полуколичественное



Приблизительно равномерное распределение независимой информации по 18 образцам (см. табл. 7) вовсе не означает того же для определяемых компонентов. Ограничиваясь 4-мя головными образцами I этапа, можно видеть (табл. 10–12), что для всех главных методов неравномерность количества полученных от лабораторий общего количества средних результатов — "годных" K_1 и "промахов" K_n по компонентам является правилом. Средний процент брака для всех методов увеличивается одинаково, по ряду: гранодиорит < миаскит < диабаз < перидотит, что в общем соответствует представлениям о сложности их анализа.

Неравномерности по компонентам, измеряемые вариацией количества средних K_1 от 0 или 1 до максимальных значений K_m , равных 35 (главные компоненты), 22 и 43 (микрокомпоненты — количественный анализ и ПСА), особенно примечательны для методов полного анализа — химического и ПСА, для которых неполучение численного результата, когда $K_1 < K_m$, имеет одно объяснение: метод не позволяет измерить данное содержание; в отношении количественных методов определения микрокомпонентов можно говорить, кроме того, об отсутствии попыток определить компонент и об отсутствии поставленных для этого методик.

Систематизировав значения K_1 и K_n из табл. 10–12 по интервалам ΔK_1 в порядке возрастания K_1 , получим обобщенные (не зависящие от

определяемых компонентом) зависимости плотности распределения вероятностей годных $p(K_1)$ и бракованных результатов $p(K_{л})$ в зависимости от количества лабораторий K_1 , численно охарактеризовавших содержание некоторого компонента, или практически от общего их числа $K \approx K_1$ (ввиду незначительности $K_{л}$). Распределения, а также процент брака в зависимости от K_1 представлены на рис. 6 для трех главных методов. Интересна сама по себе связь вероятности получения численной аналитической информации о компоненте пробы с числом наблюдений, причем: кривые $p(K_1)$ и $p(K_{л})$ пересекаются в точках $K_{1\text{общ}}$ (a — при 30 наблюдениях, b — при 11, $в$ — при 30); при ситуации $K_1 < K_{1\text{общ}}$ всегда $p(K_{л}) > p(K_1)$, а при противоположной ($K_1 > K_{1\text{общ}}$) — $(K_1) > p(K_{л})$.

Следовательно, существует явление, заключающееся в том, что вероятность получения от лаборатории относительно более правильного, по крайней мере небракованного, результата повышается, когда данным методом владеет большее количество лабораторий, тогда как использование мало-распространенного метода влечет за собой более вероятное получение бракованного результата. Эти закономерности удалось подтвердить прямым подсчетом процента забракованных результатов только для микрокомпонентов (см. рис. 6, b , $в$), но не главных (рис. 6, a), что, возможно, указывает на связь явления с нижними пределами измерений (см. гл. VI).

ПРАВИЛЬНОСТЬ ИНФОРМАЦИИ, ЕЕ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОСТЬ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Правильность информации

Результаты изучения правильности по межлабораторным дисперсиям и оценка ее соответствия различным требованиям. Представляемые ниже фактические значения относительных межлабораторных стандартных отклонений — коэффициентов вариации V_1 — характеризуют общее фактическое состояние проблемы правильности результатов анализа горных пород, рассматриваемое отдельно по группам методов: определения главных компонентов в ходе полного химического анализа (результаты их спектрального определения при содержании выше 10% нами не рассматриваются [149]), определения микрокомпонентов количественными методами по отдельным химическим и спектральным методикам и определения микрокомпонентов методом ПСА. Результаты получены для пород: ультраосновного состава — перидотита ПИМ-1, основного — диабаза ДИМ-1, кислого — гранодиорита "Рыжик" и щелочного — миаскита МИВ-1 и относятся к I этапу эксперимента, когда фактор случайности в результатах лабораторий и методов проявляется свободно, а возможность смещения центров распределения межлабораторного анализа под влиянием такой доминанты, как появившиеся позже стандартные образцы, еще отсутствовала. Уже говорилось, что оценки правильности по данным I этапа интересны как в отношении их объективности, так и в качестве отправной характеристики правильности информации для оценки прогресса в этой области. Результаты характеризуют общее состояние этой проблемы, интересующее исследователя, пользующегося аналитической информацией в геохимических или иных

Таблица 13

Воспроизводимость (В) и правильность (П) измерений состава пород по главным компонентам методом полного химического анализа

Компонент	Перидотит		Диабаз		Гранодиорит		Миаскит	
	В	П	В	П	В	П	В	П
SiO ₂	0,51	0,57	0,36	0,57	0,24	0,51	0,36	0,47
	0,51	0,57	0,45	0,70	0,35	0,75	0,44	0,57
Al ₂ O ₃	6,2	25	1,1	2,4	1,9	1,8	0,87	1,8
	0,58	2,3*	0,31	0,66	0,53	0,50	0,30	0,61
Fe ₂ O ₃ (III)	7,0	33*	4,5	18	4,3	5,9	6,8	11
	0,70	3,3*	0,70	2,8*	0,60	0,93	0,68	1,1*
FeO(II)	0,82	4,8	0,69	2,8	2,2	12	3,0	8,1
	0,19	1,1*	0,16	0,65	0,34	1,9*	0,33	0,87
MgO	0,44	1,5	2,8	6,6	4,5	9,2	14	27
	0,23	0,78	0,42	1,0	0,49	1,0	0,80	1,6*
CaO	6,8	19	1,5	4,5	2,8	5,2	5,5	13
	0,75	2,1*	0,30	0,90	0,41	0,77	0,63	1,5*
Na ₂ O	22	38*	1,9	4,3	2,4	3,0	1,1	3,5
	1,1*	1,9*	0,26	0,58	0,32	0,40	0,21	0,65
K ₂ O	25	57*	2,7	4,9	2,5	4,0	1,1	4,1
	0,83	1,9*	0,36	0,65	0,33	0,53	0,21	0,76
H ₂ O ⁺	4,5	21	8,4	36*	8,5	17	14	30
	0,65	3,0*	0,93	4,0*	1,2*	2,4*	1,3*	2,8*
H ₂ O ⁻	22	38*	21	37*	14	52*	23	66*
	1,6*	2,7*	1,4*	2,6*	0,95	3,6*	1,6*	4,6*
TiO ₂	14	41*	3,2	7,7	4,8	9,0	5,3	11
	1,6*	4,4*	0,46	1,1*	0,51	0,97	0,46	0,96
P ₂ O ₅	31*	56*	4,7	21	7,1	13	11	35*
	3,3*	6,0*	0,58	2,6*	0,82	1,5*	1,2*	3,8*
MnO	6,0	14	7,7	13	5,4	11	7,8	13
	0,55	1,3*	0,71	1,2*	0,49	1,0	0,72	1,2*
CO ₂	9,2	32*	12	32*	12	50*	29	77*
	0,63	2,2*	0,58	1,6*	0,49	2,0*	1,2*	3,1*
S	16	58*	6,7	46*	27	36*	29	80*
	0,76	2,8*	0,46	3,2*	1,3*	2,5*	2,0*	5,6*

Примечание. Здесь и в следующих трех таблицах в верхней строке для компонента указываются значения коэффициентов вариации, в нижней — коэффициентов качества (см. пояснения в тексте).

работам, и которое относится к практически полной совокупности лабораторий объемом K_1 , применяющих один из трех главных методов (из рассмотрения на данном уровне исключены только результаты небольшого числа (K_n) лабораторий, признанные явным браком, т.е. "промахами").

Итоговые оценки даются соответственно методам в табл. 13–15. В них под рубрикой "П" (правильность) представлены значения (в %) межлабораторных коэффициентов вариации $V_1 = 100s_1/C_0$ (s_1 — измеримое значение абсолютного межлабораторного отклонения в совокупности (K_1) средних результатов лабораторий, C_0 — стандартное или (иногда) рекомендо-

Таблица 14

Воспроизводимость (В) и правильность (П) измерений состава пород по микрокомпонентам количественными (химическими и спектральными) методами

Компонент	Перидотит		Диабаз		Гранодиорит		Миаскит	
	В	П	В	П	В	П	В	П
B	—	—	—	—	—	17	—	—
	—	—	—	—	—	0,6	—	—
Ba	—	—	16	44*	—	—	—	56*
	—	—	0,59	1,6*	—	—	—	1,9*
Be	—	—	—	31*	12	81*	10	78*
	—	—	—	1,0	0,41	2,8*	0,34	2,6*
Co	11	43*	10	42*	17	50*	24	67*
	0,56	2,2*	0,33	1,4*	0,58	1,7*	0,81	2,3*
Cr	5,2	27	23	48*	13	44*	14	60*
	0,73	3,8*	1,1*	2,2*	0,73	2,5*	0,65	2,8*
Cu	—	31*	11	49*	—	56*	—	49*
	—	1,0	0,38	1,7*	—	1,9*	—	1,7*
F	—	—	12	30	—	42*	—	33*
	—	—	0,64	1,7*	—	2,4*	—	1,9*
Ga	—	—	—	57*	—	48*	—	55*
	—	—	—	3,2*	—	2,7*	—	3,1*
Li	—	—	—	50*	—	52*	—	58*
	—	—	—	1,7*	—	2,0	—	2,0*
Mn	—	46*	—	27	—	28	—	45*
	—	4,3*	—	2,6*	—	2,6*	—	4,2*
Nb	—	87*	—	53*	—	53*	13	28
	—	3,0*	—	1,8*	—	2,7*	0,43	1,5*
Ni	5,2	20	15	61*	16	39*	25	88*
	0,39	1,5*	0,51	2,1*	0,53	1,3*	0,85	3,0*
Pb	—	60*	—	52*	—	62*	—	39*
	—	2,0*	—	1,8*	—	2,5*	—	1,3*
Rb	—	—	—	32*	—	46*	—	24
	—	—	—	1,1*	—	4,6*	—	1,0
Sn	—	—	—	—	—	30	—	—
	—	—	—	—	—	1,0	—	—
Sr	—	—	—	60*	25	38*	—	58*
	—	—	—	2,1*	1,1	1,7*	—	2,0*
Ta	—	—	—	—	—	—	—	59*
	—	—	—	—	—	—	—	2,0*
Ti	—	58*	—	—	—	—	—	—
	—	3,3*	—	—	—	—	—	—
V	11	48*	18	29	16	22	31*	41*
	0,37	1,6*	0,87	1,4*	0,65	0,9	1,1*	1,4*
Zn	—	106*	—	32*	—	29	—	61*
	—	3,6*	—	1,3*	—	1,2*	—	2,3*
Zr	38*	72*	19	39*	—	38*	7,1	50*
	1,4*	2,7*	1,0	2,1*	—	2,1*	0,57	4,0*

Таблица 15

Правильность (П) измерений состава пород методом ПСА и результаты ее сравнения с правильностью количественных методов (Код)

Компонент	Перидотит		Диабаз		Гранодиорит		Миаскит	
	П	Код	П	Код	П	Код	П	Код
Ag	—	—	—	—	76*	—	—	—
Ba	65*	—	55*	—	63*	—	55*	—
	2,2*	—	2,0*	АА	3,0*	—	1,9*	АА
Be	—	—	93*	—	66*	—	64*	—
	—	—	3,2*	ББ	2,2*	АА	2,2*	АА
Co	53*	—	60*	—	54*	—	74*	—
	2,7*	БА	2,0*	БА	1,8*	АА	2,5*	АА
Cr	59*	—	60*	—	52*	—	64*	—
	8,3*	БА	2,8*	АА	2,9*	АА	3,0*	АА
Cu	58*	—	65*	—	50*	—	45*	—
	2,0*	БА	2,2*	БА	1,7*	АА	1,5*	АА
Ga	45*	—	62*	—	53*	—	57*	—
	1,8*	—	3,5*	АА	3,0*	АА	3,2*	АА
Mn	52*	—	57*	—	54*	—	73*	—
	4,9*	АА	5,4*	АА	5,1*	АА	6,9*	АА
Mo	61*	—	62*	—	47*	—	54*	—
	2,1*	—	2,1*	—	1,6*	—	1,8*	—
Nb	—	—	—	—	49*	—	75*	—
	—	—	—	—	1,7*	АА	4,0*	БА
Ni	55*	—	39*	—	55*	—	50*	—
	4,2*	БА	1,3*	ББ	1,9*	АБ	1,7*	ББ
Pb	62*	—	66*	—	53*	—	65*	—
	2,1*	АА	2,2*	БА	2,1*	АА	2,2*	ББ
Sc	35*	—	56*	—	59*	—	—	—
Sn	55*	—	55*	—	42*	—	83*	—
	1,2*	—	1,9*	—	1,4*	АА	2,8*	—
Sr	49*	—	73*	—	62*	—	56*	—
	1,7*	—	2,6*	АА	2,7*	АА	1,9*	АА
Ti	78*	—	62*	—	56*	—	58*	—
	4,4*	АА	8,7*	БА	6,1*	АА	5,1*	АА
V	52*	—	53*	—	58*	—	56*	—
	1,8*	БА	2,5*	БА	2,3*	БА	1,9*	БА
Zn	73*	—	40*	—	55*	—	51*	—
	2,5*	АА	1,6*	АА	2,2*	БА	1,9*	АА
Zr	87*	—	70*	—	64*	—	87*	—
	3,3*	АА	3,8*	АА	3,5*	ББ	7,0*	АА

Таблица 16

Воспроизводимость (В) измерений состава пород методом ПСА (косвенные оценки по дубликатам, анализированным в K_d лабораториях)

Компонент	Оценка	Перидотит		Диабаз		Миаскит	
		В	K_d	В	K_d	В	K_d
Co	V	25	39	38*	37	—	—
	Q	1,2*	—	1,3*	—	—	—
Cr	V	11	33	21	31	53*	25
	Q	1,5*	—	1,0	—	1,9*	—
Cu	V	—	—	30	42	—	—
	Q	—	—	1,0	—	—	—
Nb	V	—	—	—	—	51*	32
	Q	—	—	—	—	3,9*	—
Ni	V	35	36	—	—	33*	30
	Q	2,6	—	—	—	1,1*	—
V	V	32*	39	41*	41	67*	36
	Q	1,1*	—	1,9*	—	2,3*	—
Zr	V	32*	10	34*	30	—	—
	Q	1,2	—	1,6*	—	—	—

ванное содержание компонента в образце)¹. Для сравнения в табл. 13 и 14 под рубрикой "В" приведены значения коэффициентов вариации V_B , характеризующие внутрилабораторную воспроизводимость измерений состава горных пород количественными методами (по данным дисперсионного анализа), а в табл. 16 — расчетные оценки V_B для метода ПСА. Дело в том, что прямое измерение воспроизводимости в последнем случае невозможно ввиду дискретности результатов и их обычного совпадения (преобладают "любимые цифры", например, 10, 20, 30 г/т) и пришлось прибегнуть к косвенным оценкам по дисперсиям $\sigma_{дп}^2$: параллельно анализированных в K_d лабораториях пар дубликатов. В них в ряде случаев удалось внести поправки на природную неоднородность образцов по конкретным компонентам, находившиеся, как показано в гл. VII, по погрешностям их определения количественными методами.

Кроме коэффициентов вариации V_1 и V_B , в таблицах даны значения соответствующих им коэффициентов качества Q_1 и Q_2 , вычисленные по общему выражению:

$$Q = V/V_d,$$

в котором V_d — допустимое значение относительного стандартного отклонения, регламентированное НСАМ [10, 82] в зависимости от определяемого компонента и его содержания; значения V_d выражают "общественно необходимые" требования, одинаковые как для внутрилабораторной воспроизводимости любых количественных методов, так и межлабора-

¹ Межлабораторные коэффициенты вариации V_0 (или, что то же самое, $\sigma_{r,0}$), более характеризующие правильность хорошо поставленных методов в меньшем числе лабораторий K_0 , а не всей совокупности информации, даются в гл. III.

торной. Звездочками (*) в таблицах выделены: значения V_1 и V_B , не удовлетворяющие самому общему требованию, отличающему количественное измерение состава от полуколичественного [10, 15], чтобы $V \leq 30\%$; значения Q_1 и Q_B , не удовлетворяющие "общественно необходимым" требованиям к количественным измерениям [10], чтобы $Q \leq 1$. Под рубрикой "Код" в табл. 15 представлены также результаты парных сравнений средней правильности результатов определения микрокомпонентов методами количественного анализа (из табл. 14) и ПСА (из табл. 15) по методике, описанной в гл. V: обозначение "А—" соответствует статистически незначительному различию межлабораторных дисперсий сравниваемых методов, обозначение "Б—" — существенному (уровень значимости 0,05); обозначения "—А" или "—Б" соответствуют незначительному или существенному различию генеральных средних, найденных каждым из методов (использовались критерии Стьюдента, точный или приближенный).

Правильность оценивалась для каждого компонента, как правило, по результатам 25–30 лабораторий при полном химическом анализе ($K_1 \geq 11$, $\lambda_{0,95} \geq 88\%$), 15–20 при количественном определении микрокомпонентов и 30–40 — при полуколичественном ($K_1 \geq 7$, $\lambda_{0,95} \geq 80\%$). Внутрिलाбораторная воспроизводимость оценивалась обычно по 50–100 наблюдениям при количественном определении компонентов и 30–40 — при полуколичественном.

Итоги межлабораторного эксперимента подтверждают существование проблемы правильности аналитической информации о горных породах, демонстрируют большую остроту и актуальность этой проблемы, свидетельствуя в целом о малоудовлетворительной картине.

Анализ отношений межлабораторных и внутрिलाбораторных дисперсий. Существование проблемы, согласно принятой модели, подтверждается, если величина $F = \sigma_1^2/\sigma_B^2$ существенно отличается от 1. Для примера ограничимся подробной оценкой представленных выше данных только для диабаз — породы, средней по сложности анализа.

Для компонентов, определяемых методом полного химического анализа, получаем следующие оценки F (в скобках последовательно указываются степени свободы $f_1 = K_1 - 1$ и $f_B = N_B - 1$, а затем уровень значимости по F -критерию Фишера): SiO_2 $F \approx 2,5$ ($f_1 = 27, f_2 = 87$) — значимо 0,01; Al_2O_3 — 4,8 (34, 95) — 0,001; Fe_2O_3 — 16,0 (23, 71) — 0,001; FeO — 16,5 (25, 79) — 0,001; MgO — 5,6 (34,95) — 0,001; CaO — 9,0 (34, 99) — 0,001; Na_2O — 5,1 (31, 79) — 0,001; K_2O — 3,3 (29, 79) — 0,001; H_2O^+ — 18,4 (13, 31) — 0,001; H_2O^- — 3,1 (19, 51) — 0,01; TiO_2 — 5,8 (31, 91) — 0,001; P_2O_5 — 20,0 (32, 75) — 0,001; MnO — 2,8 (28, 95) — 0,001; CO_2 — 7,1 (16,55) — 0,001; S — 47,1 (17, 67) — 0,001. Средние значения по 15 компонентам составляют: $\bar{F} \approx 11$, $\bar{f}_1 \approx 26$, $\bar{f}_B \approx 77$ (значимо 0,001).

Для количественных методов определения микрокомпонентов в том же образце аналогично получаем оценки: Ba — 7,6 (6, 39) — 0,001; Co — 17,6 (20, 87) — 0,001; Cr — 4,4 (11, 79) — 0,001; Cu — 19,8 (14, 51) — 0,001; F — 6,2 (10, 47) — 0,001; Ni — 16,5 — (21, 111) — 0,001; V — 2,6 (15, 79) — 0,01; Zr — 4,2 (14, 59) — 0,001. Средние значения по 8 компонентам: $\bar{F} \approx 9,9$, $\bar{f}_1 \approx 14$, $\bar{f}_B \approx 69$ (значимо 0,001).

Таблица 17

Средние значения F — отношения межлабораторных дисперсий результатов анализа к внутрилабораторным

Вид анализа	Число оценок F	Все породы	В том числе			
			Перидотит	Диабаз	Гранодиорит	Миацит
Определение главных компонентов химическим методом	60	8,8	11,3	11,1	6,5	6,3
Определение микрокомпонентов количественными методами	26	15,0	15,9	9,9	12,6	22,2
Определение микрокомпонентов методом ПСА	14	5,3	9,2	4,2	Нет данных	1,7
Все виды анализа	100	9,9	11,8	9,6	8,2	9,8

Для полуколичественного спектрального определения микрокомпонентов имеем: Co — 2,5 (37, 36) — 0,05; Cr — 8,2 (37, 30) — 0,001; Cu — 4,7 (42, 41) — 0,001; V — 1,7 (32, 40) — не значимо (0,05); Zr — 4,2 (31, 29) — 0,001. В среднем по 5 компонентам: $\bar{F} \approx 4,2$, $\bar{f}_1 \approx 36$, $\bar{f}_2 \approx 35$ (значимо 0,001).

В итоге все виды анализа диабаза по 28 компонентам могут быть охарактеризованы общим (взвешенным) значением $\bar{F} = 9,6$. Аналогично полученные средние оценки \bar{F} по другим породам и методам и итоговые \bar{F} для совокупности тех и других представлены в обобщающей табл. 17, которая не оставляет сомнений в реальности существования проблемы правильности для всех анализируемых типов пород и применяемых аналитических методов. Лишь в отношении метода ПСА следует заметить, что более низкие значения \bar{F} вовсе не свидетельствуют о лучшей правильности его результатов по сравнению с методами количественного анализа: в соответствии с принятым определением понятия правильности мы можем считать ПСА методом, правильность конкретных результатов которого в гораздо большей степени определяется его большими случайными внутрилабораторными погрешностями, нежели систематическими, более присущими количественным методам¹. Особую тревогу должны внушать большие различия дисперсий, межлабораторной и внутрилабораторной, нередко наблюдаемые для главных компонентов, ведущих по величине содержания и руководящих по своей роли. Для перидотита значения \bar{F} , превышающие общее среднее ($\bar{F} = 8,8$), установлены, в частности, для FeO (34,3) и MgO (11,6), а также Al₂O₃, Fe₂O₃, H₂O⁺, CO₂ и S; для диабаза — для FeO (16,5) и CaO (9,0), а также Fe₂O₃, H₂O⁺, P₂O₅ и S; для гранодио-

¹ В работах, базирующихся на большой статистике наблюдений, эту особенность метода ПСА следует рассматривать как его специфическое преимущество перед другими.

рита — для FeO , H_2O^- и CO_2 , для миаскита — для Na_2O (10,1) и K_2O (13,9), а также P_2O_5 . Среди микрокомпонентов особенно высокие значения \bar{F} (выше общего среднего для количественных методов $\bar{F} = 15,0$) встречены для Co , Cr , Ni , V в перидотите, Co , Cu , Ni — в диабазе, Be — в гранодиорите, Be , Zr — миаските.

Анализ коэффициентов вариации. Продолжим анализ данных табл. 13–16, чтобы оценить, в какой мере аналитическая информация о горных породах надежна, удовлетворяет определенным требованиям к ее качеству, а значит, и заслуживает доверия исследователей, использующих эту информацию в своих работах. Прежде всего эти вопросы следует адресовать аналитическим методам, по традиции называемым “количественными” в отличие от метода ПСА, само название которого “полуколичественный” отражает низкий уровень требований к качеству его результатов¹.

В табл. 18 показано, что общее требование к правильности количественных измерений ($V_1 \leq 30$ отн.%) часто не удовлетворяется даже при определении главных компонентов в ходе химического анализа (в среднем 32% случаев, рассмотренных в табл. 13) главным образом при сравнительно малых содержаниях порообразующих компонентов, расположенных внизу таблицы, а также вообще для ультраосновных пород (в данном случае перидотита). Мы располагаем достаточным количеством данных и по другим типам пород, поэтому приводимые в данной работе подобные обобщения всегда обоснованы. При “количественном” определении микрокомпонентов и при обычном полуколичественном, как видно из табл. 18, это требование почти независимо от состава пород, обычно не выполняется, и, значит, все еще остается справедливым, по существу предложение В.В. Налимова рассматривать методы количественного определения микрокомпонентов в качестве особой, дорогостоящей, разновидности полуколичественного метода [88].

Учитывая, что приведенные в табл. 13 и 14 значения межлабораторных коэффициентов вариации V_1 являются установленным фактом и получены в ходе аттестационного анализа образцов аналитиками геологической службы, профессионально занимающихся анализом минерального вещества, следует полагать, что другие, уникальные, результаты, получаемые экспериментаторами, но не опытными аналитиками, едва ли могут быть более правильными. Любой экспериментатор (и вообще разработчик аналитической методики) проверяет обычно ее надежность, однако, подобно Ф. Чейзу, о котором мы говорили в связи с его ошибками (см. Введение), разработчик редко выходит за пределы своей лаборатории,

¹ Классификация лабораторных методов анализа минерального сырья НСАМ [10, с. 35–36] не устанавливает требований к допустимой относительной погрешности V_d результатов метода ПСА, но оговаривает, что воспроизводимость определений должна соответствовать значимому (с доверительной вероятностью 0,68) различию 4–10 цифр на один порядок содержания компонента. Отсутствие других требований не мешает нам продолжать рассматривать метод ПСА, как и ранее [133, 148, 150 и др.], в качестве метода далеко не худшего по его существенной характеристике — правильности результатов — и предъявлять к нему такие же требования, какие приняты для количественных методов.

Таблица 18

Доля независимой (межлабораторной) аналитической информации (в %), не удовлетворяющей общему требованию количественных измерений состава $V_1 < 30\%$

Вид анализа	Число оценок V_1	Все породы	В том числе			
			Перидотит	Диабаз	Гранодиорит	Миаскит
Определение главных компонентов химическим методом	60	32	53	27	20	27
Определение микрокомпонентов количественными методами	64	81	82	82	72	89
Определение микрокомпонентов методом ПСА	69	100	100	100	100	100
Вся информация	193	72	78	71	67	74

а, следовательно, имеет внутрिलाбораторные оценки погрешностей¹. Пользуясь данными табл. 13–16, нетрудно показать, что в условиях одной лаборатории будет получена достаточно удовлетворительная картина. Действительно, при определении главных компонентов ситуация, когда $V_B > 30\%$, наблюдается лишь в 1,7% изученных вариантов (по породам: перидотит – 6,7, остальные 0,0%); при количественном определении микрокомпонентов $V_B > 30\%$ имеет место чаще – в 7,7% вариантов (перидотит – 20, миаскит – 14, остальные 0,0%); при их определении методом ПСА ситуация $V_B > 30\%$ встречается, конечно, часто – в 64% вариантов (в остальных – это количественный метод). Сделаем оценки несоответствия воспроизводимости требованиям: по главным компонентам $Q_B > 1$ наблюдается только в 20% вариантов (перидотит – 27, диабаз – 6,7, гранодиорит – 13, миаскит – 33%); по микрокомпонентам для количественных методов $Q_B > 1$ имеет место в 15% вариантов (перидотит – 20, диабаз – 12, гранодиорит – 17, миаскит – 14%). Таким образом, оба критерия показывают, что в отличие от правильности особой проблемы воспроизводимости измерений не существует.

Частоты встречаемости различных значений коэффициентов вариации V_1 хорошо видны на гистограммах распределения, представленных со-

¹ Выход за пределы своей лаборатории не часто бывает эффективным, так как для этого требуется заинтересованность в решении той же задачи, сходство объектов анализа и наличие необходимого опыта, а иногда и очень специальных условий, оборудования и т.п. (скажем, для анализа лунных образцов), что редко бывает одновременно. Именно поэтому "всякая аналитическая методика, – как говорит Д.М. Шоу, – дает хорошие результаты лишь в той лаборатории, где она была разработана" [160]. В этом афоризме заключено много правды, а может быть, и самое простое объяснение неизменного превышения межлабораторных дисперсий результатов над внутрिलाбораторными.

Таблица 19

Приближенная оценка нормальности распределения межлабораторных коэффициентов вариации V_1 по числам Вестергарда

Совокупность	N	Интервалы Вестергарда $V \pm a \sigma_V$				
		$\pm 0,3$	$\pm 0,7$	$\pm 1,1$	± 2	± 3
0	—	0,25	0,50	0,75	0,95	0,995
1	60	0,20	0,47	0,85	0,95	1,00
2	42	0,24	0,55	0,81	0,95	1,00
3	18	0,17	0,44	0,72	1,00	1,00
4	64	0,28	0,47	0,83	0,95	0,98
5	69	0,33	0,58	0,71	0,93	0,99

Примечание. 0 — теоретическое нормальное распределение, 1 — эмпирическое распределение V_1 для главных компонентов, 2 — то же, для компонентов, содержание которых ниже 3%, 3 — то же, выше 3%, 4 — распределение V_1 для микрокомпонентов, определяемых количественными методами, 5 — то же — методом ПСА.

ответственно изучаемым аналитическим методам, на рис. 7–9, где обозначены средние значения \bar{V}_1 и медианы их распределений Me_1 . Если гистограммы для микрокомпонентов обнаруживают симметричные распределения, близкие к нормальному (табл. 19), то для главных компонентов характерна ассиметрия ($\bar{V}_1/Me_1 \approx 1,4$). Произвольное разделение статистики в последнем случае по признаку содержания компонента ниже или выше 3% несколько улучшает симметрию распределений (см. рис. 7), причем хорошо видно, что статистика 3 на этом рисунке, относящаяся к содержаниям компонентов выше 3%, полностью и без каких-либо исключений сосредоточивается в области малых межлабораторных погрешностей ($\bar{V}_1 \approx 0,5$ –7%, в среднем около 3 отн.%) в противоположность статистике 2, для которой в среднем характерны в 10 раз большие погрешности, достигающие иногда 60–80 отн.%.

Это отрадное для петрологов явление (руководящие компоненты горных пород определяются значительно правильнее остальных), кроме того, интересно тем, что оно прямо указывает на зависимость правильности измерений состава от величины содержания определяемых компонентов. С другой стороны, из сравнения гистограмм на рис. 8 и 9 (см. дифференциальные распределения в верхней части рисунков) отчетливо видны "пересечения" некоторой части наблюдений, что, возможно, свидетельствует о равной правильности (V_1) соответствующих определений обоими методами, хотя смещение центров распределений в общем не вызывает сомнений в лучшей правильности количественного метода в среднем в 1,2 раза. Эти вопросы заслуживают более подробного рассмотрения.

Формально подтвердить по результатам эксперимента существование зависимости между правильностью измерений и величиной измеряемого содержания нетрудно. Это сделано на рис. 10, где сопоставлены значения межлабораторных коэффициентов вариации V_1 и содержаний C_0 по 15 главным компонентам и большинству микрокомпонентов четырех CO , определяющихся количественными методами полного химического анализа — 1 и по отдельным методикам — 2 (см. табл. 13 и 14).

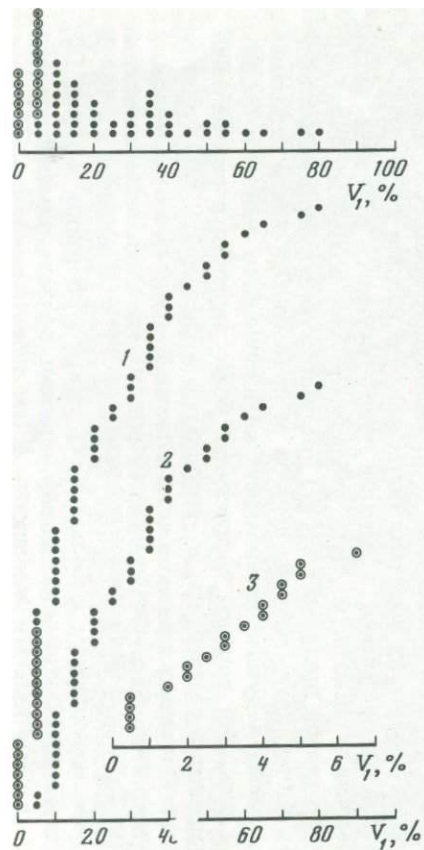


Рис. 7

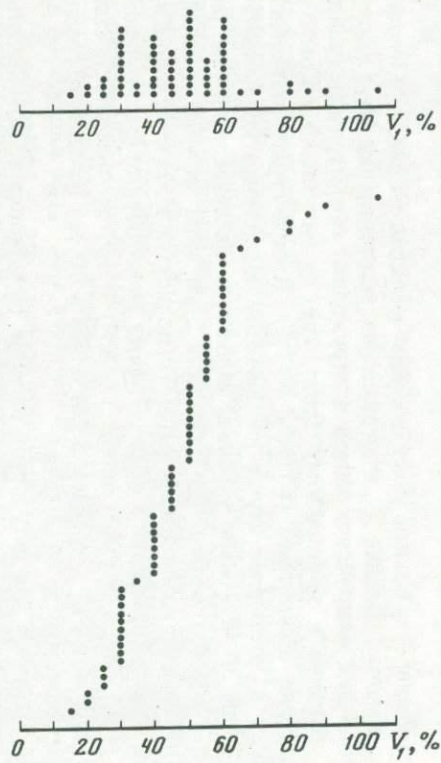


Рис. 8

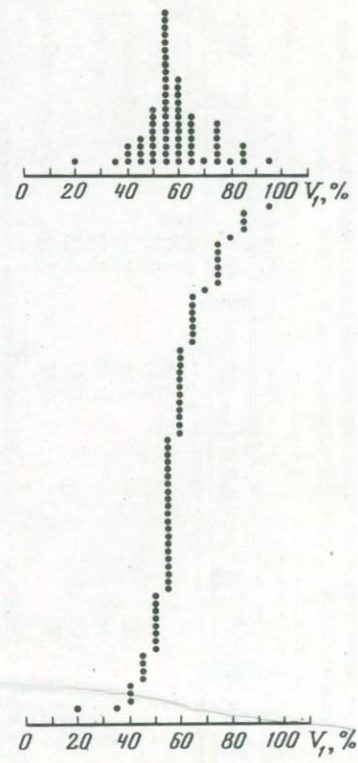


Рис. 9

В первом случае (главные компоненты) зависимость можно представить эквивалентными корреляционными уравнениями ($N=60$):

$$\lg V_1 = 1,03 - 0,60 \lg C_0,$$

$$V_1 = 10,7 \cdot C_0^{-0,60},$$

которые позволяют прогнозировать значение V_1 (отн.%) по заданному значению C (абс.%) со среднеквадратичной погрешностью $s_r = 37$ отн.%, незначительно меняющейся от типа пород (перидотит 45, диабаз 32, гранодиорит 40, миеаскит 31%) и компонентов (минимальные погрешности 15–20% для щелочных металлов, максимальные – 50–60% – для Fe_2O_3 , H_2O , TiO_2 , MnO).

Во втором случае (микрокомпоненты, $N=56$) зависимость менее резкая, она представляется аналогичными уравнениями (C_0 , г/т):

$$\lg V_1 = 1,85 - 0,11 \lg C_0,$$

$$V_1 = 70,8 \cdot C_0^{-0,11}.$$

Средняя погрешность прогнозирования $s_r = 21$ отн.% также мало зависит от типа пород (15–30%), но больше варьирует по элементам.

Качественно такого же рода зависимости установлены для межлабораторных коэффициентов вариации V_0 , характеризующих среднюю правильность результатов анализа горных пород различного типа, принятых на стадии аттестации СО (см. рис. 49, 51, 53, 55). Практическая независимость V_1 от C_0 имеет место как исключение только для определения в породах различных микрокомпонентов методом ПСА. Уравнения связи $\lg V_1 = 1,77$ или $V_1 = 58,5\%$ показаны на рис. 11 по 65 наблюдениям из табл. 15 в сопоставлении с уже рассмотренными данными для количественного определения микрокомпонентов ($s_r = 12$ отн.%, размах по породам 9–15%).

Данные табл. 15 и 16 позволяют, пользуясь методом линейного регрессионного анализа, показать далее (рис. 12), что правильность (V_1) и воспроизводимость (V_B) количественного определения различных компонентов горных пород тесно коррелированы между собой и тем теснее, чем выше их содержания. Общая совокупность $N=86$ наблюдений характеризуется сильно значимым (0,001) коэффициентом корреляции $r_{1,B} = +0,79$ и уравнениями регрессии (сплошные линии на рис. 12):

$$V_1 = 7,28 + 2,06 V_B \quad (y|x)$$

$$V_B = 1,82 + 0,30 V_1 \quad (x|y)$$

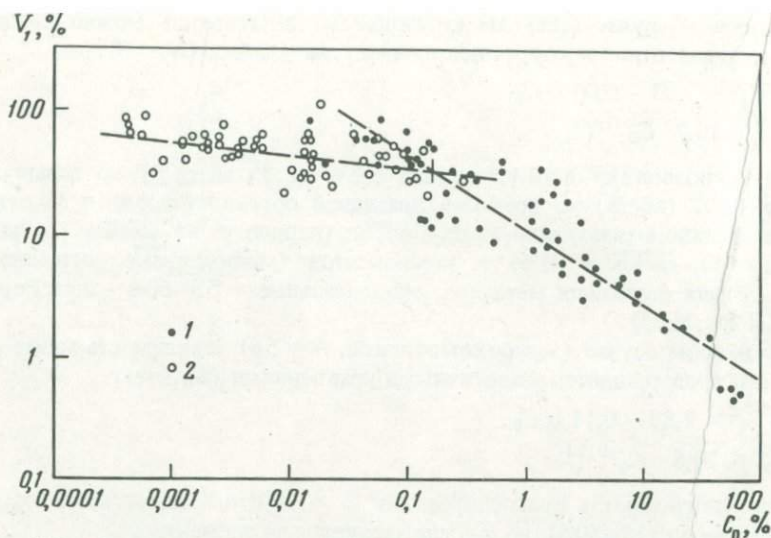
при средних: $\bar{V}_1 = 29,4\%$ и $\bar{V}_B = 10,7\%$ ($F = 7,5$). Для главных компонентов

Р и с. 7. Гистограммы распределения коэффициентов вариации V_1 для химического определения главных компонентов четырех СО

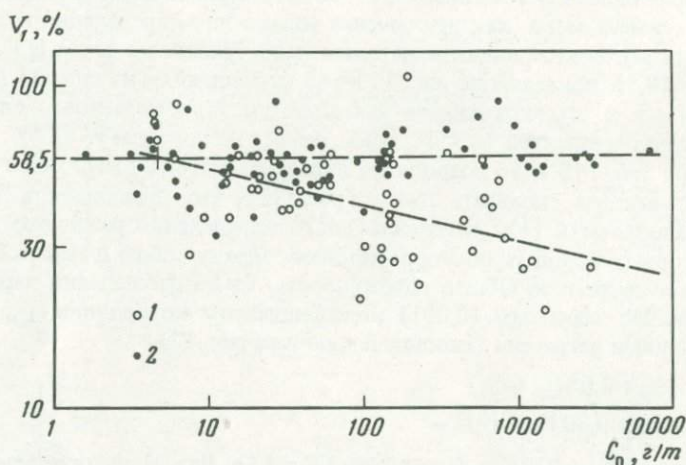
1 – все компоненты ($N = 60$, $\bar{V}_1 = 21\%$, $Me_1 = 15\%$); 2 – при содержании менее 3% ($N = 42$, $\bar{V}_1 = 29\%$, $Me_1 = 25\%$); 3 – при содержании более 3% ($N = 18$, $\bar{V}_1 = 2,9\%$)

Р и с. 8. Гистограммы распределения коэффициентов вариации V_1 для количественного определения микрокомпонентов четырех СО ($N = 64$, $\bar{V}_1 = 48\%$, $Me_1 = 55\%$)

Рис. 9. Гистограммы распределения коэффициентов вариации V_1 для определения микрокомпонентов четырех СО методом ПСА ($N = 69$, $\bar{V}_1 = 59\%$, $Me_1 = 55\%$)



Р и с. 10. Корреляции между правильностью количественного измерения состава V_1 и величиной содержания компонентов C_0 (масштаб билогарифмический)
 1 — главные компоненты; 2 — микрокомпоненты



Р и с. 11. Наличие корреляции между V_1 и C_0 при определении микрокомпонентов количественными методами (1) и ее отсутствие при определении методом ПСА (2) (масштаб логарифмический)

(химический анализ) по $N=60$ наблюдениям в том числе найдены: $r_{1,в} = +0,89$ (0,001), уравнения регрессии (штриховые линии):

$$V_1 = 3,08 + 2,19 V_в \quad (y|x)$$

$$V_в = 0,64 + 0,36 V_1 \quad (x|y)$$

средние $\bar{V}_1 = 21,4\%$ и $\bar{V}_в = 8,4\%$ ($F = 6,6$); часть этих наблюдений показана

на врезке для значений $V_B < 4\%$ и $V_1 < 9\%$, которые почти все соответствуют содержаниям $C_0 > 3\%$.¹

Неизменно наблюдаемое превышение межлабораторных дисперсий результатов анализа над внутрилабораторными, т.е. $F \gg 1$, обычно объясняется тем, что погрешности градуирования измерительных шкал (физические и физико-химические методы), комплементарные ошибки (химические методы) и др. методические погрешности, свойственные отдельным лабораториям, усиливаются в межлабораторном ансамбле наблюдений вследствие увеличения "случайных" различий в условиях выполнения измерений [88, 98 и др.]. Однако этим трудно объяснить наличие неслучайной положительной корреляции между погрешностями меж- и внутрилабораторными по большому комплексу вариантов (горных пород, компонентов, содержаний, методов), а также усиление корреляции с ростом уровня содержаний и обусловленность тех и других погрешностей величиной самого содержания, по крайней мере для количественных методов.

По нашему мнению, согласия с фактами и их удовлетворительного объяснения следует ожидать, опираясь на значительно более общие и при том материальные источники столь закономерного возникновения аналитических ошибок. Главный источник этого мы видим в самой анализируемой пробе, а именно в распределении определяемого компонента в веществе пробы (равномерном или неравномерном), которое при соблюдении некоторых условий описывается дисперсией неоднородности пробы по данному компоненту σ_n^2 , выражающей не только качество приготовления пробы, но прежде всего ее неотъемлемое свойство. При такой постановке дисперсия σ_n^2 всегда оказывается первичной материальной основой любых мыслимых аналитических погрешностей, возникающих при действии на пробу факторов, как предусмотренных, так и не предусмотренных используемой методикой. В простейшем случае единичного анализа пробы с характеристикой σ_n^2 по какой-либо методике, характеризующей собственной погрешностью измерения аналитического сигнала σ_a^2 , справедливо накопление погрешностей по выражению:

$$\sigma_b^2 = \sigma_n^2 + \sigma_a^2,$$

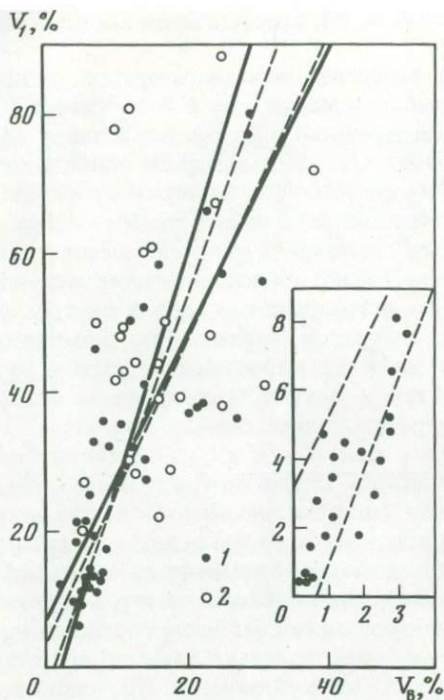
в котором σ_b^2 — обычно наблюдаемая дисперсия внутрилабораторной воспроизводимости. При переходе к межлабораторному ансамблю измерений состава той же пробы добавится дисперсия σ_l^2 , что лишь несколько усложнит модель:

$$\sigma_1^2 = \sigma_n^2 + \sigma_a^2 + \sigma_l^2 = \sigma_b^2 + \sigma_l^2.$$

Однако, учитывая значительный и даже доминирующий вклад дисперсии σ_l^2 в общую межлабораторную дисперсию σ_1^2 , по сравнению с которой дисперсия σ_b^2 и ее слагаемые обычно несущественны, легко понять трудности обоснования этой простой модели.

Мы уже показали, что $\sigma_1^2 (V_1)$ тесно связана с величиной содержания различных компонентов (C_0). По принятой модели мы вправе ожидать

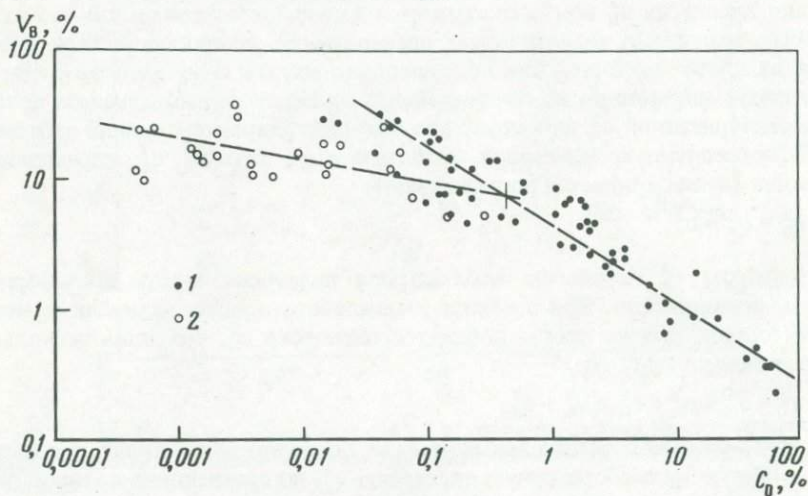
¹ Отдельно взятые $N = 18$ вариантов, когда $C_0 > 3\%$ обнаруживают сильно значимую (0,001) корреляцию $r_{1,b} = +0,74$, тогда как отдельно взятые варианты по микрокомпонентам $N = 26$ — незначимую (0,05), равную только +0,32.



Р и с. 12. Корреляция между межлабораторными погрешностями (V_1) и внутрилабораторными (V_B) при количественном анализе горных пород

1 – главные компоненты;
2 – микрокомпоненты

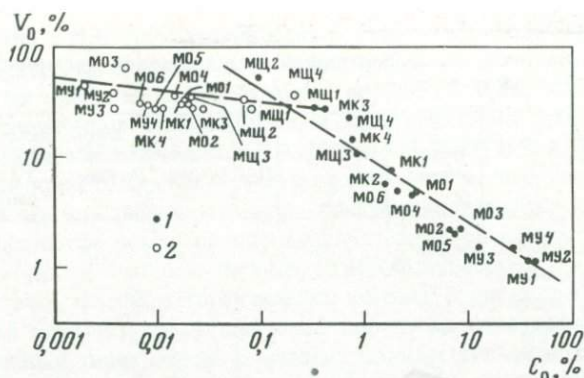
Р и с. 13. Наличие корреляции между V_B и C_0 при определении главных компонентов (1) и микрокомпонентов (2) количественными методами



не менее тесную связь между σ_B^2 (или V_B) и C_0 . Соответствующие графики, показанные на рис. 13, подтверждают это независимо от компонентов горных пород и их типов. Для 15 главных компонентов ($N=60$) найдены корреляционные уравнения:

$$\lg V_B = 0,65 - 0,60 \lg C_0,$$

$$V_B = 4,47 \cdot C_0^{-0,60},$$



Р и с. 14. Зависимость межлабораторной погрешности аттестации V_0 содержаний MgO (1) и Zr (2) от величины их содержаний C_0 в 18 СО горных пород (масштаб билогарифмический)

характеризуемые погрешностью прогнозирования V_B (отн.%) по значению C (абс.%), равной $s_p = 31\%$ (для разных пород от 30 до 32%, наименьшие погрешности – 12–16% для SiO_2 , Na_2O , K_2O , наибольшие – 40–50% для Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , MnO , S). Для количественно определяемых микрокомпонентов – Be, Ba, Co, Cr, Ni, V, Zr и других ($N = 26$) – справедливы уравнения (C_0 , г/т):

$$\lg V_B = 1,48 - 0,17 \lg C_0,$$

$$V_B = 30,2 \cdot C_0^{-0,17}.$$

Погрешность прогнозирования $s_p = 29$ отн.%. Для метода ПСА в среднем справедлива независимость этих погрешностей от содержания: $\lg V_B = 1,55$ или $V_B = 36\%$ при $s_p = 34$ отн.%.

Наличие корреляции между погрешностями V_1 и V_B , с одной стороны, и между ними и величиной содержания C_0 , с другой, является необходимым условием справедливости принятой модели возникновения погрешностей, но еще недостаточным для обоснования физической причины явления, которую мы ищем в свойствах пробы (σ_n^2) посредством изучения связей факторов с величиной содержания. Выяснение последних выходит за задачи данной главы, но будет продолжено в гл. VII.

Ниже мы хотели бы показать, что обобщенное рассмотрение связей "погрешность—содержание" без конкретизации связей по определенным компонентам не является абстракцией, затушевывающей физическую причинность связей. На рис. 14 показано (на примере MgO и Zr в 18 типах СО горных пород), что корреляции, в данном случае между наиболее надежно установленными переменными V_0 и C_0 (см. гл. III), причинно обусловлены величиной содержания компонентов, причем характер корреляции в обоих случаях несущественно отличается от закономерностей, установленных выше по большому перечню компонентов в четырех СО (они показаны штриховыми линиями соответственно методам, как и на рис. 10).

Анализ правильности информации по коэффициентам качества. Соответствие средней правильности результатов анализа горных пород (V_1 ,

Таблица 20

Доля независимой (межлабораторной) аналитической информации (в %), не удовлетворяющей требованию $Q_1 < 1$

Вид анализа	Число оценок Q_1	Все поро- ды	В том числе			
			Перидотит	Диабаз	Грано- диорит	Миаскит
Определение ком- понентов хими- ческим методом	60	60	87	53	40	60
Определение микро- компонентов ко- личественными методами	64	91	91	94	83	94
Определение микро- компонентов ме- тодом ПСА	65	100	100	100	100	100
Вся информация	189	84	93	83	76	86

табл. 13–15) требованиям лабораторного контроля V'_d [10] удобно оцени- вать по коэффициентам качества $Q_1 = V_1/V_d$. Как видно из обобщающей табл. 20, только примерно половина главных компонентов горных пород, исключая при том ультраосновные, определяется в соответствии с требо- ваниями, тогда как во всех остальных случаях доля правильно определяе- мых компонентов снижается до 5–15% и даже ниже (метод ПСА).

Обычно удовлетворяют требованиям определения следующих компонен- тов: SiO_2 – во всех типах пород (химическими, но не спектральными мето- дами), Al_2O_3 – во всех типах, кроме ультраосновных, MgO – кроме щелоч- ных, CaO – при повышенном содержании (в основных и кислых породах), Na_2O и K_2O во всех типах пород, кроме ультраосновных, в отдельных случаях другие главные компоненты (см. в табл. 13 по значениям $Q_1 \leq 1$). В отдельных случаях также удовлетворительно определяются немногие микрокомпоненты горных пород: в перидотите – Cu, в диабазе – Be, в гра- нодиорите – B, Sn, V, в миаските – Rb.

Никогда не удовлетворяет требованиям правильность определения: S, CO_2 , P_2O_5 , H_2O^- и H_2O^+ , а также Ba, Co, Cr, F, Ga, Li, Nb, Ni, Pb, Sr, Zn, Zr и других компонентов (см. табл. 13 и 14). Правильность определения всех микрокомпонентов методом ПСА по критерию $Q_1 \leq 1$ также никогда не бывает удовлетворительной (см. табл. 15).

Выше уже говорилось, что по воспроизводимости (внутрилабораторной) все количественно-аналитические методы лучше удовлетворяют требованию $Q_v \leq 1$, что не в последнюю очередь обусловлено положительным влиянием существовавшей с 1960 г. системы внутрилабораторного контроля качества измерений состава минерального сырья (ВЛК), развитой под руководством В.И. Титова в ВИМС, а позже получившей современную метрологическую основу [53, 82 и др.], предложенную В.Г. Хитровым и усовершенствован-

ную им совместно с Л.Е. Беренштейн и др. Ограничимся выделением ситуаций "метод—порода—компонент", в которых по итогам обсуждаемого эксперимента все же имеет место неслучайное нарушение требования $Q_v \leq 1$, возможно обусловленное специфическими методическими причинами, на которые мы указывали совместно с Г.А. Волковой [145] и В.А. Хализовой [131]. В методе полного химического анализа на фоне весьма удовлетворительной картины внутрилабораторной воспроизводимости результатов постоянно выделяются немногие определения: щелочей при содержаниях $\sim 0,1\%$ и ниже (ультраосновные породы), гигроскопической и кристаллохимической влаги и фосфора (практически всегда), а также наиболее низких содержаний серы (кислые и щелочные породы), редко других компонентов в отдельных типах пород. В методах количественного определения микрокомпонентов из числа изученных (см. табл. 14) выделяются наиболее неудовлетворительно определяемые: Zr в перидотите (малые содержания); Sr в гранодиорите и др., однако нужно иметь в виду, что такой перечень легко расширить за счет элементов с малой статистикой межлабораторных наблюдений, приходящихся в основном на ситуации, характеризуемые близостью их содержаний к пределу обнаружения используемыми методами. Эти ситуации обсуждаются в гл. VI. По выделенным ситуациям в первую очередь необходимо совершенствование самих аналитических методик, включая учет представительной массы используемых навесок, которые часто недостаточно велики [145].

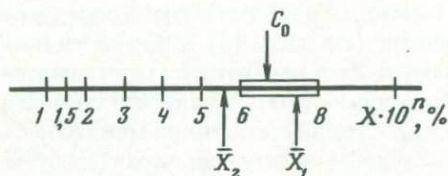
Сравнение межлабораторных погрешностей определения микрокомпонентов количественными методами и ПСА. По четырем СО ИГЕМ — перидотиту, диабазу, гранодиориту и миаскиту — результаты объективного сравнения межлабораторных дисперсий для одних и тех же микрокомпонентов с помощью F -критерия Фишера неизменно приводили к заключению об их статистическом равенстве примерно в двух третях случаев [133, 137, 148, 150].

Ниже мы ограничимся кратким обсуждением результатов сравнения дисперсий σ_1^2 обоих методов по пятидесяти четырем относительно представительным парным статистикам (см. табл. 14 и 15). Результаты сравнения по F -критерию (уровень значимости 0,05) показаны в табл. 15 в виде кодов. Несущественным различиям дисперсий соответствуют коды "А-", существенным — "Б-"; коды "А" и "Б" обозначают соответственно несущественные и существенные различия генеральных средних сравниваемых методов по точному (t -) и приближенному (T -) критериям Стьюдента. Вероятности исходов, соответствующие кодам АА, АБ, БА и ББ, равны 0,63; 0,02; 0,26 и 0,09, следовательно, в целом методы можно считать равноправными с вероятностью 0,65 при альтернативе 0,35 и обеспечивающими сходимость генеральных средних с вероятностью 0,89 при альтернативе 0,11.

Для кислых и щелочных пород несущественные различия правильности сравниваемых методов встречаются чаще — с вероятностью $\sim 0,7$ (обычно определение Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Sn, Sr, Ti), для основных и ультраосновных реже $\sim 0,5$ (обычно определение Ga, Mn, Sr, Zn, Zr). Значимое различие методов по их правильности встречается вдвое чаще при определении несколько повышенных содержаний микрокомпонентов ультраосновных и основных пород (Co, Cr, Cu, Ni, Ti, U и др.), чем кислых и щелоч-

ных, причем за редкими исключениями они более правильно определяются количественными методами.

Особенно интересна выявляемая по кодам зависимость сходимости средних по элементам от равной или неравной правильности их определения обоими методами. Так, если определения равноправильны (коды "А"), то вероятность сходимости средних составляет 0,97 (по отношению вероятностей исходов $AA/(AA + AB)$) при альтернативе 0,03 ($AB/(AA + AB)$), а если неравноправильны (коды "Б"), то вероятность сходимости снижается в 1,3 раза — до 0,74 ($BA/(BA + BB)$), а расходимости увеличивается в 8,7 раза — до 0,26 ($BB/(BA + BB)$).



Р и с. 15. Шкала оценки правильности результатов \bar{x}_j по стандартному содержанию C_0

Результат \bar{x}_1 — информационно-содержателен, \bar{x}_2 — соответствует "шуму" (n — целые числа от -5 до $+1$)

Эти результаты важны для оценки состоятельности аналитической информации (см. разд. "Состоятельность информации"), в отношении же правильности сравниваемых методов важное заключение состоит в том, что методы количественного и полуколичественного определения микрокомпонентов горных пород в двух третях случаев эквивалентны и независимо от этого их использование в девяти десятых случаев обеспечивает сходимость результатов.¹

Прямые оценки правильности информации по стандартным образцам. Оценки основывались на подсчете частоты попадания результата \bar{x}_j j -й лаборатории, анализировавшей образец испытуемым методом на содержание данного элемента, в интервале измерительной шкалы, заключающий стандартное содержание C_0 , как показано на рис. 15. Использовалась шкала, рекомендованная [54] для представления результатов полуколичественного спектрального анализа ($m_0 = 8, L = 1,33$), из 8 интервалов на порядок содержания: 1—1,5—2—3—4—5—6—8. Для метода ПСА результаты принято считать хорошими, если в интервал, заключающий C_0 , попадает 68% наблюдений, а 32% — не попадают (инструкция [54] не оговаривает какой-либо доверительной вероятности). Для количественных методов анализа такая шкала кажется излишне грубой, так как обычно предполагается, что они позволяют различать содержания, отличающиеся друг от друга гораздо меньше, чем это предусмотрено шкалой с кратностью 1,33, а доверительная вероятность — 0,68 — недостаточно высокой. Однако мы предъявляли выше к методу ПСА жесткие требования, установленные для количественного анализа [82, 10], а теперь соответственно не видим препятствий к распространению справедливых требований к полуколичественному анали-

¹ Нельзя не отметить, что столь часто наблюдаемая равноправильность методов обязана своим существованием неудовлетворительному состоянию именно количественных определений, тогда как полуколичественный спектральный анализ своему назначению удовлетворяет.

Таблица 21

Вероятности правильного $P_{\text{И}}$ и ложного $P_{\text{Л}}$ определения главных компонентов при химическом анализе горных пород (шкала ПСА, $m_0 = 8$)

Компонент	СО*	Вероятности		Компонент	СО*	Вероятности	
		$P_{\text{И}}$	$P_{\text{Л}}$			$P_{\text{И}}$	$P_{\text{Л}}$
SiO ₂	Г	0,94	0,057	K ₂ O	Д	0,97	0,031
	М	0,94	0,057		П	0,35	0,043
	Д	0,83	0,14	H ₂ O ⁺	Г	0,85	0,00
	П	0,88	0,086		М	0,85	0,00
Al ₂ O ₃	Г	0,86	0,11	H ₂ O ⁻	Д	0,71	0,00
	М	0,94	0,029		П	0,60	0,067
	Д	0,94	0,00	Г	0,64	0,00	
	П	0,63	0,00	М	0,45	0,00	
F ₂ O ₃ (III)	Г	0,88	0,040	TiO ₂	Д	0,48	0,00
	М	0,84	0,00		П	0,36	0,00
	Д	0,60	0,040		Г	0,88	0,00
	П	0,52	0,00		М	0,82	0,00
FeO(II)	Г	0,93	0,00	P ₂ O ₅	Д	0,89	0,029
	М	0,81	0,00		П	0,59	0,029
	Д	0,92	0,037		Г	0,83	0,10
	П	0,96	0,00		М	0,41	0,069
MgO	Г	0,66	0,00	MnO	Д	0,55	0,00
	М	0,74	0,00		П	0,23	0,038
	Д	0,89	0,00		Г	0,74	0,057
	П	0,88	0,086		М	0,79	0,029
CaO	Г	1,00	0,00	CO ₂	Д	0,68	0,029
	М	0,89	0,00		П	0,79	0,00
	Д	0,89	0,00		Г	0,14	0,059
	П	0,66	0,00		М	0,18	0,18
Na ₂ O	Г	0,94	0,00	S	Д	0,88	0,00
	М	0,94	0,00		П	0,12	0,059
	Д	1,00	0,00		Г	0,67	0,10
	П	0,24	0,14		М	0,53	0,00
K ₂ O	Г	0,81	0,00	Д	0,52	0,095	
	М	0,78	0,00	П	0,57	0,00	

* Здесь и в следующих таблицах: Г – гранодиорит "Рыжик", М – миаскит МИВ-1, Д – диабаз ДИМ-1, П – перидотит ПИМ-1.

зу на результаты количественного, которые должны тем более удовлетворять им¹.

Для каждого компонента СО, определявшегося испытуемым аналитическим методом в К лабораториях, подчитывалась относительная частота

¹ Шкала логарифмически нормальна, в связи с чем могут быть возражения относительно ее использования для оценки результатов количественного анализа. Однако эта шкала весьма груба – границы интервалов отличаются на 33 относительных %, а полученные лучшие (высокие) результаты оценки $P_{\text{И}}$ для высоких содержаний SiO₂, Al₂O₃ и др., лучше всего определяемых в горных породах, показывают, что количественная информация действительно выявляется.

Т а б л и ц а 22

Вероятности правильного $p_{и}$ и ложного $p_{л}$ определения микрокомпонентов при количественном анализе горных пород (шкала ПСА, $m_0 = 8$)

Элемент	СО	Вероятности		Элемент	СО	Вероятности	
		$p_{и}$	$p_{л}$			$p_{и}$	$p_{л}$
Be	Г	0,29	0,00	Ni	Г	0,27	0,14
	М	0,21	0,053		М	0,050	0,050
	Д	0,40	0,30		Д	0,23	0,00
Co	Г	0,44	0,055	Pb	П	0,79	0,12
	М	0,17	0,17		Г	0,29	0,12
	Д	0,43	0,00		М	0,23	0,077
Cr	П	0,29	0,095	Rb	Д	0,15	0,077
	Г	0,53	0,00		Г	0,13	0,00
	М	0,20	0,067		М	0,21	0,071
Cu	Д	0,31	0,12	Sr	Д	0,23	0,077
	П	0,85	0,00		Г	0,29	0,14
	Г	0,083	0,00		М	0,30	0,20
F	М	0,20	0,00	Ta	Д	0,30	0,10
	Д	0,33	0,00		М	0,00	0,27
	П	0,60	0,00		V	Г	0,37
Ga	Г	0,36	0,00	V	М	0,59	0,12
	М	0,18	0,00		Д	0,61	0,056
	Д	0,18	0,00		П	0,19	0,00
Li	Г	0,54	0,077	Zn	Г	0,53	0,00
	М	0,15	0,00		М	0,23	0,00
	Д	0,077	0,077		Д	0,54	0,077
Nb	Г	0,40	0,067	Zr	П	0,00	0,25
	М	0,17	0,33		Г	0,35	0,050
	Д	0,33	0,42		М	0,26	0,00
Pb	Г	0,18	0,050	Zr	Д	0,47	0,059
	М	0,38	0,048		П	0,00	0,33
	Д	0,17	0,17				

$p_{и} = K_{и}/K$, где $K_{и}$ — количество информационно-содержательных результатов (лабораторий), попавших в интервал шкалы, заключающий стандартное содержание компонента. Кроме того, учитывалась относительная частота $p_{л}$ появления ложной информации ($p_{л} = K_{л}/K$, где $K_{л}$ — количество межлабораторных результатов, признанных "промахами" по объективному статистическому критерию до опыта). Наконец, неизбежно появление промежуточной по качеству информации — "шума", вероятность которой $p_{ш} = 1 - (p_{и} + p_{л})$. В качестве решающего критерия использовалось условие, чтобы эмпирическая оценка величины доверительной вероятности "совпадения" результата определения компонента в случайно выбранной j -й лаборатории $p_{и}$ была не ниже 0,68.

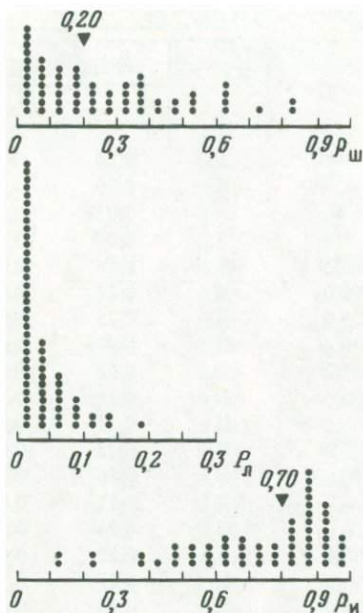
Результаты испытаний по химическому определению 15 главных компонентов в 43 лабораториях представлены по 60 вариантам в табл. 21, по химическому и спектральному количественному определению 16 микрокомпонентов в 10–20 лабораториях по 53 вариантам — в табл. 22 и по

Таблица 23

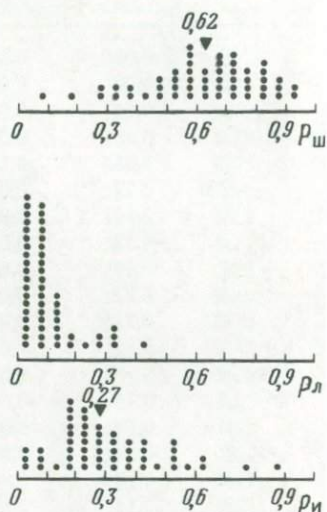
Вероятности правильного $P_{\text{П}}$ и ложного $P_{\text{Л}}$ определения микрокомпонентов при полуколичественном анализе горных пород (шкала ПСА, $m_0 = 8$)

Элемент	СО	Вероятности		Элемент	СО	Вероятности		
		$P_{\text{П}}$	$P_{\text{Л}}$			$P_{\text{П}}$	$P_{\text{Л}}$	
Ag	Г	0,067	0,27	Ni	Д	0,55	0,12	
Ba	Г	0,28	0,026		П	0,20	0,12	
	М	0,26	0,059	P	Г	0,071	0,14	
	Д	0,25	0,075		Д	0,00	0,18	
Be	П	0,056	0,11	Pb	Г	0,54	0,073	
	Г	0,17	0,056			М	0,22	0,027
	М	0,10	0,025			Д	0,35	0,025
Co	Д	0,37	0,057		П	0,071	0,071	
	Г	0,51	0,027	Sc	Г	0,62	0,038	
	Д	0,22	0,025			Д	0,16	0,12
П	0,31	0,077			П	0,11	0,11	
Cr	Г	0,32	0,050	Sn	Г	0,22	0,094	
	М	0,17	0,034			М	0,16	0,027
	Д	0,38	0,025			Д	0,11	0,071
Cu	П	0,55	0,071		П	0,24	0,29	
	Г	0,14	0,023	Sr	Г	0,22	0,081	
	М	0,19	0,046			М	0,31	0,16
	Д	0,14	0,00			Д	0,24	0,052
П	0,32	0,12			П	0,27	0,27	
Ga	Г	0,53	0,10	Ti	Г	0,44	0,00	
	М	0,15	0,051			М	0,33	0,00
	Д	0,44	0,077			Д	0,46	0,00
	П	0,20	0,33			П	0,32	0,054
Mn	Г	0,37	0,00	V	Г	0,29	0,024	
	М	0,26	0,00			М	0,42	0,075
	Д	0,26	0,00			Д	0,41	0,098
	П	0,37	0,053			П	0,12	0,00
Mo	Г	0,28	0,12	Zn	Г	0,56	0,00	
	М	0,46	0,23			М	0,17	0,034
	Д	0,22	0,037			Д	0,53	0,053
	П	0,12	0,19			П	0,27	0,00
Nb	Г	0,10	0,20	Zr	Г	0,21	0,026	
	М	0,22	0,00			М	0,077	0,026
	Г	0,42	0,026			Д	0,24	0,054
	М	0,27	0,091			П	0,38	0,15

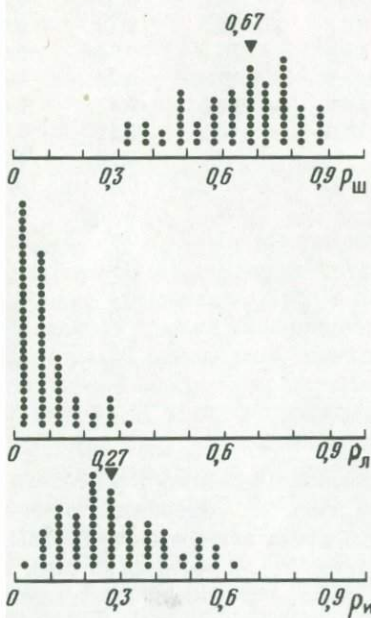
полуколичественному определению 20 микрокомпонентов в 43 спектральных лабораториях по 70 вариантам — в табл. 23. Совершенно очевидно, что за исключением 63% случаев, относящихся к определению главных компонентов химическими методами (табл. 21), во всех остальных случаях (табл. 22, 23) правильность получаемой информации почти никогда не удовлетворяет требованию $P_{\text{П}} \geq 0,68$, считающемуся нормальным для полуколичественного анализа. Основными причинами низких значений $P_{\text{П}}$



Р и с. 16



Р и с. 17

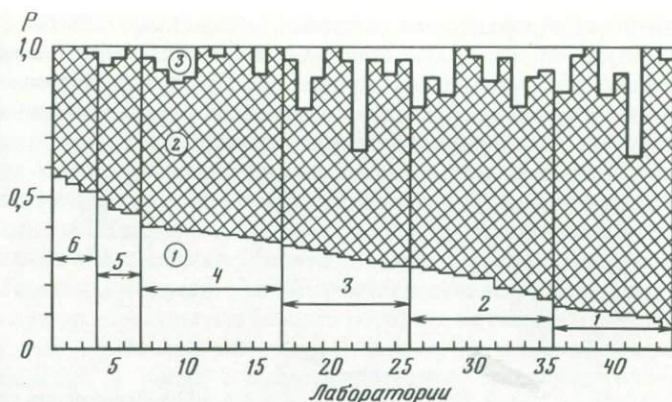


Р и с. 18

Р и с. 16. Гистограммы распределения вероятностей $P_{И}$, $P_{Л}$ и $P_{Ш}$ для метода полного химического анализа ($N = 60$)

Р и с. 17. Гистограммы распределения вероятностей $P_{И}$, $P_{Л}$ и $P_{Ш}$ для методов количественного определения микрокомпонентов ($N = 53$)

Р и с. 18. Гистограммы распределения вероятностей $P_{И}$, $P_{Л}$ и $P_{Ш}$ для метода ПСА ($N = 70$)



Р и с. 19. Структура информации о микрокомпонентах горных пород, извлекаемой различными лабораториями методом ПСА

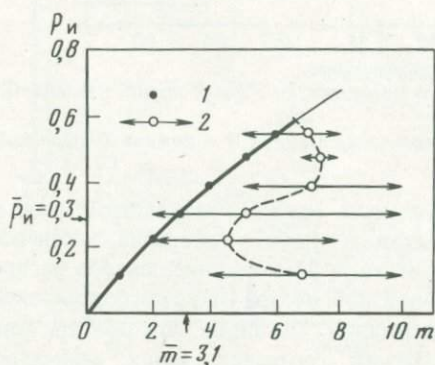
1 — правильная информация; 2 — бесполезная (шум); 3 — ложная ("промахи")

являются (формально): 1) значительный разброс результатов разных лабораторий и, следовательно, их выход за пределы интервала, заключающего стандартное содержание компонента, и 2) смещение центров распределения результатов одного из методов или обоих (для микрокомпонентов) относительно стандартного содержания. Очевидно, что обе причины отражают низкий уровень правильности соответствующих измерений состава горных пород. Отметим, что на фоне более удовлетворительной картины для полного химического анализа выделяются по наиболее низким значениям $p_{и}$ те же определения, которые выше характеризовались особенно большими межлабораторными погрешностями V_1 (малые содержания щелочей — в перидотите, определения N_2O_7 , часто P_2O_5 , CO_2 , S).

Наглядное представление о распределениях вероятностей $p_{и}$, $p_{л}$ и $p_{ш}$ по N изученным для каждого метода вариантам дают гистограммы на рис. 16–18. Особенно хорошо видны различия между распределениями для главных компонентов (медианные значения: $\hat{p}_{и} \approx 0,70$, $\hat{p}_{ш} \approx 0,20$) и микрокомпонентов ($\hat{p}_{и} \approx 0,27$ для обоих методов, количественного и ПСА, $\hat{p}_{ш} \approx 0,62$ для первого и $\hat{p}_{ш} = 0,67$ для второго). Эти оценки позволяют дать общее заключение, что полный химический анализ как метод в целом удовлетворяет поставленным требованиям, так как $\hat{p}_{и} > 0,68$, а все методы определения микрокомпонентов не удовлетворяют им и в отношении правильности результатов характеризуются достоверной вероятностью $\hat{p}_{и} \approx 0,3$, значительно меньшей установленной требованиями к ПСА [54].

Для метода ПСА как единого в своей основе было интересно оценить той же частотной методикой, в какой мере правильность его результатов зависит от лаборатории, в которой выполняется полный спектральный анализ, по всей совокупности микрокомпонентов. Для этого использовался тот же массив наблюдений, что и выше, но данные были систематизированы по лабораториям. В среднем по 43 лабораториям найдены оценки вероятностей, мало отличающиеся от полученных систематизацией по элементам: $\bar{p}_{и} = 0,30$, $\bar{p}_{л} = 0,066$, $\bar{p}_{ш} = 0,63$ (использовано 2373 средних межлабораторных результатов, из которых 707 обнаруживали "совпадение"

со стандартными содержаниями различных элементов, а 157 были идентифицированы как "промахи"). Пользуясь известной зависимостью между доверительной вероятностью $p_{и}$ для квантилей нормального распределения u_p и стандартными отклонениями σ_p в долях интервала шкалы ПСА [119] и принимая во внимание прямую пропорциональность между σ_p и m_p (число интервалов на порядок), можно показать, что для найденной средней оценки $\bar{p}_{и} = 0,30$ значение $\sigma_{p=0,30} \approx 1,3$ и $\sigma_{p=0,68} \approx 0,5$. Отсюда получим, что фактическая средняя правильность метода ПСА с доверительной вероятностью 0,68 будет соответствовать значимо различаемым содержаниям при шкале, характеризуемой только $m_{0,68} \approx 3$ интервалами на



Р и с. 20. Вероятность правильного определения микрокомпонентов методом ПСА ($p_{и}$) в зависимости от числа интервалов на порядок $m_{0,68}$
 1 — данные опыта; 2 — отчетные данные лабораторий о применяемых шкалах (стрелки соответствуют размаху значений m по 6 группам лабораторий, выделенным на рис. 19)

порядок ($m_{0,68} = m_{0,30} \cdot \sigma_{0,68}/\sigma_{0,30} = 3,1$), а не $m = 8$, как требует инструкция [54].

Относительное распределение вероятностей правильной информации $p_{и}$, бесполезной (шума) $p_{ш}$ и ложной $p_{л}$ показано в зависимости от условного номера лаборатории на рис. 19 (лаборатории упорядочены по убыванию значимого для доверительной вероятности 0,68 значения $m_{0,68}$, которое обозначено в поле диаграммы цифрами от 6 до 1). Диаграмма выявляет весьма большие различия между лабораториями, которые свидетельствуют о значительных резервах повышения правильности метода ПСА с 1–3 до 5–6 цифр на порядок в лучших лабораториях. О наличии резервов повышения правильности путем расширения применения СО при этом методе свидетельствует явное несоответствие между фактической правильностью результатов (в единицах m) и используемыми в лабораториях шкалами, отражающими, очевидно, лишь воспроизводимость анализа (рис. 20). Отметим, что различное качество работы лабораторий не связано с их принадлежностью к производственным или исследовательским организациям.

Сделанный обзор основных результатов эксперимента в отношении правильности аналитической информации о горных породах свидетельствует, что только в отдельных задачах, когда возможно простое сравнение состава изучаемых объектов по образцам, анализированным в какой-либо одной лаборатории (желательно в течение небольшого промежутка времени и по единой методике), исследователь может не считаться с существованием проблемы правильности, ибо в таких отдельных задачах он будет иметь дело только с достаточно удовлетворительной внутрилабораторной воспро-

изводимостью, хорошо известной для используемых методов. Здесь лучше применять любые количественные методы анализа, либо так называемые "приближенно-количественные" спектральные с получением спектрограмм по известному способу "вдувания-просьпки" порошков в электрическую дугу переменного тока, характеризующиеся высокой воспроизводимостью результатов. При большой изменчивости состава сравниваемых образцов иногда применяют также классический метод ПСА (с испарением пробы из электрода угольной дуги), воспроизводимостью результатов которого хуже (грубо — 30–50 отн.%), но редки большие систематические ошибки.

В остальных, общих петрологических задачах приходится сопоставлять большей частью результаты анализа образцов изучаемого объекта, полученные от какой-либо лаборатории, с литературными данными в составе других объектов, а также с петрохимическими средними, геохимическими кларками и т.п. величинами, полученными от других лабораторий, спустя значительное время и в условиях, когда аналитическая история образцов неизвестна, исследователь (в свете представленных выше основных результатов изучения правильности аналитической информации) должен принимать во внимание существование проблемы правильности.

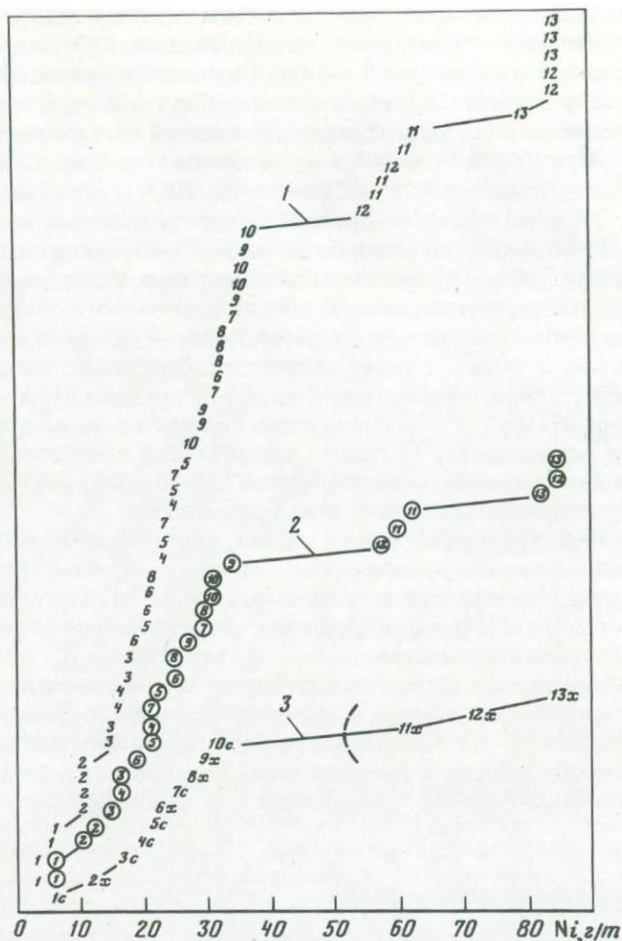
Это означает, что в таких общих задачах, как минимум, необходимо при установлении сходства—различия объектов по химическому составу ориентироваться на представленные в этом разделе межлабораторные погрешности V_1 и другие соответствующие им характеристики информации, например, на значения средней доверительной вероятности \bar{p}_n , с которой правильность определения состава удовлетворяет хотя бы минимальным требованиям геохимических поисков к полуколичественному анализу.

Уже говорилось, что малоудовлетворительное состояние правильности информации обуславливает возникновение ряда других проблем, связанных с качеством аналитической информации и с ее практическим использованием.

Представительность информации

Представительность всякого результата анализа, получаемого исследователем от какой-либо лаборатории из их гипотетической совокупности, становится проблемой в силу того, что дисперсия результатов, характеризующая совокупность лабораторий, всегда оказывается значимо большей по сравнению с дисперсиями результатов, которые могут быть получены при определении данного компонента горной породы в любой, отдельно взятой лаборатории. При современном уровне знаний и использовании всех известных методических, метрологических и технических средств практически невозможно снизить значения межлабораторных дисперсий, обычно превышающие допустимые, до внутрिलाбораторных значений.

На рис. 21 показаны для примера гистограммы накопленных частот результатов количественного определения никеля в гранодиорите "Рыжик" по различным химическим (х) или спектральным (с) методикам, которые получены от лабораторий, точно выполнивших условия эксперимента. Гистограмма 1 показывает все индивидуальные, параллельные и повторные, результаты — по 4 от каждой лаборатории ($N = kmn = 52$), гистограмма 2 — их средние повторные результаты из 2 параллельных определений ($km =$



Р и с. 21. Гистограммы распределения результатов определения никеля в 13 химических (х) и спектральных (с) лабораториях

1 — индивидуальные результаты; 2 — средние, разделенные временем; 3 — средние межлабораторные

= 26), гистограмма 3 — средние результаты лабораторий ($k = 13$), причем отметим, что 3 из числа последних при рассмотрении несколько большей межлабораторной статистики (химические лаборатории № 11–13, номера условные) впоследствии были исключены как "промахи". Пример типичен в отношении вкладов в общую дисперсию результатов (100%) факторов: внутрिलाбораторного ($V = 0,4\%$), временного ($T = 2,9\%$), межлабораторного ($L = 96,7\%$), поэтому типична и отчетливо наблюдаемая независимость вариации найденных лабораториями результатов от вида распределения (1-го, 2-го или 3-го, любое из них определяется межлабораторным распределением, см. гистограмму 3). Следовательно, увеличение количества параллельных или повторных измерений в каждой лаборатории практически

не уменьшает изменчивости их результатов в межлабораторном ансамбле, а значит и не улучшает правильности аналитической информации в любом подобном случае. Например, обсуждая подобные гистограммы для случая определения Al в стали, К. Доерфель в известном руководстве [39, с. 20] также подчеркивает: "Поразительно то, что значения, повторяющиеся в отдельных лабораториях, лежат рядом, в то время как при сравнении данных отдельных лабораторий можно наблюдать довольно большие расхождения". Как правило (см. табл. 13 и 14), воспроизводимость количественных измерений состава в каждой лаборатории удовлетворяет допустимым значениям погрешностей, тогда как в совокупности лабораторий характерен значительно больший разброс результатов, и не все значения последних, а только их доля (α), зависящая от величины межлабораторной погрешности (V_1), допустимой погрешности (V_d) и от закона распределения переменных в межлабораторном ансамбле, представительно отражает действительный состав пробы.

Установить заранее нельзя, результаты каких именно лабораторий, случайно выбранных из их совокупности, можно принять, но возможно оценить вероятности α и $\beta = 1 - \alpha$, соответствующие наступлению или ненаступлению таких событий, когда частный результат окажется представительным или неrepresentательным.

Введем определение: результат анализа представителен, если он отличается от действительного значения измеряемой величины не более, чем на величину допустимой погрешности.

Мерой представительности будет доверительная вероятность α , с которой результат удовлетворяет поставленному требованию, причем значение допустимой погрешности может быть либо назначено исследователем по своему усмотрению (тогда будем иметь общий критерий представительности), либо принято в соответствии с "общественно необходимыми" нормативами — специальный критерий. При построении критерия и оценках представительности аналитической информации мы будем исходить из нормально-го закона распределения межлабораторных результатов, справедливость которого обсуждается в конце данного раздела.

Вероятность того, что абсолютное отклонение $|\Delta x|$ случайной переменной от ее математического ожидания не превзойдет по модулю заданного или допустимого отклонения $u\sigma$, равна, как известно, [39, 88, 102 и др.]:

$$P \left\{ |\Delta x| \leq u\sigma_1 \right\} = 2\Phi(u),$$

где σ_1 — межлабораторное стандартное отклонение, u — нормированное отклонение результата от математического ожидания $M(x)$, равное $|\Delta x|/\sigma_1$, величина $2\Phi(u)$ — удвоенное значение нормированной функции Лапласа, табулированной во многих руководствах [48, 102, 167 и др.]. Отсюда нетрудно вывести общий и специальный критерии представительности результата анализа.

Общий критерий представительности. Представительность индивидуального результата анализа, случайно выбранного из гипотетической межлабораторной совокупности результатов, измеряется вероятностью $\hat{\alpha}$ того, что относительное отклонение результата $|V_p|$ не превзойдет по модулю заданного значения uV_1 :

$$\hat{\alpha}_{\text{общ}} = P \left\{ |V_p| \leq uV_1 \right\} = 2\Phi(u),$$

где V_1 — относительное межлабораторное стандартное отклонение, а u — его доля, она же аргумент удвоенной функции Лапласа. Непредставительность результата измеряется вероятностью $\beta = 1 - \alpha$.

Взаимоотношения приемлемых V_p и достигнутых V_1 погрешностей анализа показаны на номограмме (рис. 22), которая позволяет оценивать вероятность $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$ реализации условий $V_p \leq uV_1$ и $|V_p| > uV_1$ (соответственно) в зависимости от заданных значений $0 < u \leq 3$ (в поле номограммы).

При сравнении составов горных пород по содержанию различных компонентов важно знать, на каком примерно уровне погрешностей их определения возможно надежное сравнение составов. Номограмма наглядно показывает, что достаточно надежная 95%-ая доверительная вероятность реализуется при условии $u \geq 2$, при которой в качестве приемлемых принимаются относительные погрешности (V_p) на уровне, по крайней мере, вдвое большем по сравнению с достигнутым (V_1) по соответствующим компонентам, методам и т.п. Значения V_1 , как было уже показано, не всегда, к сожалению, таковы, чтобы их можно было существенно увеличивать. Учитывая фактические значения V_1 (см. табл. 13), можно показать, что результаты определения главных компонентов горных пород сопоставимы с относительной погрешностью V_p ($\hat{\alpha} = 0,95$), которая связана с величиной содержания компонентов (соответствующие символы пород подчеркнуты трижды при содержании компонентов $\sim 10\%$ и выше, дважды — $\sim 3\%$ и выше, однократно — $\sim 1\%$ и выше):

$\sim 3\%$ — SiO_2 — Г (гранодиорит), М (миаскит), Д (диабаз),
П (перидотит), MgO — П;

$\sim 5\%$ — Al_2O_3 — Г, М, Д;

$\sim 10\%$ — FeO — Д, П, CaO — Г, Д, Na_2O — Г, М, Д, K_2O — Г, М, Д;

$\sim 30\%$ — Fe_2O_3 — Г, М, FeO — Г, М, MgO — Г, Д, CaO — М,
Т iO_2 — Г, М, Д, P_2O_5 — Г, MnO — Г, М, Д, П;

$\sim 50\%$ — Fe_2O_3 — Д, CaO — П, H_2O^+ — Г, П, P_2O_5 — Д;

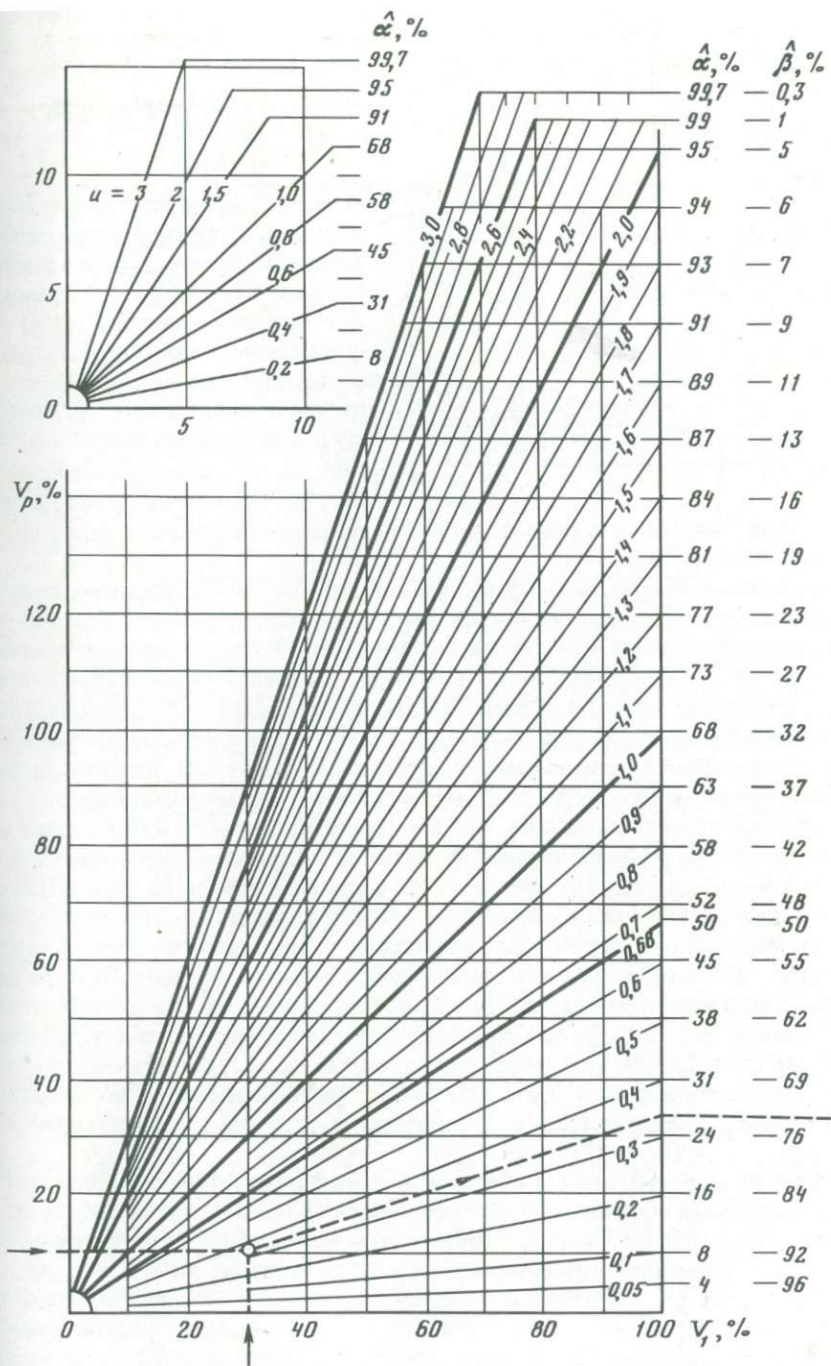
$\sim 100\%$ — Al_2O_3 — П, Fe_2O_3 — П, MgO — М, Na_2O — П,
 H_2O^+ — М, Д, H_2O^- — Д, П, TiO_2 — П, P_2O_5 — М,
 CO_2 — Г, Д, П, С — Г, Д;

Выше 100% — K_2O — П, H_2O^- — Г, М, P_2O_5 — П, CO_2 — М, С — М, П.

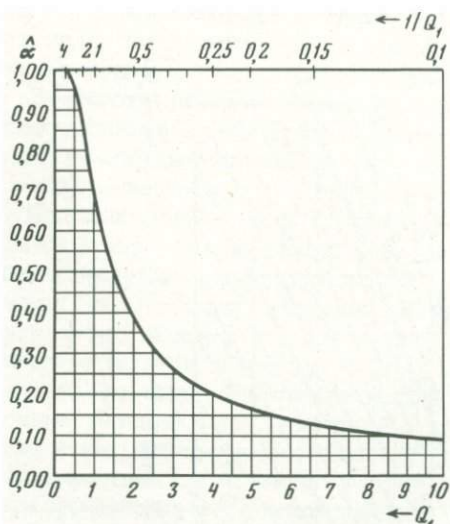
При определении микрокомпонентов, для которых межлабораторные погрешности V_1 значительно выше (см. табл. 14–15), целесообразно рассматривать уровни сопоставимости при доверительной вероятности $\hat{\alpha} > 0,68$; при таком значении $\hat{\alpha}$ результаты сопоставимы при относительной погрешности $V_p = V_1$.

Специальный критерий представительности. Для индивидуального результата анализа, случайно выбранного из их межлабораторной совокупности, представительность может быть оценена по вероятности ($\hat{\alpha}$) того, что относительное отклонение результата $|V_p|$, равное $|\Delta x|/M(x)$, не превзойдет по модулю допустимого при лабораторном контроле значения V_d [10]:

$$\hat{\alpha}_{\text{спец}} = P \left\{ |V_p| \leq (1/Q_1) \cdot V_1 \right\} = 2\Phi(1/Q_1).$$



Р и с. 22. Номограмма для оценки представительности результатов анализа по отношению (u) приемлемой V_p и фактической V_1 относительных погрешностей



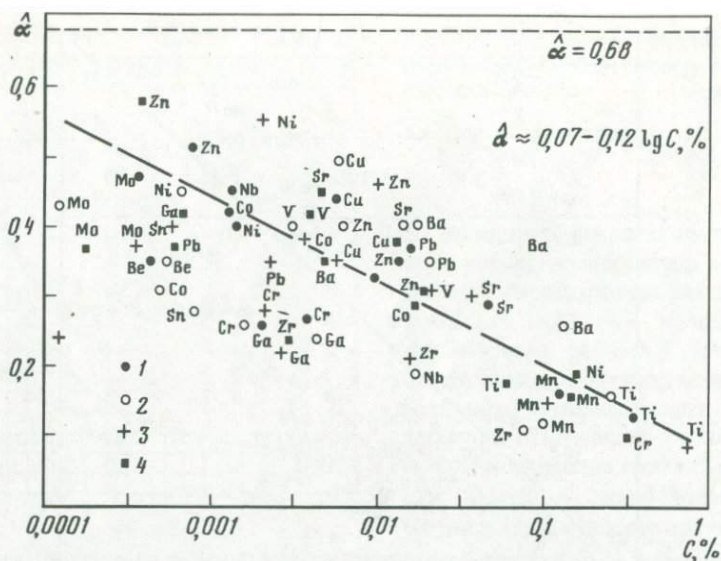
Р и с. 23. Зависимость представительности α результатов анализа от показателя качества Q_1 ($\hat{\alpha}$ (спец) = $=P \left\{ |V_p| \leq \frac{1}{Q_1} V_1 \right\} = 2\Phi(1/Q_1)$, $Q_1 = \frac{V_1}{V_D}$

В этом выражении допустимое значение V_D представлено произведением нормированного отклонения $u = 1/Q_1$ (Q_1 — коэффициент качества, равный V_1/V_D) на фактическое значение межлабораторного относительного стандартного отклонения V_1 , поэтому для построения графика функции $\hat{\alpha}$ от Q_1 , представленного на рис. 23, в качестве аргумента

функции Лапласа (в в правой части равенства) должно быть использовано значение $1/Q_1$.

Пользуясь графиком и приведенными в табл. 13–15 оценками показателя качества Q_1 , нами получены оценки представительности результатов анализа различных компонентов горных пород. Их значения представлены на рис. 24–26 в зависимости от величины содержания компонентов для соответствующих методов анализа: 1) при химическом определении главных компонентов представительность $\alpha_{\text{спец}}$ оказывается корреляционно связанной с величиной их содержания (см. уравнение на рис. 24), варьирует в широких пределах (от 0,1 до 0,98) и только для ведущих компонентов ($C > 3\%$) она обычно выше 0,68, а для второстепенных ($C < 0,1\%$) — даже ниже 0,5; 2) при количественном определении микрокомпонентов по различным методикам (рис. 25) представительность результатов по рассматриваемому критерию почти никогда не превосходит уровень 0,68, причем преобладают значения $\hat{\alpha} \approx 0,3–0,5$ при отсутствии корреляции с величиной содержания; при определении тех же микрокомпонентов методом ПСА, напротив, корреляция имеется (см. уравнение на рис. 26), но в отличие от полного химического анализа (ср. рис. 24) она отрицательная по знаку; при этом методе значения $\hat{\alpha} = 0,68$ никогда не достигаются, $\hat{\alpha} = 0,5$ встречаются редко, а преобладают значения $\hat{\alpha} \approx 0,2–0,4$. Однако напомним, что здесь мы предъявили к методу ПСА все требования к точности количественных методов.

Следует полагать, что положительные корреляции между $\hat{\alpha}$ и C при химическом анализе обусловлены прогрессивным снижением погрешности правильности результатов (V_1) с увеличением содержания при относительном снижении требований лабораторного контроля (увеличении V_D), что, уменьшая значения Q_1 с ростом содержания, увеличивает значения α (по мере снижения содержания погрешности V_1 , как можно было видеть, быстро увеличиваются, тогда как значения допустимых погрешностей V_D не увеличиваются более 30 отн.%, что увеличивает Q_1 и снижает α). Отрицательные корреляции для метода ПСА скорее всего объясняются только ужесточе-



Р и с. 26. Представительность α результатов определения микрокомпонентов горных пород методом ПСА в зависимости от содержания C

Условные обозначения см. на рис. 24

нием требований лабораторного контроля с ростом определяемого содержания, так как погрешности этого метода (V_1 и другие) от него практически не зависят. Отсутствие корреляции при количественном определении микрокомпонентов обусловлено, по-видимому, тем, что здесь мы не имеем дела с единым методом, иначе наблюдалась бы слабая отрицательная корреляция.

В итоге можно утверждать, что состояние проблемы представительности аналитической информации о горных породах в целом является малоудовлетворительным, что в практике ее использования для петролого-геохимических работ приводит к неприемлемо низким значениям доверительной вероятности, с которой идентифицируются или сравниваются химические составы горных пород. Относительно более высокие доверительные вероятности — порядка 0,68 — характерны только для главных компонентов горных пород, ведущих по содержанию, что свидетельствует о несколько меньшей остроте проблемы для петрологии (петрохимии). Наиболее низкие значения доверительной вероятности (часто меньше 0,5) свойственны определению микрокомпонентов, причем нет существенной разницы, каким аналитическим методом ведется определение. Поэтому в первую очередь для геохимических работ, ориентированных на микрокомпоненты, особенно актуальна проблема повышения правильности информации и, в частности, (в рамках обсуждения проблемы представительности информации) путем обращения к межлабораторному анализу. Очевидно, что этот путь непривлекателен в качестве общего метода, но он фактически используется, например, для получения разного рода "кларков", и уже поэтому целесообразно обсудить методические вопросы планирования межлабораторного анализа.

Общий критерий представительности среднего. Общий критерий обеспечения представительности \bar{a} межлабораторного среднего можно представить вероятностным выражением:

$$\bar{\alpha}_{\text{общ}} = P \left\{ |V_{\bar{p}}| \leq u \cdot \theta_{\alpha} V_1 \right\} = 2\Phi(u),$$

означающим вероятность $\bar{\alpha}$ того, что относительная ошибка среднего $|V_{\bar{p}}|$ не превзойдет по модулю заданного значения $u \cdot \theta_{\alpha} V_1$, в котором u — аргумент удвоенной функции Лапласа, а произведение $\theta_{\alpha} V_1 = V_{\mu}$ есть заданное значение относительной ошибки среднего, в свою очередь определяемое фактическим значением относительного межлабораторного стандартного отклонения V_1 (по соответствующему компоненту, типу породы и методу, см. табл. 13–15) и коэффициентом требуемого качества θ_{α} , введение которого обеспечивает снижение V_1 до заданной V_{μ} ; значение u , как обычно, определяется из условия $|V_{\bar{p}}| / V_{\mu}$ или $|V_{\bar{p}}| / \theta_{\alpha} V_1$.

Для относительной среднеквадратичной ошибки среднего при бесповторном случайном выборе k результатов лабораторий из K возможных справедлива [88, 102, и др.] формула¹:

$$V_{\mu}^2 = V_1^2 (K - k) / k(K - 1),$$

из которой, положив:

$$\theta_{\alpha}^2 = (K - k) / k(K - 1),$$

получим не содержащее дисперсии выражение для определения требуемого числа лабораторий

$$k = \frac{K}{\theta_{\alpha}^2 (K - 1) + 1}$$

в зависимости от предполагаемого (всегда неизвестного) значения K , а также коэффициента θ_{α} . Можно показать, что в предельном случае, когда $K \rightarrow \infty$, число требуемых лабораторий становится максимальным и равным:

$$k_{\text{max}} = 1 / \theta_{\alpha}^2.$$

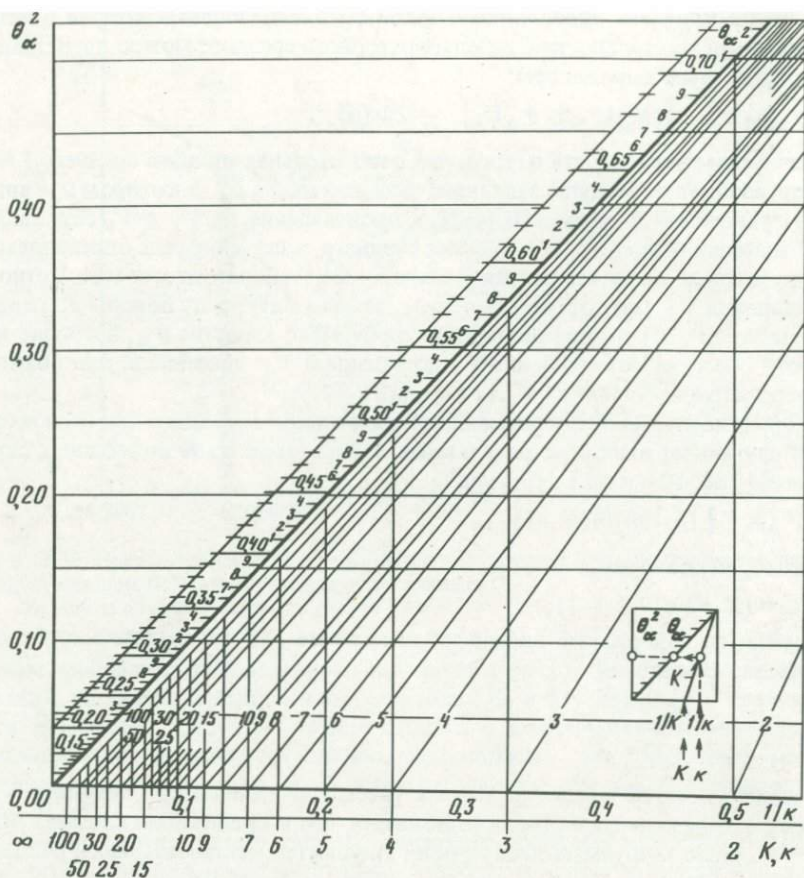
В частности, получаются такие оценки:

θ_{α}	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05
k_{max}	1	~2	2	~3	4	~6	11	25	100	400

Для расчетов и выбора оптимальных планов межлабораторного анализа нами построена специальная номограмма (рис. 27), позволяющая в соответствии с точной формулой бесповторного случайного отбора быстро находить удовлетворяющие критерию значения k по значению θ_{α} и предполагаемым значениям K , либо по данным о K и k — значения θ_{α} , а также (по отметкам θ_{α} на главной диагонали, соответствующей $K \rightarrow \infty$) оценивать "гарантийные" значения k_{max} .

Для корректного расчета числа лабораторий k рекомендуется методика, в которой стандартное отклонение V_1 принимается известным (см.

¹ Осуществлять вместо бесповторного случайного отбора так называемый "отбор с повторением" (в данном случае с повторением анализа в тех же лабораториях) не имеет смысла ввиду несущественности всех других дисперсий, кроме межлабораторной.



Р и с. 27. Номограмма для расчета планов межлабораторного анализа (при любой доверительной вероятности)

табл. 13–15), относительная ошибка среднего $V_{\bar{p}}$ и представительность среднего $\bar{\alpha}$ – заданными.

Решение задачи (для $V_1 = 30\%$, $V_{\bar{p}} = 10\%$, $\bar{\alpha} = 0,95$).

1. По значению α найти (по таблицам нормального распределения или по рис. 22) значения аргумента u удвоенной функции Лапласа ($u_{0,95} = 2,0$).

2. Вычислить $\theta_{\alpha} = V_{\bar{p}}/u V_1$ ($\theta_{0,95} = 10/2,0 \cdot 30 \approx 0,17$).

3. Определить "гарантийное" число лабораторий $k_{\max} = 1/\theta_{\alpha}^2$ или по номограмме на рис. 27 ($k_{\max} = 36$).

4. Учитывая распространенность применяемого аналитического метода, уровень содержания определяемого компонента, а отсюда вероятность (W_+) его численного определения (см. гл. VI), наконец, ориентируясь на изучение отдельных регионов или на глобальное обобщение данных, попытаться составить представление о порядке величины K и сделать оценки k по номограмме на рис. 27 (если $K \approx 100$ или 30, то минимальные оценки k будут, например, 26 или 16). Для выработки объективного представления о

Таблица 24

Оптимальные планы межлабораторного анализа по числу требуемых лабораторий k из числа возможных $K = 100$ (числитель) или $K = 30$ (знаменатель)

$V_p, \%$	$V_\mu, \%$	Межлабораторный коэффициент вариации $V_1, \%$						
		3	5	10	30	50	70	100
Представительность среднего $\bar{\alpha} = 0,95$								
3	1,5	4/4	10/8	31/18	80/28	92/29	96/30	98/30
5	2,5	2/2	4/4	14/11	60/25	80/28	87/29	94/30
10	5	1	1	4/4	26/16	50/23	67/26	80/28
30	15	1	1	1	4/4	10/8	19/13	31/18
50	25	1	1	1	2/2	4/4	7/6	14/11
70	35	1	1	1	1	2/2	4/4	8/7
100	50	1	1	1	1	1	2/2	4/4
Представительность среднего $\bar{\alpha} = 0,68$								
3	3	1	3/3	10/8	50/23	74/27	84/29	92/29
5	5	1	1	4/4	26/16	50/23	67/26	80/28
10	10	1	1	1	9/7	20/14	34/19	50/23
30	30	1	1	1	1	3/3	5/5	10/8
50	50	1	1	1	1	1	2/2	4/4
70	70	1	1	1	1	1	1	2/2
100	100	1	1	1	1	1	1	1

порядках K полезно просматривать сводные публикации о межлабораторных анализах стандартных образцов. Если по итогам расчета значения k или k_{\max} окажутся слишком большими, следует аналогично рассмотреть другие планы, для которых понижена вероятность $\bar{\alpha}$ или повышен коэффициент θ_α .

Ряд оптимальных по представительности планов межлабораторного анализа, рассчитанных по этой методике, показан в табл. 24. Они обеспечивают представительность $\bar{\alpha}$ межлабораторного среднего на двух уровнях — 0,95 и 0,68 при двух значениях предполагаемых $K = 100$ и 30 и при варьировании переменных: V_1 от 3 до 100%, V_p от 3 до 100%. В таблице следует выделить характерные поля I, II и III, между которыми имеются важные различия.

Поле I располагается под сплошной линией (имеются в виду оба раздела табл. 24 — для $\bar{\alpha} = 0,95$ и для $\bar{\alpha} = 0,68$). Здесь планы характеризуются значениями $\theta_\alpha \geq 1$, когда независимо от числа лабораторий K в их генеральной совокупности не требуется более одной лаборатории ($k = 1$) и нет необходимости обращения к межлабораторному анализу, так как результат любой случайно выбранной лаборатории удовлетворит требованию представительности на заданном уровне $\bar{\alpha}$. Поле I соответствует предъявлению к ошибке среднего пониженных требований.

Поле II располагается между сплошной и штриховой линиями. Здесь планы характеризуются значениями $0,3 < \theta_\alpha < 1$, когда с несущественной погрешностью можно не принимать во внимание какую-либо оценку количества лабораторий в генеральной совокупности (K), а пользоваться значением $k = k_{\max} = 1/\theta_\alpha^2$. Это поле представляет наибольший интерес для исследователя-геохимика или петролога, не собирающегося превращать

”небольшой” межлабораторный анализ в специальное исследование. Поле II соответствует определенной пропорциональности между фактической погрешностью и требованиями к ней.

Поле III располагается над штриховой линией. Здесь планы характеризуются сравнительно узкой областью значений $0 < \theta_\alpha < 0,3$, когда требуемое количество лабораторий (k) быстро увеличивается со снижением θ_α , и хотя не превышает максимальной величины $k_{\max} = 1/\theta_\alpha^2$, но нуждается в коррекции по предполагаемому конечному числу лабораторий (K) в их генеральной совокупности, без чего оценки k могут завышаться в 2–3 раза и более. Это поле представляет самый большой интерес для специальных исследований — разработки стандартных образцов, установления ”эталонных” петрохимических средних и геохимических кларков и т.п. Поле III характеризуется предъявлением повышенных требований к ошибке среднего как при малом уровне фактических погрешностей, так и весьма высоком.

Таким образом, обращение к межлабораторному анализу как к средству повышения правильности информации и ее представительности может иметь лишь ограниченное практическое значение (см. поле II), когда требуется снизить погрешности средних результатов (V_μ) по сравнению с характерными межлабораторными коэффициентами вариации (V_1) не более, чем в 2–3 раза ($1/\theta_\alpha$); в других случаях (поля I и III) оно неэффективно.

Специальный критерий представительности среднего. Для получения критерия достаточно ввести коэффициент качества $Q_1 = V_1/V_d$ в выражение для $\bar{\alpha}_{\text{общ}}$, положив $u = 1/Q_1$:

$$\bar{\alpha}_{\text{спец}} = P \left\{ |V_p| \leq \frac{1}{Q_1} \cdot \theta_\alpha V_1 \right\} = 2\Phi(1/Q_1).$$

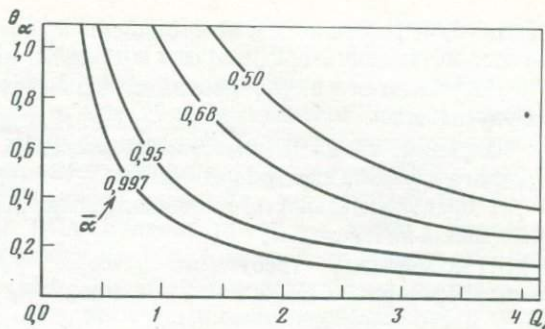
Критерий выражает вероятность $\bar{\alpha}$ того, что относительная ошибка среднего $|V_p|$ не превзойдет по модулю заданного значения $\theta_\alpha V_d$, равного $\theta_\alpha V_1/Q_1$, в котором V_d — допустимое в конкретном анализе значение относительного стандартного отклонения при лабораторном контроле, установленное НСАМ [10, 82].

Уравнение связи фактической правильности аналитической информации V_1 , выражаемой по отношению к требованиям лабораторного контроля коэффициентом качества Q_1 , с требуемой правильностью среднего V_μ и обеспечиваемой при обращении к межлабораторному анализу учетом коэффициента требуемого качества θ_α для заданной представительности среднего α , можно получить из совместного рассмотрения ранее приведенных выражений для $\hat{\alpha}_{\text{спец}}$ и $\bar{\alpha}_{\text{общ}}$, налагая на их условия общее требование, чтобы относительное отклонение результата $|V_p|$ и относительная ошибка среднего $|V_p|$ равнялись бы одной и той же величине — относительному стандартному отклонению V_d , допустимому при лабораторном контроле для данного компонента и его содержания. Уравнение для заданной доверительной вероятности $\bar{\alpha}$ имеет вид:

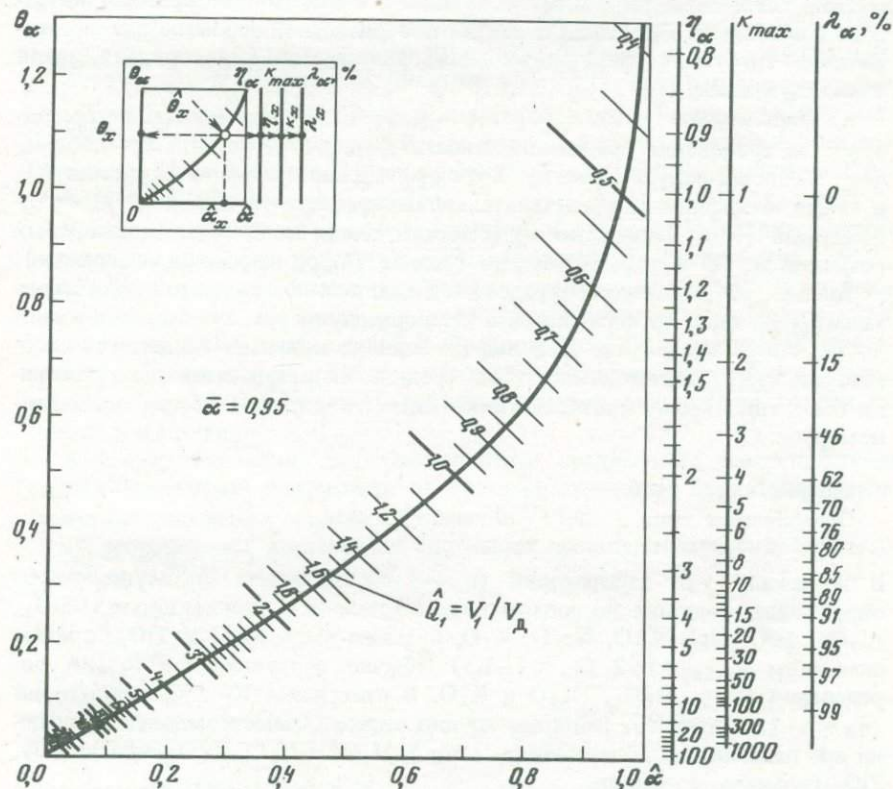
$$u Q_1 \theta_\alpha = 1.$$

Графики функции для ряда значений $\bar{\alpha}$ (0,997, $u = 3$; 0,95, $u = 2$; 0,68, $u = 1$ и 0,50, $u = 0,68$) представлены на рис. 28.

Р и с. 28. График функции связи коэффициента требуемого качества θ_α с коэффициентом качества Q_1 для доверительной вероятности среднего результата $\bar{\alpha}$



Р и с. 29. Обобщающая номограмма для анализа представительности информации и расчета межлабораторных планов при доверительной вероятности $\bar{\alpha} = 0,95$



Функция θ_α от Q_1 позволяет связать и обобщить наши представления о специальном критерии представительности как межлабораторного среднего результата, так и индивидуального в форме специальной номограммы, главным содержанием которой является кривая с обозначенными значениями α , представляющая собой геометрическое место точек – разнообразных вариантов анализа, характеризуемых, с одной стороны, определенным качеством (правильностью) по отношению к "общественно необходимым" требованиям (V_D), с другой, – отражающих их фактическую представитель-

ность ($\hat{\alpha}$) и (посредством коэффициента θ_α') требуемую ($\bar{\alpha}$). Для заданной представительности среднего $\bar{\alpha} = 0,95$ такая номограмма дана на рис. 29. По ней можно вести графический анализ информации и рассчитывать планы ее улучшения.

Например, вводя в номограмму значения Q_1 (см. табл. 13–15), для каждого варианта анализа находятся:

а) представительность $\hat{\alpha}$ индивидуального результата любой, случайно выбранной лаборатории;

б) коэффициент требуемого качества $\theta_\alpha = V_\mu/V_1$ для планирования межлабораторного анализа по условию 95%-ой представительности среднего и его обратное значение $\eta_\alpha = 1/\theta_\alpha$, показывающее, во сколько раз должно быть снижено фактическое значение межлабораторного стандартного отклонения V_1 , чтобы с той же доверительной вероятностью обеспечивалась требуемая представительность результатов (как средних, так и индивидуальных);

в) "гарантийное" число лабораторий $k_{\max} = 1/\theta_\alpha^2$, при котором удовлетворяется требование представительности среднего результата $\alpha = 0,95$ (более "экономическую" оценку $k \leq k_{\max}$ можно получить с учетом K), а также коэффициент представительности среднего λ_α для $\alpha = 0,95$, предложенный [150] в качестве меры достаточности количества независимых результатов, по которым найдено среднее (k_{\max} на данной диаграмме).

Анализ 60 вариантов определения главных компонентов (по значениям Q_1 из табл. 13, введенным в номограмму на рис. 29) показал, в частности, что распределение этой информации по признаку количества лабораторий k_{\max} , достаточных, чтобы средние их результатов удовлетворяли бы специальному критерию представительности $\alpha = 0,95$, весьма неравномерное:

Интервал k_{\max}	1–10	11–20	21–30	31–50	50–100	100–200
Относительная доля вариантов	0,55	0,12	0,12	0,13	0,05	0,03

В интервал 1–10 лабораторий ($\eta_\alpha \approx 1-3$) попадают преимущественно определения ведущих по содержанию компонентов горных пород — SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , а также часто MnO и TiO_2 , причем значениям $k_{\max} = 1-2$ ($\eta_\alpha \approx 1-1,5$) обычно соответствуют только определения SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O и K_2O . В интервалы 30–200 лабораторий ($\eta_\alpha \approx 6-15$) попадают наиболее трудно определяемые компоненты, обычно при наименьших содержаниях — это S , H_2O^+ и H_2O^- , P_2O_5 , иногда CO_2 , TiO_2 (в перидотите) и др.

Анализ суммарных данных по микрокомпонентам (табл. 14 и 15) показывает (при незначительном различии между методами количественными и полуколичественным), что центр распределения требуемых значений k_{\max} смещен в интервал 11–20 лабораторий, для которого различие между достигнутой и требуемой правильностью $\eta_\alpha \approx 3-5$:

Интервал k_{\max}	1–10	11–20	21–30	31–50	Более 50
Относительная доля вариантов	0,22	0,41	0,19	0,12	0,06

В интервал 1–10 ($\eta_\alpha \approx 2-3$) чаще других попадают определения ванадия, олова, цинка, рубидия, никеля, в интервал более 30–50 ($\eta_\alpha \approx 6-7$, до 10–15) – бария, стронция, бериллия, галлия, хрома и др. Анализ этих данных не оставляет сомнений в низкой эффективности "повседневного" обращения к межлабораторному определению микрокомпонентов горных пород количественными методами ввиду практической трудности нахождения по каждому элементу нужного количества лабораторий. Для более распространенного метода ПСА картина немногим лучше: принимая среднюю правильность этого метода $\bar{V}_T \approx 60\%$ (она почти не зависит от содержания) и характерные для микрокомпонентов допустимые погрешности лабораторного контроля V_d (они установлены для количественного анализа) равными 15, 20 и 30%, получим соответственно Q_1 , равные $\sim 4, 3$ и 2, для которых найдем по номограмме (рис. 29) ряд оценок. Для $V_d = 15\% - k_{\max} = 60$ лабораторий (при $\hat{\alpha} = 0,20; \theta_\alpha = 0,13$), для $V_d = 20\% - 35$ ($\hat{\alpha} = 0,26; \theta_\alpha = 0,17$), для $V_d = 30\% - 16$ ($\hat{\alpha} = 0,38; \theta_\alpha = 0,25$), поэтому, учитывая данные о корреляции фактической представительности $\hat{\alpha}$ метода ПСА с величиной определяемых содержаний (см. рис. 26), можно ожидать его целесообразного использования взамен количественных методов лишь при содержаниях ниже 10–30 г/т ($k_{\max} \leq 16$).

Критерий представительности среднего λ_α . Обычные характеристики надежности среднего результата межлабораторного анализа вида $\bar{x} \pm \epsilon_\alpha$, в котором ϵ_α – предельная погрешность среднего по Стьюденту, в принципе не являются достаточными, если, кроме того, не указывается количество независимых наблюдений.¹ Предложенный нами ранее [150] критерий λ_α характеризует среднее в отношении его представительности, показывая, в какой мере представительность использованной статистики является достаточной.²

В основу критерия представительности среднего λ_α нами положено (для доверительной вероятности α) отношение пределов двух содержательных истолковываемых статистик Стьюдента:

а) теоретически достаточной (в смысле представительности) статистики объемом K

$$\lim \frac{\bar{x} - M(x)}{s/\sqrt{k}} = t_{\alpha, \infty},$$

$$k = K \rightarrow \infty$$

¹ Действующий ГОСТ 8.315–78 "Стандартные образцы" также предусматривает указание при значениях аттестуемых характеристик СО только предельных погрешностей. Без указания какой-либо меры представительности результат определения в гранодиорите "Рыжик" среднего содержания Hf $4,0 \pm 2,2$ г/т ($V_1/\sqrt{k_1} \approx 0,05$) кажется даже надежнее установленным, чем $V 96 \pm 9$ г/т ($V_1/\sqrt{k_1} = 0,04$), так как предельная погрешность в первом случае в 4 раза меньше, чем во втором, а относительные ошибки средних почти одинаковы. В действительности Hf установлен по данным двух лабораторий, результаты которых лишь случайно оказались близкими, так что среднее может радикально измениться при продолжении межлабораторного анализа, а V – по данным 58 лабораторий, среднее которых, несомненно, уже устойчиво. Подобная ситуация четко дифференцируется коэффициентами $\lambda_\alpha (\alpha = 0,95)$: 15% – для Hf и 98% – для V [150].

б) выборочной статистики конечного объема k

$$\lim_{k \rightarrow f} \frac{\bar{x} - M(x)}{s/\sqrt{k}} = t_{\alpha, f},$$

$$k \rightarrow f = k - 1$$

в которых \bar{x} — средний результат, $M(x)$ — математическое ожидание результатов, s — выборочные стандартные отклонения, k — число независимых результатов (лабораторий). Хотя только $M(x)$ в обеих статистиках одни и те же, зависящие от анализируемой пробы, а другие характеристики неодинаковы, под символами пределов стоят отношения систематического отклонения результата к выборочной ошибке среднего, а сами пределы для доверительной вероятности α и объема выборки k известны (табулированы Стьюдентом).

Отношение пределов для выбранной вероятности α :

$$\lambda_{\alpha} = t_{\alpha, \infty} / t_{\alpha, f}$$

определяет меру осуществленности теоретически достаточной статистики независимых наблюдений в выборочной статистике конечного объема. Графики полученной функции для доверительных вероятностей 0,90, 0,95 и 0,99 представлены на рис. 30. Для 95%-ой надежности, как видно из графика, достаточный по представительности средний результат требует не менее 24 независимых наблюдений, а для 99%-ой — не менее 40. Коэффициентом λ_{α} были охарактеризованы первые отечественные СО горных пород ИГЕМ [148–150], он использовался также для сравнения СО СЭВ, разработанных в ГДР [220].

Коэффициент λ_{α} связан с коэффициентом требуемого качества θ_{α} для доверительной вероятности среднего α эмпирическим уравнением параболы:

$$\lambda_{\alpha} = a \cdot \theta_{\alpha}^2 + b \theta_{\alpha} + c,$$

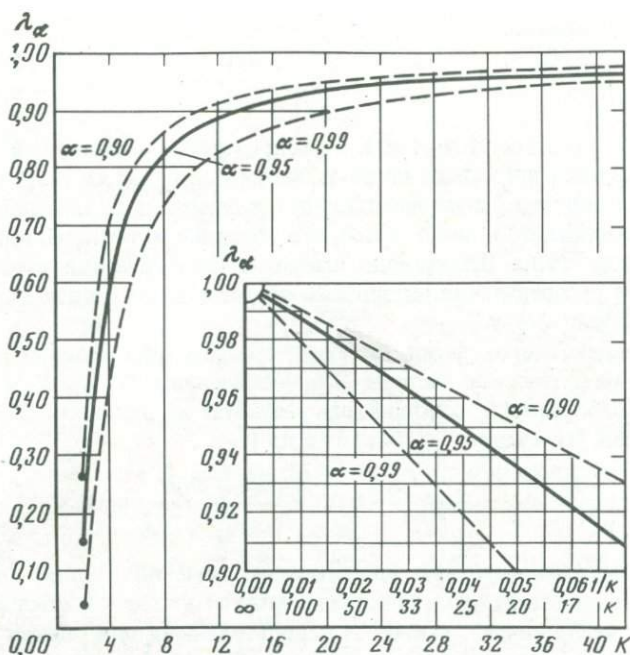
где $a = -1,65$, $b = 0,09$, $c = 1$, которое применимо при $K \geq 4$. Для оценки значения θ_{α} по заданному λ_{α} используется решение этого квадратного уравнения:

$$\theta_{\alpha} = 0,03 + \sqrt{0,6 \cdot (1 - \lambda_{\alpha})};$$

в обоих выражениях λ_{α} дается в долях единицы.

О распределении межлабораторных ошибок. В данном межлабораторном эксперименте мы имеем дело со средними результатами лабораторий, полученными, как правило, из 2, 4 или 8 индивидуальных определений, почему а priori следует ожидать нормального закона. Однако единого мнения все же не существует, и еще В. Клэнси [184] на 50000 химических анализов металлов, сплавов, солей и реактивов констатировал согласие с нормальным законом только 10–15% распределений из 250 им изученных.

Условия ожидаемого невыполнения центральной предельной теоремы Ляпунова о среднем применительно к анализу вещества рассматривались В.В. Налимовым [88]: 1) объединение в одну совокупность результатов, в действительности принадлежащих к различным статистическим и физическим совокупностям (получение "смешанных распределений"); 2) влияние неисключенных экстремальных результатов, обусловленных присущи-



Р и с. 30. Величины коэффициента представительности среднего λ_α в зависимости от числа наблюдений K

ми им неслучайными доминантами; 3) влияние значительной дисперсии результатов, различающихся (несмотря на общее математическое ожидание) в 3–4 раза и более по найденным содержаниям и др. В.В. Налимов пришел к заключению о статистически неподконтрольном состоянии результатов межлабораторного анализа, основываясь на известном изучении СО гранита G-1 и диабазы W-1.

Условия нашего эксперимента исключали влияние ряда нежелательных факторов, таких, как пробоприготовление или объединение в одну совокупность в действительности различных ансамблей результатов, таких, как "промахи", идентифицированные с большой осторожностью по критериям, не связанным с распределением и др.. Однако нельзя было исключить влияние значительных дисперсий — это является свойством изучаемых совокупностей, почему также не могли использоваться разного рода искусственные преобразования переменных (вида $\lg x$ и др.).

Гипотеза о случайном отклонении распределения межлабораторных результатов от нормального закона по строгому критерию χ^2 Пирсона могла быть проверена только для главных компонентов горных пород, характеризующихся достаточным количеством наблюдений. Было учтено около 2700 средних межлабораторных результатов по 13 компонентам 7 отдельно изученных образцов (шифры 1001–1007) I — этапа — гранодиорита "Рыжик" (1003), миексита МИВ-1 (1001, 1005), диабазы ДИМ-1 (1004, 1006) и перидотита ПИМ-1 (1002, 1007). Из результатов по непараметрическому критерию Диксона было предварительно исключено небольшое

количество "промахов" — 2,9% наблюдений, в том числе по SiO_2 — 7,9, Al_2O_3 — 2,5, Fe_2O_3 (III) — 1,2, FeO — 0,5, MgO — 2,1, CaO — 0,0, Na_2O — 4,3, K_2O — 2,5, TiO_2 — 2,2, P_2O_5 — 4,7, MnO — 2,1, CO_2 — 4,8, S — 6,3% наблюдений.

Методика испытаний состояла в распределении наблюдений (\bar{x}_j) по l интервалам, разграниченным числами Вестергарда 0,3; 0,7; 1,1 и 3 (в долях $\pm \sigma_1$), и подсчете экспериментальных наблюдений \mathcal{E}_l значений \bar{x}_j в каждом из l интервалов, причем при $\mathcal{E}_l < 5$ соседние интервалы, как обычно, объединялись. Числа Вестергарда имеют метрологический смысл — при нормальном распределении интервалам соответствуют равные вероятности P_l распределения частот \mathcal{E}_l .

Теоретические вероятности P_l по интервалам определялись функцией Лапласа, а теоретические частоты — произведением $T_l = P_l \cdot K$, в котором K — число лабораторий, сообщивших результат \bar{x}_j . Использовался решающий критерий "хи-квадрат", [102, 167 и др.] :

$$\chi_3^2 = \frac{(\mathcal{E}_1 - T_1)^2}{T_1} + \frac{(\mathcal{E}_2 - T_2)^2}{T_2} + \dots + \frac{(\mathcal{E}_l - T_l)^2}{T_l},$$

для которого распределение наблюдаемых значений χ_3^2 для интервалов приближенно соответствует χ^2 -распределению с $f = l - g - 1$ степенями свободы (g — число связей, равное 2, использованных для оценок среднего и дисперсии при вычислении теоретических частот).

Результаты представлены в табл. 25, которая дополнена данными об отношении среднего арифметического к медиане межлабораторного распределения. В 95–97 процентах испытаний нуль-гипотеза о нормальном распределении не отклоняется, что свидетельствует о статистически подконтрольном состоянии изучаемых результатов в пределах четырех порядков содержаний (сотые процента — десятки процентов), на которое не оказывает влияния также объединение результатов, полученных в лабораториях по различным частным методикам метода полного химического анализа, по отдельным дубликатам и т.п. Поэтому при оценке представительности и в других межлабораторных задачах всегда может быть использован нормальный закон.

В отношении микрокомпонентов приходится ограничиваться качественными оценками распределений по их симметрии — критерий \bar{X}/Me , значения которого соответственно методам представлены в табл. 26 и 27. При количественном определении микрокомпонентов и еще более при полуколичественном — в отличие от главных компонентов (см. табл. 25) — характерна частая встречаемость значений $\bar{X}/Me > 1$, а также случаев, когда не исключено распределение Пауссона.

Анализ вероятности:

$$P\{\bar{X}/Me\} = P\{\bar{X}/Me \leq \bar{X}'/Me'\},$$

сделанный для каждого метода (рис. 31, а, б), показывает:

а) при количественном анализе на графике интегрального распределения имеется "излом" для значения аргумента 1,20, по-видимому, разграничивающий два равномерных распределения, причем критерию $\bar{X}/Me < 1,20$ соответствует большинство наблюдений (85%), когда их симметрия допус-

Т а б л и ц а 25

Результаты проверки нуль-гипотезы о нормальном распределении результатов межлабораторного анализа

Образец (шифр)	K	f	χ_3^2	\bar{X}/ME	K	f	χ_3^2	\bar{X}/Me
1	2	3	4	5	6	7	8	9
			SiO ₂				Al ₂ O ₃	
1003	33	2	5,47	1,00	31	1	3,45	1,00
1001	33	1	4,80*	1,00	34	2	4,01	1,00
1005	34	1	3,11		34	2	4,01	
1004	30	1	1,00	1,00	35	1	1,97	1,00
1006	33	1	0,99		35	2	3,45	
1002	32	2	3,25	1,00	35	1	2,25	1,03
1007	33	2	3,06		34	2	3,15	
			Fe ₂ O ₃ (III)				FeO(II)	
1003	Мало	данных		1,00	Мало	данных		1,00
1001, 1005	50	3	5,15	1,03	54	3	7,12	1,00
1004, 1006	49	1	2,45	1,00	53	4	3,28	1,00
1002, 1007	50	4	5,53	1,04	54	4	4,11	1,00
			MgO				CaO	
1003	35	2	3,47	1,03	35	1	1,98	1,01
1001	34	2	4,99	1,00	35	2	3,23	1,01
1005	34	2	4,65		35	2	4,97	
1004	35	2	1,29	1,01	35	1	3,12	1,00
1006	35	2	1,92		35	1	2,59	
1002	32	2	2,69	1,00	35	2	1,68	1,02
1007	33	2	2,91		35	2	1,26	
			Na ₂ O				K ₂ O	
1003	32	2	2,58	1,00	32	2	5,78	0,99
1001	32	2	2,43	1,00	32	2	0,72	1,00
1005	31	2	4,29		31	2	3,98	
1004	32	2	3,01	1,00	31	2	0,70	1,00
1006	32	2	3,99	1,10	31	2	4,14	1,18
1002, 1007	50	1	10,37*		46	2	5,90	
			TiO ₂				MnO	
1003	34	1	3,55	1,02	33	2	1,90	0,99
1001	34	2	1,21*	1,02	33	1	2,97	1,00
1005	33	2	4,19		33	1	0,68	
1004	33	2	1,43	1,00	33	1	1,71	1,00
1006	33	1	3,16		34	1	2,65	
1002	31	1	2,30	1,00	34	2	5,06	1,00
1007	31	2	3,66		34	1	5,92*	
			P ₂ O ₅				CO ₂	
1003	26	1	1,06	1,00	Мало	данных		1,14
1001, 1005	56	1	3,17	1,02	21	2	1,10	1,00
1004	29	1	2,45	1,02	34	2	2,17	1,00
1006	29	1	3,61					

Т а б л и ц а 25 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1002, 1007	53	4	6,10	1,04	34	2	6,85	1,00
	H_2O^+				H_2O^-			
1003	Мало данных			0,94	Мало данных			1,00
1001, 1005	то же			0,94	то же			1,22
1004, 1006	"			0,97	"			1,08
1002, 1007	"			0,96	"			1,04
	S				Все компоненты			
1003	Мало данных			1,00	—	—	—	1,01
1001, 1005	29	1	3,81	1,00	—	—	—	1,02
1004, 1006	39	1	20,63*	1,06	—	—	—	1,01
1002, 1007	42	3	5,74	1,23	—	—	—	1,04

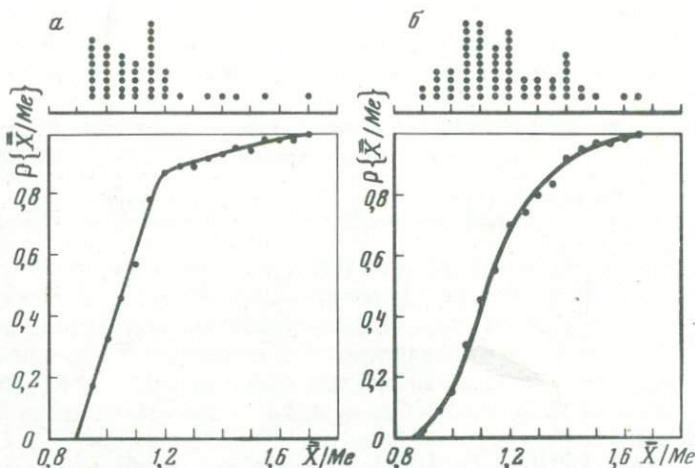
*Нуль-гипотеза отклонена (для SiO_2 в обр. 1001 и MnO в обр. 1007 нуль-гипотеза может быть принята на уровне значимости 0,01 при критическом значении критерия 6,63). Во всех остальных случаях нуль-гипотеза не отклонена (принята) на уровне значимости 0,05 при критических значениях критерия, равных 3,84, 5, 99, 7,81, 9,49, соответственно $f = 1, 2, 3, 4$.

Т а б л и ц а 26

Отношения среднего арифметического к медиане межлабораторного распределения результатов количественного определения микрокомпонентов

Элемент	Стандартные образцы				Средние по элементу
	Гранодиорит	Миаскит	Диабаз	Перидотит	
Be	<u>1,37</u> п	<u>1,42</u> п	(1,09)	—	1,40
Co	1,17 п	1,02 П	1,00	1,04	1,06
Cr	1,10	1,11	1,12	0,91	1,06
Cu	1,12	1,04	1,00	1,11	1,07
F	1,16	0,96	1,08	—	1,07
Ga	0,91	1,13	0,93	—	0,99
Li	1,19	(1,17)	(1,07)	(1,48)	1,19
Nb	1,08 п	1,01	1,15	—	1,08
Ni	1,00 п	<u>1,67</u>	<u>1,31</u>	0,95	1,23
Pb	<u>1,23</u>	<u>1,13</u> П	<u>1,20</u>	—	1,19
Rb	0,93	1,13	0,92	—	0,99
Sr	1,03	(1,18)	(1,17)	—	1,03
Ta	—	(1,49)	—	—	—
V	0,98	0,94	0,97	1,14	1,01
Zn	1,12	1,05	0,94	<u>1,55</u>	1,16
Zr	1,00	1,10	1,06	(0,82)	1,05

Примечание. Здесь и в табл. 27 прочерк — мало данных; в скобках — недостаточно представительные данные ($K \approx 10$), не принятые во внимание, остальные удовлетворяют $\lambda_{0,95} \geq 0,87$ ($K_1 \geq 10$).



Р и с. 31. Распределение эмпирических вероятностей \bar{X}/Me для микрокомпонентов
 а — количественный анализ; б — ПСА

кает предположение о нормальном распределении результатов, а его значению больше 1,20 — наблюдения (15%), не согласующиеся с нормальным (они выделены в табл. 26 жирным шрифтом); среднее $\bar{X}/Me = 1,10$ ($N = 46$);

б) при полуколичественном анализе график интегрального распределения в целом близок к нормальному со средним $\bar{X}/Me = 1,16$ ($N = 66$), мало отличающимся от указанного для количественного анализа. Однако значения, большие, чем 1,20, встречаются вдвое чаще (30%) (они выделены в табл. 27 жирным шрифтом).

Попарным сравнением одних и тех же элементов и образцов из табл. 26 и 27 можно показать, что указанные различия между методами неслучайны — по их представительной выборке ($N = 38$, $\lambda_{0,95} > 96\%$) средние \bar{X}/Me существенно различны ($\alpha = 0,95$): при количественном — $1,10 \pm 0,06$, при полуколичественном — $1,20 \pm 0,06$, причем значения $\bar{X}/Me > 1,20$ наблюдались соответственно в 18% случаев и в 47%, т.е. при методе ПСА в 2,6 раза чаще (индивидуальные значения \bar{X}/Me в 3/4 парных случаев были выше для метода ПСА, но не были коррелированы между собой). Относительно меньшие и "нерегулируемые" навески метода ПСА позволяют предполагать, что "хвосты" распределений $\bar{X}/Me > 1,20$ в основном могут быть обусловлены влиянием остаточной неоднородности анализируемого материала (попаданием разного небольшого количества зерен "богатых" элементом минералов), а это может обусловить появление Пуассоновского распределения.

Для проверки использован приближенный критерий согласия "хи-квадрат" [88, 167]:

$$\chi^2 / (K - 1) \simeq s^2 / \bar{X} \simeq 1,$$

в котором s^2 — выборочная межлабораторная дисперсия результатов проверяемого метода, \bar{X} — его межлабораторное среднее, взятое в качестве оценки генеральной дисперсии σ^2 [88]. Когда получали вероятность

$$P \{ \chi^2 / (K - 1) > s^2 / \bar{X} \} > 0,01$$

Т а б л и ц а 27

Отношения среднего арифметического к медиане межлабораторного распределения результатов полуколичественного спектрального определения микрокомпонентов

Элемент	Стандартные образцы				Среднее по элементу
	Гранодиорит	Миаскит	Диабаз	Перидотит	
Ag	(1,53)	—	—	—	—
Ba	<u>1,38</u>	1,04	1,03	0,94 п	1,10
Be	<u>1,37</u> п	1,06 п	<u>1,65</u> п	—	1,36
Co	<u>1,20</u> п	1,06 п	<u>1,27</u>	0,95	1,12
Cr	<u>1,20</u>	<u>1,40</u>	1,18	1,15	1,23
Cu	1,02	1,12	1,08	1,01	1,06
Ga	1,05	<u>1,27</u>	<u>1,22</u>	(1,00)	1,81
Mn	1,06	1,13	1,08	1,05	1,08
Mo	<u>1,20</u> П	<u>1,30</u> П	1,17 П	<u>1,42</u> П	1,27
Nb	0,93 п	<u>1,49</u>	—	—	1,21
Ni	<u>1,40</u> п	0,90 П	1,05 п	0,90	1,06
P	(0,93)	—	(0,89)	—	—
Pb	<u>1,57</u>	<u>1,40</u>	<u>1,25</u>	1,16 п	1,34
Sc	1,07	—	1,07	8,10	1,08
Sn	0,96 П	0,97	0,94 п	1,12 П	1,00
Sr	1,14	<u>1,25</u>	1,18	(1,13)	1,19
Ti	1,04	0,97	1,02	1,15	1,04
V	1,18	<u>1,32</u>	1,00	<u>1,30</u>	1,20
Zn	1,19	1,11	1,08	<u>1,07</u>	1,11
Zr	<u>1,43</u>	<u>1,34</u>	<u>1,40</u>	1,05	1,31

для значений $s^2/\bar{X} > 1$, либо вероятность $> 0,01$ для значений $s^2/\bar{X} > 1$, противоположного события, нуль-гипотеза не отклонялась.

Результаты показали, что возможность распределения Пуассона по значению критерия $\chi^2/(K-1) \approx 1$ (учитывались все величины $|s^2/\bar{X}| < 4$) при количественном анализе создается в 15% всех случаев, при полуколичественном — почти вдвое чаще (27%; они обозначены в табл. 26 и 27 символами П или п), а определенно подтверждается по вероятности (0,01) соответственно только в 4% случаев (Pb и Co в миаските, $s^2/\bar{X} = 1,2$ и 2,0) и в 11% (Mo в гранодиорите — $s^2/\bar{X} = 0,8$, миаските — 0,4, диабазе — 1,4 и перидотите — 0,6; Ni в миаските — 1,6; Sn в гранодиорите — 1,3 и перидотите — 1,7). Все эти случаи, отмеченные в таблицах символом П, относятся к минимальным содержаниям элементов порядка граммов на тонну и допускают аксессуарные формы их нахождения в породах. В противоположность им значения \bar{X}/Me , близкие к 1 (при полуколичественном анализе), наблюдается для элементов, характеризующих рассеянием в породообразующих минералах либо в массе породы (при легкости измельчения), — это в первую очередь Cu, Mn, Sc, Ti, Zn, часто Ga, Sr, Ba, V (см. табл. 87 в гл. IV).

Таким образом, несмотря на отдельные случаи нарушения нормального закона, встречаемые при определении микрокомпонентов горных пород примерно в 5–10% случаев (содержания $\sim 10^{-4}\%$ и ниже, аксессуарные

формы нахождения) при использовании недостаточно больших масс материала (~ 30–50 мг, метод ПСА — испарение из электрода), в целом для всего комплекса компонентов горных пород следует считать подтвержденной справедливость нормального закона распределения межлабораторных ошибок.

СОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТЬ ИНФОРМАЦИИ

Способность аналитической информации в целом адекватно отражать действительный состав вещества (несмотря на погрешности конкретных результатов), или состоятельность информации, не подвергалась сомнению по крайней мере до середины 50-х годов, когда в известном исследовании Х. Фэрберна и соавторов было установлено, что обычная внутрилабораторная воспроизводимость аналитических методов, включая "классические", "прецизионные" и т.п., уже не может служить достаточной характеристикой надежности получаемых результатов. Дело даже не в выявившихся размерах межлабораторных расхождений, а скорее в факте "существования" в лабораториях собственных, относительно стабильных математических ожиданий состава, неодинаковых и для одних и тех же методов и обычно отличающихся от действительных значений $M(C) = C$, единственно присущих надлежаще подготовленному к анализу веществу. Этот факт, подтвержденный результатами изучения структуры межлабораторных дисперсий (см. разд. "Сущность проблемы" и рис. 21), несколько подорвал доверие к непогрешимости основных принципов аналитической химии.

Вера в "непогрешимость принципов" в последние годы, озаменованные повсеместным обращением к межлабораторному анализу и на его основе к стандартным образцам как последнему арбитру состава, сменилась (за отсутствием альтернативы) верой в закон "больших чисел". Мы уже видели, что межлабораторные средние следуют нормальному закону, поэтому, полагая отклонения результатов различных лабораторий от их общего среднего случайными, ничто, казалось бы, не мешает считать общее межлабораторное среднее состоятельной оценкой неизвестного содержания к нему во всех ответственных случаях. Во всяком случае такой подход не противоречит основным принципам метрологии, базирующимся на основополагающем постулате К. Гаусса (1809 г.): "Если какая-нибудь величина будет определена из многих непосредственных наблюдений, произведенных при одинаковых обстоятельствах и с одинаковой тщательностью, то среднее арифметическое из всех наблюдавшихся значений окажется наиболее вероятным значением. . ." (цит. по [80]), к которому мало что добавлено и в наше время. Так, М.Ф. Маликов в "Учении об измерениях", как и К. Гаусс, акцентирует внимание на условии однородности ансамбля измерений: "Наиболее достоверное значение, которое мы можем приписать измеряемой величине на основании ряда измерений одинакового достоинства, есть среднее арифметическое из полученных значений" [79]. В.В. Налимов прямо утверждает, что "выбор среднего арифметического \bar{x} в качестве оценки для измерения величины μ (действительного содержания — авт.) основан на том, что эта оценка лишена систематической ошибки. . ." [88, с. 260], причем ". . . в случае нормального распре-

деления, с которым мы преимущественно имеем дело, арифметическое среднее является оценкой с минимальной дисперсией" (там же). Цитирование не трудно продолжить, включая и наши работы [39, 48, 10, 98, 102, 137, 147, 150, 157 и др.], но суть вопроса ясна: хотя постулат о среднем и эквивалентные утверждения не нарушаются при переходе к межлабораторному ансамблю измерений (условие однородности измерений соблюдается), выявляется недостаточность подобных утверждений для обоснования правильности или, хотя бы, состоятельности среднего, по крайней мере в области измерения состава вещества.

Параллельные измерения состава любой методикой в одной лаборатории — идеальный пример удовлетворения требуемого (единственного) условия однородности измерений, но никто в настоящее время не может утверждать, что их среднее, даже при неограниченном количестве измерений, явится состоятельной оценкой измеряемого содержания; то же справедливо для любых внутрилабораторных измерений, например повторных (см. рис. 21). Соответственно нет таких гарантий и в межлабораторном ансамбле измерений. Теория не дает ответа, и следует обратиться к эксперименту.

Состоятельность информации

Доказательство состоятельности аналитической информации было бы эквивалентно доказательству справедливости следующего утверждения (теоремы).

Если при межлабораторном измерении состава средней пробы, характеризуемой одним и только одним постоянным математическим ожиданием состава $M(C) = C$, центры распределения $\bar{x} = M(x)$ и $\bar{y} = M(y)$ результатов x_j и y_j взаимно независимых аналитических методов X и Y сходятся при продолжении испытаний к некоторому общему математическому ожиданию с достаточной вероятностью, то это общее математическое ожидание есть состоятельная оценка состава. Иными словами, следует доказать, что удовлетворяется вероятностное условие сходимости:

$$P \{ |M(x) - M(y)| < \epsilon \} \geq \alpha,$$

в котором α — доверительная вероятность, принимаемая нами в качестве достаточной для выполнения равенства математических ожиданий взаимно независимых методов с погрешностью не более ϵ .

Очевидно, что взаимно независимыми методами будут такие, которые обладают принципиально различной методической основой и частные результаты которых, взятые, по крайней мере, в изучаемой межлабораторной совокупности, не коррелированы между собой. Отметим, что с математической точки зрения [33] установление несущественности коэффициента корреляции является необходимым, но недостаточным условием для утверждения гипотезы о независимости некоррелированных случайных переменных x и y , принятие которой обусловлено выполнением равенства математических ожиданий:

$$M(xy) = M(x) \cdot M(y).$$

В соответствии с характеристиками аналитических методов (см. разд.

Т а б л и ц а 28

Коэффициенты корреляции между парными результатами межлабораторного количественного и полуколичественного определения микрокомпонентов*

Элемент	Образец	ρ	Элемент	Образец	ρ
Be	Г	-0,08	Ti	П-1002	+0,04
	М	+0,08		П-1007	+0,26
Cr	П	+0,49	V	Г	+0,25
Mn	Г	-0,13		М	+0,07
	М	-0,22	Д	+0,21	
	Д	-0,26	П	+0,35	
Nb	П	+0,40	Zn	Г	+0,35
	М	-0,47**		М	+0,05
Ni	П	+0,41	Zr	Д	-0,40
Ti	Г	-0,27		П	-0,39
	М-1001	-0,28	Г	+0,48	
	М-1005	-0,09	М	+0,43	
	Д-1004	-0,39	Д	+0,20	
	Д-1006	-0,21	-	-	

* Все оценки коэффициента корреляции несущественно отличаются от $\rho = 0$ (уровень значимости 0,05).

** Результат значим лишь на уровне 0,1.

"Некоторые особенности методов") принципиально различной методической основой обладают только два метода, относящиеся к определению микрокомпонентов: метод X, включающий все количественные аналитические методы и методики, и метод Y — полуколичественный спектральный анализ (ПСА), которыми мы по необходимости ограничиваемся, не затрагивая методов определения главных компонентов (из-за несравнимо малой точности определения ведущих из них методом ПСА).

О степени корреляции результатов количественного и полуколичественного анализа горных пород. В каждой организации, располагающей различными аналитическими лабораториями и методами, следует предположить обмен информацией, контрольными и стандартными образцами, вследствие чего возможна парная корреляция результатов между методами X и Y в соответствующей (межлабораторной) совокупности организаций. Нас интересует не только линейная корреляция, поэтому для общности заключения будем пользоваться ранговым коэффициентом корреляции по Спирмэну (ρ).

Результаты проверки гипотезы о существенности коэффициента корреляции $\rho_{x,y}$ в межлабораторной совокупности результатов количественного и полуколичественного определения микрокомпонентов СО гранодиорита "Рыжик" (Г), миаскита МИВ-1 (М), диабазы ДИМ-1 (Д) и перидотита ПИМ-1 (П), сделанные для случаев наблюдения не менее 10–16 парных результатов \bar{x}_j и \bar{y}_j в j -ой организации, представлены в табл. 28 (количественные определения Mn и Ti — по данным полного химического анализа, остальные элементы по отдельным химическим и спектральным определениям). Они показывают, что во всех случаях с 5%-ным риском

справедлива модель $\rho_{x,y} \rightarrow 0$, причем указанное выше условие независимости переменных выполняется (с относительной погрешностью 10–15%). Средние значения $\bar{\rho}$ по типам пород: +0,10 (Г), – 0,05 (М), – 0,14 (Д) и +0,22 (П) соответствуют модели, Общая совокупность выборочных значений коэффициентов корреляции согласуется с их равномерным распределением в интервале $-0,5 < \rho < +0,5$ при среднем 95%-ном значении по Стьюденту, равном $+0,03 \pm 0,12$.

Сравнение межлабораторных средних результатов определения микрокомпонентов методами количественного анализа (X) и ПСА (Y). В табл. 29 представлены те парные результаты сравнения методов по величине содержания микрокомпонентов, которые ранее были охарактеризованы коэффициентами вариации V_1 (см. табл. 14 и 15). Результат сравнения обозначен кодом исхода систематизации данных сначала по F -критерию Фишера (первая буква кода), затем – по точному t -критерию Стьюдента для "равноправильных" статистик (код "А–") или по приближенному T -критерию для "неравноправильных" (код "Б–"). Если средние различаются несущественно, т.е. "сходятся", исход обозначен "–А", если существенно, т.е. "расходятся", – "–Б" (уровень значимости при сравнении всех статистик первой стадии эксперимента (K_1) равен 0,05, для последней, аттестационной (K_0) – 0,025. Подробнее методика описана в гл. V.

Межлабораторные средние \bar{x} и \bar{y} сравниваемых методов, включая приведенные в табл. 29, весьма тесно коррелированы между собой ($r_{\bar{x}, \bar{y}} = +0,99$, уровень значимости 0,001), в отличие от парных значений результатов x_j и y_j , находимых в j -х организациях теми же методами ($r_{x, y} \rightarrow 0$).

Среднее относительное расхождение z между межлабораторными оценками состава горных пород по микрокомпонентам:

$$z = 100(\bar{x} - \bar{y})/0,5(\bar{x} + \bar{y})$$

составляет около 25 отн.%, причем для статистик, "сходящихся" по принятому критерию, $\bar{z}_A = 20,5\%$ (код "–А" в табл. 29), а для "расходящихся" $\bar{z}_B = 59\%$ (код "–Б", $N = 6$). В данном опыте доля "расходящихся" результатов невелика – 0,11, причем в части случаев исход систематизации АБ и ББ свидетельствует о неслучайном расхождении между методами, выявляя их методические ошибки (неформальное рассмотрение данных показало, что это особенно характерно для малых содержаний никеля, часто завышаемых при количественном анализе). Расхождения z_A "сходящихся" результатов распределены приблизительно нормально, а z_B "расходящихся", по-видимому, равномерно (здесь мало данных для оценки вида распределения), причем в целом $z < 100\%$ наблюдается с вероятностью 0,98, $z < 50\%$ – 0,90, $z < 20\%$ – 0,68, $z < 15\%$ – 0,50. Сопоставление расхождений z с межлабораторными погрешностями V_x и V_y не выявило их связи, поэтому сами величины погрешностей ничего не говорят о величине возможного расхождения средних по методам.

Используя теперь большее количество парных наблюдений межлабораторных средних \bar{x} и \bar{y} по методам ($N = 72$) для тех же четырех СО ИГЕМ [148], которое включает статистики, полученные менее, чем в 7 лабораториях ($\lambda_\alpha < 80\%$), группируя данные [148] сначала по переменной $\lambda_\alpha = (\lambda_x + \lambda_y)/2$, а затем по z , можно получить два ряда наблюдений (I и

Таблица 29

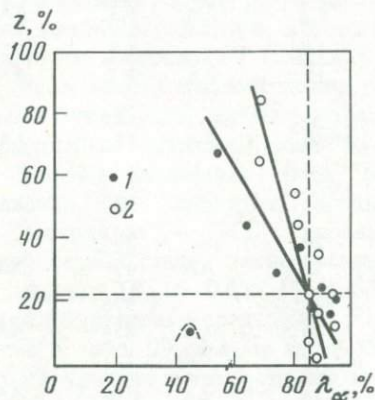
Межлабораторные средние (в г/т) количественного анализа (\bar{X}) и полуколичественного (\bar{Y}) и их сравнение по критерию Стьюдента

Элемент	Перидотит		Диабаз		Гранодиорит		Миаскит	
	\bar{x}/\bar{y}	Код	\bar{x}/\bar{y}	Код	\bar{x}/\bar{y}	Код	\bar{x}/\bar{y}	Код
Ba	—	—	$\frac{723}{594}$	—	—	—	$\frac{160}{166}$	—
	—	—	—	АА	—	—	—	АА
Be	—	—	$\frac{1,2}{3,3}$	—	$\frac{4,1}{4,8}$	—	$\frac{5,1}{5,3}$	—
	—	—	—	ББ	—	АА	—	АА
Co	$\frac{138}{189}$	—	$\frac{33}{38}$	—	$\frac{14}{12}$	—	$\frac{4,3}{5,3}$	—
	—	БА	—	БА	—	АА	—	АА
Cr	$\frac{3014}{2867}$	—	$\frac{27}{19}$	—	$\frac{45}{36}$	—	$\frac{20}{14}$	—
	—	БА	—	АА	—	АА	—	АА
Cu	$\frac{125}{146}$	—	$\frac{49}{70}$	—	$\frac{47}{61}$	—	$\frac{47}{56}$	—
	—	БА	—	БА	—	АА	—	АА
Ga	—	—	$\frac{26}{28}$	—	$\frac{20}{21}$	—	$\frac{36}{47}$	—
	—	—	—	АА	—	АА	—	АА
Mn	$\frac{1534}{1572}$	—	$\frac{1118}{915}$	—	$\frac{1296}{1059}$	—	$\frac{978}{834}$	—
	—	АА	—	АА	—	АА	—	АА
Nb	—	—	—	—	$\frac{13}{14}$	—	$\frac{161}{164}$	—
	—	—	—	—	—	АА	—	АА
Ni	$\frac{1436}{1807}$	—	$\frac{34}{21}$	—	$\frac{19}{14}$	—	$\frac{20}{6,3}$	—
	—	БА	—	ББ	—	АБ	—	ББ
Pb	$\frac{6,9}{5,8}$	—	$\frac{18}{25}$	—	$\frac{130}{157}$	—	$\frac{7,8}{14}$	—
	—	АА	—	БА	—	АА	—	ББ
Sn	—	—	—	—	$\frac{7,3}{7,7}$	—	—	—
	—	—	—	—	—	АА	—	—
Sr	—	—	$\frac{389}{354}$	—	$\frac{469}{456}$	—	$\frac{107}{156}$	—
	—	—	—	АА	—	АА	—	АА
Ti	$\frac{405}{288}$	—	$\frac{7476}{6177}$	—	$\frac{3031}{3110}$	—	$\frac{2366}{2419}$	—
	—	АА	—	БА	—	АА	—	АА
V	$\frac{57}{35}$	—	$\frac{215}{200}$	—	$\frac{91}{118}$	—	$\frac{28}{33}$	—
	—	БА	—	БА	—	БА	—	БА
Zn	$\frac{118}{214}$	—	$\frac{94}{108}$	—	$\frac{136}{119}$	—	$\frac{63}{61}$	—
	—	АА	—	АА	—	БА	—	АА
Zr	$\frac{41}{21}$	—	$\frac{185}{140}$	—	$\frac{199}{157}$	—	$\frac{906}{701}$	—
	—	АА	—	АА	—	ББ	—	АА

Примечание. В числителе — \bar{x} , в знаменателе — \bar{y} . Прочерк — мало данных ($\lambda_{0,95} < 80\%$). Код "А" — "сходящиеся", "Б" — "расходящиеся".

2 на рис. 32), удовлетворительно аппроксимируемых прямыми, по смыслу выражающими регрессии $z|\lambda_\alpha$ и $\lambda_\alpha|z$.

Обе регрессии, как и тесная корреляция средних, выявляют улучшение взаимной сходимости математических ожиданий $M(x)$ и $M(y)$ (то есть уменьшение расхождения между ними $|M(x) - M(y)|$) с увеличением представительности обеих статистик, или количества взаимно независимых, притом некоррелированных, измерений состава. Для окончательного доказательства состоятельности информации остается показать, что вероятность α сходимости математических ожиданий $M(x)$ и $M(y)$ к общему значению $M(C)$ достаточно велика.



Р и с. 32. Связь межметодного расхождения результатов анализа (z) с представительностью выборок наблюдений (λ_α)
 1 — группирование по λ_α ; 2 — по z

Обобщающие данные об оценках вероятностей α и других представлены нами в табл. 30 для двух генеральных совокупностей средних значений \bar{x} и \bar{y} почти по 20 микрокомпонентам: общей — для статистик K_1 и аттестационной — K_0 . Первая получена по $N = 376$ парным наблюдениям для 13 СО горных пород различных петрохимических типов, анализированных на I и II этапах межлабораторного эксперимента, вторая по $N = 251$ наблюдению — для всех 18 аттестованных СО тех же типов (I—III этапы). Систематизация данных проведена, как описано в главе V, по F -критерию Фишера и t - и T -критериям Стьюдента при уровнях значимости 0,05 и 0,025 соответственно генеральным совокупностям.

Вероятность общей сходимости средних (α), равная 0,926 для начальной совокупности весьма представительной статистики наблюдений или 0,956 для конечной, отобранной при аттестационном исследовании 18 СО, достаточно высока, причем при условии равной правильности взаимно независимых методов, которое само осуществляется с вероятностями 0,601 или 0,916, вероятность α сходимости средних повышается до значений 0,951 или 0,974 соответственно (при альтернативе 0,049 или 0,026).

Поэтому в итоге состоятельность аналитической информации не может быть подвергнута сомнению, она в целом заслуживает доверия исследователей, так как состоятельно отражает действительный состав горных пород. Это означает также, что обращение к межлабораторному анализу как к средству получения правильных представлений о составе природного вещества, так и для создания стандартных образцов состава, является вполне оправданным и обоснованным.

Таблица 30

Обобщающие результаты изучения сходимости межлабораторных средних методов количественного анализа и ПСА

Событие		Вероятность события	
Описание	Код оценки вероятности	Общая совокупность (K_1), $N = 376$	Аттестационная совокупность (K_0), $N = 251$
"Инвентарные" вероятности			
Равная правильность методов и сходимость средних	AA/N	0,572	0,892
Равная правильность методов, но расходимость средних	AB/N	0,029	0,024
Разная правильность, но сходимость средних	BA/N	0,354	0,064
Разная правильность и расходимость средних	BB/N	0,045	0,020
Общий вероятности			
Равноправильность методов	(AA + AB)/N	0,601	0,916
Наравноправильность	(BA + BB)/N	0,399	0,084
Сходимость средних	(AA + BA)/N	0,926	0,956
Расходимость средних	(AB + BB)/N	0,074	0,044
Условные вероятности			
"А—"			
При условии равной правильности методов:			
сходимость средних	AA/(AA + AB)	0,951	0,974
расходимость средних	AB/(AA + AB)	0,049	0,026
"Б—"			
При условии разной правильности методов:			
сходимость средних	BA/(BA + BB)	0,884	0,762
расходимость средних	BB/(BA + BB)	0,116	0,238

О состоятельности аналитической информации по конкретным микрокомпонентам горных пород. Для многих микрокомпонентов парные межлабораторные статистики K_1 и K_0 оказались достаточными, чтобы охарактеризовать их общими вероятностями равной правильности методов количественного анализа и ПСА и независимо от этого получения сходящихся межлабораторных средних \bar{x} и \bar{y} (табл. 31). Видно, что наибольшей осторожности из них требует сопоставление результатов разных методов по Cr, Ni, Yb, В, когда могут быть получены значимо разные оценки содержания; в то же время лишь в ~40% случаев значимые различия погрешностей сравниваемых методов приводят к различию средних.

Следует отметить, что примерно такая же картина может иметь место для главных компонентов горных пород, сравнимых по содержанию с рассмотренными (S, F, CO₂, MnO, TiO₂, P₂O₅ и др.).

Таблица 31

Вероятности получения равноправильных ("А-") и независимо от этого сходящихся ("—А") результатов определения микрокомпонентов количественными методами и методом ПСА

Элемент	Общая совокупность (K_1)			Аттестационная совокупность (K_0)		
	М	"А—"	"—А"	М	"А—"	"—А"
B	10	0,70	0,90*	—	—	—
Ba	17	0,59*	1,00	14	0,93	1,00
Be	14	0,72	0,93*	13	1,00	1,00
Co	18	0,72	1,00	18	0,94	1,00
Cr	18	0,67*	0,56*	17	0,76	0,76*
Cu	18	0,50*	0,94*	17	1,00	1,00
Ga	17	0,41*	1,00	16	0,94	1,00
Mo	17	0,53*	1,00	10	0,90	1,00
Nb	13	0,85	1,00	—	—	—
Ni	18	0,50*	0,66*	18	0,94	0,83*
Pb	18	0,56*	0,95	14	1,00	1,00
Sc	14	0,57*	1,00	9	0,89	1,00
Sn	17	0,41*	1,00	18	1,00	0,94*
Sr	18	0,50*	0,94*	16	1,00	0,94*
V	18	0,33*	0,94*	14	0,93	1,00
Y	12	1,00	1,00	—	—	—
Yb	9	0,78	0,89*	—	—	—
Zn	18	0,78	1,00	14	0,93	1,00
Zr	18	0,67*	0,95	14	0,93	1,00

* Случаи, когда вероятность $P\{V_x = V_y\} < 0,68$ и вероятность $P\{\bar{x} = \bar{y}\} < 0,95$.

Примечание. Прочерк — мало данных, М — количество изученных типов СО горных пород.

Устойчивость информации

Обсуждение проблемы состоятельности аналитической информации было бы неполным без учета фактора времени, ибо оставалась бы в стороне "разновременная архивная информация". В данной работе впервые сделаны объективные оценки влияния фактора времени порядка 7–10 лет. Оценки сделаны путем повторения межлабораторного анализа трех образцов — миаскита МИВ-1, диабазы ДИМ-1 и перидотита ПИМ-1 (см. разд. "Схемы и условия эксперимента").

Устойчивость результатов полного химического анализа. Для примера в табл. 32 приведены данные по наиболее трудно анализируемой породе — перидотиту: число учтенных межлабораторных результатов после исключения только "промахов" — статистика K_1 , обозначенная по этапам K_I и K_{II} , медианы распределений Me и средние \bar{x} , коэффициенты вариации V , а также оценки отношения погрешностей $f_{обш} = V_I/V_{II}$, где V_I — для I этапа, V_{II} — для последующего и относительное расхождение средних по модулю — $Z_{обш}$.

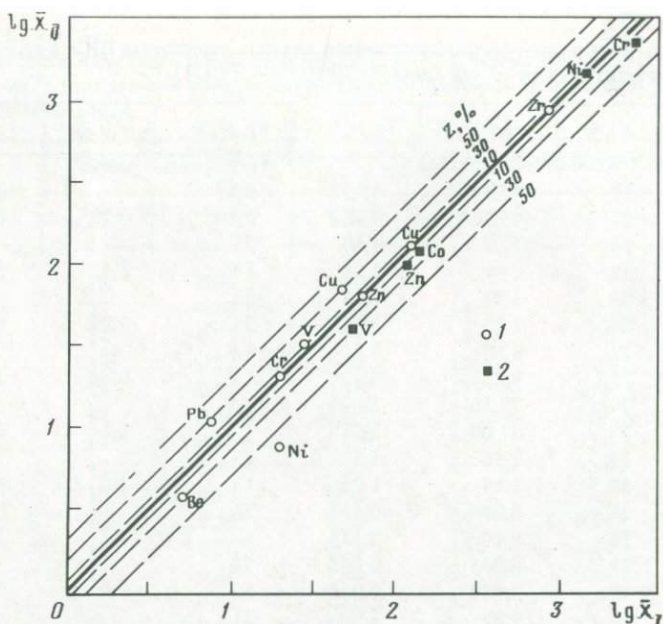
Т а б л и ц а 32

Сходимость результатов межлабораторного анализа перидотита ПИМ-1 на I и II этапах эксперимента – через 7 лет (шифры 1002/1007 и 1031)

Компонент	$K_{I, II}$	$Me_{I, II}, \%$	$\bar{x}_{I, II}, \%$	$V_{I, II}, \%$	$f_{общ}$	$z_{общ}, \%$
SiO ₂	27	45,55	45,53	0,57	0,71	0,07
	27	45,56	45,50	0,80		
Al ₂ O ₃	34	1,83	1,89	25	1,4	3,1
	28	1,81	1,95	18		
Fe ₂ O ₃ (III)	24	1,71	1,78	33	0,94	4,4
	27	1,73	1,86	35		
FeO	27	8,85	8,85	4,8	0,84	1,5
	26	8,87	8,72	5,7		
MgO	28	37,10	37,09	1,5	1,1	0,11
	27	37,00	37,13	1,4		
CaO	33	1,36	1,39	19	1,5	8,2
	28	1,31	1,28	13		
Na ₂ O	25	0,098	0,108	38	1,2	2,7
	28	0,100	0,111	33		
K ₂ O	22	0,045	0,053	57	1,1	14
	25	0,049	0,046	50		
H ₂ O ⁺	14	1,82	1,74	21	0,84	2,3
	15	1,84	1,70	25		
H ₂ O ⁻	21	0,12	0,12	38	0,75	8,0
	14	0,12	0,13	51		
TiO ₂	30	0,098	0,098	41	1,3	19
	28	0,110	0,119	31		
P ₂ O ₅	26	0,040	0,043	56	0,64*	15
	24	0,035	0,050	87		
MnO	33	0,715	0,178	14	0,67*	9,1
	27	0,200	0,195	21		
CO ₂	16	0,63	0,63	32	1,5	16
	18	0,74	0,74	21		
S	20	0,031	0,038	58	1,7	11
	19	0,030	0,034	34		
F	8	0,0091	0,014	78	1,9	56
	11	0,025	0,025	41		
С у м м а			99,552			
			99,590			

* Различие соответствующих дисперсий слабо значимо (0,05).

За редкими исключениями средние \bar{x}_I и \bar{x}_{II} по главным компонентам обычно не выходят за 95%-ые границы аттестации соответствующих СО и, следовательно, фактор времени не влияет на центры распределения результатов, а сами межлабораторные средние обнаруживают удивительную устойчивость, свидетельствующую не только о необходимой устойчивости работы всей аналитической системы, но и о стабильности химического состава приготовленных образцов, не изменяющихся при длительном хранении.



Р и с. 33. Сходимость результатов межлабораторного количественного определения микрокомпонентов на I и II этапах эксперимента (через 7 лет)

1 — миаскит МИВ-1; 2 — перидотит ПИМ-1

Межлабораторные погрешности, оцененные по 48 наблюдениям 16 компонентов СО миаскита, диабаз и перидотита по среднему отношению $\bar{f}_{\text{общ}} = \bar{V}_I / \bar{V}_{II}$, снизились за 7–10 лет в 1,07 раза, причем снижение погрешностей на II этапе имело место в 40% наблюдений и в большинстве случаев приходилось на содержания ниже 1%, определявшиеся с наибольшими ошибками.

Устойчивость результатов определения микрокомпонентов. Данные для количественных методов представлены на рис. 33, для метода ПСА — на рис. 34. Они демонстрируют удовлетворительное согласие одновременно полученных средних по каждому методу. Их расхождение при количественном анализе $z < 50\%$ наблюдается с вероятностью 0,93, $z < 30\%$ — 0,86 и $z < 10\%$ — 0,43. Выпадение точки для Ni в миаските было обусловлено его систематическим завышением при количественном анализе на I этапе ($\bar{x}_I = 20$ г/т), исправленном на последующем II этапе ($\bar{x}_{II} = 7,6$), что хорошо согласуется с данными ПСА на обоих этапах ($\bar{y}_I = 6,3$ и $\bar{y}_{II} = 5,2$ г/т). При анализе методом ПСА $z < 50$ наблюдается с вероятностью 1,00, $z < 30\%$ — 0,95 и $z < 10\%$ — 0,50.

Устойчивость информации по микрокомпонентам подтверждается также удовлетворительной сходимостью повторных межлабораторных средних \bar{x}_{II} и \bar{y}_{II} сравниваемых методов: $z < 100\%$ наблюдается с вероятностью 1,00, $z < 50\%$ — также 1,00, $z < 30\%$ — 0,83, $z < 10\%$ — 0,50, что несколько лучше, чем на I этапе (см. разд. "Состоятельность информации"). Уровень

работы, специальные приемы "устранения" систематических ошибок и значительное время, затрачиваемое на количественные измерения состава, мало что дают в отношении правильности результатов, тогда как полуколичественный спектральный анализ оказывается (по микрокомпонентам) столь же состоятельным аналитическим методом и в двух третях случаев таким же правильным, как и количественные методы (не следует, однако, упускать из виду лучшую воспроизводимость количественных методов — преимущество, которое реализуется в задачах сравнительного изучения состава образцов по данным одной лаборатории).

В итоге обсуждения проблемы состоятельности в целом можно заключить, что наиболее достоверное значение оценки состава вещества есть среднее арифметическое измерений, произведенных в условиях свободного и полного проявления всех возможных факторов. В настоящее время это достижимо только в межлабораторном ансамбле измерений.

Альтернативы не существует, так как в любом другом ансамбле (однородном) при современном уровне знаний, состоянии методики и техники количественного анализа и его метрологического обеспечения правильность результатов и их состоятельность не гарантируются. Поэтому и постулат о среднем К. Гаусса недостаточен как основание метрологии измерений состава вещества.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ИНФОРМАЦИИ

Повышение качества аналитической информации оказывается трудно решаемой и многогранной проблемой, включающей по крайней мере.

1. Большой комплекс мероприятий по метрологическому обеспечению измерений состава (создание разнообразной опорной нормативной документации, аттестация лабораторий и методик выполнения измерений, проверка средств измерений, выполнение метрологической экспертизы и т.п.), в обеспечение которых по минеральному веществу значительный вклад постоянно вносится Научным советом по аналитическим методам при ВИМС, работающим под руководством Г.В. Остроумова [10, 92, 95, 45].

2. Обеспечение аналитических лабораторий современными аналитическими приборами (анализаторами состава), разнообразным оборудованием, в том числе для пробоприготовления, огромным ассортиментом материалов и химических реактивов, которые отвечали бы многим специальным требованиям аналитических работ.

3. Создание общегосударственных стандартных образцов состава всех важнейших анализируемых веществ и материалов как основного средства проверки средств измерений и анализаторов состава, отбора и рекомендации лучших аналитических методик, аттестации стандартных и контрольных образцов отраслей и предприятий, контроля правильности измерений состава и др.

Кроме того, немаловажное значение имеет разработка новых аналитических методов, которые были бы более свободны от влияния главных факторов, обуславливающих возникновение систематических ошибок. Представляется перспективным развитие, в частности, спектрохимического направления в эмиссионном спектральном анализе [133, 135, 138, 139, 141 и др.].

Это направление предусматривает реализацию в конкретных методиках следующих методических рекомендаций.

1. Растворение пробы материала с переводением измеряемых компонентов в определенную химическую форму (например, хлориды) и распределением их на поверхности частиц графитового порошкообразного коллектора.

2. Соблюдение условия, чтобы масса выделенной на коллектор пробы, ее части или только соединений измеряемых компонентов не превышала бы критической величины (например 10–20 мг на 100 мг коллектора).

3. Получение спектрограммы способом "вдувания—просыпки" с введением материала на порошковом коллекторе непосредственно в плазму электрической дуги переменного тока.

4. Градуирование измерений состава по градуировочной зависимости аналитического сигнала от массы или массовой доли измеряемого компонента, получаемой посредством применения набора стандартных образцов состава, проводимых по схеме анализа.

При этом рекомендация (1) позволяет исключить влияние на аналитический сигнал минерально-химической формы нахождения измеряемого компонента в анализируемой пробе, а вместе со следующей (2) — также и валового химического состава пробы. Рекомендация (3), особенно в сочетании с использованием разработанной для этого аппаратуры — полуавтомата АИ-3 [143] и высокостабильного генератора резонансной дуги [3, 142], позволяет обеспечить высокую воспроизводимость измерений аналитического сигнала и стандартность условий измерения при существенном улучшении абсолютных значений пределов обнаружения элементов (от 10–20 раз для относительно летучих до 100–300 раз для трудно испаряемых [135, 138]). Рекомендация (4) позволяет избежать ошибок градуирования, хотя во многих случаях (особенно при простой химической подготовке пробы к определению) допустимо градуирование измерений по стандартным растворам измеряемых компонентов, выделяемых на коллекторе.

Имеются примеры успешного применения метода к различным объектам [123, 135, 138, 140, 141, 144 и др.], включая сложную задачу определения платиновых металлов в рудах, минералах и горных породах с необходимой чувствительностью и точностью [101, 141, 144, 201]. В приложении метода к анализу горных пород на содержание обычных, нередких элементов основная трудность встречена с обеспечением низких значений поправок "холостого опыта" (загрязнение реактивов, особенно кислот, влияние запыленности атмосферы). Для определения особо редких элементов необходимо создание высокоизбирательных групповых органических реагентов, преимущественно хелатообразующих смол. Обработку результатов целесообразно вести, пользуясь линейным регрессионным анализом (см. разд. "Рекомендации по применению стандартных образцов Единой системы", гл. III), причем для установления доверительных границ требуются значения K_0 аттестуемых характеристик. Они указываются пока только для СО горных пород [56, 111–114, 148–150]. Относительные погрешности метода при благоприятных условиях градуирования находятся на уровне нескольких процентов, характерные нижние пределы — нескольких сотых долей микрограмма [135, 138].

В качестве примера на рис. 35 показан градуировочный график для

спектрохимического определения в горных породах основного состава содержаниями 200–2000 г/т Sr, построенный по 6 разработанным СО МО 1–МО 6 (гл. III). На графике обозначены также положения 5 известных зарубежных СО – базальта ВМ (ГДР), диабаза W-1, базальта BCR-1, андезита AGV-1 (США) и базальта BR (Франция), из которых только первые два СО выходят за 95%-доверительные границы, полученные для СО МО 1–МО 6, а остальные согласуются вполне удовлетворительно. В середине интервала содержаниями относительная ошибка правильности среднего результата анализа (из двух параллельных измерений) составляет в данном случае ~1%, если

учитывается фактор $(\sum K_0)^m / m$ и ~3%, если не учитывается (см. гл. III); к границам интервала ошибки удваиваются.

Подобным образом может быть оценена степень взаимосогласованности стандартных образцов различного происхождения по каждому аттестованному компоненту.

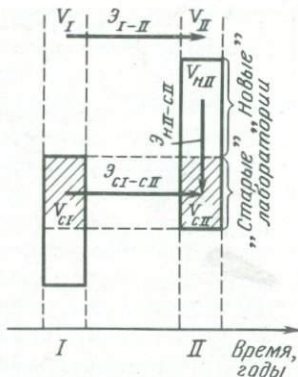
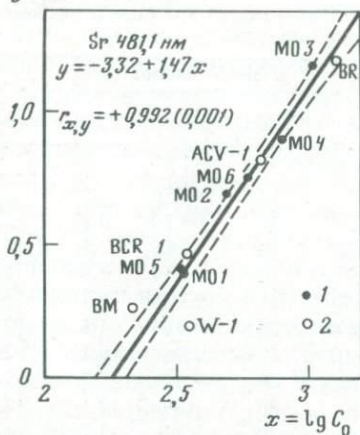
Основным средством обеспечения более правильной аналитической информации является использование стандартных образцов состава анализируемого вещества. Достаточно очевидно, что задачи, решаемые СО, разнообразны: 1) прямое исключение так называемых погрешностей градуирования, характерных для физических и физико-химических методов, в которых измерение состава выполняется по градуировочной зависимости аналитического сигнала от массы или массовой доли определяемого компонента, либо с помощью измерительных инструментов, калибруемых по градуировочным образцам разного рода; 2) косвенное исключение методических погрешностей, обусловленных неполно учитываемых методикой влияний общего химического состава материала или особенностей и форм нахождения в нем определяемых компонентов, характерное для всех аналитических методов как физических, так и химических; 3) выявление и исключение собственно методических ошибок, необязательно связанных с анализируемым материалом, – потери или приобретение извне определяемого компонента (все методы), его перераспределения по продуктам анализа (комплементарные ошибки гравиметрии), селективных и неселективных помех (все методы, особенно атомно-абсорбционная спектрофотометрия), размеров и формы аналитической ячейки (ядерно-физические и рентгенорадиометрические методы) и др.

Менее очевидно и опосредствовано многими факторами использование СО для выявления систематических погрешностей, обусловленных природной неоднородностью анализируемого материала, иначе – недостаточно представительной массой аналитической навески.

Ряд практических рекомендаций по применению СО в различных задачах дается в гл. III. Следует обратить внимание на общую эффективность СО как средство снижения межлабораторных ошибок.

Эффективность СО. Сравнивая по каждому виду измерений погрешности двух различных совокупностей лабораторий на разновременных этапах эксперимента I и II, мы пришли к заключению о незначительном прогрессе правильности измерений за 7–10 лет. На рис. 36 такие совокупности обозначены прямоугольниками, а общий прогресс – эффектом \mathcal{E}_{I-II} (он измерялся отношением $f_{\text{общ}} = V_I/V_{II}$). К сожалению, на разных этапах эксперимента обычно не удается найти достаточное количество не слишком малых

$$y = \Delta S$$



Р и с. 35. Градуировочная зависимость Δs (разность почернения линии и фона) от содержания Sr (C_0 , г/г) в СО основного состава MO1–MO6 (1) и согласованность с ней зарубежных СО (2). Наклон графика обусловлен коэффициентом контрастности фотоэмульсии $\gamma > 1$

Р и с. 36. Схема опыта по выяснению эффективности СО (пояснения в тексте)

выборки одних и тех же "старых" лабораторий (заштрихованы на рисунке), чтобы достоверно подтвердить наличие для них более существенного временного прогресса $\mathcal{E}_{CI-CII} > \mathcal{E}_{I-II}$.

Однако на общем фоне временных эффектов можно выделить влияние стандартных образцов, для чего следует оценить эффект \mathcal{E}_{HI-CII} , относящийся к одному и тому же этапу, а именно последнему (II), когда в "старых" лабораториях, участвовавших в анализе СО ИГЕМ I этапа, эти образцы уже использовались для коррекции своих ошибок, а в "новых", подключившихся к эксперименту на II этапе, они отсутствовали (других СО в это время практически не было). Мерой положительного эффекта СО будет значение отношения $f_{CO} = V_{HI}/V_{CII} > 1$.

Результаты для случаев, когда количество лабораторий (K_1) по каждой сопоставляемой группе "новых" и "старых" лабораторий оказалось не слишком малым, представлены в табл. 33. Они показывают: 1) при определении ведущих по содержанию главных компонентов в 76% наблюдений отношение $f_{CO} > 1$ и в 53% их соответствует статистически значимому (0,01) снижению межлабораторных дисперсий – в 3,6 раза в группе лабораторий ("старых"), применяющих СО или обладающих ими, по сравнению с группой "новых" лабораторий; при этом оценки средних содержаний (z) между этими группами расходятся мало (на 2,3%) и $z < 10$ отн.% наблюдается с вероятностью 1,00; 2) при определении микрокомпонентов количественными методами сопоставимых данных, к сожалению, очень мало, но и среди них в 83% наблюдений $f_{CO} > 1$ и также имеет место снижение дисперсий в группе лабораторий, применяющих СО – в 5,2 раза, причем z различается в среднем на 18 отн.% ($z < 50\%$ наблюдается с вероятностью 0,83, $z < 30\%$ – 0,83, $z < 10\%$ – 0,67); 3) при определении микрокомпонентов

Т а б л и ц а 33

Сравнение характеристик "новых" и "старых" лабораторий для оценки эффективности применения СО

Компонент	СО	C ₀	"Новые" лаборатории			"Старые" лаборатории			f _{СО}
			K _{нII}	$\bar{x}_{нII}$	V _{нII} , %	K _{сII}	$\bar{x}_{сII}$	V _{сII} , %	
Полный химический анализ (%)									
SiO ₂	МУ 1	45,54	10	45,50	1,2	17	45,56	0,52	2,3*
	МО 2	49,15	9	48,73	1,9	21	49,20	0,81	2,3*
Al ₂ O ₃	МО 3	37,62	9	37,54	2,7	20	37,66	1,1	2,4*
	МО 2	16,53	9	16,94	4,3	20	16,54	1,8	2,4*
FeO	МО 3	13,67	9	12,41	21	21	13,85	6,7	3,1*
	МО 2	7,71	9	7,72	4,6	18	7,69	1,8	2,5*
MgO	МО 3	9,05	9	8,88	9,0	18	9,06	4,1	2,2*
	МО 2	6,56	9	6,73	4,4	20	6,56	3,0	1,5
CaO	МО 3	8,66	8	8,94	5,8	20	8,69	2,6	2,2*
	МО 2	8,87	9	8,89	2,6	20	8,87	1,7	1,5
Na ₂ O	МО 3	15,75	8	15,75	2,7	20	15,73	2,1	1,3
	МО 2	3,74	10	3,70	6,5	21	3,72	5,2	1,2
K ₂ O	МО 3	0,72	10	0,71	9,4	19	0,73	9,0	1,0
	МО 2	0,98	9	0,94	6,1	20	0,98	6,2	1,0
TiO ₂	МО 3	0,204	9	0,21	14	19	0,21	15	0,9
	МО 2	1,65	8	1,68	6,5	20	1,63	11	0,6
	МО 3	1,46	9	1,52	14	19	1,45	7,3	1,9*
	Количественный анализ (г/т)								
Co	МУ 1	159	5	122	47	10	121	20	2,4**
	МО 2	37	5	42	45	10	38	18	2,5*
	МО 4	24	5	27	48	10	28	24	2,0**
V	МУ 1	39	6	24	41	9	48	43	0,9
	МО 3	960	7	845	120	11	1040	36	3,3*
	МЩ 1	30	6	33	57	8	32	23	2,5**
Полуколичественный анализ (г/т)									
Ba	МО 2								
	(1023)	300	11	290	78	31	286	56	1,4
	(1029)	300	10	256	97	30	271	61	1,6**
	МО 3	110	7	104	53	24	108	46	1,2
	МО 4	1300	15	785	82	34	1121	67	1,2
Co	МЩ 1	160	11	158	76	29	165	72	1,0
	МУ 1	159	18	147	66	29	156	32	2,1*
	МО 2								
	(1029)	37	19	35	72	30	34	39	1,8*
	(1023)	37	18	30	51	30	35	49	0,8
Cr	МО 3	65	18	55	66	29	63	47	1,4
	МУ 1	3200	18	2468	65	31	3475	54	1,2
Sr	МО 2								
	(1029)	500	14	320	62	29	457	64	1,0
	(1023)	500	14	304	72	29	453	40	1,8
	МО 3	1040	15	782	142	29	963	64	2,2*
	МО 4	810	14	498	76	29	743	58	1,3
V	МЩ 1	126	13	149	61	22	128	38	1,6*
	МУ 1	39	13	33	64	24	39	56	1,1

* Отношение дисперсий $s_{нII}^2/s_{сII}^2$ сильно значимо (0,01).

** Отношение тех же дисперсий слабо значимо (0,05).

методом ПСА влияние СО на снижение межлабораторных дисперсий относительно слабее (в 1,7 раза); хотя $f_{CO} > 1$ наблюдается часто — в 81% случаев, статистически значимое снижение дисперсий имеет место реже — в 31% наблюдений; среднее расхождение $\bar{z} \sim 19$ отн.% — такое же, как для количественных методов, причем $z < 50\%$ отмечается с вероятностью 1,00, $z < 30\%$ — 0,65, $z < 10\%$ — 0,35.

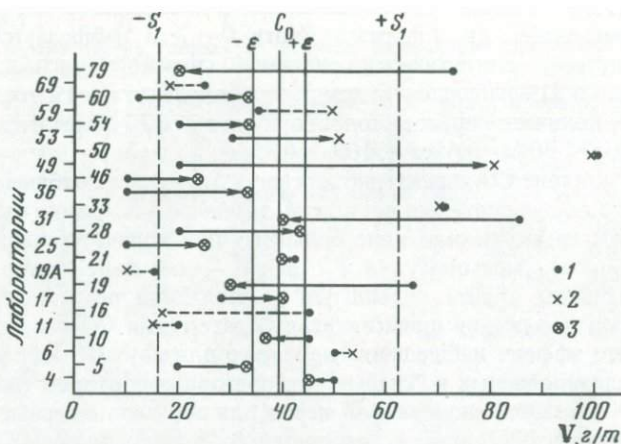
В целом влияние СО характерно для двух третей всех наблюдений, в результате чего общее снижение дисперсий, значимое в половине наблюдений, соответствует трехкратному, явно большему для количественного анализа (в 3,6–5,2 раза), меньшему (в 1,7 раза) — для полуколичественного. О действительном общем повышении правильности результатов анализа горных пород вследствие применения лабораториями СО свидетельствует тот факт, что эффект наблюдается не только для двух СО ИГЕМ (МУ 1 и МЩ 1), анализированных в "старых" лабораториях повторно (под шифрами среди 28 образцов), но в равной мере и для образцов, впервые включенных в эксперимент на II этапе и, следовательно, одинаково новых для обеих групп лабораторий. Так же, хотя различия z между группами невелики, из сравнения средних $\bar{x}_{НИ}$ и $\bar{x}_{СИ}$ со стандартным содержанием компонентов S_0 (см. табл. 33) достаточно ясно видны обычно лучшие оценки содержания по группе "старых" лабораторий.

Рассмотренные данные позволяют заключить, что применение СО состава является главным, а на момент проведения эксперимента единственным фактором повышения правильности информации о составе горных пород. За приведенными статистическими показателями не скрывается ничего другого, кроме действительного улучшения работы лабораторий даже при наличии у них ограниченного количества СО, в данном опыте — 4-х СО ИГЕМ¹. Чтобы подтвердить это, покажем реальность улучшения межлабораторных дисперсий в результате использования тех же СО с помощью эффекта $\mathcal{E}_{СИ-СИ}$ (см. рис. 36), характеризующего погрешности одних и тех же лабораторий. Проследим за их оценками на I и II этапах эксперимента на двух крайних примерах: полуколичественном определении ванадия и гравиметрическом — кремнезема в СО перидотита (тогда еще ПИМ-1) [150].

Общий эффект времени \mathcal{E}_{I-II} в обоих случаях соответствовал незначимому ухудшению правильности на II этапе: $f_{общ} = 0,90$ для V и $f_{общ} = 0,71$ для SiO₂; эффект применения СО ($\mathcal{E}_{НИ-СИ}$) был положительным: $f_{CO} = 1,14$ (не значим) и $f_{CO} = 5,1$ (значим 0,01).

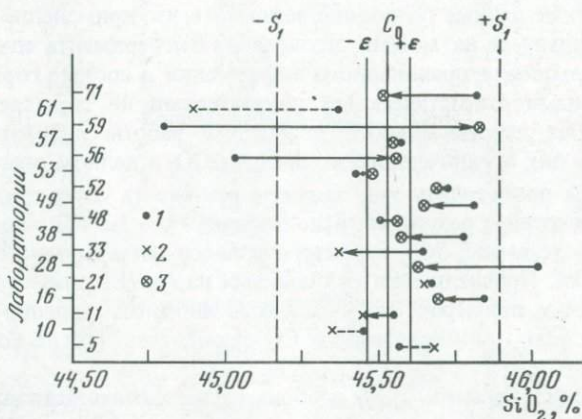
Эффект $\mathcal{E}_{СИ-СИ}$ при определении ванадия методом ПСА в 24 одних и тех же лабораториях ("старых") оказался равным $f_c = 1,20$ (незначимое снижение дисперсий), а при гравиметрическом определении кремнезема в 17 лабораториях равным $f_c = 1,5$ (также незначимое улучшение). Однако, на диаграммах (рис. 37 и 38) видно, что большинство лабораторий, получив информацию по итогам I этапа [150], воспользовались ею, чтобы попытаться откорректировать свои методы, сообразуясь со знаками допустимых ошибок: 67% результатов межлабораторного определения ванадия и 76% кремнезема на II этапе характеризуются векторами (сплошные линии), направленными от результата на I этапе к сообщенному стандартному со-

¹ Отметим, что такой "чистый" опыт уже не воспроизводим.



Р и с. 37. Изменение результатов измерений содержания ванадия методом ПСА в СО перидотита ПИМ-1 через 7 лет

1 – результат I этапа; 2 – результат II этапа; 3 – улучшение правильности на II этапе



Р и с. 38. Изменение результатов гравиметрических измерений содержания кремнезема в СО перидотита ПИМ-1 через 7 лет

Условные обозначения см. на рис. 37

держанию C_0 . Попытки увенчались успехом, т.е. привели к меньшему отклонению результата на II этапе ($d_{II} = |\bar{x}_{II} - C_0|$, обозначено \oplus) в 88% случаев и в 85% соответственно. При этом по этапам I и II увеличились вероятности попадания оценок внутрь 95%-ых границ $C_0 \pm \epsilon$ – с 8 до 21% по ванадию и с 24 до 35% по кремнезему. Вероятности их выхода за односигмовые границы соответственно снизились в первом случае с 42 до 25%, во втором – с 18 до 6%. В более редких случаях (обозначены штриховыми линиями) векторы направлены от C_0 , редко отмечается правильная, но слишком сильная реакция лабораторий (№ 79, 49 по ванадию, № 59 по кремнезему).

Ясно, что лаборатории в 2/3–3/4 случаев активно реагируют на информа-

цию о своих погрешностях и, какими бы конкретными причинами они не обуславливались, в большинстве таких случаев это приводит к улучшению новой аналитической информации. Поэтому можно надеяться, что 18 СО Единой системы, представляемые в этой книге, сыграют свою роль в дальнейшем повышении качества аналитических работ по минеральному веществу.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНФОРМАЦИИ

Наряду с повышением правильности аналитической информации, достигаемым посредством применения СО для прямого градуирования измерений состава физическими и физико-химическими методами или выявления методических ошибок в аналитических прописях, не следует пренебрегать и возможностями косвенного улучшения правильности информации от химико-аналитических методов, а также информации, уже вышедшей за пределы лабораторий. Есть две возможности более эффективного использования информации. Первая — это коррекция информации по уровню правильности с помощью линейного регрессионного анализа, связанная со стандартными образцами или — в качестве приближения — с частичным обращением к межлабораторному анализу; для уже имеющейся информации она осуществима, когда не утрачена история анализа проб и сами пробы. Вторая возможность заключается в изучении и обработке любой имеющейся информации методами, более корректными относительно ее погрешностей. Она связана с применением в отдельных задачах ранговых непараметрических методов.

Коррекция информации по стандартным образцам

В геологических работах предлагалось много способов внесения различных поправок в результаты основного анализа по результатам контрольного. [127], однако еще в 1951 г. Б.Я. Юфа предлагал для этого линейный регрессионный анализ [166]. Известность метода в настоящее время [39, 48, 88, 91 и др.] позволяет ограничиться кратким обсуждением особенностей постановки и решения задачи коррекции аналитической информации в свете современного состояния ее качества.

Предварительно сделаем общие замечания.

1. Малоудовлетворительный уровень правильности информации о составе горных пород и ее представительности приводит к тому, что мы не можем полагаться на результаты какого-либо "авторитетного" метода или отдельной лаборатории, ибо при их использовании в качестве контрольных это означало бы только перенос их ошибок на основные результаты.

2. В качестве контрольных аналитических результатов могут быть использованы межлабораторные средние, обладающие свойством состоятельности. Лучшим средством являются стандартные образцы состава, разработанные на базе межлабораторного анализа, но под метрологическим контролем.

3. Стандартные образцы СССР и других социалистических стран [56, 111–114] в отличие от большинства других "международных" СО

горных пород удовлетворяют критерию ничтожных погрешностей аттестованных характеристик по сравнению с погрешностями рабочих средств измерений, поэтому их характеристики всегда могут быть приняты в качестве практически безошибочных независимых переменных — регрессоров (x) — так, что внесение поправок в результаты основного метода — предикаторы (y) — должно базироваться на уравнении регрессии $y|x$, выражающем функциональную (градуировочную) зависимость случайной переменной y от безошибочной входной x^1 .

Другие СО, включая широко известные "международные" G-1 и W-1, BR, GA, GH, BCR-1, AGV-1, Sy 1-3 и другие, могут быть использованы аналогично, но в ряде случаев необходима осторожность [168].

Наш практический опыт показал, что обычно может эксплуатироваться линейная модель регрессионного анализа вида $y = a + bx$, которая почти никогда не отклонялась для главных компонентов горных пород и весьма редко отклонялась для микрокомпонентов, причем для последних характерных случаи двух типов: 1) имеет место криволинейная связь (использовать логарифмирование), 2) при явно прямолинейной связи наблюдается ощутимый разброс точек m стандартных образцов, не уменьшаемый при увеличении числа параллельных измерений и, следовательно, неслучайный (все же использовать линейную модель).

Значение откорректированного содержания x_A должно быть получено из уравнения регрессии $y|x$ по выражению $x_A = (y_A - a)/b$, в котором y_A — значение содержания, найденное основным методом. При необходимости, решение x_A может быть снабжено оценкой доверительных α %-ых границ этого результата $\epsilon_A = \pm t_{\alpha, f} \cdot s_A$, где $t_{\alpha, f}$ — двусторонний коэффициент Стьюдента при числе степеней свободы $f = m - 2$ (m — число образцов, по которым получено уравнение связи), s_A — стандартная ошибка данного результата \hat{x}_A , равная [48, 91]:

$$s_A = \frac{s_0(y)}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{(x_A - \bar{x})^2}{Q_x}}$$

где, в свою очередь, $(x_A - \bar{x})^2$ характеризует "удаленность" полученного результата x_A от центра распределения m значений регрессора \bar{x} , а Q_x — изменчивость этих значений, равная $\sum x^2 - (\sum x)^2/m$; $s_0(y)$ — стандартное отклонение наблюдаемых для m образцов значений y_i от "предсказанных" Y_i по уравнению регрессии, равное

$$s_0(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2}{m - 2}}$$

Мы интересуемся правильностью откорректированных результатов x_A , поэтому значение m , относится ли оно к количеству стандартных образцов или к объему межлабораторной контрольной выборки, должно быть

¹ В данной задаче нет проблемы выбора уравнения $y|x$ или $x|y$, тем более каких-то промежуточных [127], но вопросы оценки доверительных границ в зависимости от вариантов задачи иногда сложны и требуют внимания [39, 48, 88, 91, 127].

не слишком малым (наименьшее $m = 3$, но при этом еще не обеспечиваются достаточно узкие доверительные границы ϵ_A , так как $t = 12,7$) и уж никак не должно подменяться общим числом измерений СО, равным mn_j (n_j — число параллельных), как иногда рекомендуют [39, 88, 91] при формальном подтверждении гипотезы о линейности графика. Число параллельных n_j для получения зависимости $y|x$ по m образцам следует выбирать, исходя из необходимости практически исключить влияние случайных погрешностей основного метода на величину сигнала y_i и этим выявить разброс точек (его мера есть $s_0^2(y)$), возможно обусловленный методическими ошибками основного метода, но нередко и погрешностями СО (обычно при малых содержаниях компонентов и непредставительной статистике данных, на которых базируется характеристика СО).

Для суждения о "достаточности" числа параллельных n_j в указанном смысле, а когда возможно и для выбора n_j , удобно пользоваться критерием ничтожных погрешностей, связывающим для доверительной вероятности α предельные погрешности воспроизводимости основного метода и погрешности аттестации СО:

$$\epsilon_B \leq \xi \cdot \epsilon_0,$$

где $\xi = 0,5 - 1$. Если известны коэффициент вариации основного метода $V_B \%$ и аттестуемая характеристика СО в виде $C_0 \pm \epsilon_0$, то требуемое n_j берется по значению $t/\sqrt{n_j}$:

n_j	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	40
$t/\sqrt{n_j}$	9,0	2,5	1,6	1,2	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,5	0,3,

получаемому из выражения:

$$t/\sqrt{n_j} \approx \xi \epsilon_0 / \alpha_B = 100 \xi \epsilon_0 / C_0 V_B.$$

Обратим внимание на 3 варианта задач, решаемых методом линейного регрессионного анализа.

I вариант — для коррекции результатов конкретного основного метода, особенно химического, по стандартным образцам (задача "косвенного градуирования"). К партии из N проб, предполагаемых к анализу неким основным методом — y , исследователь или лаборатория добавляют m стандартных образцов соответствующего состава — x . Их совокупность анализируется единой методикой. Уравнение регрессии $y|x$ получают по парным значениям y и x для m образцов, а затем, решая уравнение относительно x , находят по известным значениям y откорректированные оценки x_A в N пробах.

II вариант — для коррекции уже имеющихся результатов основного анализа по контрольной выборке с частичным обращением к межлабораторному анализу (особенно, когда испытывают недостаток СО). Из партии N проанализированных основным методом проб y отбирают выборку m проб, по возможности близко отражающих общий состав проб и содержания определяемого компонента, а затем подвергают выборку межлабораторному анализу — x , по результатам которого находят уравнение регрессии $y|x$ и его решение x_A для проб всей партии.

III вариант — для коррекции уже имеющихся результатов основного анализа способом "двойной регрессии" без обращения к межлабораторно-

му анализу. Из партии N проб, проанализированных основным методом y , отбирают представительную выборку n проб, добавляют m стандартных образцов и анализируют их совокупность $(n + m)$ единой методикой в одной лаборатории. Главные требования к методике: хорошая воспроизводимость и малая чувствительность к вариациям состава проб, чтобы в получаемые оценки y' вносились бы возможно меньшие погрешности. Далее по m стандартным образцам находят уравнение регрессии $y'|x$ и его решение x'_A . Используя имеющиеся для N проб результаты основного анализа — y и только что найденные по СО оценки x'_A , получают новое уравнение регрессии $y|x'_A$, а затем его окончательное решение (x_A) для проб всей партии.

Рассмотрим варианты на одном методическом примере — коррекции результатов анализа одних и тех же пород основного состава, полученных методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) по свинцу. Этот основной анализ в данном случае выполнялся в лаборатории ИГЕМ АН СССР на спектрофотометре "Модель 303" (фирма "Перкин-Элмер") под руководством Г.Е. Каленчук; воспроизводимость была оценена $V_B = 16\%$, определения делались из 6 параллельных навесок. Анализировали пробы двух габбро 1041 и 1046, габбро-анортозита 1038, анортозитов 1037 и 1042, андезито-базальта 1043, оливиновых базальтов 1044 и 1045, порфирита 1017 из коллекции лаборатории спектрального анализа ИГЕМ, а также (под шифрами) СО основных пород МО 1 — МО 6.

Результаты основного анализа проб и СО ($\bar{y} \pm \epsilon_B$):

1041	$8,5 \pm 1,0$	1046	$8,7 \pm 1,6$	1038	$8,2 \pm 1,0$
1037	$9,0 \pm 0,7$	1042	$8,1 \pm 1,2$	1043	$11,1 \pm 1,3$
1044	$10,0 \pm 2,2$	1045	$9,5 \pm 2,0$	1017	$9,6 \pm 2,0$
МО 1	$22,4 \pm 1,3$	МО 2	15 ± 5	МО 3	$5,7 \pm 1,4$
МО 4	$19,3 \pm 2,9$	МО 5	$10,2 \pm 1,2$	МО 6	$8,5 \pm 1,0$

Стандартные содержания Pb в СО ($C_0 \pm \epsilon_0$):

МО 1	22 ± 3	МО 2	12 ± 2	МО 3	$6,0 \pm 1,2$
МО 4	20 ± 3	МО 5	11 ± 2	МО 6	7 ± 2

Вариант I. Корректировали результаты y основного анализа $N=9$ проб № 1041—1017 по стандартным содержаниям x для $m=6$ СО (МО 1 — МО 6). Нашли: $\bar{x} = 13,00$, $\bar{y} = 13,52$, $r = +0,975$, $a = 1,0839$, $b = 0,9564$. Уравнение для внесения поправок в результаты y_A основного анализа:

$$x_A = (y_A - 1,0839) / 0,9564.$$

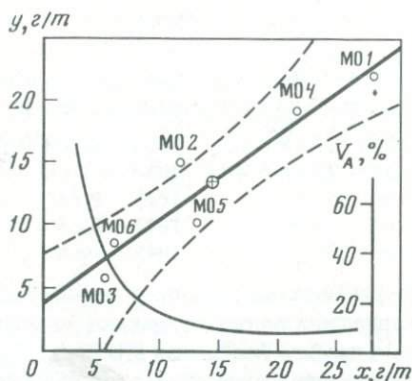
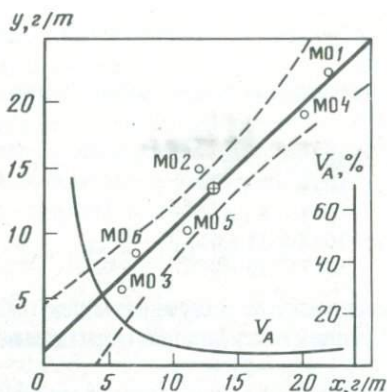
Погрешность прогнозирования: $s_0(y) = 1,63$, то же относительная для \bar{y} : $V_0(y) = 12\%$ ($f_0 = m - 2 = 4$).

Результаты коррекции ($\bar{x}_A \pm \epsilon_A$):

1041	$7,8 \pm 2,5$	1046	$8,0 \pm 2,5$	1038	$7,4 \pm 2,6$
1037	$8,3 \pm 2,5$	1042	$7,3 \pm 2,6$	1043	$10,5 \pm 2,1$
1044	$9,3 \pm 2,7$	1045	$8,8 \pm 2,4$	1017	$8,9 \pm 2,3$

Средний коэффициент вариации по $N = 15$ пробам $\bar{V}_A = 11\%$ (характеризует среднюю правильность оценок).

Уравнение регрессии $y|x$ с 95%-ми доверительными границами оценок $\bar{x}_A \pm \epsilon_A$ и характеристики их правильности V_A показаны на рис. 39. Срав-



Р и с. 39. Графики уравнения регрессии $y|x$ и ошибок V_A результата коррекции данных атомно-абсорбционного определения Pb (y) по СО состава (x) ($y \approx 1,08 + 0,96x$; $r = +0,975$)

Р и с. 40. Графики уравнения регрессии $y|x$ и ошибок V_A результата коррекции данных атомно-абсорбционного определения Pb (y) по результатам межлабораторного полуколичественного анализа выборки проб (x) ($y \approx 3,50 + 0,70x$; $r = +0,950$)

нение предельных погрешностей ϵ_A с найденными для воспроизводимости основного метода (ϵ_B , см. выше) показывает, что $\epsilon_A > \epsilon_B$, но погрешности ϵ_A характеризуют откорректированные результаты по более существенному качеству (правильности). Заметим также, что ϵ_A того же порядка, что и ϵ_0 использованных СО, аттестованных с участием от 11 до 44 лабораторий, тогда как теперь, в присутствии СО, потребовался анализ только в одной, хотя и высококвалифицированной лаборатории. Таким образом, мы убеждаемся в высокой эффективности применения стандартных образцов для повышения правильности конкретных результатов рядового анализа. Она измеряется снижением затрат труда в десятки раз — соответственно уменьшению требуемого количества межлабораторных результатов (с K_0 до 1).

Вариант II. Корректировали уже имеющиеся результаты y основного анализа $N = 15$ проб N1041–1017 и МО 1 – МО 6 (т.е. при условном предположении, что СО отсутствуют) по результатам x межлабораторного анализа выборки $m = 6$ проб (МО 1 – МО 6), проведенного методом полуколичественного спектрального анализа, причем для представления его в цифровом выражении была использована шкала $\sqrt[6]{10}$. При межлабораторном анализе под указанными ниже шифрами в пробах были найдены следующие средние содержания ($\bar{x} \pm \epsilon_0$), г/т; (в скобках дано число лабораторий):

МО 1–1047	28 ± 5 (44)	МО 2–1023/29	$11,8 \pm 2,1$ (48)
МО 3–1013	$5,4 \pm 1,5$ (33)	МО 4–1014	$21,6 \pm 4,6$ (50)
МО 5–1039	$13,2 \pm 3,2$ (25)	МО 6–1040	$6,2 \pm 1,8$ (22)

Нашли также: $\bar{x} = 14,37$, $\bar{y} = 13,52$, $r = +0,950$, $a = 3,5038$, $b = 0,6970$. Уравнение для внесения поправок в результаты y_A основного анализа:

$$x_A = (y_A - 3,5038) / 0,6970.$$

Погрешность прогнозирования: $s_0(y) = 2,28$, то же относительная для $\bar{y}: V_0(y) = 17\%$ ($f_0 = m - 2 = 4$).

Результаты коррекции ($\bar{x}_A \pm \epsilon_A$), включая "согласованные" данные по пробам МО контрольной выборки:

МО 1	27 ± 7	МО 2	16 ± 4	МО 3	3 ± 6
МО 4	23 ± 5	МО 5	10 ± 4	МО 6	7 ± 5
1041	8 ± 5	1046	9 ± 5	1038	8 ± 5
1037	9 ± 5	1042	8 ± 5	1043	11 ± 4
1044	10 ± 4	1045	9 ± 4	1017	10 ± 4

Эти результаты, конечно, "грубее" по сравнению с полученными по СО в варианте I, но они не противоречат им. Средний коэффициент вариации по $N = 14$ пробам (исключая МО 3, где $V_A = 71\%$) $\bar{V}_A = 17\%$.

Уравнение регрессии $y|x$ с 95%-ми доверительными граница: $\bar{y} \pm \epsilon_A$ и характеристики их правильности показаны на рис. 40.

Сопоставление вариантов I и II говорит о том, что внесение поправок с помощью СО эффективнее обращения к межлабораторному анализу и не только вследствие меньшей трудоемкости варианта I, но и потому, что характеристики СО, хотя и базирующиеся на межлабораторном анализе, являются продуктом большой метрологической работы и критического изучения данных, а поэтому надежнее "простых" межлабораторных средних. Короче говоря, в СО овеществлен труд не только многих аналитиков, но и метрологов (см. гл. V). С другой стороны, не следует думать, что меньшая эффективность варианта II в смысле более широких доверительных границ непременно связана с использованием в примере полуколичественного метода, а не количественного. Мы имели возможность показать (см. табл. 14, 15 и др.), что в большинстве случаев различие методов по их правильности несущественно.

Вариант III. Предлагается для коррекции уже имеющихся результатов (y) основного анализа партии N проб по аттестованным содержаниям (x) определяемого компонента в m стандартных образцах, причем перенос правильной информации от стандартных образцов к пробам осуществляется с помощью представительной выборки из n проб, подвергая ее анализу "нуль-методом" совместно с m стандартными образцами. Например, от $N = 9$ проб № 1041, 1046, 1038, 1037, 1043, 1044, 1045 и др. охарактеризованных результатами y основного метода по Pb (г/т) в лаборатории ИГЕМ, была отобрана выборка $n = 5$ проб (№ 1041, 1038, 1042, 1044, 1017), которая проанализирована "нуль-методом" (ААС) вместе с $m = 6$ СО (МО 1 – МО 6) и все $n + m$ образцов оценены по содержанию Pb значениями y' .

Положим сначала, что на этом первом этапе "нуль-метод" дал оценки $y' \approx y$. При этом предположении уравнение регрессии $y'|x$, получаемое по m СО, и его решение $\bar{x}'_A \pm \epsilon'_A$ для n проб выборки совпадают с показанными в варианте I:

1041	7,8 ± 2,5	1038	7,4 ± 2,6	1042	7,3 ± 2,6
1044	9,3 ± 2,7	1017	8,9 ± 2,3		

Независимо от того, соблюдается или нет равенство $y' \approx y$, оценки $\bar{x}'_A \pm \epsilon'_A$ (поскольку они откорректированы по СО), будут правильнее, чем

результаты основного анализа этих проб ($\bar{y}_A \pm \epsilon_B$) в одной лаборатории (см. вариант I).

На втором этапе, пользуясь оценками \bar{x}'_A и результатами основного анализа (y), по выборке $n = 5$ нашли: $\bar{x}'_A = 8,14$, $\bar{y} = 8,88$, $r = +0,999$, а также коэффициенты уравнения регрессии $y | x'_A$: $a = 1,1307$, $b = 0,9520$. Окончательное уравнение для внесения поправок в результаты y_A основного анализа N проб:

$$x_A = (y_A - 1,1307) / 0,9520.$$

Погрешности прогнозирования, соответствующие выборке $n = 5$, будут ввиду принятого условия $y' \approx y$ весьма малыми: абсолютная $s_{0(y)} = 0,0382$, относительная для \bar{y} : $V_{0(y)} = 0,4\%$ ($f_0 = n - 2 = 3$), а предельные 95%-ые погрешности ϵ_A — порядка 0,06–0,08 и не выше 0,1–0,2, характеризуют лишь влияние "нуль-метода", в данном случае небольшое. Нас больше интересует правильность оценок, а она, очевидно, не может быть лучшей той, которая определяется дисперсией прогнозирования $s_{0'(y)}$ для избранных m СО. Ввиду этого, получая откорректированные оценки x_A для N проб, как описано, доверительные границы ϵ_A следует устанавливать, пользуясь выражениями для $s_{0(y)}$ и s_A , соответствующими уравнению регрессии $y' | x$, т.е. по регрессии результатов анализа m СО примененным "нуль-методом" на стандартные содержания C_0 компонента избранных СО (в рассмотренном примере итоговые оценки практически не отличаются от полученных по соответствующим пробам в варианте I (см. также рис. 39). Оценка хотя бы погрешности $s_{0(y)}$ для регрессии $y | x'_A$ и ее сравнение с таковой для регрессии $y' | x$ все же целесообразны, чтобы удостовериться по выполнению неравенства $s_{0(y)}(y | x'_A) \leq s_{0(y)}(y' | x)$ в несущественности погрешностей примененного "нуль-метода" по сравнению с погрешностями, обусловленными главным образом погрешностями аттестации СО, а точнее — возможной несогласованностью самих СО. При нарушении неравенства необходимо выбрать "нуль-метод" с лучшей воспроизводимостью, что сделать гораздо легче (для контрольного анализа небольшой выборки можно не считаться с затратами), чем переделывать крупную партию проб в присутствии СО даже весьма экспрессным методом. Поэтому предложенный вариант III на практике может оказаться наиболее приемлемым для повышения правильности имеющейся у исследователя информации, особенно такой дорогостоящей, как химическая, по главным компонентам горных пород.

Проверка по СО МО 1 — МО 6 показала, что нет трудностей отыскания подходящего "нуль-метода" по SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 и F. Например, для гравиметрического определения SiO_2 в этих СО получена относительная погрешность $V_{0(y)} = 0,2\%$ при $\bar{y} = 46\%$ ($m = 6$, $r = +0,99994$, $a = 1,007$, $b = 0,9768$). Воспроизводимость химико-аналитических методов оказалась неудовлетворительной для решения задачи по H_2O^+ и H_2O^- , P_2O_5 , CO_2 и S.

Непараметрический кластер-анализ информации

В свете больших межлабораторных ошибок следует привлечь внимание к методам обработки наблюдений, более корректным относительно аналитических погрешностей. Это прежде всего ранговые непараметрические методы кластер-анализа многоэлементной информации, которые при несущественных потерях от округления данных вследствие ранжирования лучше защищены, как показано [136], от влияния аналитических погрешностей и, следовательно, более надежны по существу. Эти методы не нуждаются в предположениях о распределении переменных, поэтому их результаты обладают большей общностью заключений по сравнению с параметрическими.

Нами разработаны два типа ранговых методов кластер-анализа многоэлементной информации в задачах геохимии и петрохимии. Один из них общий [151], другой — специальный [136], по опыту применения которых [32, 36, 38, 106, 136, 151, 152] ниже дается описание усовершенствованных в настоящей работе их алгоритмов и примеры использования.

Кластер-анализ — это удовлетворяющий избранному критерию метод разделения множества объектов (формации, породы, минералы и т.п.), охарактеризованных совокупностью признаков (содержания элементов, другие ранжируемые свойства объектов), на группы, максимально консолидированные внутри и обособленные одна от другой. В отличие от современных методов компонентного и факторного анализа подобной многомерной информации, недостатки которых весьма значительны [41, 84, 132], решения, получаемые предложенными нами методами кластер-анализа, всегда объективны, практически однозначны и легко интерпретируются вследствие сохранения геологической содержательности результатов при обработке материала.

Объективность и однозначность решений обеспечивается тем, что их алгоритмы строго фиксированы, тогда как содержательность результатов и сохранение нюансов решения обеспечивается благодаря идее выбора линейного геохимического тренда в качестве решающего критерия. По нашему мнению, в геологии и других геологических науках в методическом отношении нет ничего более определенного и более заслуживающего внимания, чем выявление и определение геохимического тренда, выражающего в изучаемом процессе или совокупности объектов факт накопления одних компонентов состава вплоть до оруденения породы и появления руды и рассеяния, выноса, вообще "деконцентрации" других.

Общий метод кластер-анализа сочетает в себе черты дискриминационного, компонентного и факторного непараметрических методов анализа многомерной информации и предназначен для ее разностороннего изучения. Задача специального метода ограничена собственно кластер-анализом объектов по заранее заданной совокупности признаков. Ранговые методы имеют только один недостаток, или неудобство: они пока не допускают строгого обратного решения, а именно возвращения от рангов к процентному и т.п. содержанию или иной исходной характеристике признаков. Обычный путь — подбор состава пробным ранжированием, но нужно иметь в виду, что прямая задача дает однозначное решение (в рангах), а обратная — многозначное.

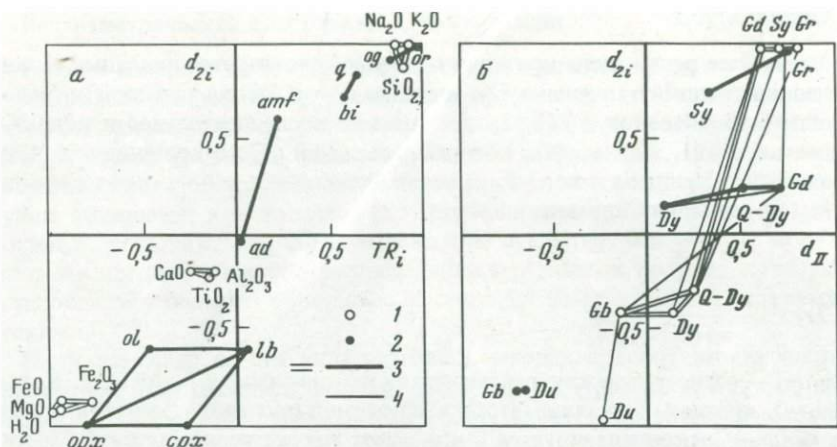
В качестве решающего критерия в методе используется линейный геохимический тренд i -го признака Tr_i , значение которого для заданной последовательности объектов R_j ($1, 2, \dots, j, \dots, m$) или последовательности подразумеваемой R'_j ($1, 2, \dots, j, \dots, m$), которая при самой общей постановке задачи должна быть найдена в ходе ее решения, измеряется ранговым коэффициентом корреляции Спирмена $-1 \leq \rho_i \leq +1$:

$$Tr_i = 1 - \frac{6 \sum_{j=1}^m d_j^2}{m(m^2 - 1)},$$

где d_j — разности между рангами данного признака в j объекте. Когда $Tr_i > 0$, признак "накапливается" в изучаемой последовательности, когда $Tr_i \leq 0$, — "деконцентрируется", что имеет тот же геохимический смысл, что и средние коэффициенты накопления элементов (KH) В.И. Рехарского [105] соответственно $\overline{KH} < 1$ и $\overline{KH} \geq 1$ в ряду магматических пород ультраосновного, основного, среднего и кислого состава. На базе тренда нами были построены двумерные рабочие критерии — дискриминаторы признаков Tr_i и объектов D_{1j} и их классификаторы D_{2i} и D_{2j} [151].

Дискриминаторы расчленяют изучаемые совокупности: признаки — по способности в различной степени "накапливаться" или "деконцентрироваться" в предполагаемом процессе, непосредственно выражаемой величиной и знаком Tr_i , а объекты — по многомерной (многопризнаковой) результирующей D_{1j} процесса, отражающей меру его осуществленности в данном объекте с учетом генеральной тенденции для всей совокупности. Равенство или сходство значений Tr_i означает или предполагает общность парагенезиса соответствующих признаков; равенство или сходство значений D_{1j} — общность петрохимического и геохимического составов соответствующих объектов и, что особенно важно, их геохимической истории, поскольку ранги компонентов отражают не только их содержания, но еще более соотношение содержаний. Следовательно, они контролируют унаследованность минерального и химического составов, а отсюда и генетическое родство объектов, когда это имеет место. Наиболее отрицательные значения дискриминатора D_{1j} (если говорить о серии комагматов) будут свойственны более глубинным, более ультраосновным и т.п. объектам (горным породам), обогащенным магнием, железом (II), никелем, хромом и другими темноцветными, мафическими компонентами (оливином, пироксенами и т.п.), характеризующимися сильно отрицательными трендами. Наиболее положительные значения D_{1j} , напротив, будут присущи менее глубинным, более кислым объектам, обогащенным компонентами с сильно положительными трендами — кремнеземом, щелочами, в том числе редкими, а также кварцем, кислыми плагиоклазами, щелочными полевыми шпатами.

Классификаторы признаков D_{2i} или объектов D_{2j} обобщают их парагенетические взаимоотношения, учитывая сходство—различие всех парных корреляций рангов данного признака или объекта со всеми остальными и выделяя признаки или объекты по равенству или близости их "корреля-



Р и с. 41. Взаимоотношения между компонентами химического (1) и, независимо, модального состава (2) 7 типов пород Р.А. Дэли-Э.С. Ларсена - (а) и между породами по химическому (1) и модальному составу (2) - (б); 3 - сильные положительные связи ($\rho \geq 0,7$); 4 - прочие

ционных профилей", примерно как в одном из методов факторного анализа [84, с. 304], но объективно - с помощью рангов критерия Tr_i для признаков и D_{1j} для объектов. При этом взаимоотношения классификатора и дискриминатора в некотором смысле напоминают взаимоотношения регрессий $D_{2i} | Tr_i$ или $D_{2j} | D_{1j}$. Выделение факторных D_2 -групп, или кластеров, осуществляется в данном методе (как обычно) по матрицам коэффициентов корреляции, но при двух особенностях: 1) в методе активно мобилизуются все парные корреляции как положительные, так и отрицательные, причем благодаря ранжированию ему не свойственны проблемы "замкнутой системы" и "ложной корреляции" [41, 127]; 2) решающим, притом геологически содержательным критерием для выделения кластеров признаков непосредственно, а объектов косвенно, служат оценки геохимического тренда, определяемые при решении задачи, либо заданные.

Некоторой иллюстрацией сказанному выше может служить методический пример, представленный на рис. 41, а, б, где показаны вариационные диаграммы, полученные по общему алгоритму кластер-анализа при такой постановке задачи, когда ни тренды признаков, ни последовательность объектов не заданы и находились в ходе решения. Слева (а) показаны взаимоотношения 10 признаков - главных компонент химического состава объектов (1) и независимо от него 10 признаков минерального (2): орто- и клинопироксенов - орх и срх, оливин - ol, лабрадора lb, андезина - ad, амфибола - amf, биотита - bi, кварца - q, олигоклаза - og, ортоклаз-микрперита - or в 7 главнейших магматических породах соответственно, по Р.А. Дэли и Э.С. Ларсену [13, с. 14]. Справа (б) показаны взаимоотношения самих объектов: дунита - Du, габбро - Gb, диорита Dy, кварцевого диорита - Q-Dy, гранодиорита - Gd, сиенита - Sy и гранита - Gr, установленные по указанным признакам химического состава (1) и минерального

Т а б л и ц а 34

Факторное решение для 10 главных окислов в 7 породах Р.А. Дэли

Характеристики решения				Средние корреляции		
Фактор*		\overline{TR}_i	$\overline{d_{2i}}$	I	II	III
"Мафиты"	I	-0,90	-0,90	+0,94	+0,36	-0,81
"Мезиты"	II	-0,18	-0,20	+0,36	+0,95	-0,08
"Салиты"	III	+0,89	+0,96	-0,81	-0,08	+0,86

* I - MgO, H₂O, FeO, Fe₂O₃; II - CaO, TiO₂, Al₂O₃; III - SiO₂, Na₂O, K₂O.

Т а б л и ц а 35

Факторные решения для 10 главных минералов в 7 породах Э.С. Ларсена

Характеристика решения				Средние корреляции		
Фактор*		\overline{TR}_i	$\overline{d_{2i}}$	I	II	III
"Мафиты"	I	-0,45	-0,92	+0,72	+0,16	-0,15
"Мезиты"	II	+0,29	+0,24	+0,16	+1,00	+0,35
"Салиты"	III	+0,64	+0,90	-0,15	+0,35	+0,55

* I - *opx, cpx, ol, lb*; II - *ad*; III - *amf, bi, q, og, or*.

(2). Эта последовательность пород найдена (критерий d_{1j}) по химическому составу, а затем для этой последовательности показаны (а, б) особенности минерального. Классификаторы выделили следующие главные D_2 -группы факторов, или кластеры, по химическому составу: [MgO = H₂O, FeO = Fe₂O₃], [CaO = Al₂O₃ = TiO₂], [SiO₂, Na₂O = K₂O], по минеральному: [*opx* = *cpx*], [*ol* = *lb*], [*ad*], [*amf, bi, q, og, or*]. Ввиду громоздкости интерпретированные матрицы коэффициентов корреляции для "компонентного" решения не приводятся (см. для других задач в работе [151], примеры же "факторного" решения матриц даются в табл. 34 и 35); на диагоналях матриц проставлены "общности" - средние значения внутригрупповых корреляций, а в поле матриц - соответствующие "межгрупповые взаимодействия". Сравнивая решения между собой, легко заметить, что "межгрупповые взаимодействия" для химических признаков более контрастны, чем для минеральных (ср. особенно значения \bar{r} для крайних групп I и III в табл. 34 и 35). Это обусловлено лучшей разрешающей способностью метода при использовании химических признаков, "сквозных" для всех объектов, в противоположность минеральным, при использовании которых приходится иметь дело с преобладанием связанных рангов.

Подобным образом с помощью двумерного критерия могут решаться самые разнообразные задачи, результаты которых представляются чаще в форме более общего "компонентного" решения: 1) в виде вариацион-

ных диаграмм как для признаков, так и объектов, обычно с обозначением главных корреляционных связей; 2) в виде интерпретированных корреляционных матриц признаков и (или) объектов – упорядоченных по возрастанию значений дискриминатора и разделенных классификатором на факторные группы, или кластеры; 3) иногда дополнительно в виде аналогично упорядоченной таблицы исходных данных, а также промежуточных ранговых матриц, что позволяет полнее осмысливать результаты. При необходимости далее переходят к обобщению результатов в виде "факторных" решений, смысл которых понятен из рассмотренных примеров. Для удобства сравнения решений задач с неодинаковыми m и n , а также знаками трендов "абсолютные" критерии D_1 и D_2 обычно заменяются "относительными" d_1 и d_2 , имеющими тот же смысл, но изменяющимися в пределах от -1 до $+1$ (см. далее при описании алгоритма метода).

Разумеется, нет никаких ограничений, связанных с выбором признаков, которые могут относиться как к основному минерально-химическому составу пород, так и к любым микрокомпонентам, включая привнесенные при вторичных процессах (последние также могут быть предметом специального выявления и изучения). Рекомендуются, однако, по возможности включать в набор признаков, во-первых, "сквозные" компоненты состава и, во-вторых, характеризующие трендами разного знака¹.

Общий метод кластер-анализа кажется наиболее полезным для изучения различных вопросов комагматизма, выявления минеральных парагенезисов по химическому составу особо сложных минеральных ассоциаций, выяснения геохимических закономерностей распределения микрокомпонентов по минералам-носителям и т.п., в том числе по данным полуквантитативного спектрального анализа. В последнем случае рекомендуется характеризовать каждый изучаемый объект средним значением признаков, чтобы, пользуясь известным "механизмом \sqrt{N} ", снизить преимущественно случайные погрешности исходных данных до приемлемого уровня и исключить формальное влияние "любимых цифр" метода ПСА.

Важно, что ранговый непараметрический кластер-анализ горных пород по химическому составу, более доступному и точнее измеряемому по сравнению с модальными минеральным составом, дает практические такие же результаты, какие были бы получены независимо тем же кластер-анализом полноценных минералогических данных. Можно показать, кроме того, что одновременное "зависимое" использование обеих характеристик состава (в частности тех же 7 горных пород) не приводит к существенно иным D_2 -группам, но их обособление выполняется еще четче, с лучшей детальностью: по химическому составу: $[MgO = H_2O = FeO = Fe_2O_3]$, $[CaO = Al_2O_3 = TiO_2]$, $[SiO_2 = Na_2O = K_2O]$, по минеральному: $[opx = ol]$, $[cpx = lb]$, $[ad]$, $[amf]$, $[og = or = bi = q]$. В табл. 36 дано "факторное" решение, спе-

¹ Когда в исходные данные включают некоторое количество численно неохарактеризованных данных, надо быть уверенным, что они (обозначаемые "прочерками", качественной характеристикой "след", "менее...", и т.п.) относятся к наименьшим значениям признака. В таких случаях допустимо обозначать единственный "прочерк" рангом 1, а несколько – средним арифметическим значением из соответствующего количества наименьших рангов (1, 2,...). То же делается для совпадающих значений признака с учетом их расположения в ряду всех используемых рангов.

Таблица 36

Факторное зависимое решение для 10 главных окислов и 10 минералов в 7 породах Р.А. Дзели и Э.С. Ларсена (средние корреляции между минералогическими и химическими признаками)

$\overline{Tr}_i (м)$	$\overline{d}_{2i} (м)$	Минеральные факторы (м)	Химические факторы (х)		
			MgO+H ₂ O+ +FeO+Fe ₂ O ₃	CaO+Al ₂ O ₃ + +TiO ₂	SiO ₂ +Na ₂ O+ +K ₂ O
-0,55	-0,92	<i>ol + opx</i>	+0,82	+0,32	-0,58
-0,15	-0,52	<i>cpx + lb</i>	+0,59	+0,80	-0,06
+0,32	+0,20	<i>ad</i>	+0,10	+0,39	+0,14
+0,40	+0,68	<i>amf</i>	-0,23	+0,44	+0,39
+0,74	+0,92	<i>og + or + Bi + q</i>	-0,60	-0,09	+0,67
	$\overline{d}_{2i}(x)$	▶	-1,00	-0,68	+1,00
	$\overline{Tr}_i(x)$	▶	-0,92	-0,61	+0,75

циально выявляющее взаимосвязь минеральных факторов с химическими. Видно, что одни минералы (*ol + opx*, *ad*, *or + og + bi + q*) контролируются химическими признаками, не выходящими за пределы выделенных факторов (сплошные рамки указывают на удовлетворительное обособление соответствующих групп от остальных), а другие (*cpx + lb*, *amf*) также признаками из соседних групп.

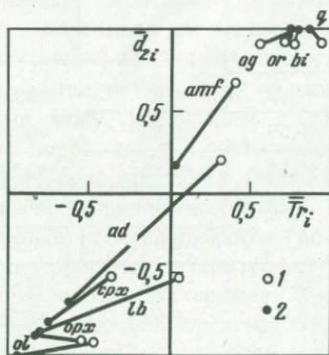
Более детальный анализ корреляций на уровне $\rho_{x,м} \geq 0,5$ показывает при этом, что кварц *q* контролируется только кремнеземом SiO₂, (средняя корреляция $\overline{\rho}_{м,х} = +0,89$); *bi - SiO₂ > K₂O (+0,60)*; *or - K₂O > Na₂O > SiO₂ (+0,89)*; *og - K₂O > Na₂O > SiO₂ (+0,68)*; *amf - CaO > Na₂O (+0,52)*; *ad - CaO (+0,54)*; *lb - Al₂O₃ = CaO = TiO₂ = FeO > Fe₂O₃ (+0,64)*; *cpx - Al₂O₃ = Fe₂O₃ > CaO > Fe₂O₃ > FeO (+0,83)*; *ol - MgO = H₂O > FeO > Fe₂O₃ (+0,76)*; *opx - FeO > Fe₂O₃ > MgO = H₂O (+0,75)*.

С другой стороны, можно говорить и о том, что содержание SiO₂ в породах обусловлено (на том же уровне $\rho_{x,м} \geq 0,5$, а не вообще) минералами *q > or > bi > og* ($\overline{\rho}_{x,м} = +0,74$); *K₂O - or > og > bi (+0,75)*; *Na₂O - or, og, amf (+0,69)*; *Al₂O₃ - cpx, lb (+0,82)*; *CaO - cpx > lb > ad = amf (+0,64)*; *TiO₂ - cpx > lb > opx (+0,73)*; *Fe₂O₃ - opx > cpx > lb > ol (+0,72)*; *FeO - opx > ol > lb > cpx (+0,76)*; *MgO - opx > ol > lb (+0,75)*; *H₂O* - opx > ol > lb (+0,75)*.

Кластер-анализ полной матрицы коэффициентов корреляции (ρ_n), полученной из матрицы рангов (R_{nj}) для 20 совместно взятых признаков химического и минерального состава семи рассматриваемых пород, позволяет обобщить эти результаты на вариационной диаграмме (рис. 42), где сопоставлены фигуративные точки 10 породообразующих минералов,

найденные прямо по минеральному составу (1) и соответствующих минералов (2), рассчитанных косвенно, по химическому составу, т.е. по окислам, контролирующим эти минералы на уровне корреляций $\rho_{m,x} \geq +0,5$ (см. выше). Несмотря на разброс точек (особенно для минералов группы "мезитов"), в целом имеется сильная корреляция (+0,96) между прямым и косвенным представлением минерального состава.

Здесь следует сказать о полезности приема "двойного ранжирования" любой матрицы первичных данных. Этот прием не включен нами в основной алгоритм общего метода, но это легко сделать для выявления и изучения особо слабых различий многомерного петрохимического состава



Р и с. 42. Сравнение взаимоотношений между компонентами минерального состава (1) и миналами (2), рассчитанными по химическому составу 7 типов пород Э.С. Ларсена-Р.А. Дэли ($\rho_{1,2} = +0,96$)

горф¹ х пород, например, лавовых потоков, осадочных толщ и т.п. объектов. "Двойное ранжирование" можно ввести в основной алгоритм кластер-анализа следующим образом: исходную матрицу $m \times n$ объектов, охарактеризованных i -ми признаками, сначала ранжируют рангами $R_j(1, 2, \dots, j, \dots, m)$, получая "обычную" матрицу R_{nj} . Эта матрица позволяет выявить практически сколь угодно малые различия m объектов по i -му признаку (например, 10 лавовых потоков по содержанию SiO_2 , Al_2O_3 и т.п.) и она используется в основном методе для получения матрицы ρ_n парных корреляций между признаками. Далее, вместо того, чтобы ранжировать матрицу исходных данных рангами $R_i(1, 2, \dots, i, \dots, n)$, образуя матрицу R_{mi} , как предусмотрено в основном алгоритме, эта операция выполняется теперь над рангами матрицы R_{nj} (далее поступают по алгоритму). Полученная "двойным ранжированием" матрица рангов $R_{mi}(R_{nj})$ выявляет особенности многомерного, i -признакового состава объекта более контрастно, чем обычная R_{mi} , но смысл ее не меняется.

С помощью "двойного ранжирования" первичных данных Р.А. Дэли и Э.С. Ларсена по семи породам можно показать, что максимальные ранги 20 признаков их минерального и химического состава ($R_i = 20$) для MgO , H_2O и ol свойственны только дуниту; TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO и lb , $орх$, $срх$ — габбро; Fe_2O_3 и ad — диориту; SiO_2 , CaO и ad — кварцевому диориту; SiO_2 , Na_2O и amf — гранодиориту; Na_2O , K_2O и $ор$ — сиениту;

¹ Коэффициенты корреляции ρ_m между многомерными составами объектов, вычисляемые по матрице $R_{mi}(R_{nj})$, легко интерпретируются в отличие от получаемых методом "многократной корреляции", по Ю.К. Буркову [19].

SiO_2 и q , og — граниту. Рассматривая аналогично следующие по величине наибольшие ранги $R_i = 19, 18, 17, \dots$, нетрудно убедиться, что с помощью рангов как химической, так, и минеральной составы горных пород описываются одинаково адекватно, почему ранговые методы обработки многомерной аналитической информации могут использоваться с полным доверием.

Алгоритм общего метода представлен ниже для общей (произвольной) постановки задачи. Всякая другая, частная постановка упрощает решение. Например, при "геологической" постановке исследователем может быть задана определенная последовательность объектов ($R_j = 1, 2, \dots, j, \dots, m$), включая такую, когда в любом месте последовательности имеется "развилка", характеризующая равновозможным значением ранга двух и более объектов (задается среднее арифметическое рангов). При такой постановке значения $Tr_{i(\text{геол})}$ определяются только заданной последовательностью, а значения дискриминатора D_{1j} — знаками этих трендов. При "геохимической" постановке задается значение тренда признаков $Tr_{i(\text{геох})}$, точнее — алгебраические знаки трендов, например, в соответствии с коэффициентами накопления В.И. Рехарского [105] или по иным соображениям. Тогда знаками $Tr_{i(\text{геох})}$ сразу определяются значения дискриминатора D_{1j} и т.д.

Алгоритм метода. Исходные данные: исходная таблица $n \times m$ значений признаков x_{ij} , систематизированных по строкам — для n "сквозных" i -х признаков и столбцам — для m изучаемых j -х объектов ($n > 5, m > 5$). Никаких предположений или сведений.

Подготовка данных. 1. Ранжировать исходную таблицу x_{ij} по каждой строке рангами i -го признака в j -х объектах $R_j = 1, 2, \dots, j, \dots, m$, образовав матрицу рангов R_{nj} .

2. Ранжировать ту же таблицу по каждому столбцу рангами разных признаков в j -м объекте $R_i = 1, 2, \dots, i, \dots, n$, образовав матрицу рангов R_{mi} .

3. Вычислить по матрице R_{nj} все парные коэффициенты корреляции ρ_i между признаками:

$$\rho_i = 1 - \frac{6 \cdot \sum_{j=1}^m d_j^2}{m(m^2 - 1)},$$

образовав полную матрицу $n \times n$ коэффициентов корреляции ρ_n .

4. Вычислить по матрице R_{mi} все парные коэффициенты корреляции ρ_j между объектами:

$$\rho_j = 1 - \frac{6 \cdot \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)},$$

образовав полную матрицу $m \times m$ коэффициентов корреляции ρ_m .

Определение дискриминаторов. 5. Выбрать по рангам матрицы R_{nj} произвольно i -й признак, предположительно накапливающийся к "салитовому" концу изучаемой последовательности, процесса и т.п. (петролого-геохимические задачи) или по матрице ρ_n i -й "контрастный" признак, характеризуемый наибольшей изменчивостью коэффициентов корреля-

ции, — критерий: $\sum_{i=1}^n |\rho_i| = \max$ (минералогические задачи). В любом случае предварительно присвоить всем рангам R_j в i -й строке матрицы R_{nj} те же знаки ("+" или "-"), что и в матрице ρ_n при коэффициенте корреляции ρ_i между выбранным и i -м признаком.

6. Вычислить в матрице R_{nj} по каждому столбцу вспомогательные алгебраические суммы рангов, учитывая присвоенные им знаки:

$$S'_{1j} = \sum_{i=1}^n R_{ji}.$$

7. Ранжировать полученные в матрице R_{nj} суммы S'_{1j} , начиная с наиболее отрицательной по величине, рангами $R'_j = 1, 2, \dots, j, \dots, m$, вычислить предварительные значения трендов Tr'_i всех i -х признаков относительно последовательности R'_j по формуле из п. 3 и выписать их в дополнительную колонку той же матрицы.

8. Сравнить знаки Tr'_i с предварительно принятыми (п. 5):

а) если знаки совпадут, перейти к п. 9;

б) если знаки не совпадут, присвоить i -м строкам матрицы R_{nj} новые знаки (Tr) и возвратиться к п. 6, продолжая такое "вращение" матрицы R_{nj} до совпадения знаков — последнего Tr_i с предыдущим, причем обычно удовлетворяется правило: $\sum_{i=1}^n |Tr_i| = \max$.

9. Присвоить всем рангам i -го признака в строках матрицы R_{mi} знаки Tr_i (по п. 8а) и вычислить значения дискриминатора объектов как алгебраические суммы рангов с их знаками по каждому столбцу:

$$D_{1j} = \sum_{i=1}^n R_i.$$

10. Ранжировать полученные в матрице R_{mi} значения D_{1j} , начиная с более отрицательного, рангами $R_j = 1, 2, \dots, j, \dots, m$ и сравнить последовательность объектов R_j с найденной R'_j по матрице R_{nj} (п. 6):

а) если последовательности совпадут, то зафиксировать значения D_{1j} и их ранги в порядке увеличения последних и перейти к п. 11;

б) если последовательности не совпадут, то проверить существенность их различий, для чего выписать последовательность R_j в дополнительную строку матрицы R_{nj} и по формуле п. 3 вычислить новые оценки Tr''_i , выписав их в следующую колонку матрицы R_{nj} , и возвратиться к п. 8.

"Вращение" обеих матриц R_{nj} и R_{mi} обычно быстро, в 1–3 приема, приводит к согласующемуся решению ($R'_j = R_j$), но иногда для какого-нибудь признака с $Tr_i \approx 0$ наблюдается "заикливание" процесса, выражающееся в бесконечном чередовании знаков "+" и "-" для Tr_i этого признака. Тогда целесообразно вычислить по матрице R_{mi} окончательные средние арифметические значения дискриминатора \bar{D}_{1j} для обеих ситуаций с чередованием знаков, ранжировать их рангами $R'_j = 1, 2, \dots, j, \dots, m$ и перейти к п. 11, зафиксировав значения по п. 10а.

11. Выписать ранги R_j окончательно найденных значений дискриминатора D_{1j} в дополнительную строку матрицы R_{nj} и для этой последовательности объектов вычислить окончательные значения трендов TR_i (по формуле п. 3), ранжировать их рангами $R_i = 1, 2, \dots, i, \dots, n$. Зафиксировать значения TR_i и их ранги в порядке увеличения последних.

Определение классификаторов. 12. Выписать из полной матрицы ρ_n в отдельную строку для каждого признака их символы в порядке убывания коэффициентов корреляции ρ_i , начиная с +1 на диагонали и обозначая убывание знаком ">" (иногда "="); заменить символы рангами TR_i (из п. 11) и, учитывая знаки ">" и "=" между ними, вычислить значение классификатора i -го признака D_{2i} как разность сумм рангов, найденных слева и справа от медианы расположения выписанных в строку значений рангов:

$$D_{2i} = \sum_{i=1}^{n/2} R_i - \sum_{n/2}^n R_i.$$

Ранжировать значения D_{2i} рангами $R_i = 1, 2, \dots, i, \dots, n$, начиная с наиболее отрицательных, и зафиксировать значения D_{2i} и их ранги в порядке увеличения последних¹.

13. Выписать из полной матрицы ρ_m в отдельную строку для каждого объекта их символы в порядке убывания коэффициентов корреляции ρ_j , начиная с +1 на диагонали и обозначая убывание знаком ">" (иногда "="); заменить символы рангами дискриминатора D_{1j} (из п. 10а) и, учитывая знаки ">" и "=" между ними, вычислить значения классификатора j -го объекта D_{2j} как разность сумм рангов, найденных слева и справа от медианы расположения выписанных в строку значений рангов:

$$D_{2j} = \sum_{j=1}^{m/2} R_j - \sum_{m/2}^m R_j.$$

Ранжировать значения D_{2j} рангами $R_j = 1, 2, \dots, j, \dots, m$, начиная с наиболее отрицательных, и зафиксировать значения D_{2j} и их ранги в порядке увеличения последних.

Представление результатов. 14. Вычислить относительные значения дискриминатора объектов $-1 \leq d_{1j} \leq +1$, не зависящие от количества использованных признаков (n) и соотношения признаков, характеризующих в данной задаче положительным трендом (\bar{n}) или отрицательным (\bar{n}) по формуле:

$$d_{1j} = 2D_{01j} - 1,$$

в которой дополнительный дискриминатор $0 \leq D_{01j} \leq +1$ учитывает смещение найденных оценок $D_{1j(\min)} \leq D_{1j} \leq D_{1j(\max)}$ вследствие неравных \bar{n} и \bar{n} , а также неодинаковых в разных задачах n , причем

$$D_{01j} = \frac{D_{1j} - D_{1j(\min)}}{D_{1j(\max)} - D_{1j(\min)}},$$

$$D_{1j(\min)} = \bar{n}(\bar{n} + 1) - n(n + 1)/2,$$

$$D_{1j(\max)} = n(n + 1)/2 - \bar{n}(\bar{n} + 1).$$

¹ Операция определения классификаторов D_{2i} (и подобно $1D_{2j}$), названная нами "инверсией" корреляционной матрицы, эквивалентна полному перебору всех n^2 значений парных коэффициентов корреляции ρ_i каждого признака со всеми остальными, что предусматривалось в кластер-анализе по методу "ветвящихся связей", по Р.Б. Каттелу [151], но метод "инверсии" проще и не требует субъективных решений; сравнение методов было сделано нами [32].

При работе вручную иногда удобнее сразу вычислять (по матрице R_{nj}) значение дискриминатора:

$$d_{1j} = (\bar{S}_j^+ - \bar{S}_j^-)/(n/2),$$

где \bar{S}_j^+ — среднее арифметическое из n^+ рангов признаков, охарактеризованных в j -м объекте положительными трендами, а \bar{S}_j^- — среднее из n^- рангов с отрицательными (значение $n/2$ соответствует максимальному по модулю значению $\bar{S}_j^+ - \bar{S}_j^-$).

15. Вычислить относительные значения классификаторов, равные:

$$d_{2i} = D_{2i}/(n^2/4),$$

$$d_{2j} = D_{2j}/(m^2/4).$$

16. Построить вариационные диаграммы в координатах: для признаков TR_i (абсцисса), d_{2i} (ордината), для объектов аналогично d_{1j} , d_{2j} , обозначив главные ρ -связи между фигуративными точками.

17. Выделить факторные D_2 группы признаков и объектов по значениям соответствующих классификаторов, руководствуясь их равенством или относительной близостью. Упорядочить матрицы коэффициентов корреляции по возрастанию значений классификаторов, разграничив факторные группы между собой и расположив признаки или объекты внутри групп по возрастанию значений дискриминаторов, учитывая наличие или отсутствие существенных ρ -связей между ними по вариационной диаграмме ("компонентное" решение). Если требуется, обобщить факторы, как описано в преамбуле к методу ("факторное" решение), упорядочить, если нужно, исходную таблицу и матрицы рангов для неформального изучения результатов.

Специальный метод

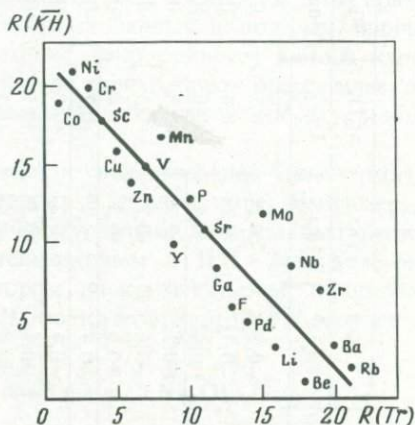
Первоначально такой ранговый метод был предложен и подробно описан нами для быстрого петрохимического сравнения и систематизации магматических пород по строго определенному набору признаков — процентных содержаний 10 главных окислов — с заранее присвоенными им для дискриминатора (LM) постоянными знаками геохимического тренда — "+", если средний коэффициент накопления KH В.И. Рехарского менее 1, и "-", если он более 1, а для эмпирически подобранного классификатора (KN) — знаки, способствующие лучшему разрешению близких химических составов пород [136]. Выражения для дискриминатора LM и классификатора KN уже приводились в этой главе (см. разд. "Постановка исследования"). Была также показана защищенность результатов этого специального метода от значительных аналитических погрешностей и достаточный учет при этом как модального состава пород [136], так и важнейших геохимических закономерностей их эволюции [36, 106].

Представление о взаимоотношениях главнейших интрузивных пород и их эффузивных аналогов на вариационных $LM-KN$ диаграммах дают рис. 45, 48, 50, 52 и 54. Дискриминатор LM , базирующийся на представительном наборе признаков, связан, как указывалось [136], с показателем цветности пород, их плотностью, а с учетом их петрохимических особен-

ностей — также с их кремнекислотностью и, возможно, другими их свойствами, почему сам является своего рода константой породы. Дискриминатор LM по его смыслу принципиально не отличается от дискриминатора D_{1j} в общем методе кластер-анализа, но характеризует породу в условиях заданного, геохимического, тренда признаков.

В обобщающей силе дискриминатора LM можно убедиться, установив его значения для надежно аттестованных стандартных образцов по их петрохимическому составу — 10 главным окислам, а затем рассмотрев в зависимости от найденных LM : 1) последовательность образцов $R_j(LM)$,

Р и с. 43. Тесная корреляция между средними коэффициентами накопления \overline{KH} В.И. Рехарского и геохимическими трендами Tr_i важнейших микрокомпонентов, определенными по 12 стандартным образцам ($R(KH) = 22 - R(Tr)$; $\rho = -0,92$)



2) тренды других элементов (микрокомпонентов) этих СО для найденной последовательности, 3) матрицу коэффициентов корреляции между микрокомпонентами и главными окислами. Для этого были взяты 12 СО различных пород. Они расположились по возрастанию $R_j(LM)$ в следующем нормальном порядке (вслед за рангом, после названия СО в скобках указываются соответственно значения LM и KN): 1 — дунит DTS-1, США (-9, -5); 3 — серпентинит SW, ГДР (-3, -5); 3 — перидотит МУ 1, СССР (-3, -2); 3 — горнблендит МУ 3, СССР (-3, +6); 5,5 — габбро нормальное 1041, СССР, рабочий стандарт ИГЕМ (-1, +9); 5,5 — базальт оливинный 1045, СССР, рабочий стандарт ИГЕМ (-1, +6); 7 — диорит DRN-1, Франция (+1, +7); 8 — андезит AGV-1, США (+7, +8); 9,5 — гранодиорит МК 4, СССР (+13, +10); 9,5 — сиенит SY-2, Канада (+13, +13); 11 — нефелиновый сиенит "Хибины-Генеральная" НС-1, СССР (+15, +6); 12 — гранит G-1, США (+17, +10).

Тренды, вычисленные для 21 микрокомпонента этих СО соответственно указанной последовательности (она установлена по другим, породообразующим, компонентам), оказались тесно коррелированными (-0,92) с коэффициентами накопления В.И. Рехарского \overline{KH} [105], что свидетельствует о хорошем согласии всех этих данных между собой. Связь ранжированных величин \overline{KH} и Tr_i показана на рис. 43.

Обобщающие значения коэффициентов корреляции ρ , интерпретированные в строгом соответствии с трендами как породообразующих компонентов, так и микрокомпонентов 12 СО, приведены в табл. 37. Видно,

Таблица 37

Характерные тренды микрокомпонентов горных пород и их корреляционные связи с породообразующими компонентами (по 12 СО, упорядоченным по дискриминатору*)

Компоненты и $T\gamma_i$		MgO	FeO	H ₂ O ⁺	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	K ₂ O
		-0,94	-0,68	-0,46	-0,21	+0,11	+0,17	+0,56	+0,89	+0,92	+0,98
Co	-0,93	+0,9	+0,6	+0,6	+0,2	-0,2	-0,2	-0,5	-0,8	-0,9	-0,9
Ni	-0,82	+0,8	+0,4	+0,7	+0,4	-0,3	-0,2	-0,4	-0,7	-0,9	-0,8
Cr	-0,73	+0,8	+0,4	+0,3	-0,2	-0,4	-0,4	-0,6	-0,9	-0,6	-0,8
Sc	-0,44	+0,4	+0,7	+0,4	+0,5	+0,7	+0,7	+0,3	-0,3	-0,5	-0,4
Cu	-0,18	+0,1	+0,5	+0,3	+0,5	+0,6	+0,7	+0,4	-0,1	-0,2	-0,1
Zn	-0,05	+0,1	+0,5	+0,3	+0,3	+0,6	+0,3	+0,2	+0,1	-0,0	+0,0
V	+0,01	-0,1	+0,5	+0,2	+0,4	+0,9	+0,9	+0,7	+0,2	-0,1	+0,1
Mn	+0,02	+0,0	+0,4	+0,1	+0,1	+0,4	+0,2	+0,3	+0,2	-0,1	+0,1
Y	+0,54	-0,5	-0,0	-0,2	+0,1	+0,7	+0,5	+0,6	+0,7	+0,5	+0,6
P	+0,65	-0,6	-0,2	-0,2	+0,2	+0,6	+0,5	+0,7	+0,8	+0,6	+0,7
Sr	+0,67	-0,7	-0,3	-0,3	-0,1	+0,4	+0,5	+0,9	+0,8	+0,6	+0,7
Ga	+0,74	-0,7	-0,3	+0,3	+0,1	+0,4	+0,4	+0,7	+0,8	+0,6	+0,8
F	+0,75	-0,6	-0,7	-0,2	+0,1	+0,0	-0,0	+0,3	+0,7	+0,6	+0,7
Pb	+0,77	-0,7	-0,8	-0,2	+0,0	-0,1	-0,1	+0,4	+0,7	+0,7	+0,8
Mo	+0,80	-0,8	-0,3	-0,4	-0,3	+0,4	+0,4	+0,5	+0,7	+0,7	+0,8
Li	+0,84	-0,8	-0,4	-0,4	-0,3	+0,2	+0,1	+0,5	+0,8	+0,9	+0,8
Nb	+0,86	-0,8	-0,5	-0,4	-0,1	+0,2	+0,2	+0,5	+0,9	+0,7	+0,9
Be	+0,89	-0,8	-0,5	-0,3	-0,0	+0,3	+0,2	+0,6	+0,9	+0,8	+0,9
Zr	+0,90	-0,9	-0,5	-0,4	-0,1	+0,3	+0,3	+0,6	+1,0	+0,8	+1,0
Ba	+0,92	-1,0	-0,6	-0,4	-0,1	+0,2	+0,3	+0,7	+0,9	+0,9	+0,9
Rb	+0,95	-0,9	-0,7	-0,5	-0,2	+0,1	+0,1	+0,5	+0,8	+0,9	+0,9

* Статистически значимы (0,05) величины $\rho \geq |0,5|$.

что микрокомпоненты, как правило, весьма удовлетворительно разбиваются на группы, связанные с определенными породообразующими окислами и с соответствующими им минералами-носителями: факторная группа $[MgO + FeO + H_2O]$ контролирует группу $[Co, Ni, Cr]$, группа $[FeO + Fe_2O_3 + CaO + TiO_2]$ — группу $[Sc, Cu, Zn]$, близкая к ней группа $[FeO + Fe_2O_3 + CaO + TiO_2 + Al_2O_3]$ — группу $[V]$, группа $[CaO + TiO_2 + Al_2O_3 + Na_2O + SiO_2 + K_2O]$ — группу $[Y, P, Sr, Ga]$, группа $[Al_2O_3 + Na_2O + SiO_2 + K_2O]$ — группу $[F, Pb, Mo, Li, Nb, Be, Zr, Ba, Rb]$; лишь Mn очень слабо контролируется окислами $(FeO + CaO)$. На этом примере, основывающемся на надежных исходных данных и поэтому типичном, видно, что использование специального (упрощенного) метода кластер-анализа петрохимической систематизации горных пород обеспечивает адекватное отражение и их геохимических особенностей (по микрокомпонентам).

Следует упомянуть о возможности использования кластер-анализа для изучения процессов, протекающих в земной коре. Например, для изучения процессов гипергенного выветривания автором был развит и применен совместно с Д.Д. Котельниковым и Н.Н. Зинчуком метод $LM-OK$ диаграмм [152], в котором дискриминатором, по-прежнему, служит "лейко-мелано-индекс" LM , но классификатор KN заменен "индексом окисленности" OK :

$$OK = (\overline{Fe_2O_3} + \overline{Al_2O_3} + \overline{H_2O^+}) - (\overline{FeO} + \overline{MgO} + \overline{Na_2O}),$$

в котором аналогично KN используются уже найденные ранги признаков из ряда $1, 2, \dots, i, \dots, 10$; значения $-21 \leq OK \leq +21$ откладываются по ординате против соответствующих объекту значений $-25 \leq LM \leq +25$. Геометрическое место точек объектов определяется сложением компонентов LM и OK , как показано на рис. 44 (врезка), что позволяет выделять на вариационной $LM-OK$ диаграмме ареалы исходных, промежуточных и конечных продуктов выветривания, сравнивать их с "эталонными", а также с ареалами минералов, получая векторы соответствующих процессов.

На том же рис. 44, а представлены ареалы важнейших минералов, встречаемых в конечных продуктах выветривания, построенные нами по литературным данным (крестики обозначают центры распределения): серпентина — spt , $N = 28$ [16, 21, 37, 87, 130], вермикулита — wmt , $N = 9$ [16, 37, 40], монтмориллонита — mmt , $N = 11$ [37, 115], гидрослюд — ill , $N = 14$ [37, 85, 115], каолинита — klt , $N = 11$ [37, 85, 115], а также теоретические составы водной кремнекислоты (халцедона) — $q \cdot aq$, кальцита — cc , доломита — dm , гётита — ht , гиббсита — hb и бемита — bm . Учитывая положения на диаграмме соответствующих первичных минералов (для общего представления достаточно знать характерные величины дискриминатора LM таких минералов [136]), по вариационной $LM-OK$ диаграмме можно получить достаточно наглядную картину смены минералов в процессе выветривания и в других подобных процессах.

На рис. 44, б представлены ареалы главных продуктов выветривания, построенные нами по различным источникам [40, 67, 85, 104, 116 и др.], сопоставленные на диаграмме с общим полем, характерным для магматических пород, в котором для ориентировки символами обозначены

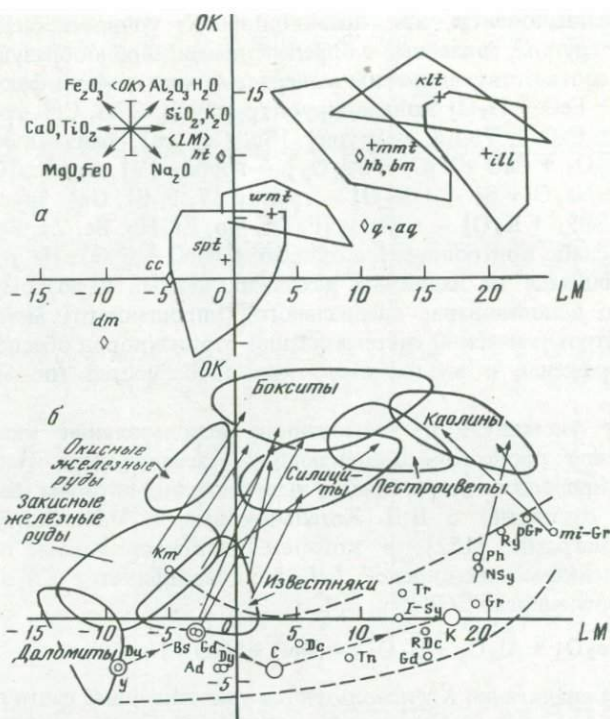


Рис. 44. Вариационные LM-OK диаграммы химических составов
 а – главные минералы кор выветривания; б – главные породы кор выветривания и некоторые магматические породы (пояснения в тексте)

их важнейшие представители (средние составы взяты в основном по С.Р. Нокколдс [210]): *Du* – дуниты, *Kt* – кимберлиты, *Bs* – базальты, *Gb* – габбро, *Dy* – диориты, *Ad* – андезиты, *Dc* – дациты, *Tn* – тоналиты, *I-Sy* – лейкократовые сиениты, *Tr* – трахиты, *Gd* – гранодиориты, *RDc* – риодациты, *Gr* – граниты, *Ру* – риолиты, *p-Gr* – плагиограниты, *mi-Gr* – микроклиновые граниты, *NSy* – нефелиновые сиениты, *Ph* – фонолиты. В поле магматических пород обозначены положения средних петрохимических составов магматических пород: ультраосновных – *У*, основных – *О*, средних – *С* и кислых – *К*, по А.П. Виноградову [24] с коррекцией данных по FeO, Fe₂O₃ (III) и H₂O по А.А. Беусу [14]. Кажется интересной незаполненная в середине LM-OK диаграммы область (рис. 44, б), верхнюю часть которой занимают песчаники, а нижнюю – внутренние воды материков, термальные воды и воды из включений горных пород (мало данных).

Не менее интересны направления векторов, полученных данным методом по полным профилям выветривания различных пород как магматических, так и терригенно-карбонатных (на цифровом материале Д.Д. Котельникова и Н.Н. Зинчука, С.С. Чекина и других исследователей), которые как бы "обходят" незаполненную область химических составов между зоной магматических пород и конечными продуктами выветривания.

Векторы указывают на возможность использования *LM-OK* диаграмм для суждения о конечных продуктах по составу исходных, а в некоторой мере, если дальнейшее накопление фактического материала по полным профилям выветривания не отвергнет картину, нарисованную на рис. 44, б, и для суждения о возможном составе первичных образований по составу элювиальных. Последнее представляется особенно интересным в свете проблемы источников сырья — бокситов, каолинов и др. полезных ископаемых, почему кажется актуальным дальнейшее накопление фактов с целью разработки общей концепции о закономерностях гипергенного преобразования природного вещества. Как и для познания эволюции силикатов [36, 106, 136], кластер-анализ химического состава является эффективным методом не только корректной обработки, но и весьма наглядного обобщения аналитической информации о гипергенных процессах.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что объективное существование проблемы правильности аналитической информации, лучшей из имеющейся в руках исследователя горных пород, но все еще обремененной слишком большими межлабораторными расхождениями, ставит перед ним трудные, не всегда удобно решаемые задачи аналитического обеспечения, включая обращение к межлабораторному анализу и использование корректных методов обработки данных, нелегкие задачи обеспечения представительности исходных данных и адекватности конечных результатов исследования.

Положительным моментом является состоятельность аналитической информации в целом, что снимает вопрос о доверии исследователя ко всей массе уже имеющейся информации, а также установленная устойчивость информации и улучшение ее качества с течением времени главным образом вследствие распространения идей стандартизации и расширения использования стандартных образцов. Последние призваны оказать решающее влияние на повышение качества аналитической информации не только вообще, но и во многих конкретных работах, когда они используются для контроля правильности результатов и их коррекции, а также при непосредственном применении в качестве градуировочных образцов.

Создание стандартных образцов само по себе представляет достаточно сложную и трудоемкую задачу, а нередко и проблему. Различным аспектам создания стандартных образцов (как системы) посвящены следующие 4 главы.

ЕДИНАЯ СИСТЕМА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
СОСТАВА МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

Значение стандартных образцов как средства обеспечения правильности результатов измерений состава горных пород всеми аналитическими методами, включая химические, было понято, хотя и не сразу, после опубликования итогов международного изучения образцов гранита G-1 и диабазы W-1 [186, 218]. Большинство зарубежных исследователей-разработчиков других СО горных пород, следовало как отмечалось [27], в "фарватере" этой работы, во многом повторяя ее ошибки и на протяжении двух десятилетий почти не выходя за пределы тех же типов пород — это граниты GR, GA и GH и базальт BR, появившиеся в 1963–1966 гг. (Франция), гранит GM и базальт BM — в 1966 г. (ГДР), гранит JG-1 и базальт JB-1 — в 1971 г. (Япония), гранит 1-1 и долерит 1-3 — в 1972 г. (Великобритания) ...

Мы не последовали установившемуся шаблону, когда в 1964–1965 гг. начинали первый в Советском Союзе межлабораторный статистический эксперимент, одной из целей которого изначально являлась разработка не отдельных СО, а их представительной, петрохимически взаимосогласованной системы [150, с. 60]. Уже на I этапе эксперимента были созданы головные образцы будущей системы, охватывающие главнейшие типы магматических пород: ультраосновные — перидотит ПИМ-1, основные — диабаз ДИМ-1, кислые — гранодиорит "Рыжик" и щелочные — миаскит МИВ-1. Эти первые отечественные стандартные образцы были аттестованы в 1969 г. как стандарты ИГЕМ АН СССР [150], переаттестованы в 1974 г. с учетом их апробации в аналитической практике, а затем — в 1980–1981 гг. они органически вошли в Единую систему государственных стандартных образцов состава магматических горных пород — ЕС ГСО — м.г.п. — под новыми индексами: МУ 1, МО 1, МК 1, МЩ 1, [111–114]. Полный перечень изучавшихся образцов — их рабочие номера по этапам и сериям эксперимента и соответствующие им стандартные образцы Единой системы уже были представлены в главе I (см. табл. 3).

Оригинальная программа нашего эксперимента, благодаря учету в ней всего предшествующего опыта и ее поддержке со стороны ведущих аналитических центров страны и особенно производственно-аналитических лабораторий, позволила решить поставленную задачу за 10–15 лет. Эту задачу мы ограничили созданием материальных носителей правильной информации — определенной совокупности стандартных образцов.

Важнейшими отличительными характеристиками такой созданной впервые совокупности образцов, или Единой системы, по нашему мнению, являются: 1) представительность типов пород, составивших образцы системы, 2) полнота и равная надежность характеристик состава, 3) их взаимосогласованность. Взаимосогласованность характеристик состава определяется, кроме единства цели, также единством методологии, технологии и принципов аттестации образцов системы. Указанные отличительные характеристики будут рассмотрены в соответствующих разделах этой главы.

Правильность избранного нами системного подхода к стандартизации в области измерений состава горных пород все более подтверждается, во-первых, наблюдающимся усилением интереса исследователей к расширению типов стандартных образцов и, во-вторых, к их применению в рамках более широких систем информационного обеспечения.

Примерами первого рода служат появление известных серий Геологической службы США: II – в 1969 г. [191, 193] из 6 образцов (дунит DTS-1, перидотит PCC-1, базальт BCR-1, андезит AGV-1, гранодиорит GSP-1 и гранит G-2); III – в 1976 г. [230] из 8 разнородных образцов, включающей Гавайский базальт BHVO-1, кварцевый латит QLO-1, риолит RGM-1, нефелиновый сиенит STM-1; также серии Института металлургии ЮАР (NIM) – 1972–1978 гг. [218, 229] из 6 образцов (дунит *D*, пироксенит *P*, норит *N*, гранит *G*, сиенит *S* и луаврит *L*). Правда, и для этих серий все еще характерен уже критикованный [27, 88, 137, 168, 192, 220 и др.] значительный произвол в методике установления рекомендованных содержаний и самой постановке работ, видимо, унаследованные от первой американской работы [186, 218]. Подобные "международные" СО, исключая разрабатываемые по линии СЭВ в ГДР, часто вообще не содержат оценок надежности рекомендаций и тем более сведений о сопоставимости образцов между собой, причем не редкость и неквалифицированная оценка качества пробоприготовления материала (см. гл. IV разд. "Методика и результаты измерения однородности материала"), что в целом допускает сомнения в возможности считать "международные" СО в полном смысле стандартными образцами [168] и не свидетельствует о сколько-нибудь системном подходе большинства зарубежных исследователей к проблеме стандартизации.

В более широком аспекте другого рода системный подход чаще обнаруживается в последних работах советских исследователей [1, 6, 29, 97, 98, 137, 153, 155, 156 и др.]. Здесь, наряду с обсуждением общей проблемы петрохимических и геохимических эталонов [1, 29, 153 и др.], представляются интересными конкретные задачи, которые решались бы на базе стандартных образцов состава горных пород, с одной стороны, посредством "включения" СО как материальных носителей правильной информации в более общие, даже глобальные, системы обеспечения собственно геолого-геохимических работ [1, 29 и др.], с другой – посредством "подключения" к базовым СО параллельных или нисходящих систем обеспечения собственно лабораторных работ, в том числе посредством "подключения" региональных СО и контрольных образцов [55, 60, 64, 81 и др.].

Роль стандартных образцов в анализе горных пород и их применение характеризуются специфическими особенностями. В анализе промышленных материалов, и в первую очередь металлов и сплавов, идеи стандартизации раньше нашли признание и проводятся в жизнь гораздо полнее и с большими метрологическими основаниями, чем это пока возможно для природного вещества [98, 156 и др.]: состав промышленных материалов и диапазоны измерений обычно воспроизводятся от партии к партии в пределах марки продукции, а количество марок велико, но не безгранично. Между марками промышленных материалов и типами или разновидностями горных пород – важнейших представителей природного вещества –

существует только формальное сходство, а на деле — огромное различие. Во-первых, отобранная на местности проба каменного материала сама по себе не повторима; во-вторых, понятие типа горной породы или ее разновидности очень широкое и недостаточно конкретное (вариации состава, свойств и особенностей породы значительны и неопределенны); в-третьих, количество типов и разновидностей горных пород велико, практически безгранично, учитывая многочисленные переходы между ними, а по вариациям содержаний микрокомпонентов, зависящим не только от типоморфных особенностей по главным минералам, но и от региональных, просто не поддается учету. Ввиду этого, никогда нельзя рассчитывать на действительное тождество или близкое сходство между анализируемой пробой и применяемым стандартным образцом (при этом фактические различия между ними обычно остаются неизвестными). На практике, следовательно, и не может быть другой возможности, кроме приближенного и предположительного учета этого фактора. По оценкам В.В.Аносова и др. [6], это приводит к объему номенклатуры требуемых СО (горных пород, а также руд), исчисляемому порядком 500 наименований, а по самой минимальной — 110, причем последняя фактически удовлетворяется (и не по всем компонентам) не более, чем на одну треть.

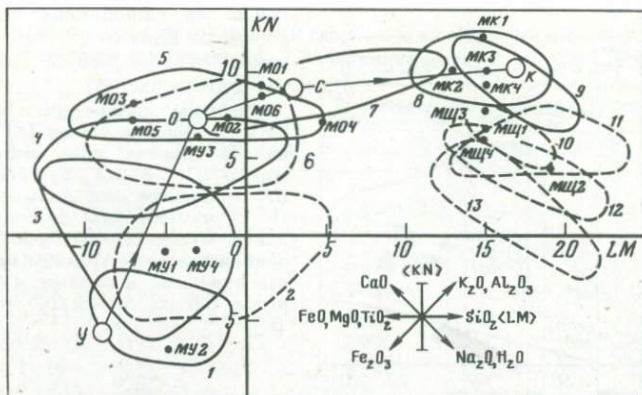
Указанные особенности ясно свидетельствуют о больших трудностях метрологически обоснованного применения СО в области анализа природного вещества и на практике приводят к невозможности соблюдения принципа полного соответствия между составами реальных проб и СО. В отличие от анализа промышленных материалов любые инструктивные указания в этом отношении аналитикам приходится рассматривать как "добрые пожелания", на которые, безусловно, следует ориентироваться, но которые почти никогда нельзя выполнить.

Таким образом, имея дело в анализе природного вещества с явно "диффузной системой", мы не можем ожидать ничего хорошего от детерминистского подхода к проблеме стандартизации, но, с другой стороны, мы должны стремиться к "хорошему" приближенному решению.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕДИНОЙ СИСТЕМЫ

Представительность образцов

Можно говорить, во-первых, о полноте представления образцами системы важнейших типов горных пород и, во-вторых, о полноте выражения типа избранным образцом. То и другое — трудные задачи, не решаемые однозначно, так как при отборе образцов приходилось учитывать многие факторы: распространенность породы и ее практическое значение, наличие или отсутствие других стандартных образцов близкого типа, изменчивость минерально-химического состава и богатство или бедность породы данного типа микрокомпонентами, а также факторы, зависящие от выбора других типов пород — прежде всего распределение величин содержаний аттестуемых компонентов по предполагаемым образцам, которые должны охватывать характерные пределы вариаций состава магматических пород и по возможности равномерно перекрывать интервал вариаций. Учитывая большой перечень аттестуемых компонентов и необходимость ограни-



Р и с. 45. Расположение стандартных образцов Единой системы относительно ареалов химического состава горных пород

1 – дуниты (МУ 2); 2 – кимберлиты (МУ 4); 3 – перидотиты (МУ 1); 4 – пироксениты (МУ 3); 5 – габбро (МО 3, МО 4, МО 5); 6 – базальты (МО 1, МО 2); 7 – анортозиты автономные (МО 6); 8 – гранодиориты (МК 1, МК 2); 9 – граниты нормальные (МК 3, МК 4); 10 – уртиты (МЩ 3); 11 – нефелиновые сиениты – миаскитовые (МЩ 1); 12 – то же – хибинитовые (МЩ 2); 13 – то же – агпайтовые (МЩ 4); Y, O, C, K – средние химические составы ультраосновных, основных, средних и кислых пород

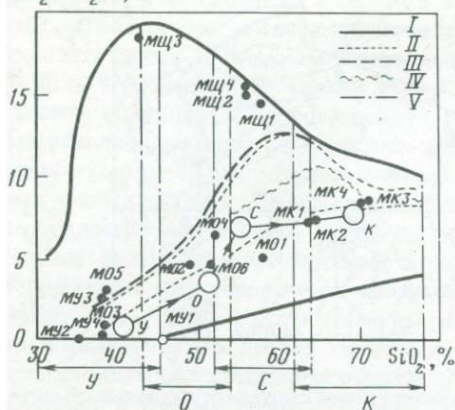
читься минимальным количеством образцов (как ввиду значительной трудоемкости исследования, так и для компактности системы), это оказалось особенно трудным. Многие образцы – представители “чистых” петрохимических типов – оказывались бедными и менее разнообразными по микрокомпонентам по сравнению с образцами, затронутыми теми или иными процессами их природного изменения, и здесь нельзя было избежать компромиссных решений.

В итоге в систему были включены следующие СО: перидотит МУ 1 (ПИМ-1), дунит МУ 2, горнблендит МУ 3, кимберлит МУ 4; диабаз МО 1 (ДИМ-1), базальт МО 2, габбро (оруденелое) МО 3, габбро (амфиболитизированное) МО 4, рудное оливковое габбро МО 5, анортозит МО 6; гранодиориты МК 1 (“Рыжик”) и МК 2, биотитовый гранит МК 3 и биотит-роговообманковый гранит МК 4; миаскит МЩ 1 (МИВ-1), мариуполит МЩ 2, уртит МЩ 3 и луаврит МЩ 4 (см. табл. 3).

Положение 18 СО Единой системы представлено на петрохимических диаграммах двух видов; 1) на рис. 45 – в системе $LM-KN$ индексов с помощью 10-признакового кластер-анализа на фоне ареалов встречаемости горных пород соответствующих типов [136] и 2) на рис. 46 – в системе $SiO_2 - (Na_2O + K_2O)$, т.е. с помощью трех наиболее точно измеряемых признаков химического состава на фоне распространенности групп магматических пород (по Е.Д. Андреевой и др. [5]). На обеих диаграммах обозначены также средние химические составы пород (Y, O, C, K), взятые по А.П. Виноградову [24] с поправками по А.А. Беусу [14].

Диаграммы показывают, что выбранные образцы в целом удовлетворительно представляют по общему химическому составу соответствующие типы главнейших пород. Наименее удачным (см. рис. 45) кажется выбор

$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}), \%$



Р и с. 46. Расположение стандартных образцов Единой системы на диаграмме Харкера-Гроута (обозначения те же, что на рис. 45)

Границы распространения пород, по Е.Д. Андреевой и др. [5]: I — верхняя и нижняя для магматических пород, II — то же для субщелочных, III — нижняя для фельшпатоидных, IV — нижняя для щелочно-пироксеновых и щелочно-амфиболовых, V — приблизительные границы между ультраосновными породами (Y), основными (O), средними (C) и кислыми (K)

представителей миаскитовых нефелиновых сиенитов МЩ 1 и агпайтовых — МЩ 4, которые располагаются далеко от центров распределения ареалов этих пород (поля 11 и 13). Однако, по крайней мере, МЩ 1 — Вишневогорский миаскит — является типичным практически важным представителем миаскитов. Подробные данные о минерально-химическом составе образцов представлены в соответствующих разделах гл. III. Из диаграммы на рис. 46 видно также, как хорошо контролируют образцы (МУ—МО—МК) линию магматической дифференциации пород основного ряда (Y—O—C—K) и как четко отделяются стандартными образцами МЩ породы щелочного ряда.

Полнота и надежность характеристик

Эти факторы зависят главным образом от распространенности в лабораториях методик определения компонентов горных пород, особенно микрокомпонентов, с необходимой "чувствительностью" (см. гл. I разд. "Аналитические методы) и от соотношения между достигнутой величиной межлабораторной погрешности измерений и допустимой общественно необходимыми требованиями (см. разд. "Правильность информации"). Эти причины взаимосвязаны ввиду выявленной зависимости между распространенностью методов и уровнем содержания компонента над пределом измерений (гл. VI).

Интервалы аттестованных содержаний 18 главных компонентов, перекрываемые образцами Единой системы, показаны в обобщающей таблице 38. Они типичны для пород ультраосновного, основного, кислого и щелочного составов и по ведущим породообразующим компонентам SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (общ.), Fe_2O_3 (III), FeO (II), MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 и MnO характеризуются большой полнотой аттестованных данных (по всем или почти всем образцам). Наименьшей полнотой отмечены данные по H_2O , F, CO_2 и P_2O_5 , причем в отношении определения кристаллохимической и гигроскопической влаги в первую очередь следует говорить о крайне неудовлетворительном состоянии распространенных методик их определения гравиметрическим методом, а в остальных случаях —

Таблица 38

Интервалы аттестованных содержаний главных компонентов (в %), перекрываемые СО Единой системы (округлены до 1–2 значащих цифр)

Компонент	По системе (число СО)		В том числе по наборам СО*			
			МУ 1–4	МО 1–6	МК 1–4	МЦ 1–4
SiO ₂	35–71	(18)	35–45	38–58	64–71	43–58
Al ₂ O ₃	2–26	(17)	2–14	13–23	14–17	17–26
Fe ₂ O ₃ (общ)	2–21	(18)	8–18	6–21	2–5	3–7
Fe ₂ O ₃ (III)	1–8	(16)	2–7	1–18	1–2	1–5
FeO (II)	0,9–15	(17)	2–10	5–15	1–3	0,9–1
MgO	0,4–42	(17)	13–42	2–9	0,4–2	0,4–1
CaO	1–16	(17)	1–11	6–16	1–4	1–4
Na ₂ O	0,1–13	(17)	0,1–2	0,7–4	3–4	8–13
K ₂ O	0,04–6	(17)	0,04–0,4	0,2–2	3–6	4–6
H ₂ O (общ)	0,4–11	(6)	~11	0,4–2	~1	~0,4
H ₂ O ⁺	≈ 1	(2)	Не атт.	~1	Не атт.	Не атт.
H ₂ O ⁻	≈ 0,1	(2)	”	~0,1	”	”
TiO ₂	0,04–7	(17)	0,1–2	1–7	0,3–0,6	0,04–2
P ₂ O ₅	0,05–2	(13)	~ 0,2	0,1–2	0,1–0,2	0,05–0,4
MnO	0,03–0,2	(18)	0,1–0,2	0,08–0,2	0,03–0,2	0,08–0,2
CO ₂	0,1–6	(10)	0,5–6	0,2–0,4	~0,1	~0,7
S	0,02–0,1	(8)	0,03–0,05	0,07–0,1	~0,02	Не атт.
F	0,05–0,2	(5)	Не атт.	0,05–0,2	~0,1	”

* Некоторые не аттестованные, но рекомендуемые крайние значения: в наборе МУ – Al₂O₃ 0,32 ± 0,06 (МУ 2), CaO 0,22 ± 0,06 (МУ 2), Na₂O 0,048 ± 0,014 (МУ 2), TiO₂ 0,056 ± 0,018 (МУ 2); в наборе МО – S 0,009 ± 0,003 (МО 2) и S 0,007 ± 0,002 (МО 4); в наборе МЦ – MgO 0,10 ± 0,03 (МЦ 2), CO₂ 0,054 ± 0,017 (МЦ 1), F 0,34 ± 0,06 (МЦ 4).

также о недостаточных нижних пределах определения используемых методик. В работах, не требующих большой точности, в ряде подобных случаев могут быть использованы рекомендованные содержания отдельных породообразующих компонентов (см. гл. III); их наиболее интересные (крайние) значения даны в примечаниях к табл. 38.

Аналогичные интервалы по 23 микрокомпонентам показаны в табл. 39. По большому числу из них интервалы типичны и достаточно широки.

Надежность аттестованных характеристик СО Единой системы одинакова. Во-первых, обеспечивается 95%-ая доверительная вероятность того, что стандартные содержания C₀ (как аттестованные, так и рекомендованные) не выходят за значения ε₀ предельных погрешностей, указываемых в таблицах гл. III (см. табл. 45–52, 54–65, 67–74, 76–83), причем для аттестованных содержаний погрешности аттестации, s₀/√K₀, ничтожно малы по сравнению с нормируемой величиной среднеквадратичной погрешности σ_d, допускаемой [10] для рабочих средств измерений состава по основной (III) категории точности. Во-вторых, для всех образцов системы дается одинаковая гарантия, что при их правильном применении (см. гл. III), в первую очередь использовании массы материала не менее 0,1 г для СО

Таблица 39

Интервалы аттестованных содержаний микрокомпонентов (в г/т), перекрываемые СО Единой системы (округлено по шкале: 1-1,5-2-3-4-5-6-8)

Элемент	По системе (число СО)	В том числе по наборам СО*			
		МУ 1-4	МО 1-6	МК 1-4	МЩ 1-4
B	- (3)	He атт.	He атт.	10-30	He атт.
Ba	60-1400 (17)	60-300	100-1500	600-1500	150-800
Be	1-60 (15)	~1,5	1-60	1,5-4	4-15
Co	5-150 (16)	60-150	20-60	5-15	5-8
Cr	8-3000 (17)	15-3000	15-100	8-40	10-15
Cu	4-800 (17)	30-800	30-100	4-60	10-50
Ga	6-80 (17)	6-30	15-20	20-30	6-80
Ge	1-2 (12)	~2	1-2	1-2	1-1,5
La	6-400 (11)	He атт.	6-50	20-80	80-400
Li	4-40 (9)		10-15	30-40	4-40
Mo	1-5 (12)	~1,5	1,5-3	1-3	1-5
Nb	8-300 (11)	~40	8-80	8-20	100-300
Ni	6-1500 (17)	60-1500	10-60	6-15	6-8
Pb	5-150 (17)	5-8	6-20	20-150	6-30
Rb	8-300 (12)	He атт.	15-60	15-300	8-300
Sc	6-60 (12)	10-60	15-30	6-15	He атт.
Sn	2-15 (14)	2-3	4-6	3-8	3-15
Sr	150-1000 (14)	~300	300-1000	150-600	100-1000
V	6-1000 (18)	6-600	100-1000	20-100	15-80
Y	10-80 (17)	10-15	30-40	10-50	20-80
Yb	1-6 (12)	1,5-2	3	1-4	1,5-6
Zn	40-150 (18)	60-150	80-150	50-150	40-100
Zr	20-800 (15)	20-80	80-200	100-300	200-800

* Некоторые не аттестованные, но рекомендуемые крайние значения: в наборе МУ - В 6 ± 2 (МУ 1) и 70 ± 20 (МУ 4), Be $0,8 \pm 0,4$ (МУ 1) и $0,7 \pm 0,2$ (МУ 3), Cr 2000 ± 300 (МУ 2), Sr 50 ± 20 (МУ 1); в наборе МО - Cu 3600 ± 400 (МО 3), Rb $4,5 \pm 3,0$ (МО 3); в наборе МЩ - Zr 2200 ± 400 (МЩ 4).

кислых и щелочных пород (МК и МЩ) и 0,05 г - ультраосновных и основных, влияние природной неоднородности приготовленного материала на ту же погрешность (σ_d) будет ничтожно мало.

Согласованность характеристик

Для разработанной совокупности новых СО (ввиду их достаточного количества, а также полноты и надежности характеристик) следует предполагать возможность их самостоятельного, не зависящего от других СО применения в различных работах. Поэтому представляет особый интерес оценка степени внутренней непротиворечивости разработанной системы СО, или взаимосогласованности составляющих ее образцов между собой, а также и их согласованности с теми стандартными образцами, которые разработаны различными организациями в СССР и за рубежом для отдель-

ных типов магматических пород. Следует отметить, что подобные оценки для других СО отсутствуют и, по-видимому, не делались. Можно, однако, ожидать, что для образцов Единой системы эти качества должны быть по крайней мере, не ниже предполагаемых для совокупности других, разрозненных образцов.

При создании СО Единой системы с этой целью соблюдались:

1) единство методологии работы — отбора и начального изучения каменного материала, выполнения его минералого-петрографического изучения, постановки и проведения межлабораторного эксперимента и первичной обработки результатов (см. разд. "Постановка и исследования" в гл. I и др. разделы);

2) единство технологии пробоприготовления порошкового материала от взятия образцов до приготовления гомогенизированной средней пробы, ее фасовки на представительные порции, а также изучения однородности приготовленного материала (см. гл. IV);

3) единство принципов аттестационного изучения цифровых данных, аттестационной схемы, методики и критериев установления аттестуемых характеристик СО, оценки их надежности и др. (см. гл. V).

Косвенным свидетельством внутренней непротиворечивости системы являются весьма закономерные, мало зависящие от различия типов пород измеряемых компонентов и физической природы аналитических методик корреляции между погрешностью V_0 аттестующей совокупности лабораторий и найденным при аттестации содержанием C_0 различных компонентов, которые показываются в следующей главе (см. рис. 49, 51, 53, 55). О физической природе закономерностей, а не только статистической, говорят кривые $V_0(C_0)$, получаемые по конкретным компонентам состава (см. рис. 14). С другой стороны, общность этого явления видна и по первичной межлабораторной информации (см. рис. 10 и 11). Ниже обсуждаются прямые оценки фактора.

Взаимосогласованность образцов. Оценки выполнялись главным образом по микрокомпонентам, для которых, ввиду наибольших межлабораторных погрешностей, это имеет практическое значение (особенно градуирование измерений по СО). Было использовано два аналитических "нуль-метода" — химический (химлаборатория ИГЕМ) и рентгено-флуоресцентный (рентгеноспектральная лаборатория ИГЕМ). Общая идея опытов заключалась в сравнении стандартных содержаний (C_0) с оценками содержаний (x_A), получаемых посредством градуировочной зависимости (регрессия $y|x$), устанавливаемой по проверяемой совокупности СО, примерно так, как было описано в гл. I (см. разд. "Повышение эффективности информации" и рис. 39): в первом случае совокупность СО была ограничена образцами основного состава МО, во втором она относилась ко всем 18 СО Единой системы. Аналитический сигнал методов Y при этом усреднялся по нескольким параллельным измерениям, чтобы сделать влияние случайных погрешностей "нуль-методов" несущественными, хотя возможность методических (систематических) погрешностей "нуль-методов" этим не снималась, и они, конечно, вошли в общую погрешность оценок согласованности СО.

Из химических в качестве "нуль-методов" применялись: по Cr и Nb — методы фотометрии, по Cu, Pb и Zn — атомно-абсорбционной спектроскопии

Таблица 40

Оценка взаимосогласованности СО — сравнение со стандартными содержаниями $C_0 \pm \epsilon_0$ (верхняя строка) решений x_A уравнений регрессии $y | x$ (нижняя строка) для химических "нуль-методов"* (в г/т)

Элемент	СО пород основного состава				
	МО 2	МО 3	МО 4	МО 5	МО 6
Cr	99 ± 12	14 ± 3	21 ± 3	56 ± 9	36 ± 4
	101	10	19	76	32
Cu	61 ± 6	(3600 ± 400)	100 ± 10	69 ± 13	31 ± 7
	72	3575	118	64	32
La	40 ± 8	Не атт.	46 ± 7	Не атт.	Не атт.
	37	28	57	56	26
Li	9,3 ± 1,0	(3,3 ± 1,5)	13 ± 2	Не атт.	Не атт.
	9,8	2,8	13	14	7,6
Nb	Не атт.	Не атт.	Не атт.	(9,5 ± 1,6)	(9 ± 2)
	13	2,5	10	—	6,6
Pb	12 ± 2	6,0 ± 1,2	20 ± 3	11 ± 2	7 ± 2
	16	3,6	22	9,6	7,3
Rb	14 ± 4	(4,5 ± 3,0)	42 ± 5	Не атт.	Не атт.
	15	3,8	47	13	7,8
Zn	82 ± 8	136 ± 15	77 ± 8	120 ± 40	83 ± 13
	93	189	79	135	124

* В этом опыте y — содержание, "самостоятельно" найденное "нуль-методом", x — межлабораторное среднее, близкое к C_0 и известное для всех СО основного состава, по которым составлялись уравнения регрессии $y | x$.

метрии пламени, по La — распределительной хроматографии, по Li и Rb — эмиссионной спектрофотометрии пламени, причем для контроля использовали диабаз МО 1 (ДИМ-1), рентгено-флуоресцентный метод осуществлялся Ю.П. Диковым и др. со спектрометром VRA-20 (ГДР), который калибровали по методике Б.П. Фэбби и Л.Ф. Эспоса [230, с. 89–93], пользуясь образцом-свидетелем (базальт ВМ, ГДР) и учитывая поправками влияние других элементов, а также фона.

В качестве меры взаимосогласованности пользовались оценкой относительного среднеквадратичного отклонения результата x_A от стандартного C_0 , которая по смыслу не отличается от погрешности адекватности (s_{00}), измеряющей разброс значений ряда СО относительно общей линейной зависимости:

$$s_{вз} = \sqrt{\frac{1}{2N} \sum_{i=1}^{N_i} \left(\frac{x_{Ai} - C_{0i}}{C_{0i}} \right)^2} \cdot 100\%.$$

Результаты двух этих опытов, несколько различных по их постановке, представлены в табл. 40 и 41.

По этим результатам образцы основных пород взаимосогласуются с относительной погрешностью $s_{вз} = 15\%$ ($N = 29$), причем 66% наблюдений x_A даже не выходят за доверительные границы аттестованных значений $C_0 \pm \epsilon_0$ (табл. 40); те же СО согласуются со всем комплексом 18 СО

Таблица 41

Оценка взаимосогласованности СО – сравнение со стандартными содержаниями $C_0 \pm \epsilon_0$ (верхняя строка) результатов рентгено-флуоресцентного анализа x_A (нижняя строка), найденных при градуировании измерений по всем 18СО Единой системы (в г/т)

Элемент	СО пород основного состава					
	МО 1	МО 2	МО 3	МО 4	МО 5	МО 6
Cr	21 ± 3	99 ± 12	14 ± 3	21 ± 3	56 ± 9	36 ± 4
	27	88	18	25	44	25
Ga	23 ± 2	22 ± 2	21 ± 2	24 ± 2	13 ± 2	17 ± 3
	22	16	10	17	9	24
K ₂ O	2,04 ± 0,03	0,98 ± 0,02	0,204 ± 0,02	2,25 ± 0,06	0,80 ± 0,02	0,76 ± 0,03
	2,11	0,99	0,246	2,23	0,81	0,74
Ni	20 ± 2	86 ± 9	28 ± 4	14 ± 2	63 ± 11	10 ± 2
	20	79	26	17	64	5
Rb	66 ± 14	14 ± 4	(4,5 ± 3,0)	42 ± 5	He атт.	He атт.
	51	12	–	47	–	–
Sr	330 ± 50	500 ± 50	1040 ± 140	810 ± 100	330 ± 70	590 ± 150
	320	540	1000	830	–	–
TiO ₂	1,24 ± 0,02	1,65 ± 0,03	1,46 ± 0,05	1,02 ± 0,02	6,99 ± 0,12	1,87 ± 0,04
	1,27	1,69	1,32	1,00	6,63	1,74
V	200 ± 20	150 ± 20	960 ± 120	220 ± 30	120 ± 20	130 ± 20
	190	153	1120	180	130	190
Zr	180 ± 20	190 ± 20	(50 ± 20)	160 ± 20	100 ± 15	72 ± 11
	150	180	–	180	200	69

Единой системы с относительной погрешностью $s_{вз} = 17\%$ ($N = 48$), причем 48% наблюдений x_A не выходят за те же доверительные границы (табл. 41). Учитывая, что в найденные оценки $s_{вз}$ входят методические погрешности "нуль-методов", а в первом из этих опытов также погрешность, обусловленная неточным равенством $x = C_0$ (во время опыта СО еще не были окончательно аттестованы), полученные оценки взаимосогласованности СО основного состава следует считать достаточно удовлетворительными.

Из табл. 40 вытекают полезные рекомендации по малым содержаниям La, Li, Nb и Rb, которые не могли быть надежно установлены ни межлабораторным анализом материала СО, ни методами спектрохимического или рентгено-флуоресцентного анализа по международным и другим образцам, г/т:

La	МО 3–28	МО 5–56	МО 6–26
Li	МО 5–14	МО 6–7,6	
Nb	МО 2–13	МО 3–2,5	МО 4–10
Rb	МО 5–13	МО 6–7,8	

Они могут рассматриваться в качестве дополнительных ориентировочных оценок, согласующихся с представленными для других случаев в гл. III.

Более полные оценки взаимосогласованности между собой всех 18СО

Таблица 42

Оценка согласованности СО с другими образцами — сравнение со стандартными содержаниями $C_0 \pm \epsilon_0$ (верхняя строка) результатов спектрохимического анализа $C_{сх}$ (нижняя строка) по 7 другим СО (в г/т)

Элемент	СО пород основного состава				
	МО 2	МО 3	МО 4	МО 5	МО 6
Ba	300 ± 30	110 ± 20	1300 ± 200	440 ± 90	510 ± 80
	272	109	1292	429	346
Be	2,3 ± 0,4	(1,0 ± 0,5)	2,9 ± 0,4	0,82 ± 0,15	0,9 ± 0,2
	2,3	—	3,1	1,2	1,0
Co	37 ± 3	65 ± 8	24 ± 2	69 ± 10	23 ± 4
	45	69	27	96	25
Ga	22 ± 2	21 ± 2	24 ± 2	13 ± 2	17 ± 3
	20	14	23	14	22
Mo	1,8 ± 0,3	2,0 ± 0,4	2,0 ± 0,4	(2,7 ± 1,1)	(1,0 ± 0,4)
	2,5	2,4	3,9	3,4	2,2
Ni	86 ± 9	28 ± 4	14 ± 2	63 ± 11	10 ± 2
	90	37	16	58	15
Sc	22 ± 3	37 ± 5	24 ± 3	17 ± 4	23 ± 5
	20	32	22	16	18
Sn	7,0 ± 0,8	6,5 ± 0,8	5,5 ± 0,7	4,4 ± 1,4	(2,2 ± 0,8)
	6,6	4,2	5,9	4,5	2,9
Sr	500 ± 50	1040 ± 140	810 ± 100	(330 ± 70)	(590 ± 150)
	524	1169	833	342	667
V	150 ± 20	960 ± 120	220 ± 30	120 ± 20	130 ± 20
	159	—	274	128	193
Y	29 ± 4	(16 ± 5)	38 ± 7	(31 ± 10)	(16 ± 5)
	34	20	39	50	19
Yb	2,6 ± 0,5	2,6 ± 0,5	2,8 ± 0,5	(2,7 ± 1,1)	(1,3 ± 0,5)
	2,9	3,4	2,8	3,0	1,8
Zr	190 ± 20	(50 ± 20)	160 ± 20	100 ± 15	72 ± 11
	187	48	—	103	62

Единой системы, выполненные тем же рентгено-флуоресцентным методом, будут представлены в конце раздела (см. табл. 43). Среднее значение относительной погрешности $s_{вз} = s_{00} = 19\%$ ($N = 148$), найденное по 10 компонентам СО, может служить среднemaxимальной оценкой их взаимосогласованности как системы; однако, как будет показано, величина $s_{вз}$ зависит от величины содержания.

Согласованность с другими СО. Оценки выполнялись двумя аналитическими методами: спектрохимическим, как описано в гл. I (см. разд. "Повышение качества информации", а также рис. 35), и рентгено-флуоресцентным. В первом случае оценки относились к образцам основного состава МО, во втором — ко всем СО Единой системы. В качестве градуировочных образцов, по которым получали независимые оценки $C_{сх}$ и $C_{рф}$, соответственно использовали различные совокупности других авторитетных отечественных и международных СО состава горных пород: при спектрохимическом анализе СО основного состава — трап СТ-1А и эссек-

Таблица 43.

Сравнение относительных стандартных погрешностей $s_{вз}$ и $s_{согл}$, характеризующих взаимосогласованность 18 СО Единой системы и их согласованность с 17 другими образцами (рентгено-флуоресцентный метод)

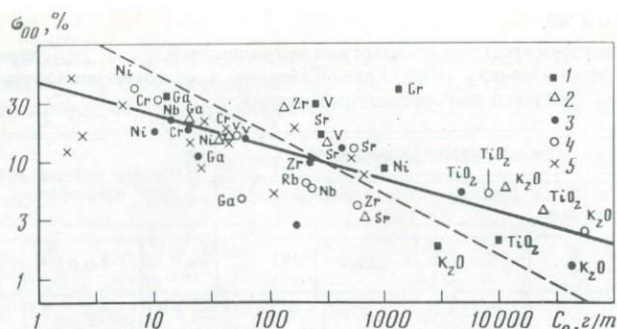
Компонент	Градуирование измерений				Оценка отношения дисперсий по F -критерию		
	по 18 СО Единой системы		по 17 различным СО		F_2	$F_{0,05}$	Результат
	$s_{вз}, \%$	m	$s_{согл}, \%$	m			
Cr	29	17	15	17	3,7	3,4*	Значим 0,01
Ga	22	17	17	14	1,7	2,3	Не значим
K ₂ O	4,0	17	—	—	—	—	—
Nb	23	8	16	14	2,1	2,9	Не значим
Ni	24	18	30	16	1,6	2,3	То же
Rb	7,6	11	10	14	1,7	2,9	"
Sr	13	14	11	13	1,4	2,7	"
TiO ₂	5,0	17	11	16	4,8	3,5*	Значим 0,01
V	21	17	21	15	1,0	2,4	Не значим
Zr	22	12	20	15	1,2	2,5	То же
В целом	19	148	18	134	1,1	1,3	Не значим

* $F_{0,01}$; в одном случае (Cr) согласованность лучше взаимосогласованности, в другом (TiO₂) — наоборот.

ситовое габбро СГД-1А (СССР), базальты ВМ (ГДР), ВР (Франция), ВСR-1 (США), диабаз W-1 и андезит АGV-1. (США); при рентгено-флуоресцентном анализе СО широко варьирующего состава — серпентинит SW (ГДР), дунит DTS-1, перидотит PCC-1, базальт ВСR-1 и андезит АGV-1 (США), трапп СТ-1А и эссекитовое габбро СГ1-А (СССР), базальты ВМ (ГДР) и ВР (Франция), гранодиорит GSP-1 (США), граниты GM (ГДР), GA и GH (Франция), G-2 (США), сиениты SY-2 и SY-3 (Канада) и грейзен GпА (ГДР).

Мерой согласованности разработанных стандартных образцов с другими служила относительная погрешность $s_{согл}$, вычислявшаяся по приведенному выражению для $s_{вз}$, т.е. по отношению к C_0 (в этом выражении x_A заменялось на $C_{сх}$ или $C_{рф}$).

Результаты оценки согласованности новых СО с другими образцами с помощью спектрохимического метода приведены в табл. 42. Они характеризуются средней погрешностью $s_{согл} = 18\%$ ($N = 62$), почти не отличающейся от погрешности $s_{вз} \approx 15-17\%$, найденной выше в двух разных опытах (71% наблюдений $C_{сх}$ не выходит за границы $C_0 \pm \epsilon_0$). Так же мало различаются данные рентгено-флуоресцентного метода для всех 18 новых СО (табл. 43), которые были получены Ю.П. Диковым в сопоставимых условиях на одном и том же спектрометре, но при различных способах градуирования (m — число СО). Все эти оценки несвободны, конечно, от собственных методических погрешностей использованных аналитических методов, которые ощутимы при измерениях, близких к нижним пределам $\sim 10^{-4}\%$ (Mo, Sn, Yb — для спектрохимического метода,



Р и с. 47. К согласованности СО Единой системы — связь погрешности адекватности σ_{00} с величиной содержания C_0 (масштаб билогарифмический)

1 — образцы МУ, 2 — образцы МО, 3 — образцы МК, 4 — образцы МЩ по данным рентгено-флуоресцентного анализа; 5 — образцы МО по данным спектрохимического анализа ($\lg \sigma_{00} = 1,67 - 0,27 \lg C_0$; $r = -0,72 (0,001)$)

Cr и Ni в СО МЩ и МК, Ga — МУ), почему их следует рассматривать в качестве верхних значений.

В целом, несущественность различий $s_{вз}$ и $s_{согл}$ позволяет считать их оценками одного и того же фактора общей взаимосогласованности имеющихся в настоящее время СО магматических пород — их адекватности (σ_{00}). В связи с этим представлялось интересным проследить этот фактор в зависимости от величины стандартных содержаний различных компонентов по всему диапазону образцов — от СО ультраосновных пород до щелочных.

Результаты представлены нами на рис. 47, где (в билогарифмическом масштабе) по ординате показаны относительные отклонения (s_{00} %) найденных в рассмотренных выше опытах значений $C_{рф}$ для 10 компонентов раздельно по типам СО (МУ, МО, МК, МЩ) от средних стандартных содержаний C_0 компонентов по этим же типам. Кроме того, на рисунке (крестиками) обозначены независимые результаты спектрохимического метода по СО основных пород (даются $s_{вз}$, % и $\bar{C}_{сх}$, г/т):

Va	11 и 532	Be	15 и 1,73	Co	15 и 44	Ga	15 и 19
Mo	51 и 1,9	Ni	20 и 40	Sc	9 и 25	Sn	30 и 5,1
Sr	6 и 654	V	20 155	Y	22 и 26	Yb	16 и 2,4
Zn	5 и 103						

На рис. 47 показаны также линии регрессии $\lg \sigma_{00} | \lg C_0$ (сплошная линия) и $\lg C_0 | \lg \sigma_{00}$ (штриховая), полученные нами по "сквозным" для всех СО данным рентгено-флуоресцентного анализа, обозначенных символами компонентов и значками 1—4 типов СО.

Очевидно, что физический смысл имеет только первое из уравнений (оно и обозначено на рис. 47), которое выражает существование весьма тесной и сильно значимой зависимости между величиной измеряемого содержания C_0 и теоретической погрешностью адекватности σ_{00} — меры разброса значений C_0 по соответствующему компоненту в отдельных образцах данной системы (а, по-видимому, и других СО, созданных на

современном уровне возможностей). Так как C_0 — действительные содержания, то зависимость σ_{00} от C_0 есть отражение установленного факта связи между правильностью измерений состава и величиной содержания, который, следовательно, распространяется теперь и на правильность самих стандартных образцов. Ясно, что это ставит новые проблемы в отношении дальнейшего улучшения качества создаваемых СО, особенно по микрокомпонентам. Если учесть, что грубо связь между C_0 (г/т) и σ_{00} (%) выражается отношением $\sigma_{00} \approx 50/\sqrt[3]{C_0}$, одна из проблем будет заключаться в том, что понижение каждый раз значения подлежащего аттестации содержания на один порядок имеет следствием примерно двукратное снижение правильности аттестации СО, а следовательно, и примерно четырехкратное возрастание требуемого количества межлабораторных результатов. При переходе к малым уровням содержаний, как будет показано в гл. VI, дефицит межлабораторной информации быстро увеличивается, так что возникающие трудности растут еще быстрее.

По нашему мнению, учет зависимости, выведенной на рис. 47, позволяет подойти к проблеме аттестации "с открытыми глазами" и вполне обоснованно рекомендовать: 1) максимально использовать именно для аттестации микрокомпонентов СО горных пород все резервы независимой аналитической информации, особенно наиболее доступный полный (полуколичественный) спектральный анализ, характеристики которого уже обсуждались (гл. I); 2) шире, чем это до сих пор практиковалось в практике разработки СО, использовать аккумулярованную в СО предшествующую информацию, в частности по методам регрессионного анализа (гл. I).

Первая из возможностей использована нами максимально, вторая — частично, для вспомогательных целей. В то же время следует полагать, что регрессионный анализ будет полезным средством, во-первых, для создания в дальнейшем стандартных образцов промежуточных типов между имеющимися в системе, во-вторых, для "возобновления" расходуемых типов, в-третьих, — для получения "вторичных" образцов.

В итоге следует констатировать, что разработанные стандартные образцы не уступают по адекватности отражения состава горных пород лучшим имеющимся образцам и не противоречат им, обладая при этом всеми, рассмотренными выше преимуществами системы, а также доступностью как единого комплекта. В следующей главе новые СО представляются отдельно по типам ультраосновных, основных, кислых и щелочных пород, после чего даются основные рекомендации по их применению.

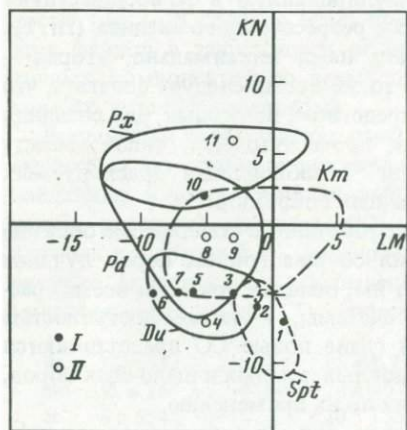
НОВЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД

В данной главе впервые представляются 18 Государственных стандартных образцов химического состава горных пород, вошедших в Единую систему ГСО—м.г.п. (гл. II) и даются рекомендации по их применению.

ОБРАЗЦЫ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД

Специфический состав ультраосновных, беспелевошпатовых, пород, состоящих из железомagneзиальных минералов обуславливает трудности их анализа. СО этого типа в СССР отсутствуют [56] и вообще являются редкостью. Из новых образцов перидотита МУ 1, дунита МУ 2, горнблендита МУ 3 и кимберлита МУ 4 только первый — под индексом "ПИМ-1" — использовался в лабораториях с 1969 г. как стандарт ИГЕМ АН СССР [150].

Петрохимическая *LM-KN* диаграмма [136] дает представление о положении фигуративных точек этих СО относительно ареалов соответствующих пород (рис. 48). Там же обозначены положения зарубежных СО.



Р и с. 48. Расположение относительно ареалов ультраосновных пород имеющих СО (I) и новых МУ 1—МУ 4 (II)

Spt — серпентиниты: 1 — *Věžna* (СССР), 2 — UB-N (Франция), 3 — SW (ГДР); *Du* — дуниты; 4 — МУ 2 (СССР), 5 — D (ЮАР), 6 — DTS-1 (США); *Pd* — перидотиты: 7 — PCC-1 (США), 8 — МУ 1 (СССР); *Km* — кимберлиты: 9 — МУ 4 (СССР); *Px* — пироксениты: 10 — P (ЮАР), 11 — МУ 3 (СССР)

Приготовленный порошковый материал всех СО ультраосновных пород признан однородным на уровне масс аналитических навесок 0,05 г и выше (см. гл. IV). Распределение частиц материала СО по размерам, установленное по методике ситового анализа [85] для масс 50–100 г в среднем из 3 измерений, представлено в табл. 44.

Районы отбора проб: МУ 1 — Кольский полуостров, Монче-Тундра, МУ 2 — Урал, окрестности г. Свердловска (Уктус), МУ 3 — Урал, г. Первоуральск, МУ 4 — Якутская АССР (трубка "МИР"). Все образцы получены из Минералогического Музея АН СССР им. А.Е. Ферсмана.

Таблица 44

Гранулометрический состав порошкового материала образцов ультраосновного состава (в %)

Размер частиц (мм), менее	Индекс образца			
	МУ 1	МУ 2	МУ 3	МУ 4
0,12	100,0	—	—	—
0,1	99,1	100,0	99,9	99,9
0,09	90,3	—	—	—
0,08	—	87,0	93,7	98,2
0,065	78,2	66,0	77,1	90,5
0,050	62,9	56,2	66,3	84,1

Минералого-петрографические характеристики образцов МУ

Ниже даются обобщенные характеристики вещественного состава новых образцов, составленные по результатам минералого-петрографических описаний каменного материала, прозрачных и полированных шлифов, выполненных в ИГЕМ (С.И. Гаврилова, В.И. Гоньшакова, Л.И. Шахотко) и ВСЕГЕИ (Р.Л. Бродская, В.А. Купман, В.А. Рудник, В.А. Черепанов, С.В. Щербакова). Как правило, основу характеристик составляют данные модального анализа, однако при этом, особенно по аксессуарным минералам, учитывались результаты минералогического анализа "проб-протоколчек", выполненного в ИМГРЭ (Б.А. Гринберг, Л.М. Лоскутова, В.В. Ляхович).

Стандартный образец МУ 1. Изучался в лабораториях под шифрами 1002, 1007 и 1031, апробирован в аналитической практике под индексом ПИМ-1. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы ультраосновного состава — перидотита. По классификации МСГН соответствует перидотиту-гарцбургиту (М-100). Порода черного цвета, мелкозернистая, гипидиоморфнозернистой структуры.

Минеральный состав породы: оливин (хризолит, $N_g = 1,700$, $N_p = 1,661$, $2V \approx 90^\circ$) — 70%, ромбический пироксен (бронзит, $N_g = 1,681$, $N_p = 1,670$, $2V = 83^\circ$) — 10%, агрегат вторичных минералов, развитых по пироксену и находящийся в тесном взаимосрастании — 19% (тремолит ~ 9 , серпентин ~ 6 , тальк ~ 4 , магнетит $\sim 0,2\%$), магнетит — 1%.

Аксессуарные минералы представлены хромшпинелидами — $2 \cdot 10^{-3}$, цирконом — $2 \cdot 10^{-4}$, гранатами — $2 \cdot 10^{-4}$, турмалином — $4 \cdot 10^{-5}$, рутилом — $7 \cdot 10^{-6}$, примесями роговой обманки — $4 \cdot 10^{-5}$ и биотита — $3 \cdot 10^{-2}\%$.

Из рудных также встречаются: пирит — $2 \cdot 10^{-3}\%$, пирротин — $2 \cdot 10^{-3}$, халькопирит — $1 \cdot 10^{-4}$, борнит — $4 \cdot 10^{-5}$, сфалерит — $4 \cdot 10^{-5}$, галенит — $2 \cdot 10^{-5}\%$.

Стандартный образец МУ 2. Изучался под шифром 1021. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы ультраосновного состава — дунита (серпентинизированного); также по классифика-

ции МСГН. Порода зеленовато-черного цвета, плотная, петельчатой структуры.

Минеральный состав породы: оливин (форстерит $Fa = 8\%$, $N_g = 1,684$, $N_p = 1,647$) — 21%, серпентин, замещающий оливин — 78%, хромшпинелид — 1%. Последний встречается в виде зерен до 0,5 мм и тонких волосовидных прожилков, секущих оливин и серпентин. В незначительном количестве встречаются: магнетит — 0,15, кальцит — 0,1, пирит — $1 \cdot 10^{-3}$, примесь роговой обманки — $1 \cdot 10^{-4}$, пироп — $8 \cdot 10^{-4}\%$.

Стандартный образец МУ 3. Изучался под шифрами 1015 и 1030. Образец представляет порошковую пробу существенно мономинеральной магматической горной породы ультраосновного состава — горнблендита; также по классификации МСГН. Порода черного цвета, среднезернистая, панидиоморфнозернистой структуры.

Минеральный состав породы: обыкновенная роговая обманка (оптически отрицательная, $N_g = 1,677$, $N_p = 1,659$, $cN_g = 15-25^\circ$) — 94%, титаномагнетит — 5%, вторичные минералы — 1%. Последние представлены эпидотом в сростаниях с рудным минералом ($\sim 0,2\%$), хлоритом в виде прожилков, секущих роговую обманку ($\sim 0,8\%$) и незначительным количеством кальцита ($2 \cdot 10^{-3}\%$).

Аксессорные минералы представлены: гранатом — 0,3%, хромдиопсидом — $2 \cdot 10^{-2}$, сфеном — $8 \cdot 10^{-3}$, цирконом — $3 \cdot 10^{-3}$, примесями альбита — $6 \cdot 10^{-2}$ и кварца — $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Из рудных минералов встречаются: халькопирит — $2 \cdot 10^{-2}$, борнит — $4 \cdot 10^{-3}$ и рутил — $2 \cdot 10^{-4}\%$.

Стандартный образец МУ 4. Изучался под шифром 1020. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы ультраосновного состава — кимберлита. Порода зеленовато-серого, до черного цвета, неравномернозернистая, брекчиевой структуры, состоящая из обломков горных пород и минералов, заключенных в связующую массу.

Литокластический материал породы представлен серпентинитами, а также базальтами, андезито-базальтовыми порфиридами и стеклами, причем серпентиниты оторочены тонким тальк-карбонатным агрегатом. Разложенные базальты и порфириды сопровождаются бурым раскристаллизованным стеклом, лейстами измененного плагиоклаза и биотитом, развивающимся по темноцветному минералу.

Кристаллокластический материал породы представлен розовато-сиреневым пиропом ($N_g = 1,750-1,754$) — 0,6%, магнетитом — 0,5%, редкими мелкими обломками: моноклинного пироксена — диопсида ($N_g-N_p = 0,031$, $cN_g = 39^\circ$) — $5 \cdot 10^{-2}\%$, турмалина ($No-Ne = 0,027$) — $2 \cdot 10^{-4}\%$, оливина, мелилита и других минералов.

Связующая масса породы представлена серпентином, частью замещенным чешуйками брусита и карбонатом, встречаются тальк и флогопит (в прорастаниях с хлоритом).

Кроме минералов, численно охарактеризованных выше, в породе (по данным минералогического анализа) найдено: серпентина — 68,5%, кальцита — 29,3, ильменита — 0,9, хромшпинелида — $7 \cdot 10^{-2}$, биотита — $1 \cdot 10^{-2}$, флюорита — $1 \cdot 10^{-2}$, пирита — $8 \cdot 10^{-3}$, циркона — $3 \cdot 10^{-3}$, сфена — $1 \cdot 10^{-3}$, роговой обманки — $8 \cdot 10^{-4}$, апатита — $4 \cdot 10^{-4}$, рутила — $2 \cdot 10^{-4}$, лейкоксена, эпидота и эгирина — по $1 \cdot 10^{-4}\%$, в единичных знаках встречен алмаз.

Аттестуемые и рекомендуемые характеристики состава образцов МУ

Результаты аттестационного исследования новых стандартных образцов состава ультраосновных пород МУ 1, МУ 2, МУ 3, МУ 4 представлены по порообразующим компонентам соответственно в табл. 45–48, по микрокомпонентам – в табл. 49–52.

В этих таблицах содержания выражены в процентах на воздушно-сухую массу материала, причем используются следующие обозначения: K_0 – число независимых средних результатов, принятых во внимание; C_0 – установленное содержание компонента (аттестуемое или для компонентов, заключенных в скобки, рекомендуемое в качестве ориентировочного); ϵ_0 – абсолютная предельная погрешность установления среднего содержания для доверительной вероятности 0,95; s_0 – межлабораторное абсолютное стандартное отклонение, $s_{r,0}$ – то же, относительное (в долях среднего); γ_{III} – отношение погрешности аттестации ($s_{r,0}/\sqrt{K_0}$) к значению допустимой для анализов III категории среднеквадратической погрешности $\sigma_{r,d}$ [10].

Для всех аттестуемых характеристик обеспечивается запас точности не менее 3(2,5)-кратного по отношению к номинальным значениям $\sigma_{r,d}$, при этом $\gamma_{III} \leq 0,33$ (0,4).

Из табл. 45–52 видно, что, как правило, образцы охарактеризованы по компонентам на уровне номинальных требований III категории [10] доста-

Т а б л и ц а 45
Химический состав перидотита МУ 1

Компоненты	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	50	45,54 ± 0,07	0,26	0,0057	0,08
Al ₂ O ₃	50	1,84 ± 0,09	0,32	0,17	0,22
Fe ₂ O ₃ (III)	45	1,76 ± 0,15	0,51	0,29	0,43
FeO(II)	48	8,83 ± 0,12	0,42	0,047	0,16
MgO	47	37,12 ± 0,13	0,45	0,012	0,10
CaO	48	1,26 ± 0,05	0,16	0,13	0,20
Na ₂ O	48	0,105 ± 0,009	0,032	0,30	0,22
K ₂ O	39	0,044 ± 0,006	0,019	0,44	0,25
(H ₂ O ⁺)	27	1,73 ± 0,15	0,38	0,21	(0,60)
(H ₂ O ⁻)	32	0,13 ± 0,02	0,054	0,42	(0,54)
TiO ₂	49	0,107 ± 0,008	0,029	0,27	0,27
(P ₂ O ₅)	37	0,036 ± 0,007	0,019	0,54	(0,55)
MnO	52	0,183 ± 0,008	0,029	0,16	0,09
CO ₂	29	0,69 ± 0,06	0,17	0,24	0,32
S	35	0,030 ± 0,004	0,010	0,34	0,27
(F)	19	0,024 ± 0,006	0,012	0,48	(0,55)
Сумма I		99,429			
Сумма II		99,404 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	42	11,58 ± 0,10	0,32	0,028	0,20
(H ₂ O _{общ})	30	1,86 ± 0,13	0,35	0,19	(0,50)
(O ₂ выч)	–	44,98	–	–	–

Таблица 46

Химический состав дунита МУ 2

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	25	35,07 ± 0,14	0,33	0,0094	0,15
(Al ₂ O ₃)	20	0,32 ± 0,06	0,14	0,43	(0,48)
(Fe ₂ O ₃)(III)	25	5,96 ± 0,28	0,69	0,12	(0,54)
(FeO) (II)	25	3,69 ± 0,27	0,66	0,18	(0,55)
MgO	26	42,40 ± 0,21	0,52	0,012	0,14
(CaO)	19	0,22 ± 0,06	0,13	0,59	(0,88)
(Na ₂ O)	26	0,048 ± 0,014	0,034	0,71	(0,50)
(K ₂ O)	21	0,025 ± 0,008	0,018	0,72	(0,57)
(H ₂ O ⁺)	13	10,83 ± 0,30	0,50	0,046	(0,61)
(H ₂ O ⁻)	18	0,52 ± 0,03	0,15	0,28	(0,73)
(TiO ₂)	24	0,056 ± 0,018	0,042	0,74	(0,83)
(P ₂ O ₅)	20	0,027 ± 0,006	0,014	0,50	(0,69)
MnO	25	0,176 ± 0,011	0,027	0,15	0,27
CO ₂	15	0,46 ± 0,05	0,092	0,20	0,26
(S)	13	0,011 ± 0,003	0,0056	0,53	(0,58)
(F)	11	0,029 ± 0,011	0,016	0,55	(0,85)
Сумма I		99,842			
Сумма II		99,824 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	25	10,06 ± 0,13	0,32	0,032	0,31
H ₂ O _{общ}	16	11,35 ± 0,21	0,40	0,035	0,41
(O ₂ выч)	-	48,83 -	-	-	-

точно полно. Характерным исключением является образец дунита МУ 2, аттестованный преимущественно по компонентам, приуроченным к главным, но не аксессуарным минералам породы — магнезиальному оливину и серпентину (SiO₂, MgO, H₂O(общ.), MnO, CO₂, Fe₂O₃ (общ.), ряд микрокомпонентов — Co, Ni, V, Zn и другие). На этом примере наглядно прослеживается связь погрешностей анализа горных пород, а, следовательно, и возможности надежной аттестации присутствующих в них компонентов с формой нахождения компонентов в образце.

В целом, для ультраосновных пород трудной задачей оказывается определение компонентов, связанных именно с неглавными — вторичными, аксессуарными и рудными минералами: почти всегда — фосфора, фтора, кристаллохимической и гигроскопической воды, а иногда и других. Напротив, для компонентов главных минералов часто удается обеспечить избыточно большой запас точности $1/\gamma_{III}$, позволяющий применять разработанные СО в работах со значением $\sigma_{r,д}$, в 2–3 раза меньше номинального [10].

Избыточный запас точности не менее шестикратного обеспечивается для компонентов:

МУ 1 SiO₂, FeO(II), MgO, MnO, Co, Cu, Sc, V

МУ 2 SiO₂, MgO

МУ 3 SiO₂, Al₂O₃, FeO(II), MgO, CaO, Na₂O, K₂O, MnO, Co, Sr;

МУ 4 MgO, CaO, K₂O, Fe₂O₃ (общ.), Co, Cu

Т а б л и ц а 47

Химический состав горнблендита МУ 3

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	27	37,95 ± 0,12	0,30	0,0079	0,12
Al ₂ O ₃	21	14,24 ± 0,11	0,25	0,017	0,11
Fe ₂ O ₃ (III)	26	7,46 ± 0,20	0,49	0,066	0,30
FeO (II)	26	9,72 ± 0,13	0,31	0,032	0,15
MgO	27	12,70 ± 0,08	0,20	0,016	0,09
CaO	25	11,04 ± 0,12	0,29	0,026	0,16
Na ₂ O	29	2,14 ± 0,05	0,14	0,066	0,15
K ₂ O	27	0,382 ± 0,010	0,026	0,069	0,08
(H ₂ O ⁺)	13	1,56 ± 0,35	0,59	0,38	(1,48)
(H ₂ O ⁻)	19	0,09 ± 0,02	0,051	0,57	(0,62),
TiO ₂	28	1,91 ± 0,05	0,13	0,069	0,19
P ₂ O ₅	22	0,032 ± 0,008	0,019	0,58	(0,75)
MnO	24	0,144 ± 0,005	0,012	0,085	0,15
(CO ₂)	13	0,13 ± 0,05	0,076	0,60	(0,68)
S	19	0,054 ± 0,006	0,012	0,22	0,30
(F)	8	0,035 ± 0,008	0,010	0,29	(0,50)
Сумма I		99,587			
Сумма II		99,545 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	25	18,26 ± 0,15	0,36	0,020	0,19
(H ₂ O _{общ})	16	1,65 ± 0,30	0,55	0,34	(1,20)
(O ₂ выч)	—	42,47 —	—	—	—

Т а б л и ц а 48

Химический состав кимберлита МУ 4

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	27	37,66 ± 0,26	0,67	0,018	0,27
Al ₂ O ₃	26	2,66 ± 0,13	0,31	0,12	0,30
Fe ₂ O ₃ (III)	26	5,08 ± 0,18	0,45	0,088	0,40
FeO (II)	27	2,24 ± 0,11	0,28	0,12	0,35
MgO	27	26,96 ± 0,17	0,44	0,016	0,12
CaO	27	6,42 ± 0,11	0,28	0,043	0,17
Na ₂ O	28	0,087 ± 0,010	0,025	0,29	0,23
K ₂ O	28	0,412 ± 0,014	0,037	0,091	0,10
(H ₂ O ⁺)	13	8,98 ± 0,30	0,51	0,056	(0,46)
(H ₂ O ⁻)	20	3,23 ± 0,32	0,69	0,22	(0,89)
TiO ₂	28	0,97 ± 0,03	0,088	0,091	0,19
P ₂ O ₅	21	0,216 ± 0,009	0,019	0,088	0,23
MnO	27	0,111 ± 0,013	0,033	0,29	0,33
CO ₂	18	5,71 ± 0,13	0,26	0,046	0,26
S	20	0,032 ± 0,005	0,011	0,35	0,37
(F)	11	0,07 ± 0,02	0,027	0,38	(0,71)
Сумма I		100,838			
Сумма II		100,792 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	26	7,57 ± 0,08	0,21	0,027	0,12
(H ₂ O _{общ})	16	12,21 ± 0,35	0,65	0,054	(0,62)
(O ₂ выч)	—	51,45	—	—	—

Т а б л и ц а 49

Микрокомпоненты перидотита МУ 1

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
(B)	11	0,0006 ± 0,0002	0,00032	0,51	(0,51)
Ba	23	0,0066 ± 0,0012	0,0028	0,42	0,29
(Be)	7	0,00008 ± 0,00004	0,000081	0,53	(0,67)
Co	75	0,0159 ± 0,0011	0,0047	0,30	0,17
Cr	23	0,320 ± 0,016	0,037	0,12	0,34
Cu	54	0,0140 ± 0,0012	0,0043	0,30	0,14
Ga	33	0,00059 ± 0,00007	0,00021	0,35	0,25
Ge	26	0,00016 ± 0,00003	0,000066	0,41	0,31
Mo	29	0,00013 ± 0,00002	0,000061	0,48	0,30
Ni	33	0,160 ± 0,015	0,042	0,26	0,35
Pb	41	0,00067 ± 0,00009	0,00029	0,43	0,22
Sc	35	0,00113 ± 0,00012	0,00034	0,30	0,17
Sn	34	0,00032 ± 0,00007	0,00021	0,64	0,37
(Sr)	14	0,005 ± 0,002	0,0029	0,61	(0,54)
V	56	0,0039 ± 0,0004	0,0014	0,36	0,16
(Y)	8	0,0008 ± 0,0004	0,00042	0,51	(0,60)
Yb	11	0,00015 ± 0,00004	0,000058	0,38	0,38
Zn	57	0,0137 ± 0,0014	0,0052	0,38	0,20
Zr	21	0,0021 ± 0,0004	0,00095	0,45	0,36

Т а б л и ц а 50

Микрокомпоненты дунита МУ 2

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
(Ba)	10	0,006 ± 0,002	0,0033	0,58	(0,43)
Co	43	0,0129 ± 0,0013	0,0042	0,33	0,25
(Cr)	22	0,22 ± 0,03	0,056	0,26	(0,79)
Cu	22	0,0027 ± 0,0006	0,0013	0,49	0,35
(Ga)	7	0,0010 ± 0,0006	0,00068	0,69	(0,87)
(Ge)	7	0,00014 ± 0,00008	0,000091	0,65	(0,82)
Mo	21	0,00014 ± 0,00003	0,000066	0,48	0,35
Ni	28	0,133 ± 0,014	0,037	0,28	0,40
(Pb)	13	0,0005 ± 0,0002	0,00035	0,64	0,60
(Sc)	13	0,0006 ± 0,0002	0,00030	0,54	(0,50)
Sn	23	0,00022 ± 0,00004	0,00010	0,45	0,31
V	21	0,00069 ± 0,00012	0,00026	0,38	0,28
(Y)	7	0,0008 ± 0,0002	0,00025	0,32	(0,40)
(Yb)	7	0,00009 ± 0,00004	0,000042	0,49	(0,62)
Zn	30	0,0089 ± 0,0011	0,0030	0,37	0,25
(Zr)	9	0,0023 ± 0,0007	0,00090	0,40	(0,49)

Т а б л и ц а 51

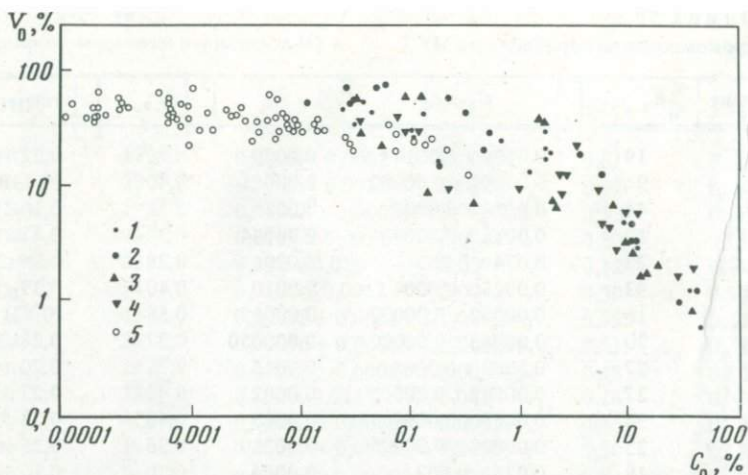
Микрокомпоненты горблендита МУ 3

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
Ba	19	0,0099 ± 0,0014	0,0029	0,29	0,22
(Be)	9	0,00007 ± 0,00002	0,000030	0,40	(0,43)
Co	44	0,0074 ± 0,0007	0,0023	0,31	0,16
Cr	12	0,0015 ± 0,0003	0,00044	0,30	0,41
Cu	23	0,074 ± 0,009	0,020	0,28	0,29
Ga	33	0,0025 ± 0,0004	0,0010	0,40	0,39
(Ge)	16	0,00022 ± 0,00007	0,00012	0,56	(0,47)
Mo	20	0,00013 ± 0,00002	0,000050	0,37	0,28
Ni	27	0,0057 ± 0,0006	0,0015	0,26	0,20
Pb	27	0,00049 ± 0,00008	0,00021	0,42	0,27
Sc	34	0,0058 ± 0,0008	0,0023	0,40	0,23
Sn	23	0,00029 ± 0,00005	0,00010	0,36	0,25
Sr	18	0,028 ± 0,003	0,0054	0,20	0,16
V	32	0,065 ± 0,008	0,022	0,34	0,38
Y	22	0,0014 ± 0,0003	0,00061	0,43	0,31
Yb	20	0,00022 ± 0,00006	0,00014	0,56	0,42
Zn	30	0,0091 ± 0,0011	0,0031	0,34	0,23
Zr	14	0,0041 ± 0,0007	0,0012	0,29	0,33

Т а б л и ц а 52

Микрокомпоненты кимберлита МУ 4

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
(B)	12	0,007 ± 0,002	0,0026	0,38	(0,73)
Ba	21	0,025 ± 0,003	0,0065	0,26	0,20
Be	40	0,00014 ± 0,00002	0,000060	0,41	0,22
Co	44	0,0073 ± 0,0008	0,0025	0,34	0,17
Cr	23	0,068 ± 0,006	0,014	0,20	0,41
Cu	22	0,0035 ± 0,0004	0,00083	0,24	0,17
Ga	20	0,00068 ± 0,00012	0,00027	0,39	0,35
(Ge)	7	0,00011 ± 0,00004	0,000044	0,39	(0,50)
Mo	24	0,00013 ± 0,00002	0,000050	0,38	0,26
Nb	25	0,0038 ± 0,0006	0,0014	0,37	0,28
Ni	28	0,106 ± 0,011	0,028	0,27	0,39
Pb	27	0,00062 ± 0,00011	0,00028	0,45	0,29
Sc	24	0,00091 ± 0,00014	0,00034	0,38	0,26
Sn	24	0,00025 ± 0,00005	0,00012	0,48	0,33
Sr	17	0,028 ± 0,003	0,0064	0,23	0,19
V	31	0,0047 ± 0,0006	0,0017	0,37	0,22
Y	13	0,00091 ± 0,00012	0,00020	0,22	0,20
(Yb)	11	0,00010 ± 0,00003	0,000050	0,50	(0,50)
Zn	27	0,0063 ± 0,0007	0,0019	0,30	0,21
Zr	20	0,0083 ± 0,0012	0,0025	0,30	0,32



Р и с. 49. Корреляция межлабораторной погрешности V_0 с содержанием C_0 породообразующих (1–4) и микрокомпонентов (5)

1 – перидотит МУ 1; 2 – дунит МУ 2; 3 – горнблендит МУ 3; 4 – кимберлит МУ 4; 5 – все СО МУ 1–МУ 4 (масштаб билогарифмический)

не менее девятикратного для компонентов:

МУ 1 SiO_2 , MgO , MnO

МУ 2 Al_2O_3 , MgO , K_2O

МУ 4 K_2O .

Выделены главнейшие компоненты ведущих породообразующих минералов: хризолита и бронзита (МУ 1), фостерита (МУ 2), обыкновенной роговой обманки (МУ 3), серпентина и кальцита (МУ 4).

Как показано на рис. 49, рассмотренные особенности представляют общее явление, характерное для таких неоднородных по природе объектов анализа, какими являются кристаллические горные породы. Оно выражается в тесной связи аналитических (межлабораторных) погрешностей с уровнем содержаний определяемых компонентов, которая практически не зависит от типа пород (см. рис. 49), а также от аналитических методик определения различных компонентов.

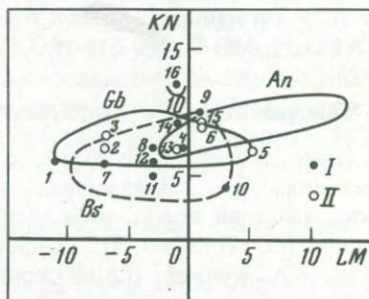
Анализ ультраосновных пород сопряжен, как известно, с особыми трудностями. Новые стандартные образцы этих объектов открывают возможность исключения погрешностей градуирования и выявления материальных причин скрытых методических ошибок, свойственных методам анализа горных пород. О существовании последних свидетельствуют не только сами величины межлабораторных погрешностей (см. значения $s_{r,0}$ в табл. 45–52), сколько их отрицательная корреляция с величиной содержания (порядка – 0,9) и другие отмеченные выше особенности.

ОБРАЗЦЫ ОСНОВНЫХ ПОРОД

Плагиоклазовые породы группы габбро-базальта, содержащие подчиненные количества темноцветных минералов — пироксена, амфибола, оливина и др., принадлежат к достаточно распространенным и часто анализируемым природным образованиям. В СССР стандартные образцы этой группы горных пород были представлены только траппом СТ-1А и не типичным для интрузивных пород СО эссекитового габбро СГД-1А [56]; широкое распространение с 1969 г. получил также стандарт ИГЕМ "диабаз ДИМ-1" [150]. Последний (с учетом его повторного аттестационного анализа) представляется в качестве Государственного стандартного образца

Р и с. 50. Расположение относительно ареалов основных пород имеющих СО (I) и новых МО 1—МО 6 (II)

Gb — габбро и нориты: 1 — MRG-1 (Канада), 2 — МО 5 (СССР), 3 — МО 3 (СССР), 4 — N (ЮАР), 5 — МО 4 (СССР); *An* — автономные анортозиты: 6 — МО 6 (СССР); *Bs* — базальты, включая долериты и диабазы: 7 — BR (Франция), 8 — BCR-1 (США), 9 — JB-1 (Япония), 10 — BM (ГДР), 11 — I-1 (Великобритания), 12 — СТ-1А (СССР), 13 — МО 2 (СССР), 14 — W-1 (США), 15 — МО 1 (СССР); 16 — эссекитовое габбро СГД-1А (СССР)



состава диабаз МО 1; наряду с ним представляются новые образцы — базальт-долерит МО 2, габбро (оруденелое) МО 3, габбро амфиболитизированное МО 4, рудное оливиновое габбро МО 5 и анортозит МО 6. До недавнего времени последний не имел аналогов, однако получены сведения об анортозите AN-G, созданном во Франции [196].

Петрохимическая LM-KN диаграмма [136] дает представление о положении фигуративных точек 6 новых СО относительно ареалов соответствующих горных пород и точек для известных отечественных и зарубежных стандартных образцов основного состава (рис. 50).

Разработанные СО включены в Единую систему государственных стандартных образцов магматических горных пород — ЕС ГСО — м.г.п. (см.

Т а б л и ц а 53

Гранулометрический состав порошкового материала образцов основного состава (в %)

Размер частиц (мм), менее	Индекс образца					
	МО 1	МО 2	МО 3	МО 4	МО 5	МО 6
0,12	99,1	—	—	—	—	—
0,1	94,1	99,8	99,7	99,7	99,8	99,8
0,09	78,6	—	—	—	—	—
0,08	—	92,8	93,8	96,8	98,0	95,1
0,065	68,1	74,4	81,6	89,6	89,4	76,0
0,050	56,2	64,8	72,0	81,7	82,5	65,8

гл. II). Приготовленный порошковый материал всех СО основных пород признан однородным на уровне масс аналитических навесок 0,05 г и выше (см. гл. IV). Распределение частиц материала СО по размерам, установленное по методике ситового анализа [85] для масс 50–100 г в среднем из 3 измерений, представлено в табл. 53.

Районы отбора проб: МО 1 – Кольский полуостров, Монче-Тундра, МО 2 – Армянская ССР, Каджаран, МО 3 – Средний Урал, восточная часть Баранчинского массива (Волковское), МО 4 – Туркменская ССР, хребет Султан (Уиз Даг), МО 5 – Украинская ССР, пос. Стремигород, Коростеньский плутон (Чеповичский массив), МО 6 – Украинская ССР, Коростеньский плутон (Волынский массив, Головинский карьер). Образец МО 1 получен из Минералогического Музея АН СССР им. А.Е. Ферсмана, МО 2 – от А.И. Тугаринова (ГЕОХИ АН СССР), МО 3 – от П.В. Комарова (ИГЕМ АН СССР), МО 4 – МО 6 – от О.А. Богатикова (ИГЕМ АН СССР).

Минералого-петрографические характеристики образцов МО

Ниже даются обобщенные характеристики вещественного состава новых образцов, составленных по результатам минералого-петрографических описаний пород, выполненных в ИГЕМ (О.А. Богатиков, П.В. Комаров, В.П. Плошко, Ю.Г. Сафонов, А.К. Симон) и ВСЕГЕИ (Р.Л. Бродская, В.А. Купман, В.А. Рудник, В.А. Черепанов, С.В. Щербакова). При этом, особенно по аксессуарным минералам, учитывались результаты минералогического анализа "проб-протолок", выполненного в ИМГРЭ (Л.Я. Бедрядинова, Б.А. Гринберг, З.М. Камышева, Л.И. Лоскутова, В.В. Ляхович).

Стандартный образец МО 1. Изучался в лабораториях под шифрами 1004, 1006 и 1047, апробирован в аналитической практике под индексом ДИМ-1 [150]. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы основного состава – диабазы (гранофирового долерита). Классификация по МСГН затруднительна; при условии отнесения микропегматитового агрегата кварца и КПШ к группе "А", порода может быть названа кварцсодержащим меланолатитом ($M = 39$). Порода зеленовато-серая, мелкозернистая, офитовой, местами пегматитовой структуры.

Минеральный состав породы: плагиоклаз (андезин № 40) – 30%, моноклинный пироксен (авгит-диопсид, $+2V \approx 60^\circ$) вместе с развивающимися по нему вторичными минералами – преобладающей роговой обманкой ($-2V = 68^\circ$), биотитом, цоизитом и эпидотом – 30%, микропегматитовый агрегат кварца и калинатрового полевого шпата – 25%, кварц – 6, биотит – 5, магнетит – 4% (?). Оценка по магнетиту (модальный анализ) завышена и следует предпочесть результат минералогического анализа – 0,47%. По тем же данным, учитывая крайне незначительное содержание эпидота и цоизита ($1,4 \cdot 10^{-2}\%$), соотношение между содержаниями пироксена и роговой обманки можно принять равным 1:1. С другой стороны, данные минералогического анализа по кварцу (не обнаружен) и биотиту (1,65%) не соответствуют прямым наблюдениям окварцевания и не согласуются с повышенным содержанием K_2O ($2,04 \pm 0,03\%$), установленным химическим анализом (см. табл. 54).

Акцессорные минералы представлены сфеном — $5 \cdot 10^{-3}$, апатитом — $2 \cdot 10^{-3}$, цирконом — $2 \cdot 10^{-6}$, примесью ромбического пироксена — $4 \cdot 10^{-3}\%$.

Из рудных минералов также встречаются: ильменит — $2 \cdot 10^{-2}$ пирит — $4 \cdot 10^{-3}$ сфалерит — $4 \cdot 10^{-4}$ галенит — $2 \cdot 10^{-6}\%$.

Стандартный образец МО 2. Изучался под шифрами 1023 и 1029. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы основного состава — афирового базальта (долерита). По классификации МСГН — это оливиновый базальт ($M = 38$). Порода черного цвета, тонкокристаллическая, равномернозернистая, офитовой структуры.

Минеральный состав породы: плагиоклаз (лабрадор № 50–60) — 57%, калиевый полевой шпат — 5 (минералогический анализ), моноклинный пироксен (авгит, $Ng = 1,720$, $Np = 1,690$, $+2V = 55-60^\circ$, с $Ng = 40-45^\circ$) — 18, оливин (хризолит, $Fa = 32\%$, $Ng = 1,732$, $Np = 1,695$) — 10, магнетит — 10% (?). Последняя оценка, вероятно, сильно завышена: по данным минералогического анализа содержанию магнетита около 2% (1,9%) соответствуют несколько большие содержания пироксена — 22% и оливина — 12%.

Акцессорные минералы представлены цирконом — $2 \cdot 10^{-4}$, апатитом — $2 \cdot 10^{-5}$, сфеном — $1 \cdot 10^{-5}$, а также биотитом — $2 \cdot 10^{-4}\%$.

Из рудных минералов также встречаются: ильменит — 0,2, пирит — $2 \cdot 10^{-5}$ и муассонит — $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Стандартный образец МО 3. Изучался под шифром 1013. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы основного состава — габбро (оруденелого). По классификации МСГН — это лейкогаббро ($M = 36$). Порода серого цвета, среднезернистая, габбровой структуры.

Минеральный состав породы: моноклинный пироксен (диопсид-авгит, $+2V = 60-65^\circ$, с $Ng = 40^\circ$, $Ng-Np = 0,025$), включая вторичные минералы: роговую обманку (~1%), серпентин (~1,6%) и хлорит (~0,4) — 21, плагиоклаз (лабрадор № 55–60) с продуктами его незначительного изменения (серицит ~0,6%, эпидот и пренит ~ $1 \cdot 10^{-2}\%$) — 64, апатит — 4, рудные минералы — 11%.

Акцессорные минералы представлены флюоритом — $1 \cdot 10^{-3}$ гранитом — $3 \cdot 10^{-4}$ примесями биотита — 0,4 ромбического пироксена — $8 \cdot 10^{-2}\%$.

Рудные минералы характеризуются повышенным содержанием (в %) магнетита — 10 (по данным минералогического анализа еще большим — 15,3) и халькозина — 0,4, наблюдаемого в тонком прорастании с пирротинном, содержание которого ~0,1; встречаются ильменит — 0,1, хромит — $4 \cdot 10^{-4}$, гидроокислы железа — $2 \cdot 10^{-3}\%$.

Стандартный образец МО 4. Изучался под шифром 1014. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы основного состава — габбро амфиболитизированного (иначе — метаморфизованного пироксенового габбро). По классификации МСГН — это роговообманковое лейкогаббро ($M = 35$). Порода зеленовато-серого цвета, структура неотчетливая, аллотриоморфнозернистая.

Минеральный состав породы: плагиоклаз основного состава, в значительной степени сосюритизированный — 53%, уралитовая роговая обманка с незначительными реликтами моноклинного пироксена (диопсид-авгита) — 19, альбит и альбит-олигоклаз — 12, эпидот — 4, хлорит с релик-

тами биотита — 6, сфен — 2, апатит — 1, рудные минералы — 3% (?). Данные минералогического анализа по главным компонентам породы (роговая обманка — 21, альбит — 14, калинатровый полевоы шпат — 26, эпидот — 29, хлорит — 9%) удовлетворительно согласуются с вышеприведенными оценками по шлифам.

Акцессорные минералы представлены цирконом — $1 \cdot 10^{-2}$, гранатом — $7 \cdot 10^{-4}$ и реликтами биотита — $9 \cdot 10^{-3}\%$.

Рудные минералы мало характерны: магнетит — 0,36, ильменит — $3 \cdot 10^{-3}$, аурипигмент $1 \cdot 10^{-4}$, муассонит — $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Стандартный образец МО 5. Изучался под шифром 1039. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы основного состава — рудного оливнивого габбро, иначе (ввиду отсутствия пироксена и амфибола) — магнетитового троктолита. По классификации МСГН — это лейко-троктолит ($M=30$). Порода серого цвета, среднезернистая, неоднородной полосчатой структуры.

Минеральный состав породы (в %): плагиоклаз (лабрадор № 50–60), пелитизированный — 70, оливин, в значительной степени серпентинизированный и пропитанный тальк-магнетитовой пылью, — 11, рудные минералы — магнетит, ильменит — 17, апатит — 2. Процессами пелитизации и серпентинизации затронута 27–28% массы минералов (пироксены отсутствуют).

Акцессорные минералы представлены биотитом, цирконом, рутилом, гранатом.

Из рудных минералов, кроме ильменита и магнетита, встречаются: пирит, халькопирит, киноварь.

Стандартный образец МО 6. Изучался под шифром 1040. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы основного состава — анортозита (лейкогаббро). То же по классификации МСГН ($M=16$). Порода темно-серого, почти черного цвета, крупнозернистая, неоднородная.

Минеральный состав породы: плагиоклаз (лабрадор № 50–55) — 84%, моноклинный пироксен (авгит, $N_g=1,719$, $N_p=1,703$) — 12, рудные минералы (ильменит, магнетит) — 1, вторичные — 3% (глинистые минералы, лейкоксен, кальцит, хлорит).

Акцессорные минералы представлены апатитом, цирконом, рутилом, примесью биотита.

Из рудных, кроме ильменита и магнетита, встречаются пирит, пирротин.

Аттестуемые и рекомендуемые характеристики состава образцов МО

Результаты аттестационного исследования новых стандартных образцов состава основных пород МО 1, МО 2, МО 3, МО 4, МО 5, МО 6 представлены по породообразующим компонентам соответственно в табл. 54–59, по микрокомпонентам — в табл. 60–65.

Содержания компонентов выражены в процентах на воздушно-сухую массу материала. Символы неаттестуемых компонентов заключены в скобки; соответствующие им содержания рекомендуются авторами в качестве ориентировочных.

Таблица 54

Химический состав диабаза МО 1

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	42	57,98 ± 0,08	0,27	0,0046	0,09
Al ₂ O ₃	39	13,95 ± 0,08	0,26	0,019	0,09
Fe ₂ O ₃ (III)	36	2,12 ± 0,11	0,32	0,15	0,36
FeO (II)	41	8,50 ± 0,09	0,27	0,032	0,12
MgO	44	3,18 ± 0,05	0,16	0,050	0,12
CaO	41	6,35 ± 0,05	0,16	0,025	0,08
Na ₂ O	45	3,01 ± 0,03	0,10	0,035	0,07
K ₂ O	39	2,04 ± 0,03	0,077	0,038	0,06
(H ₂ O ⁺)	22	0,60 ± 0,07	0,16	0,26	(0,61)
H ₂ O ⁻	27	0,11 ± 0,01	0,030	0,27	0,37
TiO ₂	43	1,24 ± 0,02	0,064	0,052	0,11
P ₂ O ₅	28	0,194 ± 0,009	0,023	0,12	0,24
MnO	42	0,142 ± 0,003	0,013	0,089	0,13
CO ₂	25	0,24 ± 0,02	0,045	0,20	0,20
S	28	0,086 ± 0,006	0,016	0,18	0,20
F	18	0,046 ± 0,006	0,011	0,25	0,27
Сумма I		99,788			
Сумма II		99,726 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	32	11,57 ± 0,09	0,24	0,021	0,18
(H ₂ O _{общ})	24	0,71 ± 0,06	0,15	0,21	(0,48)
(O ₂ выч)	—	45,57	—	—	—

Таблица 55

Химический состав базальта МО 2

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	26	49,15 ± 0,12	0,29	0,0060	0,12
Al ₂ O ₃	24	16,53 ± 0,10	0,25	0,015	0,09
Fe ₂ O ₃ (III)	26	2,50 ± 0,11	0,27	0,11	0,31
FeO (II)	27	7,71 ± 0,08	0,20	0,025	0,11
MgO	26	6,56 ± 0,06	0,15	0,023	0,10
CaO	28	8,87 ± 0,06	0,15	0,017	0,06
Na ₂ O	31	3,74 ± 0,07	0,20	0,053	0,12
K ₂ O	30	0,98 ± 0,02	0,062	0,063	0,09
H ₂ O ⁺	13	1,34 ± 0,08	0,14	0,10	0,40
(H ₂ O ⁻)	22	0,44 ± 0,07	0,16	0,36	(0,70)
TiO ₂	26	1,65 ± 0,03	0,081	0,049	0,14
P ₂ O ₅	26	0,40 ± 0,02	0,042	0,10	0,24
MnO	25	0,164 ± 0,003	0,0080	0,049	0,09
(CO ₂)	10	0,13 ± 0,03	0,046	0,37	(0,48)
(S)	10	0,009 ± 0,003	0,0036	0,41	(0,46)
F	14	0,048 ± 0,007	0,011	0,24	0,32
Сумма I		100,221			
Сумма II		100,196 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	24	11,07 ± 0,09	0,22	0,020	0,19
H ₂ O _{общ}	18	1,78 ± 0,08	0,16	0,092	0,31
(O ₂ выч)	—	45,28	—	—	—

Т а б л и ц а 56

Химический состав габбро оруденелого МО 3

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	26	37,62 ± 0,14	0,36	0,0095	0,15
Al ₂ O ₃	24	13,67 ± 0,17	0,40	0,030	0,17
Fe ₂ O ₃ (III)	26	8,48 ± 0,23	0,56	0,067	0,30
FeO (II)	26	9,05 ± 0,15	0,37	0,041	0,19
MgO	26	8,66 ± 0,08	0,20	0,023	0,10
CaO	25	15,75 ± 0,12	0,20	0,018	0,11
Na ₂ O	29	0,72 ± 0,02	0,065	0,090	0,14
K ₂ O	27	0,204 ± 0,010	0,026	0,13	0,15
(H ₂ O ⁺)	13	1,20 ± 0,16	0,27	0,22	(0,87)
(H ₂ O ⁻)	17	0,11 ± 0,02	0,044	0,42	(0,71)
TiO ₂	27	1,46 ± 0,05	0,12	0,079	0,21
P ₂ O ₅	24	2,15 ± 0,05	0,11	0,052	0,34
MnO	29	0,222 ± 0,014	0,036	0,16	0,27
(CO ₂)	7	0,16 ± 0,05	0,056	0,36	(0,56)
S	14	0,124 ± 0,010	0,018	0,14	0,26
F	12	0,072 ± 0,009	0,015	0,21	0,36
Сумма I		99,652			
Сумма II		99,560 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	25	18,54 ± 0,16	0,40	0,022	0,21
(H ₂ O _{общ})	15	1,31 ± 0,14	0,26	0,20	(0,73)
(O ₂ выч)	—	42,23	—	—	—

Т а б л и ц а 57

Химический состав габбро амфиболитизированного МО 4

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	26	52,04 ± 0,09	0,23	0,0045	0,11
Al ₂ O ₃	25	16,94 ± 0,14	0,35	0,020	0,11
Fe ₂ O ₃ (III)	24	3,89 ± 0,11	0,25	0,064	0,19
FeO (II)	25	5,43 ± 0,08	0,19	0,035	0,16
MgO	27	3,74 ± 0,07	0,18	0,048	0,14
CaO	29	7,36 ± 0,06	0,17	0,023	0,09
Na ₂ O	30	4,20 ± 0,09	0,25	0,060	0,14
K ₂ O	28	2,25 ± 0,06	0,14	0,063	0,15
(H ₂ O ⁺)	14	1,67 ± 0,16	0,28	0,17	(0,64)
(H ₂ O ⁻)	18	0,08 ± 0,02	0,038	0,46	(0,52)
TiO ₂	27	1,02 ± 0,02	0,059	0,058	0,16
P ₂ O ₅	25	0,476 ± 0,014	0,034	0,072	0,17
MnO	28	0,187 ± 0,010	0,025	0,13	0,23
CO ₂	13	0,37 ± 0,04	0,061	0,16	0,22
(S)	9	0,007 ± 0,002	0,0029	0,44	(0,54)
(F)	14	0,069 ± 0,014	0,024	0,35	(0,55)
Сумма I		99,729			
Сумма II		99,696 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	24	9,93 ± 0,09	0,21	0,021	0,10
(H ₂ O _{общ})	16	1,75 ± 0,14	0,26	0,15	(0,52)
(O ₂ выч)	—	45,64	—	—	—

Т а б л и ц а 58

Химический состав рудного оливинового габбро МО 5

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	16	37,66 ± 0,14	0,25	0,0067	0,13
Al ₂ O ₃	18	13,35 ± 0,33	0,66	0,050	0,34
Fe ₂ O ₃ (III)	16	4,33 ± 0,15	0,27	0,064	0,23
FeO(II)	20	14,98 ± 0,22	0,47	0,032	0,26
MgO	21	7,48 ± 0,08	0,17	0,022	0,10
CaO	20	7,81 ± 0,10	0,21	0,026	0,12
Na ₂ O	19	2,35 ± 0,04	0,093	0,040	0,12
K ₂ O	21	0,80 ± 0,02	0,049	0,061	0,10
(H ₂ O ⁺)	9	1,25 ± 0,12	0,16	0,13	(0,61)
(H ₂ O ⁻)	12	0,14 ± 0,03	0,049	0,34	(0,70)
TiO ₂	19	6,99 ± 0,12	0,25	0,036	0,24
P ₂ O ₅	11	2,21 ± 0,06	0,088	0,040	0,38
MnO	18	0,198 ± 0,009	0,019	0,095	0,20
CO ₂	12	0,33 ± 0,03	0,045	0,14	0,20
S	13	0,082 ± 0,009	0,015	0,18	0,29
F	8	0,16 ± 0,02	0,024	0,15	0,38
Сумма I		100,120			
Сумма II		100,012 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	13	20,98 ± 0,20	0,33	0,016	0,31
H ₂ O _{общ} (O ₂ выч)	10 —	1,39 ± 0,09 42,38	0,13 —	0,091 —	0,41 —

Т а б л и ц а 59

Химический состав анортозита МО 6

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	16	51,77 ± 0,12	0,23	0,0045	0,14
Al ₂ O ₃	16	22,78 ± 0,15	0,29	0,013	0,12
(Fe ₂ O ₃)(III)	17	1,08 ± 0,13	0,25	0,23	(0,56)
FeO(II)	20	4,66 ± 0,11	0,24	0,052	0,19
MgO	19	2,10 ± 0,05	0,11	0,052	0,19
CaO	19	10,06 ± 0,10	0,21	0,021	0,15
Na ₂ O	20	4,04 ± 0,07	0,15	0,038	0,11
K ₂ O	21	0,76 ± 0,03	0,057	0,075	0,13
(H ₂ O ⁺)	11	0,30 ± 0,05	0,078	0,26	(0,71)
(H ₂ O ⁻)	12	0,10 ± 0,01	0,040	0,39	(0,79)
TiO ₂	19	1,87 ± 0,04	0,076	0,041	0,13
P ₂ O ₅	11	0,140 ± 0,007	0,011	0,078	0,26
MnO	16	0,076 ± 0,004	0,0071	0,094	0,14
CO ₂	13	0,36 ± 0,02	0,032	0,088	0,12
S	12	0,069 ± 0,007	0,011	0,16	0,27
(F)	7	0,023 ± 0,014	0,016	0,66	(1,25)
Сумма I		100,188			
Сумма II		100,144 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	14	6,26 ± 0,08	0,15	0,023	0,14
H ₂ O _{общ} (O ₂ выч)	12 —	0,40 ± 0,04 45,97	0,064 —	0,16 —	0,41 —

Таблица 60

Микрокомпоненты диабаза МО 1

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
(B)	7	0,0008 ± 0,0003	0,00031	0,39	(0,50)
Ba	40	0,069 ± 0,006	0,019	0,28	0,16
Be	46	0,00016 ± 0,00002	0,000076	0,48	0,23
Co	55	0,0034 ± 0,0003	0,0011	0,32	0,14
Cr	45	0,0021 ± 0,0003	0,00091	0,44	0,31
Cu	50	0,0059 ± 0,0005	0,0018	0,31	0,15
Ga	46	0,0023 ± 0,0002	0,00074	0,33	0,27
Ge	11	0,00017 ± 0,00003	0,000050	0,29	0,34
(La)	10	0,0044 ± 0,0015	0,0020	0,46	(0,50)
Li	8	0,00066 ± 0,00013	0,00016	0,24	0,29
Mo	24	0,00027 ± 0,00006	0,00014	0,51	0,35
Nb	10	0,00084 ± 0,00013	0,00018	0,21	0,22
Ni	49	0,0020 ± 0,0002	0,00068	0,34	0,16
Pb	43	0,0022 ± 0,0003	0,00094	0,43	0,22
Rb	11	0,0066 ± 0,0014	0,0021	0,32	0,36
Sc	34	0,0033 ± 0,0004	0,0011	0,33	0,19
Sn	33	0,00059 ± 0,00007	0,00018	0,31	0,18
Sr	39	0,033 ± 0,005	0,014	0,42	0,23
V	49	0,020 ± 0,002	0,0058	0,30	0,20
Y	14	0,0027 ± 0,0005	0,00094	0,35	0,31
Yb	13	0,00028 ± 0,00005	0,000077	0,27	0,25
Zn	51	0,0104 ± 0,0007	0,0026	0,25	0,14
Zr	35	0,018 ± 0,002	0,0057	0,32	0,29

Для всех аттестуемых характеристик обеспечивается запас точности не менее 3 (2,5)-кратного по отношению к номинальным допустимым значениям среднеквадратического отклонения $\sigma_{r,д}$, регламентированного [10] для анализов III категории; при этом $\gamma_{III} \leq 0,33$ (0,4). Во многих случаях, указываемых ниже, запас точности выше требуемого по критерию ничтожных погрешностей.

Избыточный запас точности – не менее шестикратного обеспечивается для компонентов:

МО 1 SiO_2 , Al_2O_3 , FeO(II) , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO , Ba , Co , Cu , Ni , Zn

МО 2 SiO_2 , Al_2O_3 , FeO(II) , MgO , CaO , Na_2O , K_2O ; TiO_2 , MnO , Co , Cu , Li , Zn

МО 3 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O

МО 4 SiO_2 , Al_2O_3 , FeO(II) , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Fe_2O_3 (общ), Co , Cu , Rb

МО 5 SiO_2 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O

МО 6 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (общ), CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO , CO_2

Таблица 61

Микрокомпоненты базальта МО 2

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
Ba	27	0,030 ± 0,003	0,0080	0,27	0,19
Be	32	0,00023 ± 0,00004	0,000098	0,42	0,25
Co	40	0,0037 ± 0,0003	0,00093	0,25	0,13
Cr	27	0,0099 ± 0,0012	0,0031	0,31	0,43
Cu	29	0,0061 ± 0,0006	0,0015	0,24	0,15
Ga	37	0,0022 ± 0,0002	0,00070	0,31	0,29
Ge	10	0,00011 ± 0,00002	0,000026	0,24	0,30
La	10	0,0040 ± 0,0008	0,0011	0,27	0,28
Li	10	0,00093 ± 0,00010	0,00014	0,15	0,17
Mo	27	0,00018 ± 0,00003	0,000066	0,37	0,24
Ni	36	0,0086 ± 0,0009	0,0026	0,31	0,21
Pb	46	0,0012 ± 0,0002	0,00051	0,41	0,20
Rb	7	0,0014 ± 0,0004	0,00040	0,28	0,37
Sc	32	0,0022 ± 0,0003	0,00069	0,31	0,18
Sn	39	0,00070 ± 0,00008	0,00026	0,37	0,20
Sr	29	0,050 ± 0,005	0,012	0,24	0,20
V	29	0,015 ± 0,002	0,0050	0,33	0,29
Y	25	0,0029 ± 0,0004	0,00097	0,34	0,22
Yb	16	0,00026 ± 0,00005	0,00010	0,39	0,33
Zn	43	0,0082 ± 0,0008	0,0024	0,30	0,17
Zr	35	0,019 ± 0,002	0,0062	0,33	0,30

Таблица 62

Микрокомпоненты габбро оруденелого МО 3

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
Ba	22	0,011 ± 0,002	0,0051	0,45	0,32
(Be)	5	0,00010 ± 0,00005	0,000038	0,40	(0,60)
Co	40	0,0065 ± 0,0008	0,0024	0,37	0,20
Cr	14	0,0014 ± 0,0003	0,00045	0,32	0,40
(Cu)	29	0,36 ± 0,04	0,10	0,29	(0,49)
Ga	37	0,0021 ± 0,0002	0,00073	0,35	0,32
Ge	19	0,00021 ± 0,00005	0,000090	0,45	0,39
(Li)	7	0,00033 ± 0,00015	0,00016	0,49	(0,60)
Mo	18	0,00020 ± 0,00004	0,000087	0,46	0,37
Ni	33	0,0028 ± 0,0004	0,0011	0,39	0,23
Pb	32	0,00060 ± 0,00012	0,00034	0,60	0,37
(Rb)	5	0,00045 ± 0,00030	0,00024	0,54	(0,80)
Sc	34	0,0037 ± 0,0005	0,0015	0,39	0,22
Sn	36	0,00065 ± 0,00008	0,00022	0,34	0,19
Sr	28	0,104 ± 0,014	0,036	0,35	0,35
V	30	0,096 ± 0,012	0,033	0,35	0,39
(Y)	16	0,0016 ± 0,0005	0,00082	0,52	(0,43)
Yb	13	0,00026 ± 0,00005	0,000086	0,33	0,31
Zn	42	0,0136 ± 0,0015	0,0049	0,36	0,22
(Zr)	20	0,005 ± 0,002	0,0034	0,66	(0,63)

Таблица 63

Микрокомпоненты габбро амфиболитизированного МО 4

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
Ba	27	0,13 ± 0,02	0,048	0,36	0,33
Be	32	0,00029 ± 0,00004	0,00012	0,41	0,24
Co	40	0,0024 ± 0,0002	0,00059	0,25	0,13
Cr	24	0,0021 ± 0,0003	0,00060	0,29	0,28
Cu	29	0,0100 ± 0,0010	0,0027	0,26	0,16
Ga	36	0,0024 ± 0,0002	0,00067	0,28	0,26
Ge	11	0,00011 ± 0,00003	0,000037	0,33	0,38
La	13	0,0046 ± 0,0007	0,0011	0,24	0,22
Li	12	0,0013 ± 0,0002	0,00036	0,29	0,30
Mo	25	0,00020 ± 0,00004	0,000084	0,45	0,30
Ni	35	0,0014 ± 0,0002	0,00051	0,37	0,21
Pb	44	0,0020 ± 0,0003	0,00087	0,43	0,21
Rb	10	0,0042 ± 0,0005	0,00063	0,15	0,16
Sc	32	0,0024 ± 0,0003	0,00083	0,35	0,21
Sn	36	0,00055 ± 0,00007	0,00021	0,37	0,21
Sr	28	0,081 ± 0,010	0,026	0,32	0,26
V	29	0,022 ± 0,003	0,0065	0,30	0,27
Y	25	0,0038 ± 0,0007	0,0016	0,41	0,27
Yb	17	0,00028 ± 0,00005	0,00010	0,36	0,29
Zn	42	0,0077 ± 0,0008	0,0026	0,33	0,19
Zr	35	0,016 ± 0,002	0,0057	0,36	0,33

Таблица 64

Микрокомпоненты рудного оливинового габбро МО 5

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
Ba	19	0,044 ± 0,009	0,019	0,43	0,37
Be	13	0,000082 ± 0,000015	0,000024	0,29	0,27
Co	20	0,0069 ± 0,0010	0,0022	0,32	0,24
Cr	15	0,0056 ± 0,0009	0,0016	0,29	0,41
Cu	18	0,0069 ± 0,0013	0,0025	0,37	0,29
Ga	16	0,0013 ± 0,0002	0,00043	0,34	0,40
(Mo)	11	0,00027 ± 0,00011	0,00016	0,61	(0,67)
(Nb)	4	0,00095 ± 0,00016	0,00010	0,11	(0,18)
Ni	20	0,0063 ± 0,0011	0,0023	0,36	0,32
Pb	11	0,0011 ± 0,0002	0,00029	0,26	0,26
Sc	10	0,0017 ± 0,0004	0,00056	0,33	0,35
Sn	14	0,00044 ± 0,00014	0,00023	0,43	0,40
(Sr)	6	0,033 ± 0,007	0,0068	0,21	(0,30)
V	18	0,012 ± 0,002	0,0042	0,36	0,40
(Y)	10	0,0031 ± 0,0010	0,0014	0,44	(0,46)
(Yb)	7	0,00027 ± 0,00011	0,00012	0,43	(0,54)
Zn	18	0,012 ± 0,004	0,0080	0,43	0,40
Zr	17	0,0100 ± 0,0015	0,0029	0,28	0,32

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
Ba	19	0,051 ± 0,008	0,016	0,32	0,27
Be	14	0,00009 ± 0,00002	0,000029	0,32	0,29
Co	20	0,0023 ± 0,0004	0,00074	0,32	0,24
Cr	15	0,0036 ± 0,0004	0,00071	0,20	0,29
Cu	18	0,0031 ± 0,0007	0,0014	0,46	0,37
Ga	16	0,0017 ± 0,0003	0,00050	0,29	0,35
(Mo)	8	0,00010 ± 0,00004	0,000042	0,38	(0,45)
(Nb)	4	0,0009 ± 0,0002	0,00015	0,17	(0,28)
Ni	18	0,0010 ± 0,0002	0,00034	0,33	(0,26)
Pb	12	0,0007 ± 0,0002	0,00029	0,43	0,40
Sc	14	0,0023 ± 0,0005	0,00085	0,38	0,33
(Sn)	12	0,00022 ± 0,00008	0,00013	0,57	(0,57)
(Sr)	10	0,059 ± 0,015	0,020	0,34	(0,47)
V	18	0,013 ± 0,002	0,0043	0,32	0,36
(Y)	10	0,0016 ± 0,0005	0,00072	0,45	(0,47)
(Yb)	7	0,00013 ± 0,00005	0,000056	0,43	(0,54)
Zn	15	0,0083 ± 0,0013	0,0023	0,27	0,26
Zr	17	0,0072 ± 0,0011	0,0022	0,31	0,31

не менее 9-кратного — для компонентов:

МО 1 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2

МО 2 Al_2O_3 , FeO(II) , MgO , CaO , K_2O , MnO

МО 3 MgO , CaO

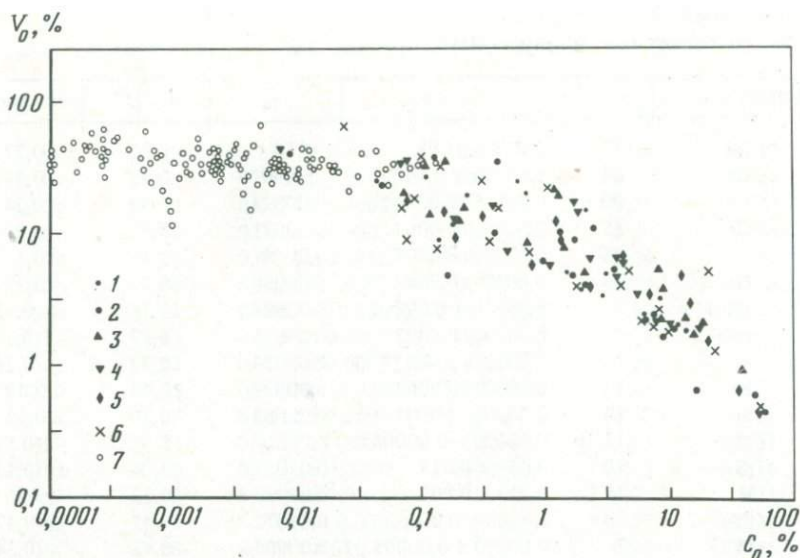
МО 4 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 (общ)

МО 5 MgO , K_2O

МО 6 Na_2O .

Выделены главнейшие компоненты ведущих породообразующих минералов: андезина, диопсид-авгита (МО 1); лабрадора, авгита, хризолита (МО 2); диопсид-авгита, лабрадора (МО 3), сосюритизированного основного плагиоклаза, кислых плагиоклазов (МО 4); лабрадора (МО 5 и МО 6).

Избыточный запас точности аттестации указанных компонентов позволяет использовать разработанные СО при специальных работах. Можно видеть, что избыточный запас точности аттестации обычно имеет место для главнейших минералов, либо компонентов, предположительно "расеянных" в последних. Так как количества (K_0) независимых наблюдений одного порядка, это указывает на обусловленность величин межлабораторных погрешностей ($s_{r,0}$) формой нахождения компонентов в соответствующих образцах, которая обнаруживается по тесной отрицательной корреляции между погрешностями и содержанием (рис. 51). Из рисунка видна практическая независимость погрешностей от типа породы и от использованных для определения различных компонентов аналитических методик. Существование зависимости, подобной изображенной на



Р и с. 51. Корреляция межлабораторной погрешности V_0 с содержанием C_0 породообразующих (1–6) и микрокомпонентов (7)

1 — диабаз МО 1; 2 — базальт МО 2; 3 — габбро МО 3; 4 — габбро амфиболитизированное МО 4; 5 — рудное оливиновое габбро МО 5; 6 — анортзит МО 6; 7 — все СО МО 1–МО 6 (масштаб билогарифмический)

рис. 51, свидетельствует о наличии источников систематических ошибок, обусловленных не только и даже не столько неправильным градуированием измерительных шкал, как предполагается (например, [150, 180, 194, 215]), сколько самой природой анализируемого вещества. Такая альтернатива [145, 231] подразумевает влияние природной неоднородности, простирающееся гораздо дальше, чем это следует из существующих представлений о "надежной массе" аналитических навесок, но что находится, однако, в определенном противоречии с благополучными результатами внутрилабораторных испытаний однородности порошковых образцов¹ [65, 70, 183, 214].

Подчеркивая значение все еще неясных факторов, определяющих связь "погрешность—содержание" на межлабораторном уровне, как и большие межлабораторные расхождения, авторы вовсе не умаляют важнейшего практического значения стандартных образцов, во-первых, для исключения действительно имеющихся погрешностей градуирования и, во-вторых, для обнаружения скрытых методических ошибок каким-то образом обусловленных анализируемым веществом.

¹ Особенно трудно подозревать большую роль ошибок градуирования в методах химического анализа (например гравиметрическом, широко использованном для определения главных породообразующих компонентов) хотя бы потому, что аналитический разновес издавна находится под метрологическим контролем.

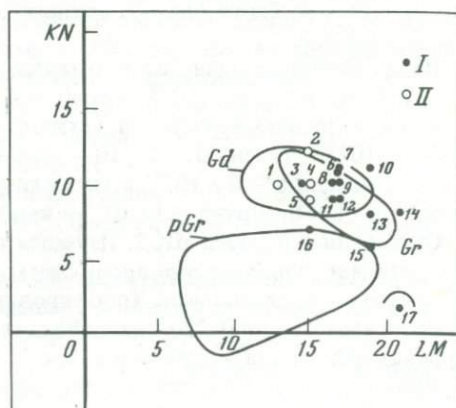
ОБРАЗЦЫ КИСЛЫХ ПОРОД

Гранодиориты и нормальные граниты являются важнейшими представителями кислых пород, состоящих из значительного количества свободного кварца, кислых полевых шпатов и темноцветных минералов. В СССР аттестованные стандартные образцы (СО) кислых горных пород нормального ряда ранее отсутствовали [56], но получили распространение стандарты ИГЕМ – гранодиорит "Рыжик" [150] и Киевского университета – гранит ГК-1 [128]. Из числа плагиигранитов известны стандартный образец альбитизированного гранита СГ-1А [56, 75] и стандарт Киевского университета плагиигранит ГЧБ-2 [128].

В данной работе представляются СО состава кислых пород, входящие в Единую систему государственных стандартных образцов магматических горных пород – ЕС ГСО-м.г.п. (см. гл. II): гранодиориты МК 1 ("Рыжик") и МК 2 и нормальные граниты МК 3 и МК 4.

Петрохимическая *LM-KN* диаграмма (рис. 52) дает представление о положении фигуративных точек четырех новых СО относительно ареалов гранодиоритов, известково-щелочных гранитов, плагиигранитов, а также точек других отечественных и зарубежных СО. Из диаграммы видно, что новые СО отвечают составу нормальных гранитоидов. Порошковый материал всех СО кислых пород признан однородным на уровне масс аналитических навесок 0,1 г и выше (см. гл. IV). Распределение частиц материала СО по размерам, установленное по методике ситового анализа [85] для масс 50–100 г в среднем из трех измерений представлено в табл. 66.

Районы отбора проб: МК 1 (месторождение неизвестно), образец получен от Б.П. Беликова (ИГЕМ АН СССР), МК 2 – Читинская область, Шелапугинский район, левобережье р. Унды, образец получен от В.Д. Козлова (Институт геохимии СО АН СССР), МК 3 (месторождение неизвестно), образец получен из Минералогического Музея АН СССР им. А.Е. Ферсмана, МК 4 – Армянская ССР, Каджаран, образец получен от А.П. Виноградова (ГЕОХИ АН СССР).



Р и с. 52. Расположение относительно ареалов кислых пород имеющих СО (I) и новых МК 1–МК 4 (II)

Gd – гранодиориты: 1, 2 – МК 1 и МК 2 (СССР), 3 – GSP-1 (США); *Gr* – граниты: 4, 5 – МК 3 и МК 4 (СССР), 6 – GR (Франция), 7 – G-2 (США), 8 – CS-N (Франция), 9 – G-1 (США), 10 – JG-1 (Япония), 11 – GA (Франция), 12 – GM (ГДР), 13 – ГК-1 (СССР), 14 – GH (Франция), 15 – I-1 (Великобритания); *pGr* – плагииграниты: 16 – ГЧБ-2 (СССР) и 17 – СГ-1А (СССР)

Т а б л и ц а 66

Гранулометрический состав порошкового материала образцов кислого состава (в %)

Размер частиц (мм), менее	Индекс образца			
	МК 1	МК 2	МК 3	МК 4
0,12	100,0	—	—	—
0,1	99,2	99,0	100,0	99,6
0,09	92,9	—	—	—
0,08	—	91,4	87,7	92,1
0,065	84,1	80,2	62,9	73,9
0,050	73,5	73,3	52,7	64,7

Минералого-петрографические характеристики образцов МК

Ниже даются обобщенные характеристики вещественного состава новых образцов, составленные по результатам минералого-петрографических описаний пород, выполненных в ИГЕМ (С.В. Ефремова, В.А. Павлов), Сибгеохи (В.Д. Козлов) и ВСЕГЕИ (Р.Л. Бродская, В.А. Купман, В.А. Рудник, В.А. Черепанов, С.В. Щербакова). Учтены, особенно по акцессорным минералам, результаты минералогического анализа "проб-протоколов", выполненного в ИМГРЭ (Б.А. Гринберг, Л.М. Лоскутова, В.В. Ляхович) и ЦНИГРИ (М.С. Коновалова).

Стандартный образец МК 1. Изучался в лабораториях под шифром 1003 и апробирован в аналитической практике под индексом "Рыжик" [150]. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы кислого состава — гранодиорита (измененного). По классификации МСГН — это нормальный β -гранит ($M = 19$). Порода серого цвета, среднезернистая.

Минеральный состав породы: плагиоклаз (олигоклаз-андезин) — 46%, калиевый полевой шпат — 15, кварц — 20, темноцветные минералы — 19, представленные по данным минералогического анализа эпидотом и роговой обманкой (8 : 1) — 9, моноклинным и ромбическим пироксенами (5 : 1) — 6, биотитом — 2, магнетитом — 1,7, ильменитом — 0,2 и апатитом — 0,1%.

Из акцессорных минералов отмечаются: циркон — $8 \cdot 10^{-2}$, сфен — $2 \cdot 10^{-2}$, ортит — $6 \cdot 10^{-3}$, гранат — $5 \cdot 10^{-4}$ и турмалин — $3 \cdot 10^{-4}$ %.

В числе рудных минералов установлены небольшие количества пирита — $2 \cdot 10^{-2}$ %, галенита — $2 \cdot 10^{-3}$, халькопирита — $9 \cdot 10^{-5}$, сфалерита — $4 \cdot 10^{-5}$, шеелита — $8 \cdot 10^{-5}$, а также гидроокислы железа — $9 \cdot 10^{-2}$, муассонит — $4 \cdot 10^{-4}$, корунд — $1 \cdot 10^{-4}$ и кальцит — $8 \cdot 10^{-3}$ %.

Стандартный образец МК 2. Изучался под шифрами 1012, 1028. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы кислого состава — гранодиорита (порфиroidного биотитового гранодиорита сфен-ортитового типа). По классификации МСГН — это β -гранит ($M = 8,5$). Порода серого цвета, крупнозернистая.

Минеральный состав: плагиоклаз (олигоклаз-андезин № 28—40, средний нормативный состав — № 36) — 54%, калиевый полевой шпат (основная

масса — 9, вкрапленники размером до 1–3 см — 7%) — 16, кварц — 21,5, роговая обманка — 0,6, биотит — 7, сфен — 0,3, магнетит — 0,5%.

По данным минералогического анализа, содержания сфена и магнетита выше — соответственно 1 и 2%, а из акцессорных минералов отмечаются: апатит — 0,2%, циркон — $4,5 \cdot 10^{-2}$, андрадит — $1 \cdot 10^{-4}$, ортит — $7 \cdot 10^{-5}$, а также примесь эпидота — 0,15%.

Из рудных минералов, кроме магнетита, установлены небольшие количества пирита — $8 \cdot 10^{-3}$, ильменита — $7 \cdot 10^{-3}$, сфалерита — $3 \cdot 10^{-4}$, а также гидроокислы железа и гематит — $3 \cdot 10^{-4}$ %.

Стандартный образец МК 3. Изучался под шифром 1018. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы кислого состава — гранита (известково-щелочного биотитового). По классификации МСГН — это *a*-гранит ($M = 12$). Порода розовато-красного цвета, крупнозернистая, гипидиоморфнозернистой (гранитовой) структуры.

Минеральный состав породы: калиевый полевой шпат (пелитизированный, буроватый) — 30%, плагиоклаз, серицитизированный и слабо пелитизированный, представленный оптически отрицательным сдвойникованным олигоклазом ($N^{\circ} 29-30$, $-2V = 80-90^{\circ}$) и оптически положительным несдвойникованным альбитом с мirmekитовыми вростками кварца — 28%, кварц в форме самостоятельных агрегатов в полевых шпатах и в виде тончайших вросток в плагиоклазе — 30, биотит — 5, гранат — (3,7) и акцессорные минералы — 4%.

Среди акцессорных минералов отмечаются апатит — 0,5%, монацит — $3 \cdot 10^{-2}$, циркон — $6 \cdot 10^{-2}$, сфен — $8 \cdot 10^{-5}$, турмалин — $4 \cdot 10^{-5}$, примеси эпидота — $6 \cdot 10^{-5}$ и роговой обманки — $5 \cdot 10^{-5}$ %.

Рудные минералы представлены главным образом ильменитом — 0,13%, анатазом — $6 \cdot 10^{-2}$, очень малыми количествами магнетита — $1 \cdot 10^{-4}$, галенита — $4 \cdot 10^{-4}$, молибденита — $4 \cdot 10^{-5}$, пирита — $2 \cdot 10^{-6}$, а также гидроокислов железа — $6 \cdot 10^{-3}$ и кальцита — $7 \cdot 10^{-2}$ %.

Стандартный образец МК4. Изучался под шифрами 1025 и 1027. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы кислого состава — гранита (известково-щелочного биотит-роговообманкового). По классификации МСГН — это *a*-лейкогранит, аляскит ($M = 4$). Порода светло-серого цвета, гипидиоморфнозернистой (гранитовой) структуры.

Минеральный состав породы: калиевый полевой шпат, слегка буроватый, с многочисленными пертитами — 25%, плагиоклаз, сдвойникованный, зональный (в центре зерен оптически положительный, $+2V \approx 90^{\circ}$, соответствующий андезину, по краям — олигоклаз-альбиту) — 41, кварц — 30, роговая обманка обыкновенная, зеленая ($Ng > Nm > Np$, $Ng-Np = 0,16-0,20$, $cNg = 16-17^{\circ}$) — 3, биотит — 1%.

Акцессорные минералы представлены сфеном — 0,5%, апатитом — 0,4, цирконом — $8 \cdot 10^{-3}$, ортитом — $3 \cdot 10^{-3}$, флюоритом — $6 \cdot 10^{-4}$, гранатом — $4 \cdot 10^{-4}$ и торитом — $6 \cdot 10^{-5}$ %.

Из рудных минералов по данным минералогического анализа отмечается до 1,5% магнетита, а также небольшие количества сульфидов: пирита — $6 \cdot 10^{-4}$, пирротина — $4 \cdot 10^{-4}$, сфалерита — $7 \cdot 10^{-5}$, галенита — $5 \cdot 10^{-5}$, халькопирита — $2 \cdot 10^{-5}$, молибденита — $1 \cdot 10^{-5}$, а, кроме того, рутила — $6 \cdot 10^{-5}$, корунда — $6 \cdot 10^{-5}$, шеелита — $2 \cdot 10^{-5}$, касситерита — $2 \cdot 10^{-5}$, гидроокислов железа — $2 \cdot 10^{-4}$ и сидерита — $1,5 \cdot 10^{-2}$ %.

Аттестуемые и рекомендуемые характеристики состава образцов МК

Результаты аттестационного исследования новых стандартных образцов состава кислых пород МК 1, МК 2, МК 3 и МК 4 представлены по породообразующим компонентам соответственно в табл. 67–70, по микрокомпонентам – в табл. 71–74¹.

Содержания компонентов выражены в процентах на воздушно-сухую массу материала. Символы неаттестуемых компонентов заключены в скобки; соответствующие им содержания рекомендуются авторами в качестве ориентировочных.

Для всех аттестуемых характеристик обеспечивается запас точности не менее 3 (2,5)-кратного по отношению к номинальным допустимым значениям среднеквадратичного отклонения $\sigma_{r, д}$, регламентированного [10] для анализов III категории; при этом $\gamma_{III} \leq 0,33 (0,4)$. Во многих случаях, указываемых ниже, запас точности выше требуемого по критерию ничтожных погрешностей.

Избыточный запас точности – не менее 6-кратного обеспечивается для компонентов:

- МК 1 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ (III), FeO(II), CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO, Fe₂O₃ (общ), Zn
- МК 2 SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, Fe₂O₃ (общ), Co, Ni, Pb, Rb, Sn, U, Zn
- МК 3 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, TiO₂, Fe₂O₃ (общ), Cr, Rb, Sc
- МК 4 SiO₂, Al₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO, Fe₂O₃ (общ), Co, Cr, Ni, Rb, Sn, V, Y

не менее 9-кратного – для компонентов:

- МК 1 Al₂O₃, Fe₂O₃ (III), CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂
- МК 2 SiO₂, Al₂O₃, CaO, K₂O, Rb
- МК 3 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, Rb
- МК 4 SiO₂, Na₂O, K₂O.

Выделены главнейшие компоненты ведущих породообразующих минералов: олигоклаз-андезина, КПШ (МК 1, МК 2); КПШ, кислых плагиоклазов (МК 3, МК 4), которые, как можно видеть, обычно аттестуются с избыточным запасом точности, позволяющим использовать новые СО в специальных работах.

Как и в других случаях (см. образцы МУ, МО, МЩ), для СО кислых пород характерна приуроченность избыточной точности аттестации преимущественно к компонентам, основная форма нахождения которых связана с главными породообразующими компонентами – в данном случае к алюмосиликатам (плагиоклазам, калиевому полевоому шпату). При этом следует отметить наиболее высокий процент аттестуемых компонентов кислых пород по отношению к общему количеству компонентов, установ-

¹ Данные табл. 72–74 получены при участии Р.В. Кортман.

Т а б л и ц а 67

Химический состав гранодиорита МК I

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	24	64,08 ± 0,12	0,28	0,0044	0,13
Al ₂ O ₃	21	15,35 ± 0,09	0,20	0,013	0,08
Fe ₂ O ₃ (III)	20	2,04 ± 0,03	0,068	0,034	0,11
FeO (II)	22	2,87 ± 0,05	0,11	0,038	0,13
MgO	24	1,87 ± 0,06	0,15	0,077	0,18
CaO	21	3,93 ± 0,05	0,11	0,029	0,09
Na ₂ O	26	3,25 ± 0,04	0,10	0,031	0,08
K ₂ O	19	3,98 ± 0,04	0,073	0,018	0,05
(H ₂ O ⁺)	11	1,17 ± 0,08	0,12	0,10	(0,45)
(H ₂ O ⁻)	15	0,15 ± 0,02	0,037	0,25	(0,46)
TiO ₂	23	0,517 ± 0,010	0,023	0,045	0,10
P ₂ O ₅	15	0,228 ± 0,010	0,018	0,080	0,26
MnO	25	0,160 ± 0,006	0,014	0,086	0,16
CO ₂	12	0,14 ± 0,03	0,050	0,35	0,40
S	14	0,019 ± 0,004	0,0070	0,37	0,38
(F)	11	0,070 ± 0,016	0,024	0,35	(0,64)
Сумма I		99,824			
Сумма II		99,785 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	17	5,23 ± 0,07	0,13	0,025	0,14
H ₂ O _{общ}	13	1,32 ± 0,07	0,11	0,081	0,32
(O ₂ выч)	—	47,61 —	—	—	—

Т а б л и ц а 68

Химический состав гранодиорита МК 2

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	25	64,45 ± 0,09	0,21	0,0033	0,09
Al ₂ O ₃	26	16,61 ± 0,13	0,33	0,20	0,11
Fe ₂ O ₃ (III)	24	1,55 ± 0,09	0,22	0,14	0,29
FeO (II)	26	2,79 ± 0,07	0,16	0,059	0,19
MgO	25	1,58 ± 0,04	0,095	0,012	0,13
CaO	27	3,82 ± 0,05	0,13	0,033	0,09
Na ₂ O	29	4,27 ± 0,08	0,21	0,050	0,12
K ₂ O	24	3,12 ± 0,04	0,084	0,027	0,07
(H ₂ O ⁺)	15	0,43 ± 0,10	0,18	0,43	(1,00)
(H ₂ O ⁻)	16	0,12 ± 0,04	0,068	0,59	(1,07)
TiO ₂	27	0,63 ± 0,02	0,042	0,068	0,14
P ₂ O ₅	24	0,229 ± 0,010	0,023	0,10	0,24
MnO	28	0,083 ± 0,005	0,014	0,17	0,19
CO ₂	12	0,10 ± 0,03	0,054	0,54	(0,64)
(S)	13	0,008 ± 0,003	0,0053	0,63	(0,64)
(F)	14	0,090 ± 0,016	0,027	0,30	(0,47)
Сумма I		99,880			
Сумма II		99,838 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	22	4,64 ± 0,09	0,20	0,043	0,13
(H ₂ O _{общ})	16	0,55 ± 0,07	0,13	0,24	(0,67)
(O ₂ выч)	—	47,52 —	—	—	—

Т а б л и ц а 69

Химический состав гранита биотитового МК 3

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	26	70,82 ± 0,08	0,21	0,0029	0,08
Al ₂ O ₃	26	14,31 ± 0,11	0,28	0,019	0,11
(Fe ₂ O ₃ III)	25	0,55 ± 0,12	0,28	0,51	(0,76)
FeO (II)	27	2,60 ± 0,10	0,25	0,096	0,29
MgO	27	0,43 ± 0,05	0,12	0,28	0,34
CaO	27	1,44 ± 0,05	0,14	0,095	0,20
Na ₂ O	29	3,03 ± 0,05	0,14	0,045	0,10
K ₂ O	28	5,54 ± 0,07	0,18	0,033	0,12
(H ₂ O ⁺)	12	0,32 ± 0,08	0,13	0,39	(1,00)
(H ₂ O ⁻)	16	0,10 ± 0,03	0,053	0,52	(0,93)
TiO ₂	27	0,40 ± 0,02	0,041	0,10	0,17
P ₂ O ₅	25	0,236 ± 0,010	0,023	0,098	0,24
MnO	28	0,034 ± 0,004	0,010	0,30	0,27
CO ₂	11	0,118 ± 0,015	0,022	0,19	0,23
(S)	13	0,010 ± 0,002	0,0066	0,68	(0,73)
F	14	0,095 ± 0,013	0,023	0,24	0,38
С у м м а I		100,033			
С у м м а II		99,988	(O = S, O = F)		
Fe ₂ O ₃ (общ)	23	3,44 ± 0,09	0,20	0,059	0,17
(H ₂ O _{общ})	14	0,42 ± 0,05	0,082	0,20	(0,47)
(O ₂ выч)	—	48,24 —	—	—	—

Т а б л и ц а 70

Химический состав гранита биотит-роговообманкового МК 4

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	26	70,38 ± 0,12	0,29	0,0041	0,11
Al ₂ O ₃	26	14,91 ± 0,14	0,34	0,023	0,13
Fe ₂ O ₃ (III)	24	1,03 ± 0,07	0,16	0,15	0,31
FeO (II)	26	1,09 ± 0,04	0,098	0,090	0,19
MgO	26	0,79 ± 0,05	0,12	0,15	0,22
CaO	27	2,24 ± 0,04	0,11	0,050	0,14
Na ₂ O	30	4,35 ± 0,08	0,21	0,049	0,11
K ₂ O	27	4,14 ± 0,07	0,17	0,041	0,10
(H ₂ O ⁺)	12	0,21 ± 0,06	0,099	0,47	(1,27)
(H ₂ O ⁻)	17	0,13 ± 0,05	0,098	0,75	(1,29)
TiO ₂	24	0,269 ± 0,007	0,016	0,058	0,11
P ₂ O ₅	21	0,125 ± 0,007	0,015	0,12	0,28
MnO	29	0,050 ± 0,004	0,010	0,19	0,17
(CO ₂)	11	0,12 ± 0,03	0,050	0,41	(0,48)
(S)	13	0,010 ± 0,004	0,0064	0,66	(0,69)
(F)	14	0,058 ± 0,014	0,024	0,41	(0,65)
С у м м а I		99,902			
С у м м а II		99,873	(O = S, O = F)		
Fe ₂ O ₃ (общ)	21	2,24 ± 0,04	0,077	0,034	0,11
(H ₂ O _{общ})	14	0,34 ± 0,07	0,12	0,35	(0,86)
(O ₂ выч)	—	48,40 —	—	—	—

Таблица 71

Микрокомпоненты гранодиорита МК 1

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r, 0}$	γ_{III}
B	9	0,0027 ± 0,0003	0,00043	0,16	0,18
Ba	21	0,14 ± 0,02	0,051	0,37	0,38
Be	38	0,00037 ± 0,00005	0,00016	0,43	0,23
Co	31	0,0013 ± 0,0002	0,00060	0,45	0,27
Cr	29	0,0037 ± 0,0005	0,0012	0,33	0,34
Cu	32	0,0057 ± 0,0008	0,0021	0,36	0,21
Ga	29	0,0022 ± 0,0003	0,00070	0,32	0,33
Ge	11	0,00018 ± 0,00004	0,000060	0,33	0,33
(La)	6	0,0046 ± 0,0008	0,00072	0,16	(0,21)
Li	12	0,0020 ± 0,0005	0,00071	0,35	0,36
Mo	17	0,00032 ± 0,00006	0,00012	0,37	0,30
Nb	12	0,00088 ± 0,00016	0,00025	0,29	0,28
Ni	28	0,0015 ± 0,0003	0,00069	0,47	0,29
Pb	28	0,016 ± 0,003	0,0067	0,43	0,33
Rb	13	0,016 ± 0,003	0,0054	0,34	0,31
Sc	17	0,0013 ± 0,0002	0,00046	0,35	0,28
Sn	20	0,00080 ± 0,00010	0,00021	0,27	0,20
Sr	32	0,048 ± 0,007	0,020	0,41	0,31
V	31	0,0090 ± 0,0007	0,0018	0,20	0,14
Zn	33	0,012 ± 0,002	0,0042	0,35	0,24
Zr	20	0,021 ± 0,003	0,0068	0,32	0,39

Таблица 72

*Микрокомпоненты гранодиорита МК 2

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r, 0}$	γ_{III}
B	12	0,0013 ± 0,0003	0,00048	0,37	0,36
Ba	32	0,097 ± 0,08	0,023	0,24	0,20
Be	34	0,00038 ± 0,00005	0,00014	0,36	0,20
Co	41	0,00076 ± 0,00007	0,00021	0,28	0,15
Cr	40	0,0021 ± 0,0002	0,00065	0,31	0,24
Cu	39	0,0016 ± 0,0002	0,00056	0,35	0,19
Ga	34	0,0027 ± 0,0002	0,00069	0,25	0,24
Ge	17	0,00011 ± 0,00002	0,000044	0,38	0,36
La	19	0,0054 ± 0,0007	0,0014	0,26	0,20
Li	17	0,0044 ± 0,0005	0,0010	0,23	0,22
Mo	29	0,00022 ± 0,00003	0,000073	0,37	0,23
Nb	20	0,0015 ± 0,0003	0,00071	0,47	0,35
Ni	37	0,00095 ± 0,00009	0,00027	0,29	0,16
Pb	47	0,0019 ± 0,0002	0,00061	0,33	0,16
Rb	8	0,0121 ± 0,0008	0,00095	0,079	0,09
Sc	31	0,00108 ± 0,00013	0,00035	0,32	0,19
Sn	33	0,00046 ± 0,00005	0,00013	0,28	0,16
Sr	33	0,050 ± 0,005	0,013	0,26	0,20
V	49	0,0070 ± 0,0006	0,0021	0,30	0,17
Y	32	0,0025 ± 0,0003	0,00084	0,33	0,20
Yb	25	0,00022 ± 0,00004	0,000096	0,43	0,29
Zn	39	0,0069 ± 0,0007	0,0020	0,29	0,17
Zr	34	0,023 ± 0,002	0,0064	0,28	0,26

Таблица 73

Микрокомпоненты гранита биотитового МК 3

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r, 0}$	γ_{III}
(B)	8	0,0010 ± 0,0004	0,00044	0,42	(0,49)
Ba	32	0,068 ± 0,007	0,019	0,28	0,19
Be	32	0,00015 ± 0,00002	0,000064	0,44	0,26
Co	33	0,0048 ± 0,00006	0,00018	0,38	0,22
Cr	26	0,00086 ± 0,00007	0,00018	0,21	0,15
Cu	40	0,0036 ± 0,0004	0,0012	0,34	0,18
Ga	34	0,0027 ± 0,0003	0,00072	0,27	0,26
Ge	11	0,00012 ± 0,00003	0,000038	0,32	0,37
La	23	0,0081 ± 0,0011	0,0025	0,31	0,21
Li	16	0,0041 ± 0,0005	0,00098	0,24	0,23
Mo	25	0,00012 ± 0,00002	0,000049	0,39	0,26
Nb	19	0,0019 ± 0,0004	0,00083	0,43	0,33
Ni	30	0,00062 ± 0,00009	0,00023	0,38	0,23
Pb	48	0,0045 ± 0,0005	0,0018	0,39	0,19
Rb	7	0,0250 ± 0,0015	0,0016	0,064	0,08
Sc	23	0,00084 ± 0,00007	0,00016	0,20	0,14
Sn	27	0,00031 ± 0,00006	0,00015	0,47	0,30
Sr	31	0,015 ± 0,002	0,0051	0,34	0,20
V	48	0,0018 ± 0,0002	0,00083	0,46	0,22
Y	35	0,0046 ± 0,0007	0,0019	0,42	0,24
Yb	26	0,00040 ± 0,00008	0,00020	0,50	0,33
Zn	36	0,0067 ± 0,0007	0,0022	0,33	0,20
Zr	34	0,029 ± 0,003	0,0082	0,28	0,26

Таблица 74

Микрокомпоненты гранита биотит-роговообманкового МК 4

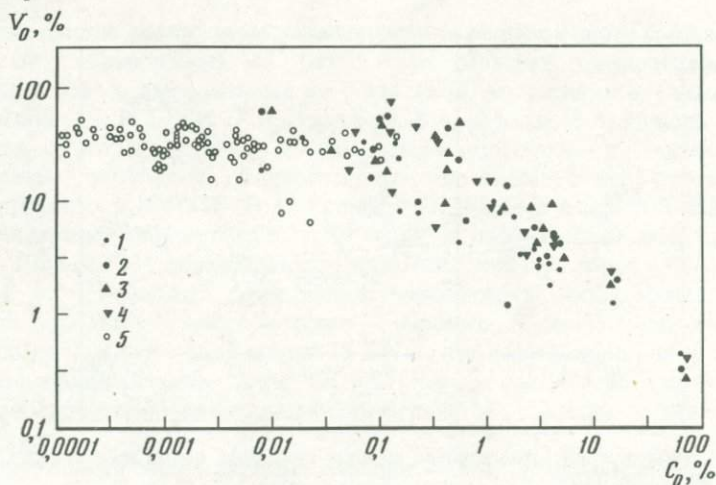
Компоненты	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r, 0}$	γ_{III}
B	10	0,0010 ± 0,0002	0,00027	0,27	0,28
Ba	32	0,095 ± 0,010	0,029	0,31	0,26
Be	35	0,00035 ± 0,00004	0,00012	0,36	0,20
Co	40	0,00064 ± 0,00006	0,00019	0,30	0,16
Cr	26	0,00092 ± 0,00007	0,00017	0,18	0,13
Cu	37	0,00131 ± 0,00015	0,00044	0,34	0,18
Ga	34	0,0021 ± 0,0003	0,00072	0,35	0,33
Ge	11	0,00012 ± 0,00002	0,000031	0,26	0,30
La	19	0,0052 ± 0,0009	0,0018	0,34	0,26
Li	16	0,0026 ± 0,0004	0,00070	0,27	0,26
Mo	29	0,00016 ± 0,00002	0,000061	0,39	0,24
Nb	20	0,0013 ± 0,0002	0,00050	0,38	0,28
Ni	38	0,00093 ± 0,00008	0,00024	0,26	0,14
Pb	47	0,0025 ± 0,0003	0,0010	0,41	0,20
Rb	8	0,0145 ± 0,0012	0,0014	0,10	0,11
Sc	21	0,00058 ± 0,00012	0,00025	0,44	0,32
Sn	30	0,00041 ± 0,00004	0,00011	0,27	0,16
Sr	33	0,058 ± 0,006	0,017	0,29	0,22
V	49	0,0060 ± 0,0005	0,0016	0,31	0,15

Таблица 74 (окончание)

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
Y	28	$0,00098 \pm 0,00008$	0,00020	0,20	0,13
Yb	24	$0,00013 \pm 0,00003$	0,000066	0,51	0,35
Zn	28	$0,0046 \pm 0,0006$	0,0016	0,34	0,22
Zr	34	$0,0117 \pm 0,0012$	0,0034	0,29	0,23

ленных в породах, по сравнению с другими типами: ультраосновные — 69, основные — 83, кислые — 87, щелочные — 82%. Это свидетельствует о несколько лучше развитии методик анализа кислых пород. Характер корреляции между величинами межлабораторных погрешностей ($s_{r,0}$) и содержанием компонентов (C_0), как видно из рис. 53, остается однако таким же, как и для пород существенно иного минерально-химического состава. Поэтому следует полагать, что несколько меньшие в среднем величины межлабораторных погрешностей для чаще анализируемых кислых пород объясняются прежде всего лучшей обеспеченностью средствами градуирования и большим опытом аналитиков, тогда как коренные источники погрешностей являются, несомненно, общими для различных пород. Существование зависимости между $s_{r,0}$ и C_0 различных компонентов горных пород свидетельствует о том, что такие источники следует искать в самом анализируемом веществе.

Создание типичных образцов состава наиболее часто анализируемых кислых пород — нормальных гранитоидов — позволит обеспечить единство измерений их состава физическими и химическими методами в лабораториях страны.



Р и с. 53. Корреляция межлабораторной погрешности V_0 с содержанием C_0 породообразующих (1–4) и микрокомпонентов (5)

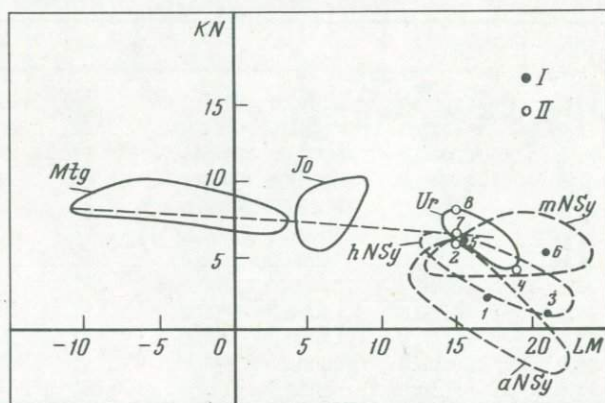
1 — гранодиорит МК 1 (измененный); 2 — гранодиорит МК 2; 3 — биотитовый гранит МК 3; 4 — биотит-роговообманковый гранит МК 4; 5 — все СО МК 1–МК 4 (масштаб билогарифмический)

ОБРАЗЦЫ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

Щелочные горные породы, а именно существенно фельдшпатоидные породы (или щелочно-амфиболовые, щелочно-пироксеновые), как это принимается Петрографическим комитетом ОГГГ АН СССР [162, с. 9–25] относятся к объектам, наименее обеспеченным стандартными образцами (СО) химического состава. В СССР среди официальных СО имеется один образец нефелинового сиенита СНС-1, аттестованный только по нескольким компонентам [56], почему важное значение имели стандарты ИГЕМ АН СССР – миаскит МИВ-1 [150] и Ленинградского университета – проба "Хибины – генеральная" [71], которые охарактеризованы с большой полнотой. Позже за рубежом появились известные образцы луюврита *L* и нефелинового сиенита STM-1.

В данной работе представляются 4 новых стандартных образца щелочных пород: перепатентованного с учетом результатов повторного межлабораторного анализа под индексом МЩ 1 образца миаскита МИВ-1, мариуполита МЩ 2, уррита МЩ 3 и луюврита МЩ 4. Их положение на петрохимической *LM-KN* диаграмме [136] относительно ареалов миаскитовых, "хибинитовых" и агапитовых нефелиновых сиенитов, а также ареалов фельдшпатоидных поясов (якупирангит) – мельтейгит–ийолит–уртитового ряда по классификации Г.М. Саранчиной и Н.Ф. Шинкарева [162] показано на рис. 54. Там же показано положение других упомянутых выше образцов. С разработкой СО уррита МЩ 3, очевидно, положено начало созданию других особенно недостающих СО ийолита и мельтейгита.

Новые образцы включены в Единую систему государственных стандартных образцов химического состава магматических горных пород – ЕС ГСО – м.г.п. (см. гл. II). Приготовленный порошковый материал всех СО щелоч-



Р и с. 54. Расположение относительно ареалов щелочных пород имеющих СО (*I*) и новых МЩ 1–МЩ 4 (*II*)

aNSy – агапитовые нефелиновые сиениты: 1 – луюврит *L* (ЮАР), 2 – луюврит мезократовый МЩ 4 (СССР); *hNSy* – "хибинитовые" нефелиновые сиениты: 3 – STM-1 (США), 4 – мариуполит МЩ 2 (СССР), 5 – средняя проба СНС-1 "Хибины–Генеральная" (СССР); *mNSy* – миаскитовые нефелиновые сиениты: 6 – СНС-1 (СССР); 7 – миаскит МЩ 1 (СССР); *Ur* – урриты: 8 – МЩ 3 (СССР), *Jo* – ийолиты; *Mzg* – мельтейгиты (СО не известны)

Т а б л и ц а 75

Гранулометрический состав порошкового материала образцов щелочного состава (в %)

Размер частиц (мм), менее	Индекс образца			
	МЩ 1	МЩ 2	МЩ 3	МЩ 4
0,12	100,0	—	—	—
0,1	99,2	99,7	100,0	98,5
0,09	90,7	—	—	—
0,08	—	87,3	92,1	91,1
0,065	80,1	73,3	69,4	76,3
0,050	66,9	64,2	58,6	67,9

ных пород признан однородным на уровне масс аналитических навесок 0,1 г и выше (см. гл. IV). Распределение частиц материала СО по размерам, установленное по методике ситового анализа [85] для масс 50–100 г в среднем из 3 измерений, представлено в табл. 75.

Районы отбора проб: МЩ 1 — Урал, Вишневые Горы, МЩ 2 — Украинская ССР, окрестности г. Жданова, МЩ 3 и МЩ 4 — Кольский полуостров, Хибины. Образцы МЩ 1, МЩ 2, МЩ 3 получены из Минералогического Музея АН СССР им. А.Е. Ферсмана, образец МЩ 4 — от В.И. Герасимовского (ГЕОХИ АН СССР).

Минералого-петрографические характеристики образцов МЩ

Ниже даются обобщенные характеристики вещественного состава новых образцов, составленные по результатам минералого-петрографических описаний пород, выполненных в ИГЕМ (Е.Д. Андреева, Е.В. Свешникова, Р.М. Яшина) и ВСЕГЕИ (Р.Л. Бродская, В.А. Купман, В.А. Рудник, В.А. Черепанов, С.В. Щербакова). Учтены, преимущественно по акцессорным минералам, результаты минералогического анализа "проб-протолок", выполненного в ИМГРЭ (Б.А. Гринберг, Л.М. Лоскутова, В.В. Ляхович).

Стандартный образец МЩ 1. Изучался в лабораториях под шифрами 1001, 1005 и 1034, апробирован в аналитической практике под индексом МИВ-1 [150]. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы щелочного состава — миаскита (амфиболовый нефелиновый сиенит). По классификации МСГН — это нефелиновый плагиосиенит, или нефелиновый монцосиенит ($M = 8$). Порода светло-серого цвета, неравномернозернистая, аллотриоморфнозернистой, слегка гнейсовидной структуры.

Минеральный состав породы: нефелин — 24%, щелочные полевые шпаты (ортоклаз, решетчатый микроклин) — 54, альбит № 5–14, амфибол-феррогастингсит ($N_g = 1,720$, $N_p = 1,702$, $-2V = 18-30^\circ$) — 6, акцессорные и рудные минералы ~2%.

Из акцессорных минералов преобладают сфен — 0,9, биотит — 0,2 и

циркон — 0,2%, присутствуют апатит — $5 \cdot 10^{-2}$, ортит — $2 \cdot 10^{-2}$, флюорит — $2 \cdot 10^{-3}$, эгирин — $2 \cdot 10^{-3}$, монацит — $4 \cdot 10^{-4}$, гранат — $1 \cdot 10^{-5}$ %.

Рудные минералы представлены магнетитом — 0,8, а также сфалеритом — $4 \cdot 10^{-4}$ и касситеритом — $3 \cdot 10^{-6}$ %.

Стандартный образец МЦ 2. Изучался под шифром 1011. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы щелочного состава — мариуполита (альбит-эгиринового нефелинового сиенита "хибинитового" типа). По классификации МСГН — это эгиринсодержащий нефелиновый плагиосиенит ($M = 3$). Порода светло-серого цвета, с таблитчато-зернистой основной массой, порфировидной структуры.

Минеральный состав породы: нефелин (зерна и порфировидные выделения) — 25, альбит — 60, щелочной полевой шпат (микроклин) — 2, эгирин — 1,5% (зерна оторочены магнетитом), лепидомелан — 0,5, содалит — 8, рудные минералы — 1%; вторичные: канкринит — по нефелину, цеолит по полевым шпатам и нефелину и другие (карбонат) — 2%. Следует отметить, что по данным минералогического анализа содержание эгирина в 2,5 раза выше найденного модальным анализом, а содалита — значительно ниже ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ %).

Акцессорные минералы представлены флюоритом — 0,2, цирконом — 0,1, апатитом — $7 \cdot 10^{-3}$, оливином — $2 \cdot 10^{-3}$, пироксеном — $2 \cdot 10^{-3}$, сфеном — $4 \cdot 10^{-4}$ и гранатом — $3 \cdot 10^{-4}$ %.

Рудные минералы, кроме преобладающего магнетита (по данным минералогического анализа — 2,3%), характеризуются небольшими количествами кальцита — $3 \cdot 10^{-4}$ % и сульфидов: пирротина — $9 \cdot 10^{-4}$, пирита — $1 \cdot 10^{-4}$, сфалерита — $1 \cdot 10^{-4}$ %.

Стандартный образец МЦ 3. Изучался под шифрами 1019 и 1032. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы щелочного состава — уррита (бесполевошпатового почти мономинерального нефелинового сиенита). По классификации МСГН — это эгирин-авгитовый нефелиновый сиенит — уррит ($M = 13$). Порода серого цвета с зеленоватым оттенком, аллотриоморфнозернистой структуры.

Минеральный состав породы: нефелин вместе с незначительными количествами вторичного канкринита (менее 0,6%), ингерстициальных включений содалита (0,3—2%) и менее 1% цеолитов (натролита, $Ng-Np = 0,010-0,012$) — 87%, эгирин-авгит ($Ng-Np = 0,044$, $cNp \approx 25-27^\circ$) — 6%, щелочной амфибол — гастингсит ($Ng-Np = 0,022-0,023$, $cNg \approx 20-25^\circ$) — 0,5%, слюда — лепидомелан с незначительным количеством биотита — 0,4, сфен — 5, апатит — 0,6, магнетит — 0,3 и $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ % пирротина.

Стандартный образец МЦ 4. Изучался под шифрами 1024 и 1033. Образец представляет порошковую пробу магматической горной породы щелочного состава — лувяврита мезократового (щелочно-полевошпатового эгиринового нефелинового сиенита агапитового типа). По классификации МСГН — это эгириновый нефелиновый плагиосиенит ($M = 25$). Порода темносерого цвета, грубозернистая, с трахитоидной гипидиоморфнозернистой структурой.

Минеральный состав породы: нефелин с мелкими включениями эгирина — 25, калиевый полевой шпат (ортоклаз-пертит, оптически положительный) — 46, альбит — 1% (данные минералогического анализа указывают на возможность некоторого занижения указанных значений для аль-

бита и завьшения для ортоклаза), эгирин ($Ng-Np = 0,050-0,054$) — 16%, щелочной амфибол — эккерманит ($Ng-Np = 0,008$, $-2V \approx 80^\circ$, $cNp = 15-23^\circ$) — 3%, эвдиалит (мезодиалит) — 3%, содалит, развивающийся по нефелину и на контактах нефелин КПШ — 3%, цеолиты типа натролита ($Ng-Np = 0,012$), развивающиеся по КПШ и нефелину (до 1,5%), и другие аксессуарные минералы — 3%.

Среди аксессуарных минералов выделяются: мелкочешуйчатый лампрофиллит, связанный с эгирином ($Ng-Np = 0,030$, cNg до 17°) — 0,35%, пектолит — 0,30, пироклор — 0,35, лопарит — 0,28, а также ломоносовит — $8 \cdot 10^{-2}$, ринколит — $7 \cdot 10^{-2}$, рамзаит — $2 \cdot 10^{-2}$, сфен — $3 \cdot 10^{-4}$, флюорит — $1 \cdot 10^{-4}$ %, незначительные количества мусковита, ловенита (велерита?), магнетита, карбонатов. Встречаются сфалерит $1,2 \cdot 10^{-2}$ и галенит — $2 \cdot 10^{-4}$ %.

Аттестуемые и рекомендуемые характеристики состава образцов МЩ

Результаты аттестационного исследования новых стандартных образцов состава щелочных пород МЩ 1, МЩ 2, МЩ 3, МЩ 4 представлены по порообразующим компонентам соответственно в табл. 76–79, по микрокомпонентам — в табл. 80–83.

Содержания компонентов выражены в процентах на воздушно-сухую массу материала. Символы неаттестуемых компонентов заключены в скобки; соответствующие им содержания рекомендуются авторами в качестве ориентировочных.

Для всех аттестуемых характеристик обеспечивается запас точности не менее 3 (2,5)-кратного по отношению к номинальным допустимым значениям среднеквадратического отклонения $\sigma_{r,d}$, регламентированного [10] для анализов III категории; при этом $\gamma_{III} \leq 0,33$ (0,4). Во многих случаях, указываемых ниже, запас точности выше требуемого по критерию ничтожных погрешностей.

Избыточный запас точности — не менее 6-кратного — обеспечивается для компонентов:

МЩ 1 SiO_2 , Al_2O_3 , FeO (II), CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 (общ), Cu , Rb , Sn , Sr , V

МЩ 2 SiO_2 , FeO (II), K_2O , CO_2 , Fe_2O_3 (общ), Rb

МЩ 3 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Fe_2O_3 (общ), Cr , Li , Rb

МЩ 4 SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 (общ), Be , Rb

не менее 9-кратного для компонентов:

МЩ 1 SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , MnO , Fe_2O_3 (общ)

МЩ 2 SiO_2 , K_2O

МЩ 3 SiO_2 , CaO , K_2O , Fe_2O_3 (общ)

МЩ 4 Rb .

Выделены главнейшие компоненты ведущих порообразующих минералов: КПШ, нефелина, альбита (МЩ 1); альбита, нефелина (МЩ 2); не-

Т а б л и ц а 76

Химический состав миаскита МЩ I

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	48	58,00 ± 0,09	0,31	0,0053	0,10
Al ₂ O ₃	48	21,72 ± 0,13	0,46	0,021	0,11
Fe ₂ O ₃ (III)	39	1,41 ± 0,06	0,19	0,13	0,21
FeO (II)	43	1,47 ± 0,04	0,12	0,081	0,13
MgO	47	0,35 ± 0,03	0,10	0,29	0,27
CaO	44	1,10 ± 0,03	0,087	0,079	0,13
Na ₂ O	56	8,50 ± 0,07	0,27	0,032	0,08
K ₂ O	46	6,12 ± 0,06	0,20	0,032	0,09
(H ₂ O ⁺)	26	0,31 ± 0,04	0,10	0,33	(0,71)
(H ₂ O ⁻)	27	0,085 ± 0,016	0,040	0,47	(0,43)
TiO ₂	45	0,400 ± 0,010	0,034	0,085	0,12
P ₂ O ₅	38	0,050 ± 0,004	0,012	0,25	0,41
MnO	53	0,128 ± 0,004	0,014	0,11	0,09
(CO ₂)	17	0,054 ± 0,017	0,034	0,62	(0,50)
(S)	20	0,010 ± 0,003	0,0064	0,65	(0,58)
(F)	26	0,088 ± 0,014	0,035	0,40	(0,47)
С у м м а I		99,795			
С у м м а II		99,753 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	35	3,04 ± 0,04	0,13	0,042	0,010
H ₂ O (общ)	27	0,40 ± 0,03	0,085	0,21	0,37
(O ₂ выч)	—	46,13	—	—	—

Т а б л и ц а 77

Химический состав мариуполита МЩ 2

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	25	56,29 ± 0,09	0,22	0,0039	0,10
Al ₂ O ₃	27	21,96 ± 0,19	0,49	0,022	0,15
Fe ₂ O ₃ (III)	22	2,05 ± 0,10	0,23	0,11	0,35
FeO (II)	24	0,88 ± 0,04	0,084	0,096	0,14
(MgO)	16	0,10 ± 0,03	0,049	0,51	(0,62)
CaO	24	1,20 ± 0,05	0,12	0,099	0,22
Na ₂ O	30	10,79 ± 0,19	0,51	0,047	0,25
K ₂ O	26	4,30 ± 0,05	0,13	0,030	0,07
(H ₂ O ⁺)	14	0,67 ± 0,12	0,21	0,31	(0,92)
(H ₂ O ⁻)	15	0,10 ± 0,03	0,053	0,51	(0,94)
TiO ₂	20	0,045 ± 0,008	0,017	0,37	0,40
(P ₂ O ₅)	22	0,034 ± 0,007	0,016	0,45	(0,60)
MnO	27	0,085 ± 0,006	0,015	0,18	0,21
CO ₂	14	0,72 ± 0,03	0,049	0,068	0,13
(S)	11	0,011 ± 0,005	0,0079	0,75	(0,87)
(F)	16	0,34 ± 0,06	0,11	0,32	(0,67)
С у м м а I		99,575			
С у м м а II		99,426 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	19	3,03 ± 0,07	0,15	0,050	0,17
(H ₂ O общ)	14	0,77 ± 0,10	0,17	0,22	(0,66)
(O ₂ выч)	—	46,16	—	—	—

Т а б л и ц а 78

Химический состав ургита МЦ 3

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	24	42,80 ± 0,09	0,21	0,0048	0,10
Al ₂ O ₃	26	26,47 ± 0,20	0,48	0,018	0,13
Fe ₂ O ₃ (III)	21	2,67 ± 0,09	0,20	0,076	0,24
FeO (II)	23	1,40 ± 0,07	0,15	0,11	0,25
MgO	22	1,14 ± 0,06	0,13	0,11	0,27
CaO	24	3,73 ± 0,04	0,11	0,028	0,08
Na ₂ O	29	13,33 ± 0,19	0,50	0,038	0,20
K ₂ O	25	5,16 ± 0,04	0,11	0,020	0,07
(H ₂ O ⁺)	13	0,42 ± 0,08	0,14	0,33	(0,83)
(H ₂ O ⁻)	15	0,10 ± 0,03	0,048	0,48	(0,86)
TiO ₂	22	1,79 ± 0,04	0,086	0,048	0,14
P ₂ O ₅	19	0,388 ± 0,010	0,021	0,053	0,15
MnO	27	0,084 ± 0,005	0,013	0,16	0,18
(CO ₂)	14	0,13 ± 0,04	0,064	0,50	(0,54)
(S)	19	0,016 ± 0,005	0,0098	0,62	(0,54)
(F)	14	0,077 ± 0,014	0,025	0,32	(0,51)
С у м м а I		99,705			
С у м м а II		99,665 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	19	4,23 ± 0,07	0,14	0,034	0,11
(H ₂ O _{общ})	14	0,52 ± 0,06	0,10	0,19	(0,58)
(O ₂ выч)	—	43,69	—	—	—

Т а б л и ц а 79

Химический состав луврита МЦ 4

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
SiO ₂	24	56,13 ± 0,11	0,26	0,0046	0,12
Al ₂ O ₃	25	16,96 ± 0,15	0,35	0,021	0,12
Fe ₂ O ₃ (III)	18	5,52 ± 0,19	0,38	0,069	0,38
FeO (II)	20	1,14 ± 0,06	0,12	0,11	0,27
MgO	24	0,74 ± 0,07	0,18	0,23	0,36
CaO	22	1,25 ± 0,04	0,093	0,074	0,18
Na ₂ O	28	9,26 ± 0,13	0,33	0,036	0,13
K ₂ O	26	6,23 ± 0,08	0,20	0,033	0,12
(H ₂ O ⁺)	15	0,68 ± 0,08	0,15	0,23	(0,66)
(H ₂ O ⁻)	15	0,10 ± 0,02	0,045	0,43	(0,79)
TiO ₂	23	0,92 ± 0,02	0,048	0,053	0,12
(P ₂ O ₅)	23	0,048 ± 0,008	0,018	0,36	(0,47)
MnO	25	0,254 ± 0,008	0,019	0,073	0,14
(CO ₂)	10	0,10 ± 0,04	0,060	0,58	(0,74)
(S)	19	0,026 ± 0,008	0,016	0,62	(0,67)
(F)	13	0,063 ± 0,011	0,018	0,29	(0,47)
С у м м а I		99,421			
С у м м а II		99,381 (O = S, O = F)			
Fe ₂ O ₃ (общ)	17	6,79 ± 0,10	0,20	0,029	0,16
(H ₂ O _{общ})	15	0,78 ± 0,07	0,13	0,17	(0,49)
(O ₂ выч)	—	45,08	—	—	—

Таблица 80

Микрокомпоненты миаскита МЦ I

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
Ba	54	0,016 ± 0,002	0,0070	0,43	0,20
Be	71	0,00045 ± 0,00005	0,00020	0,44	0,18
Co	33	0,00049 ± 0,00009	0,00026	0,54	0,31
Cr	52	0,00117 ± 0,00013	0,00048	0,41	0,20
Cu	67	0,0051 ± 0,0004	0,0016	0,31	0,13
Ga	66	0,0041 ± 0,0004	0,0014	0,35	0,24
Ge	19	0,00012 ± 0,00002	0,000048	0,38	0,34
La	27	0,0074 ± 0,0011	0,0027	0,37	0,24
Li	20	0,00066 ± 0,00008	0,00016	0,25	0,18
Mo	22	0,00011 ± 0,00002	0,000047	0,42	0,30
Nb	58	0,015 ± 0,002	0,0059	0,38	0,26
Ni	49	0,00071 ± 0,00009	0,00030	0,43	0,20
Pb	64	0,00120 ± 0,00013	0,00051	0,42	0,18
Rb	18	0,0189 ± 0,0013	0,0025	0,13	0,13
Sn	63	0,00079 ± 0,00008	0,00031	0,40	0,17
Sr	62	0,0126 ± 0,0011	0,0042	0,33	0,14
V	80	0,0030 ± 0,0003	0,0011	0,36	0,13
Y	25	0,0019 ± 0,0003	0,00067	0,36	0,24
Yb	19	0,00019 ± 0,00004	0,000076	0,41	0,31
Zn	64	0,0066 ± 0,0008	0,0031	0,47	0,22
Zr	44	0,085 ± 0,007	0,024	0,28	0,34

Таблица 81

Микрокомпоненты мариуполита МЦ 2

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
Ba	35	0,017 ± 0,004	0,0094	0,56	0,31
Be	35	0,00086 ± 0,00011	0,00031	0,36	0,20
(Co)	8	0,0005 ± 0,0002	0,00022	0,47	(0,56)
Cr	20	0,00098 ± 0,00013	0,00028	0,29	0,23
Cu	41	0,0021 ± 0,0003	0,00086	0,41	0,21
Ga	35	0,0080 ± 0,0010	0,0027	0,34	0,38
Ge	13	0,00014 ± 0,00004	0,000062	0,44	0,40
La	24	0,013 ± 0,003	0,0063	0,48	0,32
Li	9	0,00043 ± 0,00006	0,000076	0,18	0,20
Mo	37	0,00052 ± 0,00009	0,00026	0,51	0,28
Nb	24	0,034 ± 0,005	0,011	0,33	0,35
Ni	28	0,00065 ± 0,00010	0,00026	0,40	0,25
Pb	42	0,0025 ± 0,0004	0,0012	0,48	0,24
Rb	7	0,030 ± 0,003	0,0029	0,095	0,14
Sn	44	0,0015 ± 0,0002	0,00057	0,38	0,19
Sr	34	0,012 ± 0,002	0,0045	0,39	0,22
V	49	0,0013 ± 0,0003	0,00075	0,58	0,28
Y	32	0,0064 ± 0,0010	0,0028	0,44	0,26
Yb	25	0,00057 ± 0,00013	0,00030	0,52	0,35
Zn	36	0,0069 ± 0,0009	0,0027	0,39	0,24
Zr	28	0,070 ± 0,010	0,024	0,34	0,40

Т а б л и ц а 82

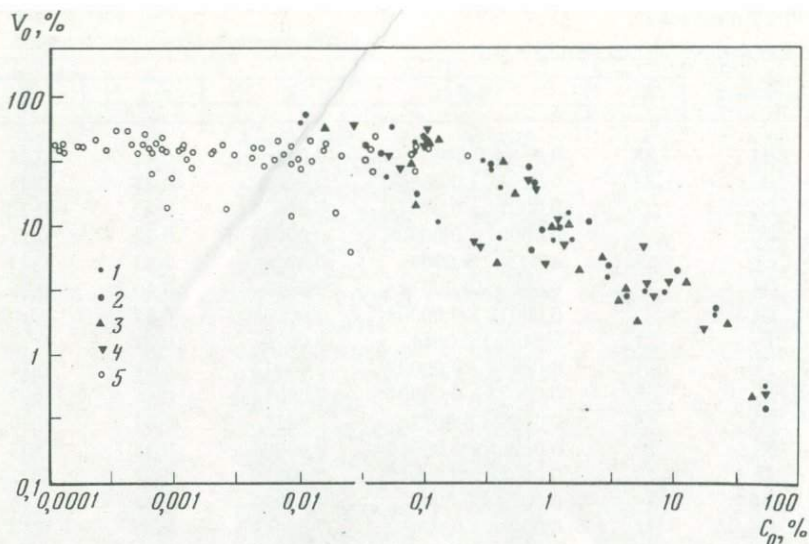
Микрокомпоненты уррита МЩ 3

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
Ba	38	0,035 ± 0,005	0,014	0,41	0,24
Be	33	0,00051 ± 0,00007	0,00019	0,37	0,21
Co	39	0,00081 ± 0,00011	0,00032	0,40	0,22
Cr	30	0,00097 ± 0,00009	0,00023	0,24	0,15
Cu	41	0,0024 ± 0,0004	0,0010	0,43	0,23
Ga	38	0,0048 ± 0,0007	0,0019	0,40	0,36
Ge	7	0,00013 ± 0,00005	0,000050	0,37	(0,47)
La	21	0,0100 ± 0,0014	0,0029	0,29	0,21
Li	11	0,00089 ± 0,00009	0,00013	0,14	0,14
Mo	32	0,00023 ± 0,00004	0,00011	0,46	0,27
Nb	25	0,0097 ± 0,0013	0,0031	0,32	0,30
Ni	30	0,00065 ± 0,00010	0,00025	0,38	0,23
Pb	29	0,00058 ± 0,00012	0,00030	0,52	0,32
Rb	7	0,0079 ± 0,0009	0,00097	0,12	0,16
Sn	31	0,00034 ± 0,00007	0,00019	0,55	0,33
Sr	40	0,100 ± 0,015	0,044	0,44	0,36
V	53	0,0086 ± 0,0010	0,0036	0,42	0,23
Y	27	0,0026 ± 0,0005	0,0011	0,43	0,28
Yb	16	0,00017 ± 0,00004	0,000068	0,41	0,34
Zn	35	0,0044 ± 0,0006	0,0018	0,40	0,23
Zr	28	0,022 ± 0,004	0,0080	0,36	0,36

Т а б л и ц а 83

Микрокомпоненты луйврита МЩ 4

Компонент	K_0	$C_0 \pm \epsilon_0$	s_0	$s_{r,0}$	γ_{III}
Ba	39	0,080 ± 0,010	0,030	0,37	0,20
Be	33	0,00139 ± 0,00014	0,00040	0,29	0,17
Co	23	0,00063 ± 0,00011	0,00025	0,40	0,28
Cr	33	0,00125 ± 0,00015	0,00041	0,33	0,20
Cu	40	0,00111 ± 0,00015	0,00045	0,40	0,21
Ga	38	0,0063 ± 0,0008	0,0022	0,34	0,37
Ge	16	0,00013 ± 0,00003	0,000057	0,43	0,36
La	26	0,040 ± 0,008	0,020	0,50	0,33
Li	17	0,0037 ± 0,0005	0,0010	0,27	0,25
Mo	35	0,00028 ± 0,00004	0,00011	0,39	0,22
Nb	26	0,034 ± 0,005	0,011	0,33	0,41
Ni	33	0,00078 ± 0,00014	0,00038	0,49	0,29
Pb	42	0,0020 ± 0,0003	0,00074	0,36	0,19
Rb	7	0,0250 ± 0,0015	0,0016	0,063	0,10
Sn	45	0,0014 ± 0,0002	0,00052	0,37	0,18
Sr	42	0,080 ± 0,010	0,031	0,41	0,28
V	52	0,0086 ± 0,0008	0,0027	0,31	0,18
Y	32	0,0081 ± 0,0013	0,0035	0,44	0,26
Yb	25	0,00057 ± 0,00011	0,00025	0,44	0,30
Zn	40	0,012 ± 0,002	0,0057	0,47	0,30
(Zr)	27	0,22 ± 0,04	0,078	0,36	(0,76)



Р и с. 55. Корреляция межлабораторной погрешности V_0 с содержанием C_0 породообразующих (1–4) и микрокомпонентов (5)

1 – миаскит МЩ 1; 2 – мариуполит МЩ 2; 3 – уртит МЩ 3; 4 – лואэврит МЩ 4; 5 – все СО МЩ 1–МЩ 2 (масштаб билогарифмический)

фелина (МЩ 3); КПШ, нефелина, эгирина (МЩ 4). Следует обратить внимание на отсутствие алюминия и натрия в числе "избыточно аттестованных" компонентов МЩ 2, основной формой нахождения которых является преобладающий альбит, и натрия в МЩ 3, основная форма – нефелин. Это обусловлено, по-видимому, в первом случае ощущаемой неоднородностью плагиоклаза, во втором – нефелина, затронутого вторичными процессами. Напротив, когда преобладающим компонентом породы является КПШ (МЩ 1, МЩ 4), соответствующие окислы, а также сопутствующий калию рубидий, устанавливаются с большим запасом точности. Это наглядно видно и из сравнения величин $s_{r,0}$ для Na_2O и K_2O в соответствующих породах: они в 1,5–2 раза выше по натрию – 4,7% (Na_2O) и 3,0% (K_2O) в МЩ 2, 3,8% (Na_2O) и 2,0% (K_2O) в МЩ 3, но мало различаются в других случаях – 3,2% (Na_2O) и 3,2% (K_2O) в МЩ 1, 3,6% (Na_2O) и 3,3% (K_2O) в МЩ 4 (см. табл. 76–79).

Таким образом, кроме общей для разных пород обусловленности межлабораторной погрешности $s_{r,0}$ величиной содержания компонента C_0 , что уже отмечалось для СО, МУ, МО, МК и вновь подтверждается для щелочных пород (рис. 55), некоторое значение, наряду с минеральной формой нахождения компонента, может иметь и качественное состояние этой формы. Явления, подобные рассмотренному, в принципе могут оказывать влияние на правильность результатов анализа реальных проб точными аналитическими методами, когда к надежности получаемой информации предъявляются повышенные требования, более высокие, чем при рядовом анализе горных пород. В таких случаях необходимо знать или с достаточным основанием предполагать, в какой степени минералы-носители

ли определяемых компонентов затронуты процессами, приводящими к местным флуктуациям их состава, и по возможности увеличивать массу аналитической навески.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЕДИНОЙ СИСТЕМЫ

Единство технологии приготовления материала, схемы и критериев аттестационного исследования 18 новых стандартных образцов, включенных в Единую систему государственных стандартных образцов химического состава магматических горных пород — ЕС ГСО — м.г.п. (см. гл. II, IV и V), создают необходимые условия для их эффективного применения по различному метрологическому назначению. Наряду с контролем правильности результатов измерений состава магматических пород физическими и химическими методами (1), новые СО, характеризующиеся полнотой и разнообразием главнейших типов магматических пород, позволяют расширить работы по аттестации методик выполнения измерений состава горных пород (2) и, пожалуй, впервые развивать работы по аттестации СО состава горных пород (3), промежуточных по содержанию компонентов или химическому составу, методами сравнения (вместо дорогостоящих межлабораторных анализов).

За частными исключениями [39, 10, 88, 98, 222] научно-методические вопросы применения СО горных пород, особенно с их использованием как системы, мало разработаны. Настоящая работа имеет целью отчасти восполнить имеющиеся пробелы, основываясь на том ограниченном опыте, который накоплен в лаборатории спектрального анализа ИГЕМ АН СССР. Как известно, именно в этой лаборатории была впервые поставлена и теперь решена задача создания взаимосогласованного комплекса СО, охватывающего все главные петрохимические типы магматических пород [150].

Общие вопросы применения СО

При использовании новых СО по любому назначению потребителю гарантируется определенная надежность аттестованных характеристик и качества приготовленного материала.

Надежность 0,95 аттестованных характеристик обеспечивается несущественностью среднеквадратичной погрешности $s_{r,am}^1$ установления значений $C_0 \pm \epsilon_0$ всех аттестованных характеристик относительно допустимой среднеквадратичной погрешности $\sigma_{r,d}$ (%), регламентированной [10] для методов количественного анализа минерального сырья (III категория) в зависимости от определяемого компонента и его содержания. Для всех аттестованных значений $C_0 \pm \epsilon_0$, указываемых в этой главе, ничтожность погрешности аттестации измеряется значением $\gamma_{III} \leq 0,33$ (0,4), что соответствует предельному отношению погрешностей

$$s_{r,am} : \sigma_{r,d} = 1 : 3 (2,5).$$

¹ $s_{r,am} = s_0 / \sqrt{K_0}$, где s_0 — стандартное межлабораторное отклонение, K_0 — число принятых во внимание средних результатов межлабораторного анализа.

Во многих случаях обеспечивается еще больший запас точности аттестации — до 1 : 6 ($\gamma_{III} \leq 0,17$), а иногда до 1 : 9 ($\gamma_{III} \leq 0,11$).

Необходимое для эффективного применения СО высокое качество приготовления материала обеспечивается несущественностью различия среднего состава фасовок данного материала, находящихся в обращении у различных потребителей. Несущественность влияния неоднородности материала ($\hat{\sigma}_H$) измеряется значением $\gamma_H \leq 0,33$, что соответствует предельному отношению $\hat{\sigma}_{r,n} : \sigma_{r,d} = 1 : 3$, в котором $\sigma_{r,d}$ — та же указанная выше допустимая среднеквадратичная погрешность [10], если потребитель применяет массы аналитических навесок не менее рекомендованных выше минимально допустимых значений — 0,05 г для всех СО ультраосновного или основного состава (из наборов МУ или МО) и 0,1 г — для всех СО кислого или щелочного состава (из выборов МК или МЩ). Условием справедливости гарантий является соблюдение потребителем правил хранения материала СО и его отбора в навеску.

Правильное хранение материала СО предполагает исключение воздействия на него посторонних химических веществ, влаги и значительных колебаний температуры, выходящих за пределы, характерные для лабораторных помещений. Должно быть исключено загрязнение материала. Длительная сохранность СО обеспечивается при этих условиях специальной многолетней выдержкой измельченного материала до его гомогенизации, фасовки и анализа. Выборочная оценка по СО МУ 1, МО 1 и МЩ 1, результаты которой были рассмотрены в главе I, показала, что за 7–10 лет, истекших между повторными сериями межлабораторного аттестационного анализа, выполнявшегося под шифрами по всем аттестуемым главным компонентам и микрокомпонентам, существенных изменений состава СО с течением времени не произошло. Значимые (0,025) различия генеральных средних при этом были отмечены из 107 наблюдений только в двух случаях: по цирконию в МУ 1 (14 и 24 г/т) и ванадию в МЩ 1 (27 и 32 г/т).

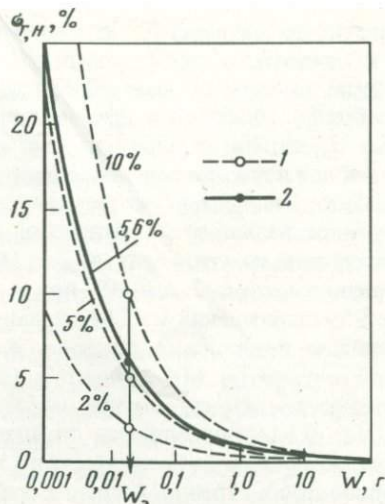
Поэтому при правильном хранении новых СО не следует ожидать каких-либо заметных изменений их состава¹.

Операция выдержки тонкодисперсного материала СО была направлена на достижение его равновесия с окружающей средой, что, по-видимому, сделано впервые для стандартных образцов, включенных в ЕС ГСО — м.г.п. (см. гл. IV). До этой работы внимание разработчиков СО горных пород сосредотачивалось, напротив, на изоляции материала от окружающей среды. Неэффективность общепринятого подхода видна из ряда публикаций, свидетельствующих о временном дрейфе состава порошковых материалов как о распространенном явлении, в большой мере способном обесценить ранее выпущенные в различных странах мира образцы состава горных пород. Так, с указанных позиций уже критиковались СО Геологи-

¹ Колебания влажности материала СО не могут быть причиной погрешностей, если СО сохраняются в нормальных климатических условиях; в иных случаях внесение поправок по результатам определения H_2O^- не представляет затруднений. Следует иметь в виду, что обычное гравиметрическое определение гигроскопической влаги не является достаточно точным [131, 149], поэтому лучшая рекомендация — это правильно хранить СО, а не злоупотреблять поправками без действительной необходимости.

Р и с. 56. Относительная погрешность $\sigma_{r,н}$, вносимая реальной неоднородностью материала СО, в зависимости от массы навески

1 — зависимости, рассчитанные для фиксированных значений $\sigma_{r,н}$; 2 — то же, для $\sigma_{r,н}$, наблюдаемой в среднем при $w_3 = 0,02$ г



ческой службы США — G-1 и диабаз W-1 [176, 219], по которым накопился достаточный цифровой материал, а из числа новых СО этой же организации также андезит AGV-1, содержание H_2O^- в котором за 2 года изменилось с 1,20% до 0,05% [204].

Для исключения влияния возможной, иногда визуально наблюдаемой сегрегации разнородных частиц порошкового материала в процессе хранения на результаты измерения состава (а также на средний состав оставшейся массы материала) перед каждым отбором пробы в навеску (и обязательно после транспортирования и длительного хранения) материал СО следует перемешивать, например, полиэтиленовым шпателем, слегка наклоняя и поворачивая флакон. После этого требуемое количество пробы отбирают вычерпыванием небольших порций материала из разных мест.

Дополнительно отметим, что исследователь может встретиться с ситуацией, когда вместо официальных требований к точности $\sigma_{r,д}$ [10], ему приходится использовать более жесткие или, напротив (при оценке данных полуколичественного спектрального анализа и др.), менее жесткие требования, например, пользоваться фактически достигаемой погрешностью измерений $\sigma_{r,в}$. В подобных ситуациях полезен общий критерий ограничения фактора неоднородности вида: $\sigma_{r,н} \leq \beta \cdot \sigma_{r,в}$ [145]; здесь β — коэффициент запаса, $\beta < 1$, принимаемый при использовании официальных требований к воспроизводимости измерений (когда $\sigma_{r,в} = \sigma_{r,д}$) равным 0,33. В обычных аналитических работах, не связанных с аттестацией СО, его значение часто принимают равным 0,8 [39, 145, 228]. Кроме того, иногда можно использовать константу однородности С.О. Ингамеллса [202, 203]:

$$K_s = \sigma_{r,н}^2 \cdot w,$$

а также полезное соотношение, вытекающее из определения K_s :

$$\sigma_{r,н1} / \sigma_{r,н2} = \sqrt{w_2 / w_1},$$

где $\sigma_{r,н}$ — коэффициент вариации, характеризующий неоднородность

материала по изучаемому компоненту (по определению всегда выражается в относительных процентах), w — масса навески материала (в г). При этом полезны средние обобщающие показатели однородности отдельных образцов, наборов и другие, приводимые в гл. IV¹. Количественные оценки $\hat{\sigma}_n$ являются независимыми и, следовательно, они могут использоваться для изучения поведения отдельных элементов.

Графики, иллюстрирующие зависимость относительной погрешности $\sigma_{r,n}$ (%) от величины аналитической навески w (г), показаны на рис. 5б. Они получены из уравнения $\sigma_{r,n} = (K_s/w)^{1/2}$ для оценок K_s , вычисленных по значениям $\hat{\sigma}_{r,n} = 2, 5$ и 10% при $w_0 = 0,02$ г. В пределы 2–10% попадает более 95% наблюдений из 114 вариантов, рассмотренных в гл. IV. Сплошной линией показана зависимость $\sigma_{r,n}$ от w для значения генеральной средней оценки по 114 вариантам ($\bar{\sigma}_{r,n} = 5,6\%$). Приведенные графики позволяют заключить, что при рекомендованных массах материала, равных 0,05–0,1 г, погрешности определения компонентов CO, обусловленные неоднородностью не превысят по 5–6%, а в среднем составят около 3%. Подобное рассмотрение погрешностей, не зависящее от предъявляемых требований ($\sigma_{r,d}$), может иметь самостоятельное значение, например, при разработке новых аналитических методик повышенной точности.

Особенности применения CO по различному назначению

В отличие от большинства промышленных материалов, таких, как металлы или сплавы, характеризуемых заранее определенной маркой, следовательно, и сравнительно узкими колебаниями состава и свойств, петрохимический тип или название конкретной магматической горной породы характеризует несравнимо более широкие вариации общего состава проб и непредсказуемые в отношении форм нахождения определяемых компонентов.

Для целесообразного выбора CO полезно ознакомиться с важнейшими классификациями горных пород [5, 224–226] и пользоваться ими, когда пробы сопровождаются названиями. Вместе с тем нужно иметь в виду, что названия не всегда достоверно и объективно отражают состав породы [185]. Поэтому полезно, а в ответственных работах необходимо использовать для подтверждения полуколичественный спектральный анализ. На практике названия часто отсутствуют (в связи с распространением петрохимических классификаций названия даются после установления химического состава пробы), тогда как аналитические инструкции обычно требуют соответствия состава CO составу анализируемых проб. В такой ситуации трудно ожидать удовлетворительного соблюдения требования соответствия, почему следует считать особенности минерально-химического состава горных пород главным, наиболее трудно исключаемым источником аналитических ошибок.

Поэтому на применение разработанных и любых других CO горных пород можно не накладывать специальных ограничений только при использовании химических, физико-химических и других аналитических

¹ Правомерность использования различных средних оценок $\hat{\sigma}_n$ следует из справедливости нуль-гипотезы о равенстве соответствующих дисперсий.

методик, которыми предусмотрено химическое разложение пробы и выделение концентрата определяемых компонентов. В этих случаях СО могут применяться по любому назначению в виде полной или частичной совокупности, наборов по группам пород — ультраосновных (МУ), основных (МО), кислых (МК), щелочных (МЩ), отдельными образцами, а также в форме композиций, получаемых смешиванием различных СО.

Необходимо наложение ограничений только на применение СО с использованием прямых инструментальных методик — оптических спектральных, рентгеноспектральных, ядерно-физических, для которых характерна зависимость интенсивности аналитического сигнала метода от состава или свойств изучаемого материала [92, 118, 138].

Особенности применения СО для контроля правильности результатов измерений состава магматических горных пород. При контроле правильности результатов некоторой серии измерений с отдельным стандартным образцом — "свидетелем", включенным в серию контролируемых проб (чаще при анализе теми химико-аналитическими методами, для которых не характерно использование градуировочной шкалы, например гравиметрическими), следует (как минимум) пользоваться следующими общими критериями.

1. Индивидуальный или средний результат воспроизведения значения аттестованной характеристики СО правилен независимо от каких-либо требований, если он не отличается от значения C_0 более, чем на величину предельной погрешности $\pm \epsilon_0$.

II. Воспроизведенное (\bar{x}) при измерении состава СО значение аттестованной характеристики, если не оговорено иное, не должно отличаться от установленного (C_0) более, чем на величину абсолютного расхождения Π_d , определяемую выражением: $\Pi_d = \pm t_{\alpha, f} \cdot \sigma_d / \sqrt{n}$, в котором n — число измерений; $t_{\alpha, f}$ — двусторонний коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ и числа степеней свободы $f = n - 1$; σ_d — допустимое значение стандартного отклонения, определяемое из равенства $\sigma_d = \sigma_{r, d} \cdot C_0 / 100$, где C_0 — аттестованное содержание компонента, $\sigma_{r, d}$ — допустимое значение относительного стандартного отклонения, выражаемое в процентах, соответственно содержанию компонента и категории анализа [10]. Когда находят, что $|\bar{x} - C_0| > \Pi_d$, следует предположить возможность постоянной систематической ошибки, равной $\bar{x} - C_0$. Результат контроля обычно не следует распространять на одновременно анализируемые пробы, если их минерально-химический состав значительно отличается от состава СО (особенно при физических методах анализа), а содержание более, чем на 1/3 порядка [10].

В большинстве случаев для контроля правильности результатов измерений состава следует применять стандартные образцы, наиболее близкие пробам во всех возможных отношениях, выбирая ближайшие СО из набора МУ — для анализа проб ультраосновного состава, из набора МО — основного, МК — кислого, МЩ — щелочного и руководствуясь аналитическими инструкциями. Наибольших погрешностей контроля при этом следует ожидать от различий состава и свойств СО и контролируемых проб, поэтому обоснованию выбора подходящих СО следует уделять максимальное внимание.

Особенности применения СО для аттестации методик выполнения измерений состава магматических пород. Аттестация аналитических методик предполагает получение объективных сведений о внутрилабораторной воспроизводимости измерений состава, наличии и величине систематических ошибок, устойчивости аналитического процесса с течением времени [10], а при более глубоком изучении аналитических возможностей испытуемой методики также о влиянии "третьих компонентов" анализируемого материала на результаты определения компонента и т.п. [88]. Эти задачи обычно решаются методами дисперсионного и корреляционного анализа по специально разрабатываемым планам статистического эксперимента, существенной чертой которых нередко является также учет фактора взаимодействия методики с величиной аналитического сигнала и особенностями химического состава вещества.

Руководствуясь работами [10, 39, 88] в части планирования исследований, необходимо соблюдать по крайней мере следующие основные условия применения СО: 1) интервал определяемых методикой содержаний компонента должен полностью перекрываться выбранными СО; 2) пределы допустимых методикой вариаций содержаний всех главных компонентов анализируемого материала, а также иных компонентов, предположительно мешающих измерению, должны быть представлены химическим составом выбранных СО с необходимой полнотой (по возможности вариации состава СО желательнее сделать более широкими по сравнению с предусмотренными методикой).

Очевидно, что никакой набор СО не может обеспечить полного выполнения поставленных условий, однако выбор количества СО и распределение их по величине содержания могут быть оптимизированы по минимуму погрешностей и затрат [222], а необходимое расширение вариаций состава СО сделано с помощью приготовления композиций.

Относительно приготовления композиций – смесей двух и более СО можно дать следующие рекомендации: а) для сохранения в композиции общих особенностей минерального состава, характерных для определенных типов горных пород, и избежания неестественных сочетаний минералов преимущественно следует использовать СО из одного набора, реже – смежных по ряду МУ–МО–МК–МЩ; б) во избежание внесения в результаты работы неконтролируемых систематических погрешностей в общем случае не следует пользоваться при составлении композиций так называемыми "пустыми породами", не аттестованными в отношении отсутствия определяемого компонента на уровне содержаний, ничтожно малом по сравнению с нижним пределом его измерения; в) при необходимости использования неаттестованной "пустой породы" в качестве максимально допустимого уровня присутствия в ней определяемого компонента следует принимать его содержание в "пустой породе" в 100–200 раз меньше расчетного содержания в конечной композиции, если последнее ниже 1%, и в 1000–2000 раз меньше, если оно выше 1%.

Особенности применения СО для аттестации стандартных образцов состава магматических пород методами сравнения. Основными условиями выполнения измерений методами сравнения с образцами, включенными в ЕС ГСО – м.г.п., являются: 1) минимально возможные значения случайных погрешностей используемых аналитических методик и 2) максималь-

ное исключение возможности влияния минерально-химического состава материала на результаты измерений (химический или химико-спектральный методы) или количественный учет такого влияния поправками (рентгено-флуоресцентный метод). Для внесения поправок обычно достаточно использовать известный математический аппарат линейного регрессионного анализа [39, 88].

На практике, однако, этот метод не нашел еще применения для аттестации каких-либо СО минеральных веществ. Одна из причин, возможно, заключается в отсутствии до недавнего времени достаточно полных наборов СО состава горных пород различного, широко изменяющегося состава у исследователей-разработчиков СО.

Ниже кратко рассматривается методика, основанная на линейном регрессионном анализе [39, 88], апробированная в Лаборатории спектрального анализа ИГЕМ АН СССР, когда потребовалось аттестовать несколько дополнительных (вторичных) СО, пользуясь совокупностью первичных СО горных пород.

В одном из вариантов нуль-инструментом, когда требовалось аттестовать вторичные СО по микрокомпонентам, служила эмиссионная спектрохимическая методика, согласно которой небольшая аналитическая навеска (5–20 мг) растворялась в смеси кислот, раствор упаривался на графитовый порошковый коллектор (0,1 г), который анализировался при экспозиции 30 сек по методу вдувания-просыпки в дугу переменного тока с помощью полуавтомата АИ-3, как описано ранее [141]. В качестве аналитического сигнала от содержания элемента ($x = \lg C$) использовалась разность почернений аналитической линии элемента и фона ($y = \Delta s_{\text{ф}}$). Относительная стандартная погрешность составляла несколько процентов.

Растворение пробы снимало вопрос о влиянии формы нахождения элемента и гранулометрических характеристик проб на величину аналитического сигнала, а малое количество пробы, распределенное на поверхности коллектора, снимало вопрос о смещении градуировочного графика от общего состава пробы. Линейность связи $y = a + bx$ почти всегда подтверждалась, однако ряд микрокомпонентов не удалось аттестовать из-за высококого значения "холостого опыта" (главный источник — загрязнение кислот).

Искомое содержание элемента во вторичном СО находили из уравнения регрессии $y|x$, пользуясь выражением:

$$\bar{x}_A = (\bar{y}_A - a)/b,$$

в котором a и b — коэффициенты, определявшиеся, как обычно, методом наименьших квадратов [39, 88], \bar{y}_A — среднее значение ΔS_A , найденное из n_A параллельных измерений вторичного СО¹.

Предельное значение абсолютной погрешности для доверительной вероятности 0,95 находили из выражения: $\epsilon = \pm t_{m-2} \cdot s_A$, в котором t_{m-2} — двусторонний коэффициент Стьюдента при числе степеней свободы, равном $f = m - 2$, где m — число первичных СО, использованных для получения уравнения регрессии $y|x$; s_A — стандартная ошибка среднего конкретного результата \bar{x}_A .

¹ Содержание элемента C_A определялось потенцированием величины \bar{x}_A .

Ее величина определялась уравнением:

$$s_A = \frac{s_{00}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_A} + \frac{1}{m} + d \cdot (\bar{y}_A - \bar{y})^2},$$

в котром \bar{y} — центр распределения результатов измерения аналитического сигнала по m первичным СО, парных значениям \bar{x} этих СО; значения d и s_{00} определяются по приводимым ниже формулам.

Коэффициент d определяется из выражения:

$$d = m/b^2 \left[m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2 \right],$$

в котором x_i и y_i соответственно парные значения переменных (т.е. в данном случае $\lg C_i$ и ΔS_i) для всех m i -х первичных СО.

Погрешность адекватности найденного уравнения регрессии, характеризующая абсолютным стандартным отклонением s_{00} и измеряющая рассеяние аттестованных значений элемента (логарифмы содержаний) в m первичных СО относительно линии регрессии $y|x$, находится по выражению:

$$s_{00} = \sqrt{\frac{m \sum_{i=1}^m y_i^2 - a \cdot \sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m x_i y_i}{m \cdot \bar{n}_0 - 2}},$$

где \bar{n}_0 — введенный авторами параметр представительности аттестуемой характеристики, оцениваемой по m используемым первичным СО с помощью оценки:

$$\bar{n}_0 = \left(\sum_{i=1}^m K_{0i} \right) / m,$$

где K_{0i} — число независимых средних результатов, учтенных при аттестации каждого i -го первичного СО по данному компоненту.

Учет представительности аналитических данных, заложенных в аттестуемые характеристики используемых СО, позволяет придать различный вес надежным (представительным) и менее надежным характеристикам СО. Это наиболее необходимо для малых содержаний микрокомпонентов, для которых имеют место значительные различия объемов первичной аналитической информации.

Справочные данные о величинах K_0 для разработанных СО проводятся в табл. 44–52, 54–65, 67–74, 76–83.

Окончательные результаты рассмотренного варианта сообщаются в форме, учитывающей потенцирование величины $\bar{x}_A \pm \epsilon$, т.е., как $C_A \times M$ (%), где C_A — антилогарифм \bar{x}_A , M — антилогарифм ϵ . Последний представляет собой, следовательно, множитель, который позволяет получить верхнюю доверительную границу результата C_A , и одновременно делитель, определяющий нижнюю границу C_A .

В заключение отметим, что, по существу, указанные выше рекомендации, направленные на введение дополнительных образцов в ЕС ГСО — м.г.п., когда это может потребоваться, в то же время могут служить задаче градуирования измерительных средств и таким образом измерения состава горных пород.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРОБОПРИГОТОВЛЕНИЯ
МАТЕРИАЛА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Стандартные образцы химического состава горных пород, имея в виду обычные аналитические СО (а не "геологические", мыслимые в естественном залегании горных пород), призваны обеспечить контроль правильности результатов анализа так называемых "аналитических проб" изучаемого вещества. Аналитические пробы получают по специально рекомендованным схемам пробоприготовления [145] на завершающем этапе подготовки вещества к анализу в ходе химического опробования объектов при поисках и разведке полезных ископаемых и других работах, включающего этапы: 1) отбор начальной (генеральной) пробы на местности, 2) приготовление конечной разведочной (начальной лабораторной) пробы, 3) приготовление аналитической пробы и 4) анализ последней [4, 99, 101; 145, 160; 203, 228 и др.].

По ряду имеющихся оценок наиболее значительный вклад в общую дисперсию изменчивости химического состава опробуемого (на местности) объекта вносится на этапе 1 — порядка $1/2$ – $2/3$ общей дисперсии, а затем — порядка $1/4$ – $1/3$ — на этапах 2 и 3, причем полагают, что на этапе 3 вносится сравнительно небольшой вклад (около 5–10% от общей дисперсии); на долю аналитических измерений — этап 4 — приходится порядка нескольких процентов — от 2–7% для наиболее неравномерно распределенных компонентов, максимум — до ~10–20% [10, 93, 145, 160, 202; 203, 228, 235]. Таким образом, получается, что аналитические стандартные образцы способны контролировать в отношении правильности конечных результатов опробования примерно лишь $1/10$ – $1/3$ общей дисперсии, но теоретически всю дисперсию собственно аналитической работы (этапы 3 и 4).

Отмечалось [145], что проблемы лабораторного пробоприготовления не решаются в рамках обычных критериев представительности масс материала (формулы сокращения и т.п.). в значительной мере унаследованных от геологических этапов опробования, когда имеют дело с размерами частиц и массами материала, на несколько порядков большими, чем в лабораторной практике, а, кроме того, почти никак не учитываются формы нахождения компонентов в пробе и другие ее свойства и особенности. При этом в качестве актуальных задач совершенствования теории и практики пробоприготовления нами [145] выдвигались следующие.

1. Разработка на единой методологической основе комплексной системы организации и поэтапного контроля пробоотбора и пробоприготовления от генеральной пробы до аналитической навески.

2. Усиление контроля пробоприготовления на начальных этапах опробования — ввиду большей значимости дисперсий неоднородности для более крупного материала.

3. Учет тонких особенностей состава и структуры пробы, в том числе аналитической (форм нахождения и законов распределения рудных компонентов), в общем балансе ошибок анализа.

4. Учреждение контроля этапов пробоприготовления по объективному качеству продукта (имеется в виду поэтапная оценка материала с помощью констант однородности и т.п.).

Подобным задачам, которые хотя и далеки еще от их практического решения, в последнее время уделяется все большее внимание в самых различных аспектах [9, 10, 29, 64, 84, 88, 89, 98, 117, 127, 133, 139, 154, 202, 203, 228, 231, 232, 235]. Главное, чем нам представляется важным предварить новый фактический материал, относящийся к обеспечению качества пробоприготовления материала стандартных образцов горных пород, — это, во-первых, то, что разработанные СО, как и всякие другие аналитические стандарты вещества, способны контролировать только ту долю погрешностей химического опробования, которая обусловлена аналитическими этапами процесса и, во-вторых, то, что характеристики материала СО характеризуют только состав и особенности конкретной "точечной" средней пробы данной горной породы, а не некий обобщенный петрохимический тип. В связи с этим мы хотели бы обратить внимание на соблюдение в процессе приготовления материала новых СО всех требований, предъявляемых к отбору, схеме и технике обработки подобных материалов в общепринятой практике [145], в первую очередь — их типичность для рядовых проб. Кроме того, нужно предварительно подчеркнуть, что операции приготовления материала СО выполнялись с большой тщательностью, не считаясь с затратами труда, и это одно из оснований полагать, что найденные в эксперименте оценки дисперсий σ_n^2 по различным компонентам состава следует воспринимать как оценки свойств приготовленных порошковых проб (а не только их качества), в определенной мере унаследованных от начальных проб каменного материала.

СХЕМЫ И МЕТОДИКА ПРОБОПРИГОТОВЛЕНИЯ

Все порошковые пробы 18 новых стандартных образцов, впервые составивших Единую систему ГСО магматических пород ультраосновного состава, основного, кислого и щелочного, подробно охарактеризованную в гл. II данной книги, готовились из природного каменного материала соответствующих горных пород. Их минералого-петрографические описания и химический состав представлены в гл. III. Ко всем этим образцам (в части пробоприготовления) предъявлялись единые требования и соблюдалась единая технология, без чего не мыслилась взаимосогласованность образцов между собой и их соответствие рядовым пробам горных пород, изучаемых в лабораториях физическими и химическими методами. При пробоприготовлении соблюдались требования ГОСТ 14 203—69, а затем 8.315—78, причем особое внимание уделялось вопросам обеспечения типичности условий пробоприготовления и свойств приготовленных образцов наиболее общепринятым для рядовых проб условиям и свойствам [145], а также обеспечению длительной сохраняемости образцов и их однородности.

Требование типичности предусматривало выполнение следующих условий.

1. Обязательное изъятие из исходного каменного материала инородных

включений-ксенолитов, прожилков, не свойственных данному типу горной породы (кроме кимберлита МУ 4, для которого типичен конгломерат различных пород и минералов).

2. Запрещение вводить в отобранный материал какие-либо добавки и изымать из него какие-либо компоненты. В соответствии с этим, кроме общепринятых мер предосторожностей от внесения загрязнений [145], запрещалось дробить и стирать материал в аппаратуре с рабочими органами из твердых сплавов и высоколегированных сталей. Сознательно допускалось (по необходимости) применение аппаратуры только из чугуна и низколегированной стали, что приводило к поступлению в пробы железного скрапа. Последний, разумеется, не извлекался (во избежание потерь магнитных минералов).¹

3. Исключение из схемы пробоприготовления операций, несвойственных обычной технологии приготовления рядовых проб [145], либо способных изменить природные свойства материала, соотношение присущих породе компонентов. К ним относятся: нагревание (сушка) материала или его охлаждение вне пределов нормальных климатических вариаций температуры, обработка материала жидкостями, включая органические, выдержка под вакуумом и т.п.

4. Обязательное выполнение номинального требования НСАМ [145] о дроблении и истирании материала до наибольшего размера частиц не более 0,1 мм — при сохранении свойственного данному образцу породы распределения частиц по размерам (фактический гранулометрический состав приготовленных порошковых проб охарактеризован в гл. III). Это, конечно, предполагало недопустимость каких-либо "улучшений" гранулометрических характеристик материала — таких, как его "сверхтонкое" истирание, искусственное получение "унимодалного" распределения частиц и вообще удаление каких-либо фракций порошка, например, пылевой или крупнее 0,1 мм. Соблюдение указанных условий представлялось важным, имея в виду возможную приуроченность отдельных компонентов проб к особенно легкоизмельчаемым минералам, а иногда, напротив, — к трудно измельчаемым.

Вопросы длительной сохраняемости стандартных образцов горных пород до настоящего времени оставались вне поля зрения их разработчиков и, по-видимому, не изучались, хотя о понимании их важности свидетельствуют ограничения срока действия образцов, обычно налагаемое нормативными документами, например, ГОСТ 8.315-78. В нашей практике (для обеспечения длительной сохранности и особенно устойчивости химического состава СО после аттестационного анализа) все образцы после их дробления и истирания до конечного размера частиц, но до начала работы по гомогенизации порошкового материала и его расфасовки (разделения), подвергались выдерживанию в нормальных климатических условиях обычно до 3—5 лет, но во всяком случае не менее 1—2 лет. Наблюдения за изменением состава таких легко изменяющихся на воздухе материалов, как истертые в порошок сульфидные руды, показали, что

¹ Содержание скрапа может быть определено специальной методикой [2]. Приведенные данные (см. табл. 84) получены минералогическим анализом "проб-протокол" массой 0,5—1 кг, выполнявшимся в лаборатории В.В. Ляховича (ИМГРЭ).

значительные изменения состава (особенно степени окисления металлов влажности) могут иметь место в первые месяцы хранения.

О фактической устойчивости состава приготовленных после выдержки проб 18 новых СО горных пород в течение достаточно большого времени свидетельствуют результаты повторного аттестационного изучения трех образцов (МУ 1, МО 1, МЩ 1) почти по всем аттестуемым компонентам, проведенного с разрывом по времени в 7–9 лет (см. гл. I). Поэтому новые СО устойчивы при хранении в обычных климатических условиях и не нуждаются в полной герметизации.

Обеспечение однородности материала (важнейшее для любых СО) для горных пород осложнено тем, что они, за исключением отдельных мономинеральных типов (например, горнблендит МУ 3), а priori неоднородны уже потому, что представляют собой смеси минералов, не говоря о широко распространенном явлении зональности самих минералов, с которой обычно связана их химическая неоднородность как по минералообразующим компонентам, так и особенно по элементам-примесям. Поэтому теоретическая однородность материалов, подобных горным породам, принципиально недостижима. Как показали Ю.Л. Плинер и др. [98], в таких случаях можно говорить лишь о приготовлении смеси разнородных по свойствам частиц, находящейся в стохастически подконтрольном, или рандомизированном, состоянии.

Основным критерием однородности обычно служит наименьшая масса материала, при случайном отборе которой вариации содержания аттестуемых компонентов пробы будут ничтожно малы по сравнению с нормируемой погрешностью измерения. В данной работе критерий ничтожных погрешностей, вносимых неоднородностью материала, формулировался в виде достаточно общепринятого соотношения:

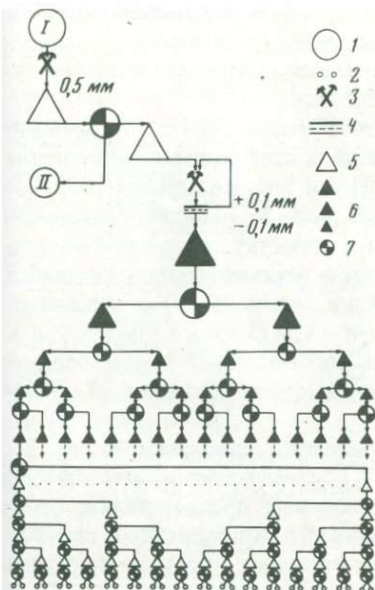
$$s_{r,н} \leq \frac{1}{3} \sigma_{r,д},$$

в котором $s_{r,н}$ — выборочная относительная среднеквадратичная погрешность, обусловленная неоднородностью элемента-индикатора, находящаяся по результатам опробования различных участков материала, $\sigma_{r,д}$ — допустимое значение относительной среднеквадратичной погрешности измерения данного содержания компонента, регламентированное допусками НСАМ [10].

Рандомизация порошкового материала по схеме и методике, принятой в данной работе, обеспечила выполнение основного критерия однородности на уровне достаточно малых наименьших масс материала: 0,05 г — для всех СО ультрасоснового (МУ) и основного (МО) состава и 0,1 г — для всех СО кислого (МК) и щелочного (МЩ) состава. Для отдельных компонентов СО, характеризующихся рассеянием по главным минералам горных пород, эти наименьшие массы еще ниже.

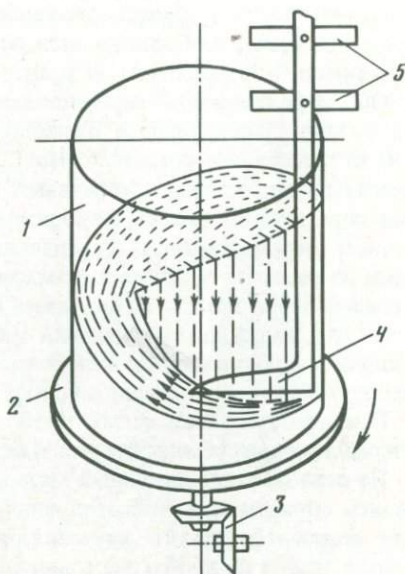
В основу технологии, обеспечившей такие показатели однородности, было положено следующее.

1. Принцип раздельного осуществления операций рандомизации порошковой смеси и ее разделения при многократном повторении цикла "рандомизация—разделение" (по иерархической схеме). Схема для условной начальной массы 25–30 кг показана на рис. 57. Такая схема исклю-



Р и с. 57. Схема пробоприготовления

Пробы: 1 — начальная (I) и минералогическая (II), 2 — конечные расфасованные; 3–7 — операции: 3 — дробление, истирание, 4 — контрольное просеивание, 5 — перемешивание методом "кольца и конуса", 6 — гомогенизация в механических смесителях, 7 — деление на желобчатых делителях



Р и с. 58. Смеситель для гомогенизации порошков

1 — емкость; 2 — вращающаяся платформа; 3 — редуктор с электродвигателем; 4 — лемех; 5 — держатели лемеха (емкость показана прозрачной)

чаля, однако, использование высокопроизводительных механизированных устройств, объединяющих оба процесса, но обеспечивала надежное усреднение материала.

2. Осуществление процесса рандомизации в специально разработанном нами смесителе, который может быть отнесен к классу аппаратуры с вертикальной осью вращения и принудительным перемещением материала. Схема смесителя изображена на рис. 58. Для различных масс материала ~25–30 кг, 10–15 кг, 3–7 кг и менее (соответственно их убыванию от цикла к циклу) был построен ряд аналогичных смесителей. Их существенным элементом является небольшой неподвижный плоский лемех (в виде клюшки), располагаемый у дна цилиндрической вращающейся емкости по радиусу дна. При загрузке емкости примерно на 2/3–3/4 объема ее вращение приводит к принудительному перемещению материала по весьма сложным траекториям. Перемещение осуществляется за счет "набегания" нижней части материала на лемех, образования вследствие этого своеобразного "горба" или "вспучивания" всей массы материала над лемехом с резким, глубоким обрывом за лемехом, с которого порошок сыпается тонким слоем на днище емкости, разделяясь непрерывно на потоки, растекающиеся от центра емкости к стенкам и сверху вниз. Скорость

вращения емкости составляла 60 об/мин. При такой небольшой скорости достигается достаточное сцепление порошковой массы со стенками емкости (благодаря чему и обеспечивается вращение массы материала) и полностью исключаются потери пылевой фракции порошков.¹

Об эффективности перемешивания можно было судить по времени (2–3 мин) равномерного окрашивания всей массы контрольной пробы (30 кг) добавкой красителя. По Е.Л. Пинеру и Е.К. Козыревой [65, 98], смеситель такого типа обеспечивает наиболее высокое качество рандомизации порошковых смесей, приближающееся к качеству, достигаемому при ручном перемешивании. Гарантийный режим перемешивания задавался нами из расчета ~1 час на 1 кг массы загрузки (масса 25–30 кг перемешивалась непрерывно 25–30 час, масса 12–15 кг — 12–15 час и т.д.).

3. Для надежного разделения материала после каждого цикла перемешивания использовались желобчатые делители (делители Джонса), рекомендуемые для ответственных работ [145].

При использовании схемы пробоприготовления, показанной на рис. 57, операции подразделялись на два этапа.

На первом этапе каменный материал, от которого предварительно отбирались образцы для приготовления прозрачных и полированных шлифов для петрографического изучения, а также музейные образцы, поступал в виде щебня на дробление в щековой, а затем валковой дробилках. Продукт крупностью 0,5 мм перемешивался и после отквартовывания минералогической пробы и дубликата для полного минералогического изучения окончательно измельчался до конечной крупности 0,1 мм на дисковых стираторах. Эти операции выполнялись обычно в лаборатории разделения минералов ИГЕМ под руководством К.К. Никитина. При их выполнении соблюдались все меры предосторожности от загрязнения посторонним материалом.

Порошковый материал после этого выдерживался для установления равновесия с окружающей средой в течение нескольких лет (в бумажных мешках).

На втором этапе выдержанный порошковый материал перемешивался по указанному выше режиму и после каждого перемешивания немедленно разделялся на две равные части, каждая из которых снова перемешивалась (вдвое меньшее время) и снова разделялась на две части. При осуществлении каждого цикла "перемешивание—разделение" соблюдалось правило: если после очередного перемешивания проба не могла быть разделена в течение ближайших 8 часов, то во избежание возможной сегрегации частиц при хранении она снова перемешивалась (по режиму 1 час/1 кг) перед разделением. Каждая проба таким образом расфасовывалась (при тщательной рандомизации) до конечных масс (обычно до 20–40 г). Из числа полученных фасовок часть их случайным образом маркировалась рабочими номерами дубликатов, которые вместе с основными фасовками направлялись на межлабораторный аттестационный анализ и другие ис-

¹ При работе смесителя возникают значительные усилия. Поэтому редуктор электропривода, крепежные хомуты на емкости и держатели лемеха должны быть рассчитаны соответствующим образом.

Т а б л и ц а 84

Показатели качества пробоприготовления 18 СО горных пород

Индекс СО	Тип породы	% частиц более 0,1 мм	\bar{d} , мкм	$\bar{V}_{н\%}$ % ($w = 0,02$ г)	k_s , г	% скрапа
МУ 1	Перидотит	0,1	37	6,5	0,84	Не обн.
МУ 2	Дунит (серпентинизированный)	0,0	43	5,3	0,56	0,001
МУ 3	Горнблендит	0,1	35	3,9	0,30	Не обн.
МУ 4	Кимберлит	0,1	23	4,7	0,44	"
МО 1	Диабаз	5,9	43	3,5	0,24	0,04
МО 2	Базальт	0,2	37	3,2	0,20	Не обн.
МО 3	Габбро (оруденелое)	0,3	31	5,1	0,52	"
МО 4	Габбро амфиболитизированное	0,3	24	7,2	1,04	0,006
МО 5	Габбро оливковое рудное	0,2	24	6,0	0,72	Не обн.
МО 6	Анортозит	0,2	35	6,7	0,90	"
МК 1	Гранодиорит (измененный)	0,8	29	4,1	0,34	0,09
МК 2	Гранодиорит	1,0	29	6,6	0,87	Не обн.
МК 3	Гранит биотитовый	0,0	44	5,3	0,56	0,03
МК 4	Гранит биотит-роговообманковый	0,4	36	3,1	0,19	0,004
МЩ 1	Миаскит	0,8	35	5,9	0,70	0,004
МЩ 2	Мариуполит	0,3	38	6,6	0,87	Не обн.
МЩ 3	Уртит	0,0	41	3,1	0,19	0,02
МЩ 4	Луяврит (мезократовый)	1,5	34	3,6	0,26	0,002

следования. Операции второго этапа выполнялись под нашим наблюдением в лаборатории спектрального анализа ИГЕМ.

Основные показатели качества приготовленного материала СО суммированы в табл. 84, в которой для каждого образца указываются:

а) содержание в приготовленном образце частиц с размером более 0,1 мм (% по массе);

б) средний (эффективный) размер частиц (\bar{d}), установленный из данных гранулометрического анализа порошков, приведенных в гл. III, по медиане распределения частиц;

в) оценка степени рандомизации порошка по среднему (для ряда элементов-индикаторов однородности) значению коэффициента вариации (\bar{V}_n), найденному при испытании однородности для масс материала, равных 0,02 г;

¹ Рандомизация порошкового материала 18 СО по принятой иерархической схеме весьма трудоемка и требует четкой организации работы. Значительная и ответственная часть этой работы выполнена опытными лаборантами — Л.И. Кондрахиной, Н.И. Ерошкиной, К.М. Курилкиной, А.М. Усенко, механиком Д.З. Никулиным при участии многих других сотрудников лаборатории спектрального анализа.

г) оценка степени рандомизации порошка по обобщенным (для ряда элементов-индикаторов) значениям констант однородности K_s по С.О. Ингамеллсу [202]¹, вычисленным по данным, приведенным далее (см. табл. 88) для приближенной оценки погрешности, вносимой в результаты измерения состава остаточной (природной) неоднородностью материала (V_H , %) при используемой массе аналитической навески (w , г); искомая погрешность оценивается по соотношению: $V_H = (K_s/w)^{1/2}$;

д) определенное минералогическим анализом содержание железного скрапа.

Данные табл. 84 в некоторой мере отражают особенности исходных кристаллических пород, но в целом различия характеристик порошкового материала СО невелики и могут свидетельствовать о наличии достаточного запаса качества пробоприготовления как при определении микрокомпонентов горных пород (характерные навески 30–50, до 100 мг), так и макрокомпонентов (навески 0,1–0,5 до 1–2 г и более). Учитывая соответственно различные требования к точности определения микро- и макрокомпонентов, регламентированные НСАМ [10, 145], можно сделать заключение о ничтожно малом влиянии остаточной неоднородности материала приготовленных СО на общие погрешности аналитических измерений при использовании СО по любому назначению.

Полученные результаты позволяют рекомендовать апробированную схему и методику пробоприготовления для ответственных работ при создании стандартных образцов состава горных пород.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ОДНОРОДНОСТИ МАТЕРИАЛА

Идеальная однородность образцов горных пород как природных сообществ неоднородных на разных уровнях минералов [96] теоретически недостижима без утраты их существенных свойств. Номинальное требование к однородности порошкообразных СО, определяемое их приготовлением и распространением в некотором количестве экземпляров, состоит в необходимости обеспечения практической тождественности среднего химического состава каждого экземпляра (фасовки). Решающим критерием является ничтожно малая погрешность, вносимая различием среднего состава фасовок в общую нормируемую погрешность анализа.

Приготовление строго упорядоченной смеси частиц, разнородных по составу, размерам и форме, в которой каждая частица находилась бы в определенной координации с остальными, и тем более устойчивое существование подобной смеси невозможно [98]. Поэтому задача обеспечения однородности среднего состава СО сводится к приготовлению максимально разупорядоченной, так называемой "рандомизированной" смеси частиц. Рандомизированное состояние порошкового материала характеризуется случайным, хаотическим распределением частиц. Мерой отклонения материала от этого состояния, или мерой неоднородности, будет служить неслу-

¹ Численное значение константы соответствует минимальной массе аналитической навески, которая требуется, чтобы погрешность, обусловленная фактической неоднородностью материала, не превышала 1% (коэффициент вариации).

чайное упорядочение частиц в случайно выбранных фасовках. Сравнивая вариации среднего состава фасовок со случайными флуктуациями состава внутри них посредством простого дисперсионного анализа (ПДА) результатов измерений некоторого аналитического сигнала от изучаемой пробы; обычно получают оценку статистической существенности фактора на принятом уровне значимости, пользуясь F -критерием Фишера.

Как указал А.Б. Шаевич [156], при постановке исследований однородности СО часто не принимаются во внимание не только особенности формирования аналитического сигнала, но и требования измерительного характера. Анализ последних публикаций по СО горных пород показывает, что в большинстве случаев исследователи ограничиваются формальной констатацией статистической существенности или несущественности факторной дисперсии s_{Φ}^2 "между фасовками" по сравнению с остаточной $s_{\text{в}}^2$ "внутри фасовок", обычно не заботясь о соответствии последней каким-либо нормативам точности [172, 183, 208, 233 и др.]. Исключения составляют работы по изучению однородности ряда СО горных пород, разработанных в Советском Союзе [65, 70, 75], а также теоретические исследования вопроса, в которых фактору нахождения элемента в той или иной минеральной форме уделяется необходимое внимание [9, 70, 98, 145, 188, 202, 235].

Во многих случаях оптимистические результаты изучения однородности материала выпускаемых СО горных пород представляются сомнительными вследствие использования исследователями неэффективных планов статистического эксперимента. Так, однородность ряда СО горных пород Геологической службы США — W-1, G-2, GSP-1, BCR-1, AGV-1, PCC-1, DTS-1, STM-1, RTM-1, QLO-2, BHVO-1 и др. — изучалась методом ПДА на явно неподставительных выборках фасовок ($m = 3$) при малом числе параллельных измерений¹ ($n = 2$) [183, 233]. Погрешности измерения сравниваемых дисперсий при таком числе наблюдений превышают 50% относительных [47]. Поэтому не удивительно, что результаты работ [183, 233] в тех случаях, когда установлена значимая роль фактора, не совпадают, тогда как в обеих работах наблюдается свыше 30% случаев, приводящих к "отрицательной неоднородности" всех изученных СО ($F_3 < 1$), которые интерпретируются, как "тем более незначимые". Учитывая мнение В.В. Налимова [88], что подобные случаи — редкое событие, вероятность которого (при правильно поставленном эксперименте) меньше 5%, их следует считать результатом грубого нарушения условий эксперимента. Это, конечно, снижает уверенность в удовлетворительном качестве известных стандартных образцов Геологической службы США.

В настоящей работе представляются методика и результаты изучения однородности 18 новых стандартных образцов состава магматических горных пород, разработанных лабораторией спектрального анализа ИГЕМ АН СССР и включенных в Единую систему государственных

¹ Характеристика плана 3×2 (см. рис. 59) показывает, что при приемлемых рисках α и β в этих работах может быть выявлена только очень грубая неоднородность ($qT \approx 50$). Поэтому риск потребителя β этих СО в действительности недопустимо велик (по нашей оценке $\beta \approx 0,1-0,2$).

стандартных образцов. В их число входят: СО ультраосновного состава — перидотит МУ 1, дунит МУ 2, горнблендит МУ 3, кимберлит МУ 4; СО основного состава — диабаз МО 1, базальт МО 2, габбро МО 3, габбро амфиболитизированное МО 4, рудное оливиновое габбро МО 5, анортозит МО 6; СО кислого состава — гранодиорит (измененный) МК 1, гранодиорит МК 2, гранит биотитовый МК 3, гранит биотит-роговообманковый МК 4; СО щелочного состава — миаскит МЩ 1, мариуполит МЩ 2, уртит МЩ 3, луюврит МЩ 4.

Постановка исследования имеет следующие особенности, учитывающие недостатки известных работ.

1. Элементы — индикаторы однородности выбирались из числа микрокомпонентов, которые аргіогі распределены менее равномерно по сравнению с породообразующими. По возможности каждый образец характеризовался элементами, приуроченными как к аксессуарным, так и главным минералам. Ожидалось, что неудовлетворительная рандомизация порошковых проб скорее всего сказалась бы на увеличении дисперсий неоднородности индикаторов, связанных с аксессуарными формами, нежели с главными минералами, тогда как при удовлетворительной рандомизации различия дисперсий были бы несущественными.

2. Изучение однородности только начиналось (а не завершалось, как обычно) оценкой статистической существенности или несущественности факторной дисперсии. При этом первой целью эксперимента было обеспечение именно значимого, т.е. надежного, наблюдения фактора (уровень значимости 0,05).

3. Условием и одновременно методом надежного выявления фактора, следовательно, и количественного измерения дисперсии неоднородности явилось усиление полезного, в данном случае, сигнала фактор шум с помощью специально разработанной аналитической методики, представляемой ниже. Методика позволила значительно увеличить полезный сигнал за счет, во-первых, уменьшения массы опробования материала до 20 мг (что увеличивает σ_n) а, во-вторых, уменьшения погрешности аналитических измерений (σ_b) до нескольких относительных процентов при увеличении запаса точности $z_b = \sigma_{r,d} / \hat{\sigma}_{r,b} > 2$ ($\sigma_{r,d}$ — относительное стандартное отклонение, допустимое для определяемого элемента и его содержания [10], $\hat{\sigma}_{r,b}$ — то же, обеспечиваемое разработанной методикой).

Такая постановка работы позволяет с большой уверенностью судить о качестве приготовленного материала и более целесообразно использовать СО.

Методика аналитических измерений

Предлагаемая методика основана на атомизации порошковой пробы и возбуждении ее оптического спектра в горизонтальной дуге переменного тока, стабилизированной воздушным обдувом, с введением материала в зону разряда способом "вдувания-просыпки" [110] при спектрографической регистрации ультрафиолетового участка спектра с получением в итоге разности почернений аналитической линии изучаемого элемента и близлежащего минимального фона (ΔS_ϕ).

Перечень аналитических линий элементов-индикаторов однородности,

Таблица 85

Характеристики аналитических линий элементов-индикаторов однородности С0

Элемент и линия, нм	Уровень содержания, %	Изученные С0	Запас точности методики, z_v	
			Среднее	Размах по С0
Be I 313,0	10^{-4}	МК 2	6,5	—
Co I 345,4	10^{-2}	МУ 1, 2	3,6	3,2–4,0
	10^{-3}	МУ 3, 4, МО 1-6, МК 1	7,9	5,2–11
	10^{-4}	МК 2	8,3	—
Cr I 301,5	10^{-2}	МУ 4	1,8	—
	10^{-3}	МО 1, 2, 5, МК 1	3,2	2,3–5,0
Cu I 327,4	10^{-1}	МО 3	3,2	—
	10^{-3}	МУ 2, 4, МО 1, 2, 5, 6, МК 1-3, МЩ 1-3	4,7	2,7–7,0
Ga I 294,4	10^{-3}	МО 3-6, МК 2, 3, МЩ 1-4	5,8	3,8–9,5
La II 324,5	10^{-2}	МЩ 2, 4	11	9,4–12
	10^{-3}	МК 3	5,1	—
Mn II 293,3	10^{-1}	МО 3,5	3,6	3,1–4,2
	10^{-2}	МО 6, МК 2, 4, МЩ 2,3	5,5	2,2–12
	10^{-3}	МК 3, МЩ 1	4,8	2,7–6,8
Nb II 295,1	10^{-2}	МЩ 2, 4	4,4	2,3–6,6
Nb II 316,3	10^{-2}	МЩ 3	11	—
	10^{-3}	МЩ 1	5,4	—
Ni I 294,4	10^{-1}	МУ 1	2,6	—
Ni I 299,3	10^{-1}	МУ 2	3,9	—
	10^{-2}	МУ 4	3,0	—
Ni I 341,5	10^{-3}	МУ 3, МО 1–6	5,1	2,7–7,4
	10^{-4}	МК 2	2,6	—
Sc II 336,9	10^{-3}	МУ 3	5,1	—
Sn I 284,0	10^{-4}	МУ 1	4,9	—
Sr II 346,4	10^{-1}	МО 3, МЩ 3	4,4	3,9–4,8
	10^{-2}	МУ 3, 4, МО 4-6, МК 1, 2, 4	6,6	4,2–10
Ti I 264,7	$\sim 2\%$	МЩ 3	2,1	—
	10^{-1}	МК 3	2,1	—
Ti II 337,3	10^{-1}	МК 4	2,6	—
	10^{-2}	МЩ 2	4,4	—
V II 292,0	10^{-2}	МУ 3, МО 4	5,3	3,6–7,0
V I 318,5	10^{-2}	МО 1-3, 5, 6	6,2	5,3–7,8
	10^{-3}	МУ 1, 4, МК 2-4, МЩ 1-4	5,2	2,8–8,9
	10^{-4}	МУ 2	9,4	—
Y II 321,7	10^{-3}	МЩ 2	6,4	—
Zr II 343,8	10^{-1}	МЩ 4	3,8	—
	10^{-2}	МО 1, 2, 4, 5, МК 1, 4, МЩ 2, 3	4,5	2,2–6,8
	10^{-3}	МУ 4, МО 6	3,2	2,8–3,6

Таблица 86

Матрица исходных данных для проведения дисперсионного анализа результатов измерения однородности СО дунита МУ 2 по содержанию никеля (NiI 299,3 нм)

Уровни фактора (фасовка)	Параллельные измерения, $\Delta s \times 100$			
	1	2	3	4
1	100	99	97	99
2	98	98	100	100
3	98	99	97	98
4	98	97	98	101
5	99	95	96	98
6	99	98	96	98
7	98	95	97	98
8	97	97	98	93
9	93	92	94	92
10	94	92	94	93
11	91	92	94	95
12	94	95	96	96
13	97	98	98	95
14	92	95	93	98
15	99	98	97	98
16	99	97	96	97
17	94	97	94	93
18	98	98	95	96
19	97	95	94	97
20	99	97	100	102
21	100	101	102	103
22	103	104	102	104
23	102	104	102	104
24	103	104	104	103

уровни содержаний и распределение их по изучавшимся образцам, а также данные о запасе точности z_B приведены в табл. 85.

По этой методике берут навеску 0,020 г, смешивают с 0,08 г графитового порошка марки ОСЧ с размером частиц + 0,05, — 0,2 мм и смесь распределяют "дорожкой" на 20-сантиметровой длине ленты транспортера полуавтомата АИ-3 [143]. Проба равномерно, за 20 сек, вводится полуавтоматом в дуговой промежуток (5,5 мм, поддерживается неизменным) между спектрально-чистыми угольными (самозатачивающимися) электродами, на которых с помощью генератора "Резонанс" возбуждается резонансная электрическая дуга силой тока 30 А, поддерживаемой генератором с погрешностью около 1% независимо от химического состава пробы и других факторов [3, 142]. Разряд в камере полуавтомата непрерывно обдувается воздушным потоком ~ 0,7 м/сек, а проба проходит через малоомощный искровой высокочастотный разряд для диспергирования частиц и вносится воздушным потоком в дугу. По окончании экспозиции пробопровод и ВЧ-распылитель полуавтомата очищаются чистым воздухом, электроды — холостым обжигом; командным

устройством полуавтомата АИ-3 выдается сигнал для перевода кассеты спектрографа и др. [143].

В данной работе использовались спектрографы СТЭ-1 (ЛОМО, СССР) и PGS-2 (Карл Цейсс, Иена, ГДР), ширина щели 0,015, высота 1 мм; условия проявления спектрограмм и другие подбирались так, чтобы обеспечить значения коэффициента наклона градуировочных графиков (b) и коэффициента контрастности (γ) возможно ближе к 1, а плотность фона — в пределах 0,1–0,5¹.

В таблице 86 приведены для примера результаты фотометрирования (ΔS_{Φ}) линии Ni I 299,3 нм в 96 пробах СО дунита МУ 2 массой 0,020 г каждая; в строках 1–24 даны значения ΔS_{Φ} для разных фасовок материала, в столбцах 1–4 — результаты параллельных измерений для соответствующей фасовки.

По данной методике получено 114 исходных матриц, подобных показанной в табл. 86, а всего выполнено свыше 10000 измерений.

Методика изучения однородности материала СО

Для выявления неслучайных вариаций среднего химического состава в случайно отобранной выборке фасовок изучаемого материала на фоне случайных флуктуаций состава внутри фасовок использовался простой дисперсионный анализ по плану $m \times n = 24 \times 4$ (m — число фасовок в выборке, n — число параллельных измерений в каждой фасовке при массе опробования, равной $w_3 = 0,020$ г). Как показывают теоретические характеристики планов эксперимента (рис. 59), рассчитанные для принятых авторами рисков изготовителя $\alpha = 0,05$ и потребителя $\beta = 0,025$, выбранный план 24×4 теоретически позволяет выявить неоднородность на уровне $q_T = \sigma_n^2 / \sigma_B^2 \approx 0,6$ и отличается от "оптимального" (по минимуму затрат) плана 12×7 вдвое более представительной выборкой фасовок, тогда как затраты труда увеличиваются только на 14%².

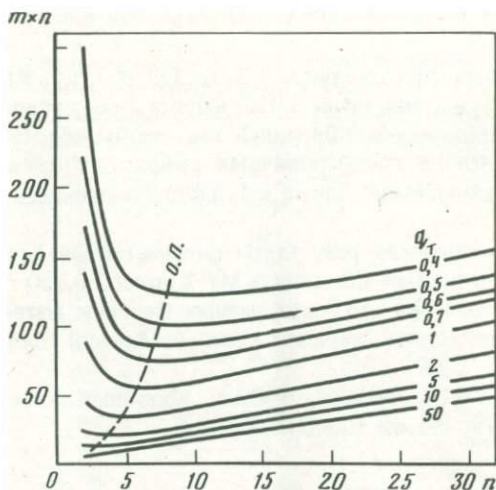
При проведении дисперсионного анализа подсчитывались, как обычно [102], вспомогательные суммы: Q_1 — сумма квадратов всех наблюдений, Q_2 — сумма квадратов итогов по каждому j -му уровню фактора, деленная на число параллельных измерений n , Q_3 — квадрат суммы всех наблюдений, деленный на число наблюдений mn , после чего вычислялись значения выборочных дисперсий — факторной s_{Φ}^2 и остаточной s_B^2 при степенях свободы, соответственно равных $f_{\Phi} = m - 1$ и $f_B = m(n - 1)$:

$$s_{\Phi}^2 = \frac{Q_2 - Q_3}{m - 1},$$

$$s_B^2 = \frac{Q_1 - Q_2}{m(n - 1)}.$$

¹ Работу проводили на панхроматических фотопластинках WR-3 (ОРВО, ГДР). Фотопластинки МИКРО оказались непригодными.

² Характеристики рассчитаны, исходя из условия, чтобы доверительные интервалы для идеального качества ($q_T = 0$) и заданного ($q_m \neq 0$) не пересекались бы при выбранных в данной работе значениях доверительной вероятности $1 - \alpha$ и $1 - \beta$ соответственно.



Р и с. 59. Число наблюдений $m \times n$, обеспечивающее при n параллельных измерениях выявление заданной неоднородности $Q_T = \sigma_H^2 / \sigma_B^2$ с рисками α и β (О.П. — приблизительно оптимальные планы; $\alpha = 0,05$, $\beta = 0,025$)

Фактор выявлен на уровне значимости 0,05, когда дисперсионное отношение $F_3 = s_{\Phi}^2 / s_B^2 > F_{0,05}$ ($F_{0,05}$ — односторонний критерий Фишера, табулированный [167 и др.] для указанных выше степеней свободы и при выбранном плане эксперимента равный 1,7).

Как пример рассмотрим итоги дисперсионного анализа данных, приведенных в табл. 86 (изучается однородность пробы дунита МУ 2 по элементу-индикатору никелю, предположительно распределенному в главном минерале породы — оливине). Вспомогательные суммы: $Q_1 = 914394$, $Q_2 = 914238,5$, $Q_3 = 913380,2$, откуда получены оценки факторной дисперсии $s_{\Phi}^2 = 37,3188$ и остаточной $s_B^2 = 2,1597$ при степенях свободы $f_{\Phi} = 23$, $f_B = 72$. Дисперсионное отношение значимо (0,05), так как $F_3 = 17,3 > 1,7$; следовательно, в данном случае влияние изучаемого фактора выявлено. Таким образом, первая из поставленных задач решена положительно.

Для количественного измерения величины погрешности σ_H , характеризующей изменчивость среднего состава случайно выбранных фасовок материала, при условии статистической существенности фактора¹ получали оценку искомой теоретической дисперсии:

$$\hat{\sigma}_H^2 \approx \frac{s_{\Phi}^2 - s_B^2}{n} \equiv s_{xj}^2 - \frac{s_B^2}{n},$$

а оценкой дисперсии $\hat{\sigma}_B^2$, характеризующей воспроизводимость параллельных измерений, служила остаточная дисперсия s_B^2 . В приведенном выражении величина $\hat{\sigma}_H^2$ характеризует неслучайную изменчивость состава фасовок, измеряемую разностью в правой части тождества (s_{xj}^2 — общая дисперсия среднего состава фасовок, s_B^2/n — поправка на случайные флуктуации). Чтобы сравнивать оценки погрешностей $\hat{\sigma}_H$ и $\hat{\sigma}_B$, получаемые из данных ПДА в единицах $\Delta s \times 100$, с допустимыми значениями σ_r , д., выражаемы-

¹ Забегая вперед, отметим, что так, как описано ниже, поступали всегда, поскольку случаи несущественности фактора ($F_3 \approx 1$ и, следовательно, $\hat{\sigma}_H^2 = 0$) наблюдались редко и, вероятно, были случайными в 95% случаев.

ми в процентах к содержанию компонента [10], используется пересчет по известному соотношению $\sigma_r = 2,3 \hat{\sigma}_{\Delta_s} \%$, справедливому, когда $b \approx 1$ и $\gamma \approx 1$ [88 и др.].

В рассматриваемом примере (никель в дуните МУ 2) из данных ПДА следуют оценки теоретических дисперсий $\hat{\sigma}_n^2 = 8,79$ и $\hat{\sigma}_b^2 = 2,16$ или абсолютных стандартных отклонений $\hat{\sigma}_n = 2,96$ и $\hat{\sigma}_b = 1,47$ (в почернениях), которым соответствуют коэффициенты вариации $\hat{\sigma}_{r,n} = 6,8\%$ и $\hat{\sigma}_{r,b} = 3,4\%$ (в содержаниях).

Для оценки выявленной погрешности ($\hat{\sigma}_{r,n} \%$) по отношению к нормируемой точности измерений состава ($\sigma_{r,d}$) в данной методике использовался критерий ничтожно малых погрешностей, выражаемый неравенством:

$$\hat{\sigma}_{r,n} \leq \frac{1}{3} \sigma_{r,d}.$$

Соответствие полученной оценки $\hat{\sigma}_n$ этому критерию устанавливалось (в первом приближении) по величине

$$\gamma_n = \hat{\sigma}_{r,n} / \sigma_{r,d}.$$

Если выполнялось критическое условие $\gamma_n \leq 0,33$, то выявленная погрешность $\hat{\sigma}_{r,n}$ сразу признавалась ничтожно малой, несущественной (исход "НС") по сравнению с нормируемой $\sigma_{r,d}$ непосредственно для масс аналитических навесок, использованных в эксперименте ($w_3 = 0,020$ г). При противоположном исходе, когда $\gamma_n > 0,33$ и, следовательно, фактор неоднородности оказывался существенным для указанной массы материала, дополнительно рассматривался вопрос о минимально допустимой, представительной массе навески (w_d), при которой удовлетворялось бы условие $\gamma_n \leq 0,33$.

Величину w_d целесообразно определять, пользуясь понятием константы лабораторного опробования, или константы однородности материала, введенным С.О. Ингамеллсом [188, 202]:

$$K_s = \hat{\sigma}_{r,n}^2 \cdot w_3,$$

где $\hat{\sigma}_{r,n}^2 \%$ — оценка дисперсии неоднородности, полученная из опыта, как описано выше¹, w_3 — масса аналитической навески (в г), использованная при установлении дисперсии $\hat{\sigma}_n^2$. Численное значение K_s , выражаемое в граммах, соответствует массе материала, при которой обеспечивается значение $\sigma_{r,n} = 1\%$.

С учетом поставленного условия $\gamma_n \leq 0,33$ ничтожно малое влияние фактора неоднородности на результаты анализа обеспечивается для представительной массы (в г):

$$w_d \geq K_s / (0,33 \cdot \sigma_{r,d})^2.$$

Отметим, что из определения константы однородности K_s вытекает важное соотношение

$$w_1 / w_2 = \sigma_{n2}^2 / \sigma_{n1}^2,$$

связывающее массы навесок данного материала с его неоднородностью.

¹ Согласно [202], эта величина должна быть получена практически безошибочной методикой. Это требование в данном исследовании соблюдено ($z_b > 2$).

В рассматриваемом примере для стандартного содержания никеля $C_0 = 0,133 \pm 0,014\%$ допустимая погрешность согласно [10] составляет $\sigma_{r,d} = 13,2\%$. Следовательно, $\gamma_n = 6,8 : 13,2 = 0,52$, что превышает критическое значение $\gamma_n = 0,33$ (фактор неоднородности для массы $w_3 = 0,020$ г с практической точки зрения является существенным). Поэтому в этом случае необходимо оценить минимально допустимую массу w_d , для которой условие ничтожно малого влияния фактора $\gamma_n \leq 0,33$ будет удовлетворяться: $K_s = 6,8^2 \cdot 0,020 = 0,92$ г (обеспечивается $\sigma_{r,n} = 1\%$) и $w_d \geq \geq 0,92 / (0,33 \cdot 13,2)^2 = 0,048$ г (обеспечивается допустимая неоднородность $\sigma_{r,n} = 4,4\%$).

Результаты изучения однородности материала СО

Полное представление громоздких результатов дисперсионного анализа по 114 изученным вариантам невозможно. Основные итоги выявления факторной дисперсии s_{Φ}^2 по отношению $F_3 = s_{\Phi}^2 / s_B^2$ к величине остаточной дисперсии s_B^2 при степенях свободы $f_{\Phi} = 23$ и $f_B = 72$, соответствующих плану эксперимента 24×4 , представлены в табл. 87. Для удобства сравнения с характеристиками элементов-индикаторов (см. табл. 85) итоги систематизированы по элементам, а дисперсии приведены непосредственно в единицах почернений $(\Delta s \times 100)^2$. Кроме того, табл. 87 подразделена на две группы вариантов: А — элемент-индикатор предположительно сконцентрирован в небольшой доле аксессуарных или рудных минералов породы, Р — элемент-индикатор предположительно приурочен к одному или нескольким минералам, составляющим сравнительно большую долю породы (рассеяние или вкрапление в главных породообразующих, иногда рудных минералах). Подразделение сделано, основываясь на данных минералогического анализа и петрографических описаний соответствующих горных пород (см. гл. III), с привлечением некоторых дополнительных данных. Сколь-нибудь более строгая систематизация элементов-индикаторов вряд ли вообще возможна, однако, по мнению авторов, приведенное приблизительное разграничение элементов, скорее всего, отвечает общим представлениям о формах их нахождения в магматических породах [117] примерно в 2/3 случаев.

Данные табл. 87 показывают, что в 95% исследованных вариантов фактор неоднородности фасовок материала 18 СО по всем элементам-индикаторам является статистически значимым ($F_3 > F_{0,05}$) и, следовательно, существует, а соответствующая дисперсия σ_n^2 может быть измерена и оценена по принятому критерию с точки зрения ее практической существенности. Интересно отметить, что для группы вариантов, характеризующихся "аксессуарными" формами нахождения элементов-индикаторов среднее значение дисперсионного отношения $\bar{F}_A = 5,76$ ($N_A = 57$) оказалось в 1,6 раза меньшим, чем таковое для группы вариантов с "распределенными" формами нахождения: $\bar{F}_P = 9,06$ ($N_P = 57$). Так как в соответствии с ожиданием, трудно предположить ситуацию, когда $\bar{\sigma}_n(A) < \bar{\sigma}_n(P)$, то полученный результат может означать только то, что $\bar{\sigma}_B(A) > \bar{\sigma}_B(P)$ и, следовательно, различие форм нахождения элемента оказывает влияние на воспроизводимость измерений. Поэтому оценка дисперсионных отношений по F -критерию Фишера, строгая с математической точки зрения, может

Таблица 87

Итоги дисперсионного анализа

Элемент	Индекс СО	Эмпирические дисперсии		Дисперсионные отношения F_{Σ}^*	Основные минералы-носители элемента
		σ_{Φ}^2	σ_{Ψ}^2		
1	2	3	4	5	6
Группа А – "аксессуарные" формы					
Be	МК 2	23,1	3,92	5,9	Ортит, апатит
Co	МУ 1	91,2	7,31	12,5	
	2	33,6	4,72	7,6	Оливин, рудные
	3	8,09	2,47	3,3	
	4	18,5	6,42	2,9	Роговая обманка, рудные
	МО 3	29,4	3,47	8,5	Оливин, пироксены, рудные
	4	39,1	3,40	11,5	Магнетит
	5	10,2	1,40	7,3	Рудные
	6	38,7	2,83	13,7	Ильменит, магнетит
	МК 1	19,6	3,84	5,0	Магнетит
	2	8,83	2,48	3,6	
Cr	МУ 4	17,7	6,10	2,9	Рудные
	МО 1	15,2	10,5	(1,4)	Хромшпинелид, хромдиопсид
	2	7,05	4,87	(1,4)	
	5	16,2	2,46	6,6	
	МК 1	20,1	11,5	(1,7)	Магнетит
Cu	МУ 2	25,4	13,5	1,9	
	4	14,9	3,76	4,0	Сульфиды
	МО 1	17,7	5,97	3,0	
	2	8,02	3,44	2,3	
	МО 3	3,72	2,19	(1,7)	
	5	68,8	5,44	12,6	
	6	103	20,7	5,0	
	МК 1	25,5	6,28	4,1	
	2	136	20,9	6,5	
	3	36,8	8,33	4,4	
	МЩ 1	60,7	23,0	2,6	
	2	51,3	10,3	5,0	
	3	14,8	4,27	3,5	
La	МК 3	22,5	6,62	3,4	Монацит, сфен
	МЩ 4	9,30	1,30	7,1	Эгирин
Nb	МЩ 1	25,1	2,34	10,7	Монацит, сфен
	2	53,3	12,7	4,2	Эгирин, лепидомелан, сфен
	3	2,72	0,767	3,5	Лепидомелан, сфен
Ni	МУ 3	22,0	1,72	12,8	Магнетит
	МО 4	78,2	23,1	3,4	Рудные
	МК 2	147	25,2	5,8	Магнетит
Sn	МУ 1	21,8	6,98	3,1	Рудные

Таблица 87 (продолжение)

1	2	3	4	5	6			
Sr	МУ 3	10,9	1,72	6,3	}	Карбонат, гранат, сфен		
	4	69,2	6,94	10,0				
V	МК 1	16,4	5,73	2,9	}	Плагиоклаз Роговая обманка, магнетит		
	МК 2	17,6	7,15	2,5				
	4	9,39	4,21	2,2				
	МЩ 1	18,6	4,20	4,4				
V	2	68,9	14,8	4,7	}	Амфибол, магнетит Магнетит Щелочной амфибол		
	3	6,41	1,43	4,5				
	МЩ 4	22,5	1,95	11,5				
Y	МЩ 2	58,7	4,22	13,9	}	Магнетит Флюорит, сфен		
Zr	МУ 4	29,7	10,6	2,8				
	МО 1	9,23	3,92	2,4	}	Циркон		
	2	30,4	3,37	9,0				
	4	38,7	5,04	7,7				
	5	59,7	2,38	25,0				
	6	47,2	8,4	5,6				
	МК 1	24,9	13,	1,8				
	4	12,7	11,6	(1,1)				
	МЩ 2	25,8	7,44	3,5				
	Группа Р — "распределенные" формы							
	Co	МО 1	6,65	2,41			2,8	}
2		8,87	1,65	5,4				
Ga	МО 3	6,20	1,81	4,7	}	Плагиоклазы		
	4	32,9	1,97	16,7				
	5	15,7	1,65	9,5				
	6	17,3	1,95	8,9				
	МК 2	16,6	3,86	4,3				
	3	22,4	2,21	10,1				
	МЩ 1	15,9	2,21	7,2				
	2	25,9	3,08	8,4				
La	3	5,55	0,712	7,8	}	Нефелин, Плагиоклазы, КПШ Нефелин Нефелин, КПШ		
	4	6,98	2,02	3,5				
	МЩ 2	15,3	1,93	7,9				
	4	6,98	2,02	3,5				
Mn	МО 3	19,6	1,27	15,5	}	Эгирин, сфен Плагиоклазы, пирок- сены Плагиоклазы, оливин, рудные Плагиоклазы, пи- роксены Биотит Роговая обманка, биотит Нефелин, амфибол, пла- гиоклазы, КПШ Плагиоклазы, эгирин, нефелин Нефелин, эгирин-авгит		
	5	18,3	2,36	7,7				
	6	22,2	1,20	18,5				
	МК 2	46,5	4,90	9,5				
	3	17,1	1,81	9,4				
	4	3,19	1,00	3,2				
	МЩ 1	47,1	3,14	15,0				
	2	45,7	3,62	12,6				
	3	12,1	1,61	7,5				

Таблица 87 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Nb	МЩ 4	6,78	1,54	4,4	Эгирин
Ni	МУ 1	15,3	4,88	3,1	Оливин
	2	37,3	2,16	17,3	Сerpентин, оливин
4	15,2	3,69	4,1		
	МО 1	44,4	5,10	8,7	Пироксены, рудные, оливин
	2	8,04	2,17	3,7	
	3	60,3	15,7	3,8	Рудные, оливин
	5	55,1	5,09	10,8	
Sc	6	53,5	7,75	6,9	Пироксены
	МУ 3	9,69	4,85	2,0	Роговая обманка
Sr	МО 3	34,1	3,08	11,1	Плаггиоклазы
	4	52,0	3,49	14,9	
	5	25,6	1,47	17,4	Плаггиоклазы, КППШ
	6	14,1	2,35	6,0	
	МК 2	18,1	3,27	5,5	Нефелин, содалит Нефелин, КППШ, сода- лит и др.
	4	29,4	2,12	13,9	
	МЩ 3	6,73	4,62	(1,5)	Биотит, гранат, рудные Роговая обманка, рудные
	4	28,5	0,896	31,8	
Ti	МК 3	32,3	5,28	6,1	Эгирин, сфен
	4	14,3	3,50	4,1	Эгирин-авгит, сфен
	МЩ 2	39,9	4,28	9,3	Пироксены, рудные Сerpентин, рудные
	3	13,8	2,21	6,2	
V	МУ 1	52,9	4,84	10,9	Роговая обманка, рудные
	2	15,3	1,93	7,9	Пироксены, серпентин, рудные
	3	14,1	3,77	3,7	Пироксены, биотит
	4	20,4	11,5	1,8	
	МО 1	10,1	2,21	4,6	Пироксены
	2	8,48	1,36	6,2	
	3	39,3	1,70	23,2	Амфибол
	4	33,9	1,73	19,6	
	5	27,3	2,80	9,8	Рудные
	6	35,8	2,11	16,9	Пироксены
Zr	МК 3	24,9	4,64	5,4	Биотит, рудные
	МЩ 3	18,7	1,37	13,6	Эгирин-авгит
	4	4,73	1,12	4,2	Эгирин

* Все дисперсионные отношения, кроме заключенных в скобки, статистически значимы ($F_{0,05} = 1,7$).

оказаться не вполне корректной в области анализа вещества, что составляет задачу, выходящую за рамки данной работы.

Попутно отметим, что в отличие от ряда работ по изучению однородности [183, 233 и др.], авторы не встретили ни одного случая "отрицательной дисперсии" ($F_3 < 1$).

Результаты измерения теоретической дисперсии ($\hat{\sigma}_n^2$) и оценки погреш-

ности $\hat{\sigma}_H$ по отношению к нормируемой погрешности $\sigma_{r,d}$ [10] представлены в табл. 88, где приведены найденные из ПДА значения относительных погрешностей (коэффициентов вариации, %) $\hat{\sigma}_{r,v}$ и $\hat{\sigma}_{r,n}$ и значения критерия γ_n . Кроме того, в сносках таблицы в необходимых случаях указываются численные значения константы однородности (K_s) и минимально допустимой массы аналитических навесок, удовлетворяющих критерию ничтожных погрешностей (w_d, g).

Данные табл. 88 показывают, что в 80% исследованных вариантов фактор неоднородности фасовок материала 18 СО по различным элементам-индикаторам не является существенным по принятому критерию ($\gamma_n \leq 0,33$, исход оценки "НС") и, следовательно, выявленные при этом значения $\hat{\sigma}_{r,n}$, указанные в таблице, ничтожно малы по сравнению с нормируемыми [10] допустимыми погрешностями определения содержания соответствующих элементов ($\sigma_{r,d}$) уже для масс материала, использованных в эксперименте ($w_3 = 0,020 g$). Среднее значение $\bar{\sigma}_{r,n}$ по 93 наблюдениям в этой группе вариантов составляет 4,99% при средней погрешности $\bar{\sigma}_{r,v}$, равной 5,04%, причем фактическое значение $\bar{q}_{нс} = 4,99^2 / 5,04^2 = 0,98$ для этой группы вариантов превышает теоретическое $q_T = 0,6$ для выбранного плана эксперимента 24×4 (это еще раз свидетельствует о надежности выявленного фактора и о достаточной точности использований методики измерения).

В остальных $\sim 20\%$ вариантах, обозначенных в табл. 88 знаком *, фактор неоднородности для масс материала, использованных в эксперименте, оказывается существенным. Среднее значение $\bar{\sigma}_{r,n}$, найденное по 21 наблюдению, равно 7,70%, что значимо больше среднего по группе с исходом "НС" ($F_3 = 2,8 > F_{0,05} = 1,7$ при степенях свободы $f_* = 20$ и $f_{нс} = 92$). При этом средняя погрешность воспроизводимости измерений в этой группе вариантов $\bar{\sigma}_{r,v} = 5,88\%$ лишь несущественно выше, чем в предыдущей ($F_3 = 1,4 < F_{0,05} = 1,7$ при тех же степенях свободы), а фактическое значение $\bar{q}_* = 7,70^2 / 5,88^2 = 1,71$ еще сильнее превышает $q_T = 0,6$.

Все это свидетельствует о реальности изучаемого фактора, а значит и о необходимости учитывать случаи с исходом $\gamma_n > 0,33$. Анализ последних показывает, что их большая часть соответствует незначительному превышению решающего критерия ($\gamma_n \sim 0,4$) и приводит к представительным массам материала, мало отличающимся от использованных в эксперименте ($w_d \leq 0,035 g$); это случаи, перечисленные в примечании к табл. 88 под № 3, 5–13, 15, 17, 20. Все остальные характеризуют элементы-индикаторы с относительно повышенными содержаниями, для которых установлены более "жесткие" значения допустимых погрешностей $\sigma_{r,d}$; за исключением кобальта в образце МУ 1 ($\sigma_{r,n} = 10\%$, аксессуарная форма нахождения), им не свойственны повышенные оценки $\hat{\sigma}_{r,n}$ и они приурочены к главным минералам — это никель в МУ 2, титан в МК 3 и МЩ 3, марганец в МО 3, МК 2, МЩ 1 и МЩ 2.

Принимая во внимание, что различия показателей однородности различных элементов-индикаторов в таких сложных объектах, как горные породы, неизбежны¹ и учитывая незначительное превышение критерия γ_n или

¹ Проверки статистической однородности дисперсий σ_H^2 различных элементов-индикаторов по каждому отдельно взятому СО по критерию Барглета для 15 СО подтвердили гипотезу о различии дисперсий ($B > \chi_{0,05}^2$) и только для 3 СО (МО 4, МК 1 и МК 3) принята альтернативная гипотеза ($B < \chi_{0,05}^2$). Этот результат свидетельствует

влияние на величину последней величины допуска $\sigma_{r,д}$ (не имеющего отношения к изучаемому материалу), можно иллюстрировать степень однородности материала средними показателями $\hat{\sigma}_{r,н}$, усредненными по образцам, их родственным сериям и в целом, как это сделано в табл. 88.

Основанием для такого обобщения являются результаты проверки нуль-гипотезы о равенстве соответствующих дисперсий по критерию Бартлетта [88, 102 и др.] :

$$B' = 2,303(f_0 \lg \bar{\sigma}_{r,н}^2 - \sum_{i=1}^k f_i \lg \sigma_{r,нi}^2).$$

При проверке нуль-гипотезы о равенстве средних показателей неоднородности ($\bar{\sigma}_{r,н}^2$), характеризующих каждый из 18 СО по К-значениям $\sigma_{r,н}$ для элементов-индикаторов (см. табл. 88) получено незначимое значение критерия

$B' = 16,5 < \chi_{0,05}^2(17) = 27,6$, свидетельствующее при $f_0 = \sum_{i=1}^k f_i = 114$ и

$K - 1 = 17$ о несущественности различий между средними оценками неоднородности 18 СО и возможностью считать их оценками одной и той же генеральной дисперсии $\bar{\sigma}_{r,н}^2$, которой соответствует средневзвешенное (из дисперсий) значение $\bar{\sigma}_{r,н} = 5,59\%$.

Аналогично проверки нуль-гипотезы о равенстве дисперсий $\bar{\sigma}_{r,н}^2$, характеризующих отдельные СО внутри серий, свидетельствуют о несущественности частных различий и о возможности характеризовать каждую серию СО одним теоретическим значением $\bar{\sigma}_{r,н}$:

Серия	f_0	K	B'	$\chi_{0,05}^2(K-1)$	
МУ	20	4	1,4	< 7,8	Не значимо
МО	42	6	5,3	< 11,1	То же
МК	24	4	4,1	< 7,8	"
МЩ	28	4	5,3	< 7,8	"

Это позволяет, учитывая экстремальные случаи (исход $\gamma_n > 0,33$, см. табл. 88), принять в качестве обобщенных надежных масс материала разработанных СО значения: 0,05 г — для СО ультраосновной и основной серий, характеризующихся относительно мелкозернистой структурой пород и простым минеральным составом; 0,1 г — для СО кислой и щелочной серий, характеризующихся более крупнозернистой структурой пород и сложным минеральным составом.

Ими следует пользоваться при использовании СО по любому предусмотренному назначению, кроме специальных исследований, для которых могут быть полезными и другие данные из этой работы. Для правильного применения СО важно знать, в какой степени средний уровень неоднородности $\bar{\sigma}_{r,н} = 5,6\%$ может изменяться за пределами содержаний, изученных по элементам-индикаторам, особенно в области более высоких содержаний,

об удачном, целесообразном выборе элементов-индикаторов, которые по мнению авторов должны представлять разные ситуации, например, по формам нахождения элементов в минералах-носителях. Поэтому часто практикуемый выбор 2–3 элементов-индикаторов следует считать недостаточным, а принятие при этом гипотезы об однородности дисперсий σ_n^2 симптомом возможного невыявления фактора, когда он в действительности существует.

Т а б л и ц а 88

Итоги измерения и оценки погрешностей при изучении однородности 18 СО

Индекс СО	Элемент	Коэффициенты вариации, %		γ_H	Исход оценки
		$\delta_{r,v}$	$\delta_{r,H}$		
1	2	3	4	5	6
СО ультраосновного состава					
МУ 1	Co	6,2	10	0,49	1*
	Ni	5,1	3,7	0,28	HC
	Sn	6,1	4,4	0,15	HC
	V	5,1	8,0	0,26	HC
	Среднее	5,65	7,02	—	—
МУ 2	Co	5,0	6,2	0,30	HC
	Cu	8,4	4,0	0,13	HC
	Ni	3,4	6,8	0,52	2*
	V	3,2	4,2	0,14	HC
	Среднее	5,42	5,44	—	—
МУ 3	Co	3,6	2,7	0,09	HC
	Ni	3,5	6,0	0,24	HC
	Sc	5,1	2,5	0,08	HC
	Sr	3,0	4,4	0,15	HC
	V	4,5	3,7	0,23	HC
Среднее	4,01	4,06	—	—	
МУ 4	Co	5,08	4,0	0,13	HC
	Cr	5,7	3,9	0,39	3*
	Cu	4,5	3,8	0,13	HC
	Ni	4,4	3,9	0,29	HC
МУ 4	Sr	6,1	9,1	0,31	HC
	V	7,8	3,4	0,11	HC
	Zr	7,5	5,0	0,24	HC
	Среднее	6,10	5,07	—	—
Среднее	МУ 1—МУ 4	5,41	5,38	—	—
СО основного состава					
МО 1	Co	3,6	2,4	0,08	HC
	Cr	7,5	(2,5)	<0,12	HC
	Cu	5,6	3,9	0,13	HC
	Ni	5,2	7,2	0,24	HC
	V	3,4	2,3	0,11	HC
	Zr	4,6	2,7	0,14	HC
Среднее	5,17	3,91	—	—	
МО 2	Co	3,0	3,1	0,10	HC
	Cr	5,1	(1,7)	<0,12	HC
	Cu	4,3	2,5	0,08	HC
	Ni	3,4	2,8	0,11	HC
	V	2,7	3,1	0,15	HC
	Zr	4,2	6,0	0,32	HC
Среднее	3,87	3,47	—	—	
МО 3	Co	4,3	5,9	0,19	HC
	Cu	3,4	(1,4)	<0,12	HC
	Ga	2,6	2,5	0,14	HC

Т а б л и ц а 88 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
МО 4	Mn	2,6	4,9	0,44	4*
	Ni	9,1	7,7	0,25	HC
	Sr	4,0	6,4	0,34	5*
	V	3,0	7,1	0,44	6*
	Среднее	4,65	5,78	—	—
	Co	4,2	6,9	0,23	HC
	Ga	3,2	6,4	0,95	7*
	Ni	11	8,5	0,28	HC
	Sr	4,3	8,0	0,34	8*
	V	3,0	6,5	0,31	HC
МО 5	Zr	4,5	6,7	0,36	9*
	Среднее	5,82	7,21	—	—
	Co	2,7	3,4	0,11	HC
	Cr	3,6	4,3	0,24	HC
	Cu	5,4	9,2	0,30	HC
	Ga	3,0	4,3	0,20	HC
	Mn	3,5	4,6	0,41	10*
	Ni	5,2	8,1	0,32	HC
	Sr	2,8	5,6	0,22	HC
	V	3,8	5,7	0,27	HC
МО 6	Zr	3,6	8,7	0,41	11*
	Среднее	3,84	6,32	—	—
	Co	3,9	6,9	0,23	HC
	Cu	10	11	0,36	12*
	Ga	3,2	4,5	0,21	HC
	Mn	2,5	5,3	0,31	HC
	Ni	6,4	7,8	0,26	HC
	Sr	3,5	3,9	0,17	HC
	V	3,3	6,7	0,32	HC
	Zr	6,7	7,2	0,30	HC
Среднее	Среднее	5,48	6,98	—	—
	МО 1—МО 6	4,83	5,86	—	—
СО кислого состава					
МК 1	Co	4,5	4,6	0,15	HC
	Cr	7,8	(3,4)	<0,19	HC
	Cu	5,8	5,0	0,17	HC
	Sr	5,5	3,8	0,16	HC
	Zr	8,6	3,8	0,20	HC
	Среднее	6,62	4,16	—	—
МК 2	Be	4,6	5,0	0,17	HC
	Co	3,6	2,9	0,10	HC
	Cu	10	12	0,40	13*
	Ga	4,5	4,1	0,23	HC
	Mn	5,1	7,4	0,66	14*
	Ni	12	13	0,43	15*
	Sr	4,2	4,4	0,19	HC

Т а б л и ц а 88 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
МК 3	V	6,1	3,7	0,15	НС
	Среднее	6,88	7,51	—	—
	Cu	6,8	6,1	0,20	НС
	Ga	3,4	5,2	0,29	НС
	La	5,9	4,6	0,15	НС
	Mn	3,1	4,5	0,21	НС
МК 4	Ti	5,3	6,0	0,54	16*
	V	5,0	5,2	0,17	НС
	Среднее	5,09	5,30	—	—
	Mn	2,3	1,7	0,06	НС
	Sr	3,5	6,0	0,26	НС
	Ti	4,3	3,8	0,34	17*
	V	4,7	2,6	0,10	НС
	Zr	7,8	(1,2)	<0,06	НС
Среднее	4,88	3,51	—	—	
Среднее	МК 1—МК 4	6,03	5,66	—	—
СО щелочного состава					
МЩ 1	Cu	11	7,1	0,23	НС
	Ga	3,4	4,3	0,24	НС
	Mn	4,1	7,6	0,68	18*
	Nb	3,5	5,5	0,29	НС
	V	4,7	4,4	0,15	НС
МЩ 2	Среднее	6,06	5,94	—	—
	Cu	7,4	7,4	0,24	НС
	Ga	4,0	4,5	0,30	НС
	La	3,2	4,2	0,14	НС
	Mn	4,4	7,5	0,67	19*
	Nb	8,2	7,3	0,38	20*
	Ti	4,8	6,9	0,33	НС
	V	8,9	8,5	0,28	НС
	Y	4,7	8,5	0,28	НС
	Zr	6,3	4,9	0,31	НС
МЩ 3	Среднее	6,07	6,82	—	—
	Cu	4,8	3,7	0,12	НС
	Ga	1,9	2,5	0,14	НС
	Mn	2,9	3,7	0,33	НС
	Nb	2,0	1,6	0,07	НС
	Sr	4,9	(1,7)	<0,09	НС
	Ti	3,4	3,9	0,59	21*
	V	2,8	2,6	0,10	НС
	Zr	2,7	4,8	0,26	НС
	Среднее	3,35	3,24	—	—
МЩ 4	Ga	3,3	2,6	0,17	НС
	La	2,6	3,2	0,11	НС
	Nb	2,9	2,6	0,14	НС
	Sr	2,2	6,0	0,26	НС

Таблица 88 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
	V	3,2	5,2	0,21	НС
	Zr	2,4	2,2	0,24	НС
	Среднее	2,80	3,91	—	—
Среднее	МЦ 1—МЦ4	4,83	5,25	—	—
Общие средние		5,21	5,59	—	—

Примечание. Оценки со звездочкой приведены ниже:

	K_s	w_d	K_s	w_d
1	2,2	0,049	11	1,51
2	0,92	0,048	12	2,16
3	0,30	0,028	13	3,03
4	0,48	0,036	14	1,10
5	0,82	0,021	15	3,23
6	1,01	0,035	16	0,72
7	0,82	0,023	17	0,29
8	1,28	0,022	18	1,16
9	0,90	0,024	19	1,12
10	0,42	0,032	20	1,07
			21	0,30
				0,056

и в какой мере на показатель однородности может оказывать влияние различие форм нахождения определяемых элементов.

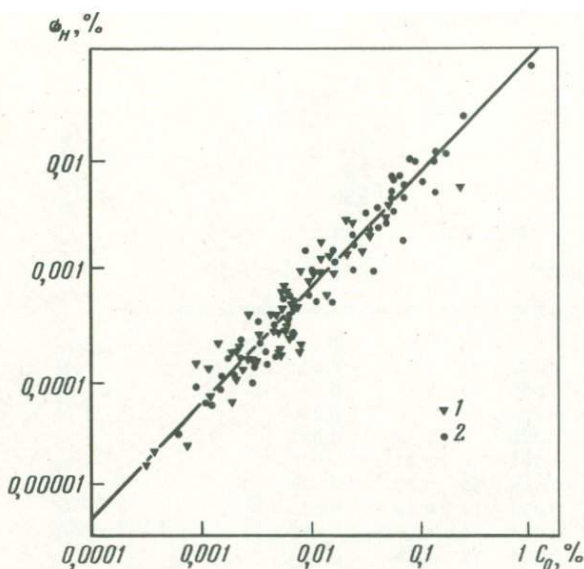
Чтобы ответить на эти вопросы, на рис. 60 в билогарифмическом масштабе были систематизированы абсолютные величины погрешностей $\hat{\sigma}_H$ в зависимости от содержания $C_0\%$ элементов-индикаторов. Представленное распределение удовлетворительно аппроксимируется линейным логарифмическим уравнением (рис. 60), потенцируя которое можно представить связь переменных σ_H и C_0 в виде: $\sigma_H \approx 0,05 C_0$, откуда получаем важный результат:

$$\sigma_{r,H} = \sigma_H / C_0 \approx 0,05 = \text{const.}$$

Следовательно, учитывая удовлетворительную линейность логарифмического уравнения, можно ожидать постоянства математического ожидания относительной погрешности $\sigma_{r,H} \approx 5\%$ в широком интервале содержаний, если используется навеска 0,02 г (для других масс значение $\sigma_{r,H}$ можно найти через константу K_s , как было описано¹).

Из рассмотрения точек, соответствующих предполагаемым "аксессуарным" (А) и "распределенным" (Р) формам нахождения элементов в пробах (см. рис. 60) видно тяготение первых к низким содержаниям, а вторых — к более высоким. По интервалам процентного содержания они

¹ Распределение, представленное на рис. 60, можно уточнить аппроксимацией: $\lg \sigma_H \approx -1,3 + 0,96 \cdot \lg C$, откуда $\sigma_{r,H} = 0,056 \cdot C^{-0,04}$. Это не меняет сделанного заключения, но позволяет предвидеть возможность небольшого снижения относительной погрешности $\sigma_{r,H}$ с увеличением содержания: для $C = 1$ г/г $\sigma_{r,H} = 5,6\%$, для 10—5,1, для 100—4,7, для 1000—4,2, для 10000 (1%)—3,9%.



Р и с. 60. Корреляция абсолютной погрешности неоднородности σ_H с содержанием C_0 элементов-индикаторов (масштаб – билогарифмический; $\lg \sigma_H \approx -1,3 + \lg C_0$).

1 – элементы "акцессорной" группы; 2 – элементы "рассеянной" группы

(в процентах к общему числу наблюдений, равному 114) распределяются так:

	$10^{-4}\%$	$10^{-3}\%$	$10^{-2}\%$	$10^{-1}\%$ и более
A	3,5	31,6	14,0	0,9
P	1,8	17,5	20,2	10,5

причем соответственно интервалам доля "акцессорных" форм внутри интервала определенно снижается: 67–64–41–8%, а доля "распределенных", очевидно, увеличивается.

Дисперсионное отклонение $F_{\Sigma} = \frac{\bar{\sigma}_{H(A)}^2}{\bar{\sigma}_{H(P)}^2}$, оцененное по 57 наблюдениям в обеих группах вариантов (см. табл. 87), найдено равным $5,96^2/5,20^2 = 1,3 < F_{0,05} = 1,5$ при $f_A = f_P = 56$, что свидетельствует о практической независимости качества пробоприготовления от формы нахождения элементов, а это еще раз подтверждает достаточную однородность материала разработанных СО. Интересно отметить, что соответствующее дисперсионное отношение, характеризующее воспроизводимость параллельных измерений $F_{\Sigma} = \frac{\bar{\sigma}_{B(A)}^2}{\bar{\sigma}_{B(P)}^2}$ оказалось сильно значимым: $F_{\Sigma} = 6,13^2/4,07^2 = 2,3 > F_{0,005} = 2,0$. Это согласуется с наблюдением, сделанным при обсуждении данных табл. 87 о более высоком среднем значении F -критерия для группы "распределенных" элементов по сравнению с группой "акцессорных", однако дальнейшее обсуждение взаимоотношений погрешностей σ_H и σ_B выходит за рамки данной главы.

Результаты проведенных исследований в целом подтверждают высокий, приблизительно 5%-й уровень ограничения погрешностей, обусловленных

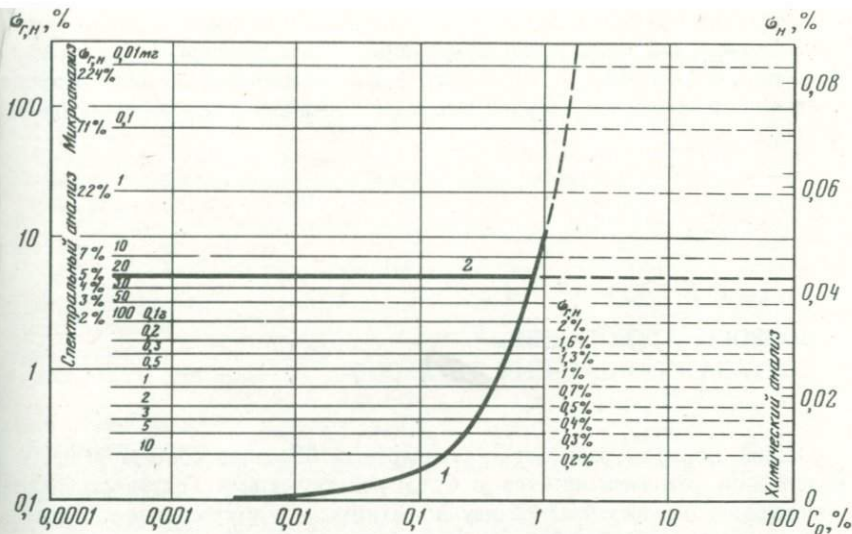


Рис. 61. Обобщающая диаграмма характеристик однородности материала СО

1 — зависимость абсолютной погрешности $\sigma_{r,н}$ (ордината справа) от логарифма содержания компонентов; 2 — 5%-ный средний уровень относительной погрешности $\sigma_{r,н}$ (ордината слева) при экспериментальной массе навески 20 мг и другие уровни $\sigma_{r,н}$ при массах 0,01 мг — 10 г, типичных для некоторых методов (масштаб билогарифмический)

естественной неоднородностью горных пород и качеством приготовления материала СО. Однако они свидетельствуют о необходимости учета фактора неоднородности в практической аналитической работе. Это видно из обобщающей диаграммы, представленной на рис. 61 (сплошные линии соответствуют изученному интервалу определяемых содержаний, штриховые — экстраполяции за пределы в предположении справедливости линейной связи переменных (см. рис. 60)).

Диаграмма позволяет заключить, что неоднородность горных пород кладет предел количественному измерению состава (по 30%-й границе точности) при массе материала менее 1 мг, соответствующей методам микроанализа; относительно мало этот фактор влияет на обычную (15–20%) точность методов спектрального анализа микрокомпонентов (характерные массы 10–50 мг), тогда как при определении макрокомпонентов вносимая фактором погрешность окажется значительной, и это соответствует практике [131]. Наконец, хотя и возможно, что оценки $\sigma_{r,н}$, приведенные на диаграмме для содержаний, значительно больших 1%, несколько завышены, несомненна соизмеримость оценок $\sigma_{r,н}$ с погрешностями измерений таких точных методов, как химический анализ или рентгенофлуоресцентный, атомно-абсорбционный и др., оперирующих с массами ~0,1–0,5 г и более.

В итоге мы видим, что в зависимости от определяемого содержания и применяемых для этого аналитических методик, характеризующихся различной точностью и массой используемых навесок, относительная роль фактора неоднородности оказывается неодинаковой. Это удовлетво-

рительно согласуется с постоянно наблюдаемой формой корреляционной связи между погрешностями измерения состава и величиной содержания (см. рис. 49, 51, 53, 55). Поэтому фактор неоднородности необходимо учитывать в практической работе гораздо более внимательно, чем это обычно делается.

ГЛАВА V

ВОПРОСЫ АТТЕСТАЦИИ СОСТАВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Общий порядок разработки стандартных образцов состава веществ и материалов регламентируется в СССР действующими Государственными стандартами и разнообразной научно-технической документацией. Важнейшими являются ГОСТ 8.315-78 "Стандартные образцы. Основные положения" и ГОСТ 8.316-78 "Аттестация и утверждение Государственных стандартных образцов", а в части анализа минерального вещества — Методические указания Научного совета аналитическим методам (НСАМ) при ВИМС и др. издания¹, например [10, 53, 82, 92, 95]. Наличие их и соблюдение в данной работе соответствующих требований позволяет, не останавливаясь на многих общих вопросах, акцентировать внимание на особенностях выработанной аттестационной схемы и принятых критериях, а также на представлении рекомендуемого алгоритма установления аттестуемых характеристик СО и кратком описании использованных вычислительных программ.

АТТЕСТАЦИОННАЯ СХЕМА, КРИТЕРИИ И АЛГОРИТМЫ УСТАНОВЛЕНИЯ АТТЕСТУЕМЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Аттестационная схема отрабатывалась нами на протяжении всех трех этапов межлабораторного статистического эксперимента. На I этапе (см. головные образцы серии А, табл. 3) обсчет данных выполнялся преимущественно "вручную" (использовались микрокомпьютеры РС-1001 фирмы "Шарп", Япония), чтобы выявить и учесть существенные характеристики аналитической информации (см. в главе I, а также в публикациях [133, 135, 137, 146-150]). На II-III этапах эксперимента до 50-70% вычислений делалось уже на ЭВМ МИР-2 по специальным программам. Накопленный опыт позволяет произвести объективную обработку данных межлабораторного эксперимента по новой аттестационной схеме (см. разд. "Рекомендуемый алгоритм". . .) приблизительно на 90-95%, сократив до минимума необходимость принятия неформальных решений. Такая необходимость

¹ Определенную роль в активизации работ по стандартным образцам в стране сыграл первый основополагающий ГОСТ 14 263-69 "Общие требования к стандартным образцам веществ и материалов", разработанный под руководством А.И. Симиной и А.Б. Шаевича.

Таблица 89

Обобщающие результаты изучения сходимости межлабораторных средних по независимым дубликатам образцов перидотита МУ 1, диабазы МО 1 и миаскита МЦ 1 на конечной стадии аттестации (статистики K_0)

Событие		Вероятность события		
Описание	Код оценки вероятности	Все компоненты	Главные компоненты	Микрокомпоненты
"Инвентарные" вероятности				
Равная правильность и сходимость средних	AA/N	0,813	0,815	0,812
Равная правильность, но расхождение средних	AB/N	0,028	0,000	0,056
Разная правильность, но сходимость средних	BA/N	0,159	0,185	0,132
Разная правильность и расхождение средних	BB/N	0,000	0,000	0,000
Общие вероятности				
Равноправильность дубликатов	(AA+AB)/N	0,841	0,815	0,868
Неравноправильность дубликатов	(BA+BB)/N	0,159	0,185	0,132
Сходимость средних	(AA+BA)/N	0,972	1,000	0,944
Расхождение средних	(AB+BB)/N	0,028	0,000	0,056

возникает редко: 1) когда имеет место значимое расхождение межлабораторных средних между независимыми аналитическими методами и 2) когда то же имеет место между независимыми (разновременными) дубликатами одного и того же образца. Как показано в гл. I (см. табл. 30), общая по компонентам и образцам вероятность первого из этих событий оценивается величиной 0,074 для начальных совокупностей данных (K_1) и 0,044 — для конечных K_0 ; аналогичная общая вероятность второго события для конечных совокупностей данных (K_0) составляет всего лишь 0,028. Результаты сравнительного изучения независимых дубликатов, анализировавшихся в несовпадающих совокупностях лабораторий с разрывом по времени анализа в 7–9 лет, обобщены в табл. 89 аналогично тому, как это делалось для независимых методов анализа (см. пояснения к табл. 30). Они свидетельствуют, что существенно разные, независимые исходные результаты межлабораторного анализа одних и тех же образцов, будучи обработаны по одной и той же схеме, с высокой вероятностью $(AA + BA)/N$ приводят к неразличающимся аттестуемым характеристикам CO.

Аттестационная схема характеризуется следующими принципиальными особенностями, которые во многом определяют созданный алгоритм обработки результатов.

Первая особенность: объектами аттестации является серия (или ряд серий) петрохимически родственных, совместно изучаемых образцов

горных пород, а не разрозненные образцы. Этим, кроме обычной задачи установления с минимальной предельной погрешностью величины содержания $C_0 \pm \epsilon_0$ того или иного компонента в отдельном образце, решается с определенным успехом (см. гл. II) также задача взаимосогласованности оценок между образцами серий. Для этого в алгоритме предусмотрены новые критерии совместного рассмотрения серий, а также иная методика применения известных критериев.

Вторая особенность: вводится многоступенчатая коррекция центров распределения изучаемых статистик, причем (особенно на начальной стадии работы) преимущественно используются порядковые критерии выявления аномальных результатов, не чувствительные к распределению переменных. Такой принцип коррекции позволяет на практике осуществить весьма целесообразные рекомендации Г. Дэйвида [42] об удалении из проверяемых статистик сначала достаточно явного брака результатов — "промахов" на высоком уровне значимости (0,005–0,01), а затем, понижая его до 0,01–0,05, в отдельных случаях до 0,1, — так называемого "скрытого брака", присущего отдельным аналитическим лабораториям. В нашей схеме параллельно указанному понижению уровня значимости решение вопроса об исключении или неисклужении экстремальных результатов все более увязывается с другими критериями, обстоятельствами и переходом от отдельных образцов к серии, т.е. фактическое исключение аномальных результатов становится все менее и менее безусловным.

Третья особенность: введение в аттестационную схему (по микрокомпонентам), наряду с результатами количественного анализа химическими, спектральными и т.п. методами, также отдельно рассматриваемых результатов полуколичественного спектрального анализа, представляемых в цифровом выражении, либо декодируемых с помощью шкалы $\sqrt[10]{10}$ (см. гл. I). Этим, с одной стороны, прямо или косвенно расширяется возможность аттестации более широкого круга микрокомпонентов, а, с другой, благодаря параллельному объективному рассмотрению статистик, получаемых двумя такими независимыми методами, также повышается и надежность аттестации (не только вследствие улучшения представительности суммарной статистики, но и в результате выявления в отдельных случаях методических ошибок одного из методов).

В обобщенном виде рекомендуемая аттестационная схема представлена на рис. 62. В ней удобно выделить 3 следующие стадии: 1 — доаттестационную (п. 1–7), 2 — экспертную (п. 8–10) и 3 — аттестационную (п. 11–22), а кроме того дополнительно к последней ряд операций (п. 23–24), используемых при наличии в аттестуемой серии образцов некоторого количества дубликатов, одновременно анализированных в иной совокупности лабораторий и полагаемых взаимно независимыми¹.

¹ Три таких дубликата имелись для уже упоминавшихся СО МУ 1, МО 1 и МЦ 1. Они сыграли определенную роль, заключавшуюся в контроле несмещенности центров распределения совокупностей, анализированных на II–III этапах эксперимента, по отношению к совокупностям I этапа, которые находились в стохастически подконтрольном состоянии ввиду отсутствия на I этапе таких доминант, как появившиеся позже отдельные стандартные образцы горных пород (см. табл. 89). Параллельно анализированные дубликаты не могут быть принятыми в качестве независимых ввиду сильной корреляции результатов; последние усредняются без увеличения числа степеней свободы.

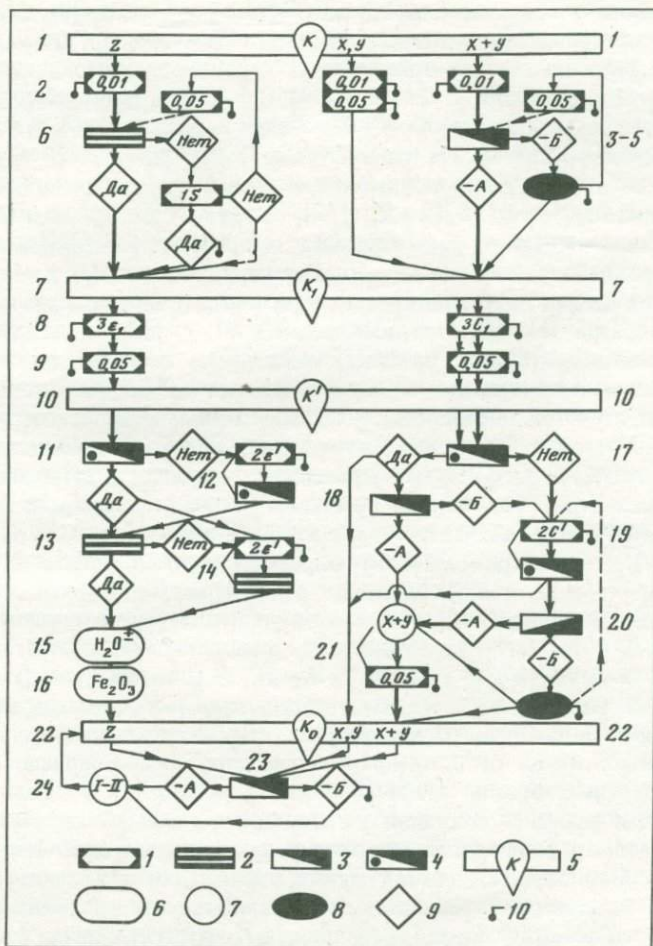


Рис. 62. Аттестационная схема

1 – отбор результатов по статистическим критериям (указывается уровень значимости) и эмпирическим (указывается вид критерия); 2 – оценка суммы главных компонентов; 3 – оценка гипотез о равенстве теоретических дисперсий и математических ожиданий; 4 – оценка значений $\gamma \leq 0,33 (0,4)$ – светлое поле и $\gamma > 0,4$ – темное поле; 5 – оценка статистических параметров соответственно значениям K_1 , K' и K_0 ; 6 – расчет характеристик по H_2O^+ и Fe_2O_3 общ.; 7 – объединение статистик по методам X и Y или по разновременным дубликатам I и II; 8 – неформальное решение; 9 – исходы классификаций, 10 – исключенные результаты

Основная задача 1-й стадии этой схемы заключается в объективной оценке исходных характеристик качества аналитической информации и особенно центров распределения межлабораторных результатов по образцам, методам и компонентам. Задача решается, исходя из подтвержденной опытом предпосылки о состоятельности межлабораторного среднего (гл. I), путем исключения из начальных статистик (K) сравнительно небольшого количества экстремальных результатов (несколько процентов),

сильно влияющих на характеристики получаемых статистик (K_1) и уверенно идентифицируемых в качестве явного брака, или "промахов". Для их идентификации обычно применяются хорошо зарекомендовавший себя порядковый r -критерий В.Дж. Диксона (по другой транскрипции У. Диксона). В зависимости от числа K имеющихся наблюдений ($K \leq 30$), согласно его рекомендации [22], используется семейство критериев $r_{10}, r_{11}, r_{20}, r_{21}$ и r_{22} и табулированные им же критические значения на уровнях значимости: 0,005, 0,01, 0,05 и 0,1 [22]. Когда $K > 30$, можно пользоваться малочувствительным к распределению λ -критерием¹ Д.О. Ирвина [48]. Выбор уровней значимости (номинально принимается 0,01) опосредствован на этой стадии либо критерием сходимости суммы содержаний компонентов образца к 100% (главные компоненты), либо критерием сходимости межлабораторных средних, найденных взаимно независимыми аналитическими методами – количественными и ПСА (большинство микрокомпонентов). В последнем случае для парных результатов этих методов обычным способом проверяются гипотезы о равенстве их теоретических дисперсий, а затем и математических ожиданий. При отрицательном исходе всех этих проверок номинальный уровень значимости (0,01) для исключения экстремальных результатов понижается до 0,05. В сложных случаях, когда микрокомпонент определен только одним из методов, особенно рекомендуется привлекать дополнительную информацию (отношение среднего к медиане для результатов одного метода, отношение средних для разных и др., см. разд. "Рекомендуемый алгоритм ..."). Итоги первой стадии суммируются как статистики K_1 в п. 7 рекомендуемого алгоритма схемы (см. рис. 62). Они используются в качестве основных характеристик изучаемой аналитической системы, рассматривавшихся в гл. I. На уровне статистик K_1 были предварительно аттестованы первые отечественные стандартные образцы ИГЕМ [150].

Основная задача 2-ой стадии аттестационной схемы заключается главным образом в дальнейшей коррекции центров распределения статистик (от K_1 к K'), осуществляемой путем отбора для аттестации СО таких "лучших" лабораторий, результаты которых относительно меньше обременены: а) систематическими погрешностями градуирования (физические и физико-химические методы), б) комплементарными ошибками (химические методы), в) методическими ошибками от неучета специфических особенностей анализируемого вещества (спектральные методы), г) ошибками от "огрубления" результатов (метод ПСА) и т.п. Задача решается отбраковкой лабораторий, экстремальные результаты которых по данному методу выявляются по частой встречаемости погрешностей одного знака среди серии петрохимически родственных, параллельно анализированных образцов. Для идентификации такого рода "скрытого брака" результатов на 2-й (C_*), а затем и 3-й стадиях схемы (C^*) предлагаются эмпирические критерии общего вида:

$$C/\varphi > C_* > \varphi C,$$

$$C - \psi\epsilon > C_* > C + \psi\epsilon,$$

¹ Вид критериев см. в разд. "Программы статистической обработки..."

из которых первый предназначен для отбраковки лабораторий по микрокомпонентам, второй – по главным компонентам. На 2-й стадии принимают $C = C_1$, $\epsilon = \epsilon_1$, $\varphi = \sqrt{10} \approx 3,2$, $\psi \approx 3$ (значение φ , несколько большее 3,0, целесообразно принять для учета дискретности результатов метода ПСА); на 3-й стадии $C = C'$, $\epsilon = \epsilon'$, $\varphi = 2$, $\psi = 2$. Методика работы с обоими критериями одинакова, тогда как порядок их использования на 2-й и 3-й стадиях различен (см. разд. "Рекомендуемый алгоритм..."). Основное различие в том, что на 2-й стадии (см. п. 8, рис. 62) критерии вида "3 ϵ_1 " и "3C₁" применяются обязательно, однократно и сразу ко всем "плохим" лабораториям, которые исключаются из рассмотрения со всеми их результатами по компоненту, методу и серии образцов, без связи с какими-либо другими условиями. На 3-й стадии (см. п. 12, 14 и п. 19, рис. 62) критерии вида "2 ϵ' " и "2C'" применяются в зависимости от ситуации, многократно-последовательно к очередной проверяемой "плохой" лаборатории, которая может быть исключена (но необязательно) в зависимости от дополнительно налагаемых условий (значений критерия γ в серии образцов, критерия суммы и других). На относительную долю результатов определения компонента данным методом, исключаемых по указанным критериям на 2-й и 3-й стадиях, накладывается ограничение: не более 0,3 K₁. Итоги 2-й стадии суммируются как статистики K' в п. 10 алгоритма, но самостоятельного интереса они не представляют.

Основная задача 3-й стадии заключается в установлении среднего (стандартного) содержания компонента в каждом образце (C₀) и его предельной 95%-ой погрешности (ϵ_0) при условии обеспечения несущественности относительной погрешности аттестации $V_0/\sqrt{K_0}$ по сравнению с действующими требованиями $\sigma_{r,д}$ к допустимой среднеквадратичной относительной погрешности рабочих средств измерений состава горных пород [10]. Решающим критерием на этой стадии является общепринятое условие аттестации $\gamma \leq 0,33$ (в отдельных случаях 0,4), соответствующее отношению указанных погрешностей и обеспечивающее необходимый 3 (2,5)-кратный запас точности. Наряду с этой задачей и на этой стадии учитывается необходимость взаимосогласованности аттестуемых характеристик внутри серии СО. Кроме уже рассмотренных критериев "2 ϵ' " и "2C'", здесь большое внимание уделяется выполнению критерия суммы главных компонентов (см. п. 13 и 14, рис. 62) и критерия сходимости средних между методами количественного и полуколичественного определения микрокомпонентов (п. 18 и 20), а также между независимыми дубликатами (п. 23) и возможности объединения соответствующих статистик (п. 21 и 24); предусмотрена также коррекция содержаний H₂O⁺ и Fe₂O₃ (III) с помощью отдельных методик (п. 15 и 16). Окончательные итоги 3-й стадии и аттестационной схемы в целом суммируются как статистики K₀ в п. 22 алгоритма.

Рекомендуемый алгоритм установления аттестуемых характеристик серии СО магматических пород

Данный алгоритм разработан на основе обобщения практического опыта аттестации 18 стандартных образцов Единой Системы (гл. II) и предназначен для установления аттестуемых характеристик петрохимически родственных серий СО многоэлементного состава, охарактеризованных: по

породообразующим компонентам — методами полного, главным образом химического силикатного анализа ("метод Z"), по микрокомпонентам — разнообразными методами количественного анализа ("метод X") и методом полуколичественного спектрального анализа ("метод Y").

Исходными для обсчета являются средние результаты лабораторий, полученные по данному компоненту в образце методами X, Y и (или) Z. Результаты повторно-параллельных измерений состава, полученные каждым из этих методов, а также по их вариантам (конкретным методикам) в данной лаборатории, предварительно усредняются без увеличения числа степеней свободы (последнее определяется по каждому варианту изучаемой триады "образец—метод—компонент" только количеством лабораторий). Усредняются также результаты параллельно анализированных дубликатов образца, если они имеются, независимо от того, были ли они зашифрованы перед анализом или нет. В качестве независимых могут рассматриваться только дубликаты, существенно одновременно анализированные (в иной совокупности лабораторий).

Результаты выражаются в расчете на воздушно-сухой материал в процентах по массе или в граммах на тонну (г/т).

Предполагается, что исходные межлабораторные статистики, как правило, представительны по количеству независимых наблюдений (см. гл. I).

Основные операции алгоритма аттестационной схемы, рассматриваемые ниже, показаны на рис. 62. Они обозначены цифрами соответственно пунктам алгоритма, причем относительно чаще встречаемые случаи выделены на схеме толстыми линиями, редко встречаемые — штриховыми.

Доаттестационная стадия (1)

1. Вычислить по каждому варианту триады "образец—метод—компонент" элементарные оценки: K — число средних результатов, C — межлабораторное среднее арифметическое, Me — медиана, s^2 — межлабораторная дисперсия, V — коэффициент вариации, ϵ — предельная 95%-ая погрешность среднего арифметического по Стьюденту, C/Me — отношение среднего к медиане для: а) исходной статистики наблюдений (K) и б) статистик (K_1), получаемых последовательным исключением из исходной статистики некоторого количества (K_n) экстремальных результатов, не совместимых с проверяемой совокупностью на выбранном уровне значимости по порядковому r -критерию В.Дж. Диксона [22], если $K \leq 30$, или λ -критерию Д.О. Ирвина [22, 157], если $K > 30$.

2. Выбрать и зафиксировать варианты (п. 1) исключения "промахов", исходя из уровня значимости 0,01 при отсутствии оснований для использования других уровней.

Методические указания. Как правило, экстремальный результат лаборатории на уровне значимости 0,005 следует исключать всегда, на уровне 0,01 — почти всегда, на уровне 0,05 — при подтверждении (на любом, 0,005–0,1, уровне) дубликатом образца и другими параллельно анализированными образцами, на уровне 0,1 — крайне редко. В пользу исключения экстремального результата на уровнях значимости 0,05–0,1 свидетельствуют: наличие у лаборатории по другим образцам погрешностей того же знака, приближение к 1 отношений C_1/Me_1 для данного СО и метода и

$C_1(x)/C_1(y)$ для данного СО и разных методов, "отскакивание" результата по отношению к остальным, лучшая сходимость суммы главных компонентов к 100% и др.

2.1. Для компонента, определенного в образце одним из методов, X или Y, перейти к п. 7, присоединив к результатам одного из них результаты другого, если последних не более 5—6.

2.2. Для компонента, определенного в образце методами X и Y, продолжить оптимизацию вариантов, перейдя к п. 3.

2.3. Для компонента, определенного в образце методом Z, продолжить оптимизацию вариантов, перейдя к п. 6.

3. Проверить для парных статистик методов X и Y нуль-гипотезу о равенстве теоретических межлабораторных дисперсий σ_x^2 и σ_y^2 по значениям выборочных s_x^2 и s_y^2 пользуясь F-критерием Фишера (альтернатива: $\sigma_x^2 \neq \sigma_y^2$):

$$F_3 = s_6^2/s_M^2,$$

в котором s_6^2 и s_M^2 — большая и меньшая из проверяемых выборочных дисперсий.

3.1. Если $F_3 \leq F_{0,05}$, где $F_{0,05}$ — критическое значение при степенях свободы $f_6 = K_6 - 1$ и $f_M = K_M - 1$ (табулированы [39, 48, 102, 167 и др.]), то нуль-гипотеза о дисперсиях не отклоняется и сравниваемые совокупности результатов признаются "равноправильными". Исход проверки обозначить "А—" и перейти к п. 4.

3.2. Если $F_3 > F_{0,05}$, то принимается альтернативная гипотеза о различии дисперсий и сравниваемые совокупности признаются "неравноправильными" (исход "Б—"). Перейти к п. 5.

4. Проверить нуль-гипотезу о равенстве математических ожиданий $M(x)$ и $M(y)$ "равноправильных" методов X и Y по значениям выборочных межлабораторных средних C_x и C_y , пользуясь t-критерием Стьюдента (альтернатива: $M(x) \neq M(y)$):

$$t_3 = \frac{|C_x - C_y|}{\sqrt{\bar{\sigma}^2}} \cdot \sqrt{\frac{K_x K_y}{K_x + K_y}},$$

где K_x и K_y — количества наблюдений по методам, $\bar{\sigma}^2$ — суммарная дисперсия, равная:

$$\bar{\sigma}^2 = \frac{(K_x - 1) s_x^2 + (K_y - 1) s_y^2}{K_x + K_y - 2}$$

4.1. Если $t_3 \leq t_{0,05}$, где $t_{0,05}$ — двусторонний коэффициент Стьюдента при степени свободы $f_{x,y} = K_x + K_y - 2$ (табулирован [39, 48, 102, 167 и др.]), то нуль-гипотеза о математических ожиданиях не отклоняется, и сравниваемые средние C_x и C_y признаются "сходящимися" (исход "АА"). Перейти к п. 7.

4.2. Если $t_3 > t_{0,05}$, то принимается альтернативная гипотеза о различии математических ожиданий, и сравниваемые средние признаются "расходящимися" (исход "АБ"). Перейти к неформальному рассмотрению вариантов, учитывая следующие рекомендации:

а) при первой проверке возвратиться к п. 2 для отбора других вариантов;

б) при подтверждении исхода "Б" после перебора вариантов по п. 2, если различие C_x и C_y малозначительно в практическом отношении, то выбрать варианты с наименьшим расхождением средних и перейти к п. 7;

в) если различие средних C_x и C_y практически существенно, но имеется предположение о наличии систематической ошибки у одного из методов (например, вследствие близости результатов к пределу измерений метода), то предпочесть результаты другого метода и перейти к п. 7;

г) при существенности различия средних и наличии предположений о систематических ошибках у обоих методов исключить их из рассмотрения.

5. Проверить нуль-гипотезу о равенстве математических ожиданий $M(x)$ и $M(y)$ "неравноправильных" методов X и Y по значениям выборочных межлабораторных средних C_x и C_y , пользуясь приближенным T-критерием Стьюдента (см. [88, 102 и др.]), при альтернативе $M(x) \neq M(y)$:

$$T_{0,05} = \frac{s_{px}^2 t_x + s_{py}^2 t_y}{\sqrt{s_{px}^2 + s_{py}^2}},$$

где s_{px}^2 и s_{py}^2 – выборочные дисперсии межлабораторных средних результатов, равные $s_x^2/\sqrt{K_x}$ и $s_y^2/\sqrt{K_y}$, соответственно методам X и Y, а t_x и t_y – значения двусторонних коэффициентов Стьюдента при степенях свободы $f_x = K_x - 1$ и $f_y = K_y - 1$ и уровне значимости 0,05.

5.1. Если $|C_x - C_y| \leq T_{0,05}$, то нуль-гипотеза о математических ожиданиях не отклоняется и сравниваемые средние C_x и C_y признаются "сходящимися" (исход "БА"). Перейти к п. 7.

5.2. Если $|C_x - C_y| > T_{0,05}$, то принимается альтернативная гипотеза о различии математических ожиданий и сравниваемые средние признаются "расходящимися" (исход "ББ"). Поступить, как рекомендовано в п. 4.2а, б, в, г. В отдельных случаях, кроме того, можно предпочесть результаты метода, характеризующегося значимо меньшей дисперсией, но это не может быть правилом.

6. Проверить для метода Z сходимость к 100% суммы средних межлабораторных оценок содержания (C_{1i}) следующих 16-ти главных компонентов: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (III), FeO (II), MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O^+ , H_2O^- , TiO_2 , P_2O_5 , MnO , CO_2 , S, F, используя номинальный критерий для II категории анализа НСАМ [10, 82]:

$$\sum_{i=1}^{16} C_{1i} = 99,5 \pm 1,5\%$$

а при определении в ходе химического анализа всех N компонентов с содержанием выше 0,01%:

$$\sum_{i=1}^N C_{1i} = 99,9 \pm 1,5\%$$

6.1. Если для данного образца сумма не выходит за указанные пределы, то перейти к п. 7.

6.2. Если для данного образца сумма выходит за указанные пределы,

то, учитывая обычное согласие рассматриваемых распределений с нормальным законом (см. табл. 25, гл. I), рекомендуется последовательно, по одному, исключать экстремальные результаты, выходящие за 95%-ые доверительные границы содержания компонента $C_1 \pm t_{0,05} \cdot s_1$, установленные по Стьюденту для " $N + 1$ "-го наблюдения, начиная с компонента, охарактеризованного наибольшим содержанием (т.е. по рангу C_1), и после каждого компонента проверяя сумму по критерию.

а) При положительном исходе тотчас прекратить испытания и перейти к п. 7;

б) при отрицательном исходе, не используя результатов по п. 6.2, возвратиться к п. 2 для рассмотрения других вариантов;

в) при невозможности удовлетворения критерия суммы перебором вариантов (крайне редкий случай) выбрать наилучший по этому критерию вариант и перейти к п. 7.

7. Зафиксировать по каждому образцу и методу полученные оценки $K_1, C_1, Me_1, s_1^2, V_1, \epsilon_1$, а также C_1/Me_1 : по главным компонентам, включая суммы, — п. 6.1, 6.2а, в; по микрокомпонентам, включая коды совместного рассмотрения парных статистик и принятые решения, — п. 2.1, 4.1, 4.2б, в, 5.1, 5.2).

Оценки использовать как типичные характеристики качества аналитической информации о горных породах, исходные для дальнейшей работы.

Экспертная стадия (2)

8. Выделить и отметить в каждом варианте триады "образец — метод — компонент" среди результатов K_1 лабораторий все значения содержания компонента C_* , оказавшиеся вне пределов:

$$C_1/\sqrt{10} > C_* > \sqrt{10} \cdot C_1 \quad (\text{методы X и Y})$$

$$C_1 - 3\epsilon_1 > C_* > C_1 + 3\epsilon_1 \quad (\text{метод Z}).$$

8.1. Исключить из серии образцов все результаты лаборатории по данному компоненту и соответствующему методу, если среди сообщенных ею результатов в серии встречено: а) более 30% значений C_* ; б) более 30% значений C_* в сумме с ранее исключенными "промахами"; в) более 30% или более одного ранее исключенных "промахов".

9. Проверить на уровне значимости 0,05 совместимость экстремальных результатов по каждому варианту триады "образец — метод — компонент" с усеченными статистиками по критериям В. Дж. Диксона или Д. О. Ирвина (см. п. 1) и исключить несовместимые результаты.

Примечание. На данной стадии и далее можно пользоваться также T -критерием Ф. Е. Груббса для средних вида:

$$T_3 = \frac{1}{s} \cdot |\bar{x}_3 - \bar{\bar{x}}|,$$

где \bar{x}_3 — проверяемое экстремальное значение, $\bar{\bar{x}}$ — центр распределения статистики, s — выборочное стандартное отклонение. Значение \bar{x}_3 исключается, если $T_3 > T_{0,05}$ [200].

10. Зафиксировать по каждому образцу и методу полученные оценки

K' , C' , $(s^2)'$, V' , ϵ' , а также C'/Me' для всех компонентов. Оценить для этих вариантов предварительное значение решающего критерия аттестации:

$$\gamma' = (V'/\sqrt{K'})/\sigma'_{r, д},$$

в числителе которого относительная стандартная ошибка среднего результата (погрешность аттестации), в знаменателе — относительное стандартное отклонение, допустимое для данного компонента и его содержания согласно [10]; последнее дается в относительных процентах, поэтому $V' = 100 \cdot s'/C'$, %.

По главным компонентам (метод Z) перейти к п. 11, по микрокомпонентам (методы X и Y) — к п. 17.

Методическое указание. Если далее окажется, что один или более образцов из рассматриваемой серии охарактеризован малым числом наблюдений, не позволяющим рассчитывать на аттестацию образца по данному компоненту, то при отборе лабораторий по эмпирическим критериям вида "2C" или "2ε" следует исходить из "уверенно охарактеризованных" образцов, но распространяя результаты отбора на все образцы серии. Малое число наблюдений (порядка 5–10 и менее) обычно обусловлено низким уровнем содержания компонента в образце и часто сопровождается повышенной долей брака (гл. VI), почему не следует допускать, чтобы менее достоверные результаты, получаемые в предельных условиях измерений, влияли бы на отбор лабораторий.

Аттестационная стадия (3)

11. Классифицировать по значениям γ' главные компоненты, анализированные методом Z, рассматривая всю серию образцов или в отдельных случаях "уверенно охарактеризованные" образцы.

11.1. Если для данного компонента хотя бы в одном из рассматриваемых образцов найдено $\gamma' > 0,4$, то по этому компоненту перейти к п. 12.

11.2. Если для данного компонента во всех рассматриваемых образцах найдено $\gamma' \leq 0,33$ (0,4), то перейти:

а) к п. 13, когда это найдено и для остальных компонентов, учитываемых по критерию суммы (см. п. 6);

б) к п. 14, когда это найдено не для всех остальных учитываемых компонентов.

12. Выделить среди K' результатов лабораторий, сообщенных методом Z по проверяемому главному компоненту, отдельно для каждого образца серии (или "уверенно охарактеризованных" образцов), те результаты C^* , которые окажутся вне пределов:

$$C' - 2\epsilon' > C^* > C' + 2\epsilon',$$

установленных относительно имеющихся (п.10) оценок среднего содержания C' компонента в каждом образце и его предельной погрешности ϵ' .

12.1. Выделить в рассматриваемой серии по проверяемому компоненту такие лаборатории, среди результатов которых встречено более 30% значений C^* , выбрать лабораторию с их наибольшей долей и исключить по этому компоненту все результаты такой лаборатории из образцов серии.

12.2. Вычислить по проверяемому компоненту новые оценки: $K'' = K' - 1, C'', s'', V'', \epsilon''$, а также $\sigma_{r,д}''$ по новому значению C'' и соответствующее значение критерия:

$$\gamma'' = (V'' / \sqrt{K''}) / \sigma_{r,д}''.$$

12.3. Последовательное исключение всех результатов j -ой лаборатории из серии образцов по п. 12, 12.1 и 12.2 продолжать, но не более N раз ($N \approx 0,3K_1$), пока по проверяемому компоненту не будет получено:

а) $\gamma \leq 0,33$ (0,4) для всех рассматриваемых образцов, либо при невозможности этого;

б) $\gamma \leq 0,33$ (0,4) для наибольшего числа образцов.

При любом исходе – перейти к п. 13.

13. Проверить сумму главных компонентов (метод Z) по п. 6 (не пользуясь п. 6.1 и 6.2).

13.1. Если критерий суммы удовлетворяется, при том для всех образцов серии, то перейти к п. 15.

13.2. Если критерий суммы не удовлетворяется хотя бы по одному из образцов серии, то перейти к п. 14.

14. Рассматривая всю серию образцов только по главным компонентам (метод Z), первоначально удовлетворявшим критерию (см. п. 11.2) и не подвергавшимся обработке по п. 12, ранжировать эти компоненты рангами 1, 2, . . . , i , . . . , n в порядке убывания их среднего содержания по тем из образцов, для которых не удовлетворяется критерий суммы (см. п. 13.2), после чего, начиная с 1-го по рангу компонента, следовать п. 12 и 12.1, а затем п. 14.1.

14.1. Вычислить по проверяемому компоненту новые оценки: $K'' = K' - 1, C'', s''$ и ϵ'' , а затем оценку суммы по п. 6, используя только что полученное среднее C'' и имеющиеся оценки средних по остальным компонентам; операции повторять поочередно для следующих по рангу i -х компонентов, но не более N раз по каждому из них ($N \approx 0,3K_1$) до удовлетворения критерия суммы по всем образцам серии или (при невозможности этого) – по наибольшему их количеству. Перейти к п. 15.

15. Установить по каждому образцу общее содержание $H_2O_{общ}$ и его предельную погрешность, пользуясь отдельной Методикой I (см. далее), после чего перейти к п. 16.

16. Уточнить по каждому образцу содержание Fe_2O_3 (III), пользуясь отдельной Методикой II (см. далее), после чего перейти к п. 22.

17. Классифицировать по значениям γ' микрокомпоненты, анализированные методами X и (или) Y, рассматривая всю серию образцов или "уверенно охарактеризованные" образцы.

17.1. Если для данного компонента во всех рассматриваемых образцах найдено $\gamma' \leq 0,33$ (0,4), то перейти:

а) к п. 22, когда компонент анализировался одним из методов, X или Y;

б) к п. 18, когда компонент анализировался двумя методами, X и Y, причем для обоих соблюдено условие $\gamma' \leq 0,4$.

17.2. Если для данного компонента хотя бы в одном из рассматриваемых образцов, анализированных любым методом X или Y, найдено $\gamma' > 0,4$, то перейти по соответствующему методу к п. 19.

18. Для микрокомпонентов, определенных двумя методами X и Y,

когда каждый парный вариант характеризуется значением $\gamma' \leq 0,4$ по всем или "уверенно охарактеризованным" образцам (п. 17.16), проверить на уровне значимости 0,05 гипотезу о равенстве теоретических дисперсий методов, а затем математических ожиданий, следуя п. 3–5.

18.1 Если нуль-гипотеза о математических ожиданиях методов X и Y не отклоняется для проверяемого компонента по всем рассматриваемым образцам (исход "–А"), то перейти к п. 21.

18.2. Если указанная (п. 18.1) нуль-гипотеза отклоняется для компонента хотя бы по одному из рассматриваемых образцов, то перейти к п. 19 (по обоим методам X и Y).

19. Рассматривая серию образцов, анализированных методом X или Y в K' лабораториях на содержание проверяемого микрокомпонента, выделить по каждому образцу отдельно те результаты лабораторий C^* , которые окажутся вне пределов:

$$C'/2 > C^* > 2C',$$

установленных относительно среднего содержания компонента в образце C' (п. 10),

19.1. Далее следовать по п. 12.1, 12.2 и 12.3, после чего, независимо от исхода испытаний (см. п. 12.3а, б), перейти:

а) к п. 22, когда компонент анализировался одним из методов X или Y;

б) к п. 20, когда компонент анализировался двумя методами X и Y.

20. Проверить для каждого парного варианта (методы X и Y) на уровне значимости 0,05 гипотезу о равенстве теоретических дисперсий методов, а затем математических ожиданий, следуя п. 3–5.

20.1. Если нуль-гипотеза о математических ожиданиях методов X и Y не отклоняется для проверяемого компонента и данного отдельного образца (исход "–А"), то перейти к п. 21.

20.2. Если указанная (п. 20.1) нуль-гипотеза по проверяемому компоненту и данному отдельному образцу отклоняется (исход "–Б"), то перейти к неформальному рассмотрению вариантов, учитывая рекомендации по п. 4.2б, в, г и 5.2.

Возможные решения:

а) исключить из рассмотрения практически существенно различные результаты обоих методов (чаще – при исходе "АБ");

б) исключить из рассмотрения результаты одного метода при сохранении результатов другого, обычно более точного (при исходе "ББ"), перейдя к п. 22;

в) сохранить, при практической несущественности различия средних (редко – при исходе "АБ"), результаты обоих методов и перейти к п. 21;

г) повторно рассмотреть иные варианты, возвратившись по обоим методам и обязательно всем образцам рассматриваемой серии к п. 19.

21. Объединить в одну совокупность $x + y$ результаты определения микрокомпонента в данном образце методами X и Y по исходам проверок гипотез о дисперсиях и математических ожиданиях (см. п. 18.1, 20.1, 20.2г).

21.1. Если статистики "равноправильны" (исход "А–"), то предварительно проверив на уровне значимости 0,05 по п. 9 совместимость экстре-

мальных результатов с объединяемой совокупностью и исключив несовместимые результаты, вычислить для оставшихся $K_0 = K_x + K_y$ оценки:

$$\bar{\sigma}_0^2 = \frac{(K_x - 1)s_x^2 + (K_y - 1)s_y^2}{K_x + K_y - 2},$$

$$C_0 = \frac{K_x C_x + K_y C_y}{K_x + K_y},$$

$$V_0 = 100 \bar{\sigma}_0 / C_0,$$

$$\epsilon_0 = t_{\alpha, f} \cdot \bar{\sigma}_0 / \sqrt{K_0},$$

$$\gamma_0 = (V_0 / \sqrt{K_0}) / \sigma_{r, д},$$

где $t_{\alpha, f}$ — двусторонний коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 при $f = K_0 - 1$ степенях свободы, $\sigma_{r, д}$ — относительное стандартное отклонение (в %), допустимое согласно [10] для данного компонента и его содержания.

Перейти к п. 22.

21.2. Если статистики "неравноправильны" (исход "Б-"), то, предварительно проверив на уровне значимости 0,05 по п. 9 совместимость экстремальных результатов с объединяемой совокупностью и исключив несовместимые результаты, вычислить для оставшихся $K_0 = K_x + K_y$ оценки:

$$\hat{\sigma}_0^2 = (K_x + K_y) / (K_x / s_x^2 + K_y / s_y^2),$$

$$C_0 = \frac{K_x C_x / s_x^2 + K_y C_y / s_y^2}{K_x / s_x^2 + K_y / s_y^2},$$

$$V_0 = 100 \hat{\sigma}_0 / C_0,$$

$$\epsilon_0 = t_{\alpha, f} \cdot \hat{\sigma}_0 / \sqrt{K_0},$$

$$\gamma_0 = (V_0 / \sqrt{K_0}) / \sigma_{r, д},$$

где $t_{\alpha, f}$ — двусторонний коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 при $f = K_0 - 1$ степенях свободы, $\sigma_{r, д}$ — относительное стандартное отклонение (%), допустимое согласно [10] для данного компонента и его содержания. Перейти к п. 22.

22. Зафиксировать по каждому образцу полученные оценки K_0 , C_0 , s_0^2 , V_0 , ϵ_0 по главным компонентам и микрокомпонентам, а кроме того, соответствующие оценки решающего критерия аттестации

$$\gamma_0 = (V_0 / \sqrt{K_0}) / \sigma_{r, д}.$$

22.1. Если для данного образца имеется одновременно анализированный (годы) в иной совокупности лабораторий, т.е. независимый, дубликат, то рассмотреть возможность объединения данных по дубликатам по п. 23 и 24, после чего возвратиться к п. 22.

22.2. Если для данного образца (с дубликатом или без такового) по компоненту найдено $\gamma_0 \leq 0,33$ (0,4), то образец аттестуется по этому компоненту значением $C_0 \pm \epsilon_0$, соответственно зафиксированным выше оценкам для числа наблюдений K_0 .

22.3. Если по компоненту в данном образце найдено значение $\gamma_0 > 0,4$,

то образец по этому компоненту не аттестуется, а значение $C_0 \pm \epsilon_0$ принимается в качестве ориентировочно рекомендованного.

22.4. Для каждого образца, охарактеризованного содержаниями главных компонентов и их суммой (I) по п. 6, следует дополнительно оценить сумму (II) с поправками по сере и фтору, для чего из значения суммы I вычитают значения 0,499S% и 0,421F%.

22.5. Результаты аттестации СО представляют в соответствии с действующими Государственными стандартами и оформляют Свидетельства известным образом (см. например [111–114]).

23. В любом случае, если компонент определен в двух одновременно анализированных дубликатах образца, I (обозначим x) и II (обозначим y), то следует проверить на уровне значимости 0,05 гипотезу о равенстве теоретических дисперсий для этих дубликатов, а затем соответствующих математических ожиданий, следуя п. 3–5.

23.1. При исходе проверки "АА" объединить результаты по дубликатам, вычислив для $K_{x(I)} + K_{y(II)} = K_0$ оценки по формулам п. 21.1 и возвратиться к п. 22.

23.2. При исходе проверки "БА" объединить результаты по дубликатам, вычислив для $K_x(I) + K_{y(II)} = K_0$ оценки по формулам п. 21.2 и возвратиться к п. 22.

23.3. При исходах проверок "АБ" или "ББ" (в редких случаях) оценить существенность различия средних $C_{x(I)}$ и $C_{y(II)}$ в практическом отношении.

а) При несущественном различии объединить результаты по дубликатам соответственно исходам: "АБ" – по п. 23.1, "ББ" – по п. 23.2.

б) При существенном различии принять неформальное решение.

Методика I установления общего содержания $H_2O_{\text{общ}}$ и его предельной погрешности

Содержание воды в горных породах определяется с большими погрешностями [149], причем обычно принято сообщать отдельно содержание кристаллохимической воды (H_2O^+) и гигроскопической (H_2O^-), но часть лабораторий иногда сообщает в результатах полного анализа пород только одну из этих характеристик и так называемые "потери при прокаливании" (п.п.), не имеющие определенного смысла. Кроме того, для некоторых объектов (серпентинизированные ультрабазиты, бокситы и т.п.) граница между H_2O^+ и H_2O^- достаточно условна [50, 131]. Оценка общего содержания $H_2O_{\text{общ}}$ во многих случаях более корректна, и ее следует считать основной характеристикой влажности горной породы, а H_2O^+ и H_2O^- – дополнительными условными характеристиками.

Предлагаемая методика позволяет оценить величину содержания $H_2O_{\text{общ}}$ и ее предельную погрешность, основываясь на результатах межлабораторного определения H_2O^+ и H_2O^- в различном количестве лабораторий по каждому компоненту, избежав этим потерь ценной межлабораторной информации.

Пусть по результатам K_x лабораторий найдено межлабораторное среднее \bar{x} , соответствующее содержанию H_2O^+ , а по результатам K_y лабораторий

среднее \bar{y} , соответствующее содержанию H_2O^- , причем имеются оценки межлабораторных стандартных отклонений s_x и s_y ¹.

1. Вычислить оценку содержания $\text{H}_2\text{O}_{\text{общ}}$ (C_c), равную $C_c = \bar{x} + \bar{y}$.

2. Вычислить по N имеющимся парным значениям x_j и y_j из числа результатов j -х лабораторий, использованных для получения средних \bar{x} и \bar{y} , значение нормального коэффициента корреляции r_{xy} (последний обычно отрицателен).

3. Вычислить стандартное отклонение для суммы $x + y$ по формуле:

$$s_c = \sqrt{s_x^2 + s_y^2 + 2r_{xy} \cdot s_x s_y}.$$

4. Оценить предельную 95%-ю погрешность для среднего C_c :

$$\epsilon_c = \pm t_{\alpha, f} \cdot s_c / \sqrt{K_c},$$

где $t_{\alpha, f}$ — двусторонний коэффициент Стьюдента при числе степеней свободы $f = K_c - 1$, причем принять $K_c = (K_x + K_y)/2$ (округлить до целого).

5. Оценить значение $\gamma_c = V_c/\sigma_{r, д}$, где $V_c = 100s_c/C_c\%$, а $\sigma_{r, д}$ — допустимая относительная погрешность, % [10].

Например, для дунита МУ 2 были найдены межлабораторные средние: $\bar{x} = 10,83\%$ (H_2O^+) при $K_x = 13$ и $\gamma_x = 0,61$; $y = 0,52\%$ (H_2O^-) при $K_y = 18$ и $\gamma_y = 0,73$, а также $s_x = 0,50$ и $s_y = 0,15$. Так как по $N = 12$ парным значениям x_j и y_j нашли $r_{xy} = -0,80$, то $s_c = 0,395$, $\epsilon_c = \pm 0,21$, $K_c = 16$, $V_c = 3,5\%$, $\sigma_{r, д} = 2,1\%$ [10], $\gamma_c = 0,4$.

Аттестованное значение $\text{H}_2\text{O}_{\text{общ}}$: $C_c \pm \epsilon_c = 11,35 \pm 0,21\%$.

Методика II уточнения содержания $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$

Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$ в лабораторной практике принято определять по разности между суммарным содержанием железа в расчете на $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{общ})$ и содержанием $\text{FeO}(\text{II})$, пересчитываемым для этого на эквивалентное содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{II})$. Определение трехвалентной формы оксида железа характеризуется поэтому наибольшими погрешностями. Для петрологических работ имеет значение указание именно разновалентных форм $\text{FeO}(\text{II})$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$.

Поэтому целесообразно, имея окончательные (неокругленные) межлабораторные оценки среднего содержания в образце $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{общ})$ и $\text{FeO}(\text{II})$, пользоваться в качестве аттестуемой характеристики $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$ не межлабораторной оценкой ее величины, а расчетным значением, получаемым по разности более точно установленных оценок средних содержаний $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{общ})$ и $\text{FeO}(\text{II})$. Такое значение будет строго согласующимся с остальными.

Пусть из межлабораторного анализа найдены средние: \bar{x} (% $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{общ})$) по K_x результатам и \bar{y} (% $\text{FeO}(\text{II})$) по K_y результатам, а кроме того, известна оценка межлабораторного стандартного отклонения s_z , найденная по K'_z результатам определения $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$.

1. Вычислить, учитывая стехиометрию, оценку \bar{z} содержания $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{III})$, %:

$$\bar{z} = \bar{x} - \bar{y}/0,8998.$$

¹ Предполагается, что указанные оценки получены в соответствии с рекомендуемым алгоритмом, представленным выше.

2. Оценить предельную 95%-ю погрешность для среднего \bar{z} :

$$\epsilon_z = \pm t_{\alpha, f} \cdot s_z / \sqrt{K_z},$$

где $t_{\alpha, f}$ — двусторонний коэффициент Стьюдента при числе степеней свободы $f \approx K_z - 1$, причем принять $K_z = (K_x + K_y) / 2$ (округлить до целого).

3. Оценить значение $\gamma_z = V_z / \sigma_{r, д}$, где $V_z = 100 s_z / \bar{z}$, %, а $\sigma_{r, д}$ — допустимая относительная погрешность, % [10].

Например, для дунита МУ 2 были найдены межлабораторные средние: $\bar{x} = 10,064\%$ (Fe_2O_3 общ.) при $K_x = 25$ и $\gamma_x = 0,31$; $\bar{y} = 3,69\%$ (FeO II) при $K_y = 25$ и $\gamma_y = 0,55$, а также $s_z = 0,69$ по $K'_z \approx 25$ результатам ($z' = 6,01\%$).

Согласующееся значение: $\bar{z} \pm \epsilon_z = 5,96 \pm 0,28$, $\gamma_z = 0,55$ (не аттестуется).

Относительная погрешность Δ , измеряемая величиной $100 (\bar{z} - \bar{z}') / \bar{z}$, по опыту аттестации 18 СО колебалась в широких пределах и иногда указывала на существенное улучшение расчетной оценки \bar{z} по сравнению с эмпирической \bar{z}' . Значения Δ оказались следующими: для образца МУ 1 +0,4%, МУ 2 -0,8%, МУ 3 0,0%, МУ 4 -0,4%, МО 1 -0,4%, МО 2 -0,7%, МО 3 +0,3%, МО 4 +1,1%, МО 5 +4,5%, МО 6 +2,3, МК 1 -1,4%, МК 2 +1,2%, МК 3 +13%, МК 4 +0,6%, МЩ 1 -1,0%, МЩ 2 -1,8%, МЩ 3 +0,6%, МЩ 4 -1,5%. Они свидетельствуют о важности поправок главным образом при относительно низком содержании в пробах Fe_2O_3 (III).

В следующем разделе кратко описаны вычислительные программы, ориентированные на ЭВМ МИР-2. В рекомендуемой схеме описываемые программы (№ 1 и № 3) могут быть использованы практически без доработки, например, на операциях по п. 1–5 и др., тогда как новые операции, связанные с применением эмпирических критериев вида "3С", "3ε", "2С" и "2ε" (см. рис. 62), предполагают создание дополнительных вычислительных программ. Одна из программ (№ 1), представляющая методический интерес, рассматривается подробно.

ПРОГРАММЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО АНАЛИЗА

При разработке серий стандартных образцов состава магматических горных пород для статистической обработки результатов межлабораторного анализа были созданы и использовались три программы.

Программы составлены на алгоритмическом языке АНАЛИТИК и рассчитаны на использование ЭВМ МИР-2. Имеющаяся модель машины модернизирована по предложению М.С. Дукельского и Г.П. Крейцера.

В программах реализованы методика и алгоритмы, разработанные на первом этапе эксперимента при создании головных стандартных образцов — гранодиорита "Рыжик", мiasкита МИВ-1, диабаз ДИМ-1 и перидота ПИМ-1 [133, 134, 137, 147–150].

Многочисленные трудности аттестации серий СО по большому комплексу компонентов горных пород, обусловленные главным образом разнообразием встречаемых ситуаций, не позволяли на первом этапе эксперимента полностью формализовать обсчет данных. Поэтому во всех программах даются только варианты возможных решений с выдачей

результатов счета в форме таблиц, иногда гистограмм, удобных для сравнения и интерпретации полученных данных. В программах заданы все необходимые для этого табличные значения используемых статистических критериев.

Исходные данные представлены совокупностями результатов межлабораторного анализа, полученных для главных компонентов методами полного силикатного анализа, а для микрокомпонентов различными количественными и полуколичественными спектральными методами. При этом принимались во внимание только средние результаты, полученные из нескольких определений.

Программа № 1 предназначена для оценки элементарных статистических параметров всех изучаемых совокупностей и выявления экстремальных значений ("промахов"), не совместимых с остальными результатами. Исключение "промахов" позволяет более правильно оценить центры распределений изучаемых совокупностей. Программа интересна тем, что в ней для выявления "промахов" используются мало распространенные порядковые критерии, не чувствительные к виду распределения переменных. Эта программа может найти также широкое применение для обработки экспериментальных данных. Ниже описываются ее алгоритм и краткая характеристика, даются необходимые указания по использованию.

Программа № 2 предназначена для последующей коррекции статистических параметров совокупностей результатов для главных компонентов. По программе из совокупностей исключаются результаты, выходящие за 95%-ные доверительные границы содержания компонента $C \pm t \cdot s$, установленные по Стьюденту для " $N + 1$ "-го значения (s — межлабораторное стандартное отклонение). Оцениваются те же статистические параметры, что и в первой программе: медиана, среднее арифметическое, их отношение, дисперсия, предельная погрешность среднего, коэффициенты вариации и представительности. При наличии результатов для всех компонентов полного силикатного анализа (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O^+ , H_2O^- , TiO_2 , P_2O_5 , MnO , CO_2 , S , F , Cl) предусмотрено вычисление сумм медиан и средних с пересчетом в последней на кислород содержания серы, фтора и хлора. Программа может быть использована для коррекции параметров нескольких совокупностей с количеством данных $3 \leq N \leq 35$. Ограничения для N определяются только значениями двустороннего коэффициента Стьюдента, заданными в программе в этих пределах.

Программа № 3 предназначена для последующей статистической обработки результатов определения микрокомпонентов и рассматривает возможность объединения "парных" статистик, представляющих независимо результаты количественных методов определения и полуколичественного спектрального. Для чего на уровне значимости 0,05 оценивается справедливость гипотез о равенстве соответствующих дисперсий и средних. Сравнение дисперсий осуществляется по F -критерию Фишера. Для "равноправильных" статистик, когда отличие дисперсий не значимо, сравнение средних осуществляется по t -критерию Стьюдента, для "неравноправильных" — по приближенному T -критерию. Если гипотеза о равенстве средних не отклоняется, то для объединенной статистики вычисляются:

среднее, его предельная погрешность и дисперсия. Причем для "равноправильных" статистик среднее и дисперсия оцениваются как взвешенные по числу степеней свободы, для "неравноправильных" — по ошибке среднего (см. подробнее выше: "Рекомендуемый алгоритм . . .", п. 3–5, п. 21). Программа может быть использована для оценки "парных" статистик нескольких совокупностей с количеством данных $3 \leq N \leq 60$. Табличные значения критериев Фишера и Стьюдента заданы в программе аппроксимируемыми полиномами 5-ой и 3-ей степени. При $N > 60$ аппроксимация для критерия Фишера неверна, максимальное отклонение от табличных значений составляет 0,016 при $3 \leq N \leq 60$.

Достаточная известность критериев, реализованных в программах № 2 и № 3, делает излишним их подробное описание.

Для более общего алгоритма, впервые представленного в данной монографии, предполагается на основе этих программ создать новые. Этот алгоритм, разработанный на последующих этапах эксперимента при аттестации 4-х серий СО из 18 образцов, формализует обсчет данных в большей степени, позволяя тем самым повысить объективность оценок аттестационного исследования.

Программа № 1. Оценка экстремальных значений

В зависимости от количества данных N для оценки экстремальных значений и выявления "промахов" в выборочных совокупностях, заданных усредненными \bar{x}_j и упорядоченными по возрастанию значений результатами $\bar{x}_1 \leq \bar{x}_2 \leq \dots \leq \bar{x}_N$, в программе используются два критерия. Для N меньше 31 применяется непараметрический критерий В. Дж. Диксона [22], для большего количества данных — критерий, предложенный Д. О. Ирвином [22, 157].

Согласно Диксону, оценка наименьшего \bar{x}_1 и наибольшего \bar{x}_N значений осуществляется соответственно по формулам из табл. 90. Если вычисленные значения r_{\min} или r_{\max} равны, либо превышают критические значения, табулированные [22] для заданного уровня доверительной

Т а б л и ц а 90

Критерий Диксона

Число данных N	Обозначение r	Для наименьшего значения r_{\min}	Для наибольшего значения r_{\max}
3–7	r_{10}	$(\bar{x}_2 - \bar{x}_1) / (\bar{x}_N - \bar{x}_1)$	$(\bar{x}_N - \bar{x}_{N-1}) / (\bar{x}_N - \bar{x}_1)$
8–10	r_{11}	$(\bar{x}_2 - \bar{x}_1) / (\bar{x}_{N-1} - \bar{x}_1)$	$(\bar{x}_N - \bar{x}_{N-1}) / (\bar{x}_N - \bar{x}_2)$
4–10	r_{20}^*	$(\bar{x}_3 - \bar{x}_1) / (\bar{x}_N - \bar{x}_1)$	$(\bar{x}_N - \bar{x}_{N-2}) / (\bar{x}_N - \bar{x}_1)$
11–13	r_{21}	$(\bar{x}_3 - \bar{x}_1) / (\bar{x}_{N-1} - \bar{x}_1)$	$(\bar{x}_N - \bar{x}_{N-2}) / (\bar{x}_N - \bar{x}_2)$
14–30	r_{22}	$(\bar{x}_3 - \bar{x}_1) / (\bar{x}_{N-2} - \bar{x}_1)$	$(\bar{x}_N - \bar{x}_{N-2}) / (\bar{x}_N - \bar{x}_3)$

* Используется в программе, если два или больше значений на каком-либо конце упорядоченного ряда одинаковы.

вероятности, то соответствующее экстремальное значение может быть исключено как несовместимое со всей совокупностью данных.

Исключение осуществляется последовательно по одному значению. Первым исключается то экстремальное значение, для которого отличие вычисленного значения r от критического больше. Затем производится следующая оценка r при том же уровне доверительной вероятности. Если отличия одинаковы, то для среднего арифметического совокупности, большего или равного 20%, первым исключается наименьший результат, а для среднего, меньшего 20%, — наибольший. Экстремальные значения оцениваются, начиная с доверительной вероятности 0,995, затем переходят к уровням 0,99, 0,95 и 0,90.

Согласно Ирвину, оценка наибольшего \bar{x}_N и наименьшего \bar{x}_1 значений осуществляется соответственно по формулам:

$$\lambda_N = \frac{\bar{x}_N - \bar{x}_{N-1}}{s},$$

$$\lambda_1 = \frac{\bar{x}_2 - \bar{x}_1}{s},$$

где s — стандартное отклонение. Если полученные значения λ_N или λ_1 , округленные до первого десятичного знака, совпадают с каким-либо критическим значением квантиля λ или превышают максимальное, то соответствующее экстремальное значение может рассматриваться как несовместимое со всей совокупностью данных при уровне значимости, табулированном для этого квантиля [157, см. прил. 20] в соответствии с \bar{N} .

Для исходной совокупности и всех последующих, полученных "исключением" экстремальных результатов, вычисляются значения: медианы

$$Me = \begin{cases} \bar{x}_{(N+1)/2} & \text{для нечетного } N, \\ (\bar{x}_{N/2} + \bar{x}_{N/2+1})/2 & \text{для четного } N, \end{cases}$$

среднего арифметического

$$C = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{x}_j,$$

их отношения

$$R = \begin{cases} C/Me, & \text{если } C \geq Me \\ -Me/C, & \text{если } C < Me, \end{cases}$$

дисперсии

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (\bar{x}_j - C)^2,$$

коэффициента вариации

$$V = \frac{s}{C} 100\%,$$

предельной погрешности среднего

$$\epsilon_0 = \frac{s}{\sqrt{N}} t_{\alpha, f},$$

коэффициента представительности совокупности

$$\lambda_{\alpha} = \frac{t_{\alpha, \infty}}{t_{\alpha, f}} 100\%,$$

где $t_{\alpha, f}$ — двусторонний коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 и числа степеней свободы $f = N - 1$ для изучаемой совокупности, $t_{\alpha, \infty}$ — то же для генеральной совокупности. О коэффициенте представительности см. в гл. I.

Характеристика программы. Программа предназначена для оценки совокупностей с количеством данных $3 \leq N \leq 120$. Можно использовать как упорядоченные, так и неупорядоченные данные. Упорядочивание осуществляется только по возрастанию значений. Длина операторной части 2565 символов. Время счета — 16 мин для одной неупорядоченной совокупности при $N = 120$. Разрядность счета 10, для вывода результатов разрядность переменная. Для $N > 120$ предусмотрен останов и переход счета к следующей совокупности. Для $N < 3$ выводится только среднее арифметическое. Результаты счета выдаются на печать и выводятся на экран дисплея.

ПРОГРАММА N1

```
"ПУСТЬ"Я."ФОРМАТ"2;"РАЗРЯДНОСТЬ"R1;
"ВЫВОД""ЗАГОЛОВОК"" ТАБЛИЦА"1, AA/P P×1000, ИСКЛ. ЗН. X, R, ME, C, CC, D, V, L;
"ДЛЯ" I=1"ШАГ"1"ДО"В"ВЫПОЛНИТЬ"
(NI=N[I];
"ЕСЛИ"RN=1"ТО"
("ДЛЯ" J=1"ШАГ"1"ДО"NI-1"ВЫПОЛНИТЬ"
"ДЛЯ" G=J+1"ШАГ"1"ДО"NI"ВЫПОЛНИТЬ"
"ЕСЛИ"X[I, J]>X[I, G]"ТО"(A=X[I, J]; X[I, J]=X[I, G]; X[I, G]=A));
"ВЫВОД""ЗНАЧЕНИЯ"" СТРОКА", K[I], "ПРОБЕЛ"5, [N=], NI;
"ЕСЛИ"NI>120"ТО"("СТОП"; "НА"Я5); Ф=0; О=0; Р=0; ЗФ=0;
"РАЗРЯДНОСТЬ"10; SX=Σ(J=1, NI, X[I, J]); SX1=Σ(J=1, NI, X[I, J]↑2);
Я1. C=SX/NI;
"ЕСЛИ"NI<3"ТО"("РАЗРЯДНОСТЬ"R1;"ВЫВОД"34"ТАБЛИЦА"1, 3Ф, P, 1, C, C;
"НА"Я5); D=(SX1-C×SX)/(NI-1); S=V(D); V=S×100/C;
FF=NI-1; T=.195988н1+.237686н1/FF+.274812н1/FF↑2
+.303619н1/FF↑3+.225879н0/FF↑4+.235906н1/FF↑5;
CC=S×T/V(NI); L=1.96/T×100; Z=NI/2; F=ξ(Z); Y=F+1;
```

```

МЕ="ЕСЛИ"J(Z)≠0"ТО"X[I,Y]"ИНАЧЕ"(X[I,F]+X[I,Y])/2;
R="ЕСЛИ"С>МЕ"ТО"С/МЕ"ИНАЧЕ"(-(МЕ/С));
"ЕСЛИ"С=0"И"Ф=0"ТО"("МАСШТАБ"X[I,1],X[I,NI],0,NI;
"ДЛЯ"J=1"ШАГ"1"ДО"NI"ВЫПОЛНИТЬ"
( "ГРАФИК"1,X[I,J],J;"ГРАФИК"2,МЕ,J;"ГРАФИК"1,С,J));
"РАЗРЯДНОСТЬ"R1;
"ВЫВОД""ТАБЛИЦА"1,3Ф,Р,МЕ,С,СС,D,V,L;

```

```

"ЕСЛИ"NI<31"ТО""НА"DICSON"ИНАЧЕ"
("РАЗРЯДНОСТЬ"10;N2=(NI-30)/10;
N3="ЕСЛИ"J(N2)>.5"ТО"ξ(N2)+2"ИНАЧЕ"ξ(N2)+1;
LN=(X[I,NI]-X[I,NI-1])/S;L1=(X[I,2]-X[I,1])/S;
LLN="ЕСЛИ"J(LN×10)>.5"ТО"(ξ(LN×10)+1)/10"ИНАЧЕ"ξ(LN×10)/10;
LL1="ЕСЛИ"J(L1×10)>.5"ТО"(ξ(L1×10)+1)/10"ИНАЧЕ"ξ(L1×10)/10;
"ЕСЛИ"LLN<.8"И"LL1<.8"ТО""НА"Н3;
"ЕСЛИ"LLN>2.5"ТО"(Р=X[I,NI];3Ф=1000;"НА"Н3);
"ЕСЛИ"LL1>2.5"ТО"(3Ф=1000;"НА"Н2);
"ДЛЯ"LL=.8"ШАГ".1"ДО"2.5"ВЫПОЛНИТЬ"
(Ф=ξ(LL×10-7);
"ЕСЛИ"LL<LLN"И"LLN<LL+.1"ТО"
(Р=X[I,NI];3Ф=РР[N3,Ф];"НА"Н3)"ИНАЧЕ"
("ЕСЛИ"LL<LL1"И"LL1<LL+.1"ТО"(3Ф=РР[N3,Ф];"НА"Н2)))));

```

DICSON. "РАЗРЯДНОСТЬ"10;

```

"ЕСЛИ"NI<11"И"X[I,NI]=X[I,NI-1]"ТО"
RMAX=(X[I,NI]-X[I,NI-2])/(X[I,NI]-X[I,1]);
"ЕСЛИ"NI<11"И"X[I,1]=X[I,2]"ТО"
RMIN=(X[I,3]-X[I,1])/(X[I,NI]-X[I,1]);
"ЕСЛИ"NI<8"ТО"(RMAX=(X[I,NI]-X[I,NI-1])/(X[I,NI]-X[I,1]));
RMIN=(X[I,2]-X[I,1])/(X[I,NI]-X[I,1]));
"ЕСЛИ"NI<11"И"NI>7"ТО"(RMAX=(X[I,NI]-X[I,NI-1])/(X[I,NI]-X[I,2]));
RMIN=(X[I,2]-X[I,1])/(X[I,NI-1]-X[I,1]));
"ЕСЛИ"NI>10"И"NI<14"ТО"(RMAX=(X[I,NI]-X[I,NI-2])/(X[I,NI]-X[I,2]));
RMIN=(X[I,3]-X[I,1])/(X[I,NI-1]-X[I,1]));
"ЕСЛИ"NI>13"ТО"(RMAX=(X[I,NI]-X[I,NI-2])/(X[I,NI]-X[I,3]));
RMIN=(X[I,3]-X[I,1])/(X[I,NI-2]-X[I,1]));

```

"ДЛЯ"Q=1"ШАГ"1"ДО"4"ВЫПОЛНИТЬ"

(RKD="ЕСЛИ"NI<11"И"(X[I,NI]=X[I,NI-1]"ИЛИ"

X[I,1]=X[I,2])"ТО"Ю1[0,NI-3]"ИНАЧЕ"Ю[0,NI-2];

"ЕСЛИ"RMAX<RKD"И"RMIN<RKD"ТО"

("ЕСЛИ"Q=4"ТО""НА"Я5"ИНАЧЕ""НА"Я4);

"ЕСЛИ"RMAX>RKD"И"(RMAX=RMIN"И"С<20)"ИЛИ"

RMAX>RMIN"ТО"(ЗФ=АА[0];Р=X[I,NI];"НА"Я3);

"ЕСЛИ"RMIN>RKD"И"(RMIN=RMAX"И"С>20)

"ИЛИ"RMAX<RMIN"ТО"(ЗФ=АА[0];"НА"Я2);

Я4.);

Я2. Р=X[I,1];

"ДЛЯ"J=1"ШАГ"1"ДО"(NI-1)"ВЫПОЛНИТЬ"

(Г=X[I,J];X[I,J]=X[I,J+1];X[I,J+1]=Г);

Я3. NI=NI-1;SX=SX-P;SX1=SX1-P!2;"НА"Я1;

Я5.)

"КОНЕЦ"◇

Программу можно разделить на две части, выделив для $N < 31$ критерий Диксона (блок II) или для $N \geq 31$ критерий Ирвина (блок I). Это позволяет значительно увеличить количество вводимых данных, так как объем памяти ЭВМ МИР-2 невелик.

Табличные значения двустороннего коэффициента Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 и степени свободы $f = N - 1$ аппроксимируются в программе полиномом:

$$t = 1,96 + 2,38 f^{-1} + 2,75 f^{-2} + 3,04 f^{-3} + 0,226 f^{-4} + 2,36 f^{-5}.$$

Максимальное отклонение от табличных значений при $N \leq 120$ составляет 0,00008.

Табличные значения критерия Ирвина для квантиля $0,8 \leq \lambda \leq 2,5$ и $31 \leq N \leq 120$, а также критерия Диксона для уровней доверительной вероятности 0,995, 0,99, 0,95, 0,90 и $3 \leq N \leq 30$ задаются для работы с программой (отдельно) в описательной информативе соответственно массивами PP [8, 18] и Ю [4, 28], Ю1 [4, 7].

О П И С А Т Е Л Ь Н А Я И Н Ф О Р М А Т И В А

"ПУСТЬ"PP[8,18]=153,117,89,68,50,37,27,20,14,10,7,5,4,3,2,1,1,1,
138,104,78,58,42,31,22,16,11,8,6,4,3,2,1,1,1,1000,128,96,71,52,
38,27,19,14,10,7,5,3,2,1,1,1,1000,1000,120,89,65,48,34,25,17,1
2,9,6,4,3,2,1,1,1,1000,1000,114,84,61,44,32,22,16,11,8,5,4,2,2,
1,1,1000,1000,1000,109,80,58,41,30,21,15,10,7,5,3,2,1,1,1,1000,

Обращение к программе осуществляется директивой:

"ВЫПОЛНИТЬ" $R1 = r1$; $RN = m$; "НА "Я"КОНЕЦ"◇

, где $R1$ — разрядность вывода результатов, RN — число, управляющее операцией упорядочивания. При $RN = 1$ данные будут упорядочены по возрастанию значений. Если в примере $R1 = 4$, а $RN = 0$, так как данные упорядочены, то результаты счета формируются в таблицу:

AA/PP×1000	ИСКЛ.ЗН. X	R	ME	C	CC	D	V	L
1014	N=500							
0	0		.1328 ₁₀ 1	.8416 ₁₀ 3	.1117 ₁₀ 4	.2871 ₁₀ 3	.1020 ₁₀ 7	.9038 ₁₀ 2
1	6000		.1221 ₁₀ 1	.8333 ₁₀ 3	.1018 ₁₀ 4	.2101 ₁₀ 3	.5351 ₁₀ 6	.7185 ₁₀ 2
10	3666		.1179 ₁₀ 1	.8166 ₁₀ 3	.9629 ₁₀ 3	.1823 ₁₀ 3	.3942 ₁₀ 6	.6520 ₁₀ 2
128	2500		.1162 ₁₀ 1	800	.9302 ₁₀ 3	.1738 ₁₀ 3	.3504 ₁₀ 6	.6363 ₁₀ 2
1031	N=220							
0	0		.1367 ₁₀ 1	.9290 ₁₀ 2	.1270 ₁₀ 3	.6145 ₁₀ 2	.1921 ₁₀ 5	.1090 ₁₀ 3
.9950 ₁₀ 0	.5666 ₁₀ 3		.1147 ₁₀ 1	.9250 ₁₀ 2	.1061 ₁₀ 3	.4564 ₁₀ 2	.1005 ₁₀ 5	.9446 ₁₀ 2
.9950 ₁₀ 0	500		.1002 ₁₀ 1	.8625 ₁₀ 2	.8644 ₁₀ 2	.2097 ₁₀ 2	.2009 ₁₀ 4	.5185 ₁₀ 2

В первой колонке выводятся либо AA — уровни доверительной вероятности при оценке по критерию Диксона, либо PP — уровни значимости, умноженные на 1000, при оценке по критерию Ирвина. Во второй колонке приводятся экстремальные значения — X, исключенные как "промахи" со соответствующему критерию. Во всех последующих колонках даются значения: отношения медианы к среднему — R, медианы — ME, среднего арифметического — C, предельной погрешности среднего — CC, дисперсии — D, коэффициента вариации — V, коэффициента представительности — L. В первой строке даются для сравнения статистические параметры до исключения "промахов". Параметры обозначены в соответствии с возможностями ЭВМ.

Т а б л и ц а 91

Исходные данные по барю

Образец	N	Результаты определения, г/т					
1014 Габбро	50	70	85	100	116,6	133,3	150
		200	250	300	433,3	450	500
		500	500	533,3	583,3	686,6	700
		700	733,3	733,3	766,6	800	800
		833,3	850	866,6	1000	1000	1000
		1183	1333	1333	1333	1433	1500
		1500	1500	1500	1500	1666	1666
		1900	2000	2000	2000	2000	2500
		3666	6000				
		10	25	30	45	50	70
1031	22	70	70	80	80	92,5	93,3
Перидотит		93,3	96,6	100	100	126,6	150
		166,6	180	500	566,6		

Представление чисел в таблицах у ЭВМ МИР-2 имеет два вида: целые числа, например 3666, и десятичные дроби с фиксированной запятой, например $.8416_{10}3$, что равнозначно 841,6. Числу $.8416_{10}3$ соответствует значение 0,0008416.

Таким образом, в образце 1014 со средним содержанием бария $C = 1117$ г/т могут быть исключены по критерию Ирвина ($N = 50$) три результата — 6000, 3666 и 2500 г/т при уровнях значимости соответственно 0,001, 0,010 и 0,128. Для образца 1031 со средним содержанием $C = 127$ г/т по критерию Диксона ($N = 22$) "промахами" могут быть два максимальных результата — 566,6 и 500 г/т, с доверительной вероятностью 0,995.

Решение об исключении результатов эксперт принимает с учетом реальной аналитической практики после сравнения всех вычисленных статистических параметров и изучения гистограмм накопленных частот исходных данных. По программе построение гистограмм накопленных частот осуществляется на экране дисплея ЭВМ, до вывода результатов счета на печать. На гистограмме по вертикали отмечаются первоначальные медиана (менее яркие точки) и среднее.

ГЛАВА VI

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕМЕННЫХ НА ПРЕДЕЛЕ ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА

С недостаточно разработанной проблемой распределения переменных вблизи предела измерений состава природного вещества тесно связаны некоторые задачи, представляющие не только теоретический, но и практический интерес.

На существование специфических явлений вблизи предела измерений и целесообразность отыскания управляющего ими закона нами указывалось в гл. I в связи с четко прослеживающейся неравномерностью распределения количества получаемой от аналитических лабораторий численной независимой информации (K_1) по различным компонентам горных пород, а также зависимостью качества информации (доли брака) от количества информации.

Для метода полуколичественного спектрального анализа (ПСА) неравномерность количества информации (K_1) с достаточной очевидностью связывается с уровнем определяемых содержаний, хотя это и опосредовано неодинаковыми пределами обнаружения различных элементов. В отношении количественного анализа, выполняемого по разным методам со своими пределами обнаружения даже для одних и тех же элементов, такого рода связь установить труднее. Однако, пользуясь данными из гл. I, можно и в этом случае отметить существование положительных корреляций (даются значения корреляции рангов по Спирмэну) между числом лабораторий (K_1), численно определивших элемент, и его содержанием в 4-х образцах МУ 1, МО 1, МК 1 и МЩ 1: $\rho = +1,0$ получены для Cr, Nb, Pb, Zr; $\rho = +0,95$ — для В, Ni, Sr; $\rho = +0,80$ — для Be, Co, Li, Mo, Rb (уровень значимости 0,1);

незначимо положительными корреляциями отмечены также Ba, Ga, Sc (+ 0,65) и Ge (+0,35), незначимо отрицательными — только Cu (- 0,20) и Sn (- 0,40). Поэтому можно ожидать общего закона, управляющего количеством и качеством аналитической информации, получаемой от различных методов.

С явлениями на пределе измерений следует, по-видимому, связывать также и весьма широко проявляющиеся для всех количественно-аналитических методов обратные корреляции между погрешностью измерения состава и величиной содержания, которые, как было показано в гл. III, не зависят от типа анализируемой породы, определяемого компонента и имеют место независимо от физико-химической сущности методов (исключение составляет метод эмиссионного полуквантитативного спектрального анализа, для которого корреляция мало характерна, хотя его физико-химическая основа та же, что и для количественного аналога). Это предполагает наличие более общих и глубоких причин, нежели физико-химическое различие методов; они должны обнаруживаться по качеству результатов анализа в таких материальных источниках, как проба и метод. Их вскрытие представляется важным для понимания природы и происхождения существенных по величине аналитических ошибок и их связи с содержанием определяемых компонентов, а также для решения практически интересных задач.

Одна из них (задача I) — это объективное установление нижних пределов измерений состава конкретной методикой — в аналитике или их совокупностью в геохимии без допущения трудно проверяемых гипотез о распределении переменных. Другая (задача II) относится к оценке среднего содержания компонента в так называемой "неполно определенной", односторонне усеченной геохимической выборке, известная доля которой численно не охарактеризована (обозначена "прочерками" результатов анализа). Для решения этой задачи, корректного относительно распределения переменных, необходимо знать закон их распределения на пределе измерений. В широком смысле — это также задача о более правильной оценке петрохимических средних и геохимических кларков.

Под пределом измерений далее подразумевается минимальное содержание компонента (% , г/т), устанавливаемое в пробе данной методикой с определенной надежностью. К сожалению, общепринятого количественного критерия еще не существует, а реальные значения пределов нередко отличаются от публикуемых в 5–10 раз [120, с. 38].

Несмотря на развитую теорию статистических оценок (см., например, [120, с. 446–456; 121, с. 7–84; 163, с. 80–90 и др.]). Понятие "предел обнаружения", — по образному выражению Клод Вейллон, — "таит в себе нечто загадочное" [120, с. 148], поскольку имеется лишь едва уловимая грань, за которой уточняющее понятие "предел обнаружения" становится уже "пределом определения", и наоборот. Возникающие сложности обусловлены необходимостью постулировать трудно проверяемые и необязательно верные предположения: 1) о законе распределения интенсивности аналитического сигнала при значении, близком к нулевому¹, 2) о

¹ Часто используется нормальный закон. Лучшей альтернативой, однако, иногда считают непараметрическую оценку предела обнаружения по частоте (медиане) появления сигнала [165, 178].

правомерности замены (точнее подмены) дисперсии слабого сигнала дисперсией шума, или холостого опыта¹, а кроме того — большими погрешностями соответствующих измерений, которые в значительной степени усиливаются при переходе от внутрилабораторного ансамбля измерений к межлабораторному².

Неполно определенные выборки распространены как в аналитической, так и геохимической практике. Так называемые "прочерки" имеют место почти в любой ведомости результатов анализа (табл. 10–12 в этом смысле представляют обобщение этого известного факта). Как подчеркивали Ю.А. Ткачев и Я.Э. Юдович, уделившие внимание задаче о неполно определенных выборках [127, с. 50], "геохимическая литература наводнена статьями, где приведены данные о низком проценте встречаемости элементов в пробах", что на практике ведет к вычислению средних, не имеющих "ничего общего с действительностью"³.

Знание закона распределения, управляющего явлениями вблизи нижнего предела измерений состава позволяло бы корректнее решать обе поставленные задачи. В данной главе делается попытка выявления и установления такого закона, основываясь на результатах межлабораторного статистического эксперимента.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В основу методики нами положен анализ парных значений двух безразмерных величин — чисел R и W , образуемых, как определено ниже, для микрокомпонентов, содержащихся в 4-х головных стандартных образцах (периодит МУ 1, диабаз МО 1, гранодиорит МК 1 и миаскит МЩ 1).

Число R — относительное содержание i -го микрокомпонента в образце — определяется отношением:

$$R = C_{0i}/P_i,$$

в котором C_{0i} — действительное аттестованное содержание i -го микрокомпонента в данном образце (г/т, %), P_i — предел обнаружения того же микрокомпонента данным аналитическим методом или методикой (г/т, % — соответственно содержанию). Значения C_{0i} берутся из таблиц гл. III, значения P_i могут быть взяты из различных источников (их выбор мы уточним несколько ниже). Переход от именованных величин C и P к

¹ Спектроскописты-практики знают, что выделить величину слабого сигнала бывает трудно и потому, что иногда интенсивность аналитической линии суммируется с интенсивностью фона спектрограммы, а иногда и нет (линия как бы "тонет"; не суммируясь в фон).

² В гл. I (см. табл. 6) было показано, что межлабораторные погрешности оценки величины предела обнаружения весьма значительны — порядка 100 относительных %.

³ Обычно вычисляют среднее из имеющихся численных результатов, игнорируя "прочерки", иногда последние заменяют нулем, пределом обнаружения или его долей. Для учета "прочерков" используются специальные методики [127, с.50; 167 с. 63–67; 186; 212 и др.], в которых, однако, без достаточных оснований, приходится постулировать согласие экспериментальных данных с определенным законом распределения, обычно — с нормальным. Забегая вперед заметим, что наблюдаемое в действительности распределение переменных вблизи предела измерения весьма далеко от нормального.

безразмерным R позволяет не только исключить масштабный фактор, но и абстрагироваться от частных различий как изучаемой пробы (по величине C), так и использованного аналитического метода (по величине Π), что позволяет рассмотреть и обобщить экспериментальный материал по широко варьирующему комплексу элементов и горных пород, связывая воедино существенные характеристики пробы — содержание компонента C и метода — нижний предел измерения Π . Весьма важно, что принимая число R в качестве аргумента предполагаемой функции, мы сразу имеем меру удаленности измеряемого содержания от нижнего предела измерений и благодаря этому можем непосредственно видеть особенности изучаемого явления.

Число W_+ — доля численно (количественно) охарактеризованных независимых результатов определения i -го микрокомпонента в образце определяется отношением:

$$W_+ = K_{1i}/K_{mi},$$

в котором (для изучаемого аналитического метода) K_{1i} — число лабораторий, численно определивших i -й микрокомпонент в данном образце (иначе — число независимых межлабораторных количественных средних результатов, не являющихся "промахами" или "прочерками"), K_{mi} — общее наибольшее число лабораторий, пытавшихся определить i -й микрокомпонент в 4-х указанных образцах. Значения K_{1i} и K_{mi} можно получить из табл. 11 и 12 соответственно метода количественного анализа и ПСА, причем для последнего в качестве оценки K_{mi} целесообразнее брать общее, не зависящее от микрокомпонентов наибольшее число лабораторий $K_{m, \text{общ}} = 43$ (выбор K_{mi} или $K_{m, \text{общ}}$, однако, не принципиален и практически не влияет на результаты). Очевидно, что отношение W_+ может изменяться только в пределах $0 \leq W_+ \leq 1$. Это позволяет сразу придать ему вероятностный смысл: W_+ есть вероятность определения, т.е. численного измерения содержания элемента в пробе; тогда вероятность $1 - W_+$ будет характеризовать противоположное событие — неопределение элемента, обычно "прочерк"¹.

Затруднения были встречены в части назначения величин пределов обнаружения микрокомпонентов методами количественного и полуколичественного анализа. Пределы обнаружения различных количественных методов по каждой конкретной методике были известны по отчетам лабораторий (участниц эксперимента), но их невозможно было прямо использовать для характеристики общей совокупности результатов. Напротив, пределы обнаружения метода ПСА относятся к одному методу и могут использоваться непосредственно. К сожалению, все опубликованные таблицы, например [8], не содержат оценок надежности — в отличие от оценок $\bar{P}_1 \pm \epsilon_1$, охарактеризованных нами по межлабораторным данным с 95%-ной надежностью (см. табл. 6).

Поэтому стратегия поиска функции связи переменных R и W_+ предпо-

¹ Переменная W_+ по определению учитывает количество полученных численных результатов анализа по отношению к возможному, поэтому ее следует интерпретировать не в качестве "вероятности обнаружения", а как "вероятность определения".

лагала сначала выявление вида функции по аналитическому методу и данным, представлявшимся более однозначными и надежными, а затем установление общности найденной функции для других методов и более широкой совокупности данных.

Соответственно этому на первом этапе были использованы 45 опорных парных отчотений $R_{1i} = C_{0i} / \bar{P}_{1i}$ и $W_{+i} = K_{1i} / K_{m,общ}$, полученных для метода ПСА по 13 микрокомпонентам, определяемым наиболее уверенно — не менее, чем в 30–40 лабораториях хотя бы в одной из пород и одновременно охарактеризованных значениями C_0 и $\bar{P}_1 \pm \epsilon_1$ (в нескольких случаях при повышенном содержании элемента данные о пределе обнаружения \bar{P}_1 по более слабым спектральным линиям отсутствовали; в табл. 12 соответствующие значения K_{1i} обозначены скобками).

Опорные отношения, по которым подбиралась функция связи, представлены в табл. 92. Они тесно коррелированы между собой: коэффициент ранговой корреляции Спирмэна $\rho = +0,89$ весьма существенно отличается от нуля (по критерию Ван-дер-Вардена уровень значимости менее 0,0001), и это является дополнительным свидетельством реальности связи между изучаемыми переменными.

Для обобщения, на втором этапе, напротив, использовались по возможности все парные отношения R и W_+ , которые можно было получить для всех микрокомпонентов и разных методов из табл. 11 и 12, если при этом имелись значения C_0 (см. гл. III); таких пар удалось составить более 120. Для сопоставимости между собой данных по разным методам — ПСА и количественным — на этом этапе были использованы, во-первых, единообразно установленные оценки "обобщенных" нижних пределов P_0 и, во-вторых, для обоих методов значения K_{mi} , которые, как можно видеть из табл. 11 и 12, варьировали в широких пределах: от 7 до 24 лабораторий для количественных методов и от 15 до 43 — для метода ПСА.

Остановимся предварительно на методике установления "обобщенных" нижних пределов P_0 , без которых невозможно получить корректные оценки относительных содержаний $R_0 = C_0 / P_0$, когда речь идет о совокупности количественных методов. Под таким пределом мы будем подразумевать содержание элемента $C_0 = P_0$, численно определяемое в пробе данным методом с доверительной вероятностью, равной 0,5 (по смыслу это близко к первоначальному критерию Х. Кайзера — см. [121, 163]). Очевидно, что для метода ПСА как единого метода $P_0 \approx P_1$, если только P_1 , представляющий собой эмпирический предел обнаружения с доверительной вероятностью, близкой к 0,5, не будет обременен значительной погрешностью.

Для разных методов количественного анализа P_0 имеет смысл "эффективной", т.е. взвешенной величины, характеризующей метод "в целом".

Приближенную оценку P_0 получим, отобрав значения C_0 , соответствующие реализации случаев, когда $W_+ = 0,5 \pm \epsilon_W$ (по табл. 11 или 12 для интересующего метода); ϵ_W — 95%-ные доверительные границы для указанной частоты наблюдений, оцениваемые, по Ц. Клопперу и Е. Пирсону, для типичных объемов выборок $K_1 \approx 20$ величиной порядка $\pm 0,2$ [48]; на практике оценку $P_0 = C_0$, найденную для вероятности W_+ в пределах 0,3–0,7 далее уточняли, воспользовавшись выведенной зависимостью

Таблица 92

Опорные отношения R_1 и W_+ для микрокомпонентов, уверенно определяемых методом ПСА ($K_{mi} > 30$ лабораторий)

СО	R_1	W_+	СО	R_1	W_+
	Ba, $K_m = 40$		МК 1	0,32	0,19
МУ 1	0,54	0,37	МЩ 1	5,55	0,84
МО 1	5,70	0,86		Ni, $K_m = 41$	
МК 1	11,57	0,89	МО 1	3,17	0,81
МЩ 1	1,32	0,74	МК 1	2,38	0,86
	Be, $K_m = 40$		МЩ 1	1,13	0,70
МУ 1	0,47	0,023		Pb, $K_m = 41$	
МО 1	0,94	0,77	МУ 1	0,70	0,30
МК 1	2,18	0,79	МО 1	2,31	0,91
МЩ 1	2,65	0,91	МЩ 1	1,26	0,84
	Co, $K_m = 40$			Sn, $K_m = 37$	
МО 1	4,15	0,91	МУ 1	0,56	0,35
МК 1	1,58	0,84	МО 1	1,04	0,60
МЩ 1	0,60	0,21	МК 1	1,40	0,67
	Cr, $K_m = 42$		МЩ 1	1,39	0,84
МО 1	1,91	0,91		Sr, $K_m = 38$	
МК 1	3,36	0,88	МУ 1	0,46	0,19
МЩ 1	1,06	0,65	МО 1	3,03	0,84
	Cu, $K_m = 43$		МК 1	4,40	0,79
МО 1	18,44	1,00	МЩ 1	1,16	0,63
МК 1	17,81	0,98		V, $K_m = 41$	
МЩ 1	15,94	0,95	МУ 1	4,53	0,93
	Mo, $K_m = 32$		МК 1	10,46	0,93
МУ 1	0,41	0,30	МЩ 1	3,49	0,86
МО 1	0,84	0,61		Zn, $K_m = 38$	
МК 1	1,00	0,85	МУ 1	2,08	0,77
МЩ 1	0,34	0,23	МО 1	1,58	0,84
	Nb, $K_m = 36$		МК 1	1,82	0,84
МО 1	0,31	0,023	МЩ 1	1,00	0,65

 $W_+ = F(R_1)$ по соотношению:

$$P_0 = C_0 / \sqrt{W_+ / W_-},$$

в котором все другие величины известны из опыта. Например, для количественного определения ниобия в диабазе МО 1, выполненного 10 лабораториями, будет найдено: $W_+ = 10 : 21 = 0,48$, $\epsilon_W(10) = \pm 0,32$ и 95%-ные границы для W_+ : от 0,16 до 0,80; этому случаю соответствует $C_0 = 8,4$ г/т, откуда приближенная оценка P_0 будет равна 8,4 г/т, а уточненная — $8,4 / \sqrt{0,48 / (1 - 0,48)} = 8,7$ г/т.

Более подробно методика рассмотрена далее (см. задачу I). Существенно, что ее использование не приводит к уровню оценок P_0 , отличающемуся

Таблица 93

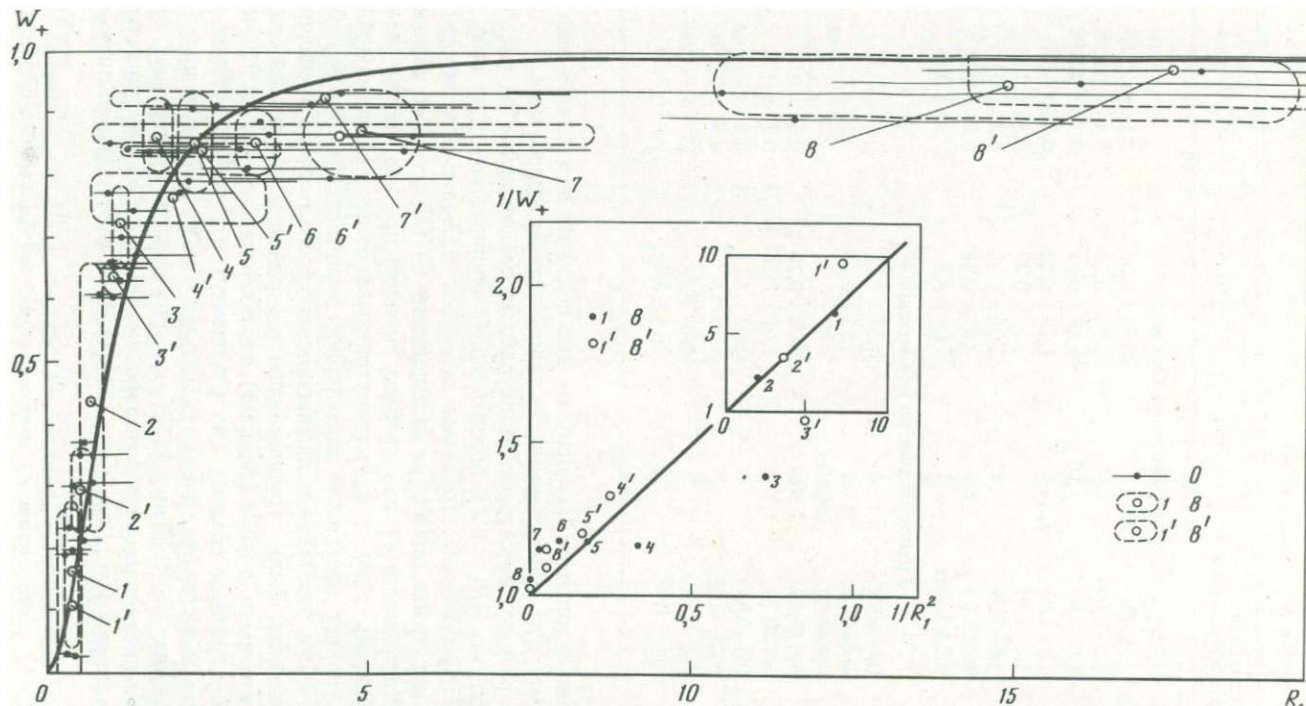
Центры распределения и 95%-ные доверительные границы сгруппированных средних отношений R и W_+ (метод ПСА)

№ группы	Интервал группирования	n	$\bar{R} \pm \epsilon_R$	$\bar{W}_+ \pm \epsilon_W$
Группирование по переменной R				
1	0–0,49	6	0,38 ± 0,08	0,16 ± 0,12
2	0,5–0,99	6	0,70 ± 0,17	0,44 ± 0,22
3	1,0–1,49	10	1,18 ± 0,11	0,72 ± 0,07
4	1,5–1,99	4	1,72 ± 0,27	0,86 ± 0,06
5	2,0–2,99	5	2,32 ± 0,27	0,85 ± 0,08
6	3,0–3,99	4	3,26 ± 0,32	0,85 ± 0,05
7	4,0–5,99	5	4,87 ± 0,88	0,87 ± 0,07
8	6,0 и более	5	14,8 ± 4,5	0,95 ± 0,05
Группирование по переменной W_+				
1'	0,0–0,19	4	0,37 ± 0,18	0,11 ± 0,15
2'	0,2–0,39	6	0,52 ± 0,14	0,29 ± 0,07
–	0,4–0,59	Нет	–	–
3'	0,6–0,69	6	1,08 ± 0,20	0,63 ± 0,03
4'	0,7–0,79	6	2,01 ± 1,34	0,76 ± 0,04
5'	0,8–0,84	8	2,42 ± 1,22	0,84 ± 0,01
6'	0,85–0,89	6	4,6 ± 3,9	0,87 ± 0,02
7'	0,9–0,94	6	4,3 ± 3,3	0,92 ± 0,01
8'	0,95–1,00	3	17,4 ± 3,2	0,98 ± 0,06

от установленных опытом Π_1 , причем (это показано на примере метода ПСА) имеет место их достаточно тесная положительная корреляция.

Основные результаты первого этапа работы представлены на рис. 63, где в координатах $[R_1; W_+]$ обозначены 45 опорных точек из табл. 92, причем горизонтальными отрезками показаны 95%-ные доверительные границы для аргумента, оцененные из отношения $C_0/(\Pi_1 \pm \epsilon_1)$ по величине предельной погрешности ϵ_1 для средних значений пределов обнаружения $\bar{\Pi}_1^1$. Совокупность точек с их асимметричными доверительными границами демонстрирует достаточно характерное распределение. Ввиду небезошибочности обеих переменных, для выявления закона этого распределения опорные отношения были сгруппированы и усреднены сначала по одной переменной, а затем по другой (табл. 93), что позволило построить 95%-ные доверительные границы средних (по Стьюденту) и соответствующие им доверительные области (см. рис. 63). Пользуясь теперь методом преобразования координат по Х. Шенку [159], как показано на врезке (рис. 63), линейаризовали предполагаемую функцию $W_+ = F(R)$ в форме уравнения $y = 1 + x$, в котором $y = 1/W_+$, а $x = 1/R^2$. Отсюда было нетрудно получить

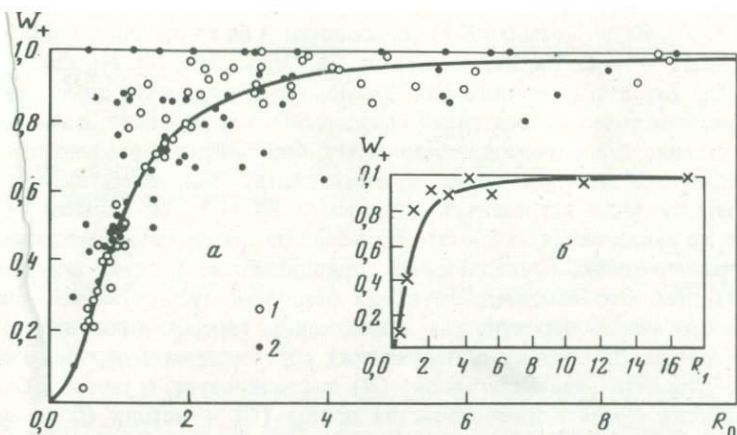
¹ Допускается предположение о практической безошибочности аттестованных содержаний $C_0 \pm \epsilon_0$. Погрешности ϵ_0 ничтожно малы по сравнению с допустимыми при анализе горных пород [10], а кроме того (ср. значения ϵ_1 из табл. 6 с соответствующими значениями ϵ_0 из таблиц гл. III), всегда имеет место неравенство $\epsilon_1 \gg \epsilon_0$.



Р и с. 63. Эмпирическое интегральное распределение относительных содержаний $W_+ = F(R_1)$ (на врезке – линейзация при преобразовании координат – метод ПСА)

0 – индивидуальные значения переменных и 95%-ые доверительные интервалы аргумента $R_1 \pm \epsilon_1$ по результатам

определения 13 элементов 4-х СО в 43 лабораториях; 1–8 – центры распределения и 95%-ые доверительные области для средних значений обеих переменных, сгруппированных по R_1 ; 1'–8' – то же, для средних, сгруппированных по W_+ ; жирные линии – графики аппроксимирующих функций



Р и с. 64. Рассеяние индивидуальных наблюдений W_+ и R_0 (а) относительно графика функции $W_+ = F(R)$

1 — метод ПСА; 2 — химические и спектральные количественные методы.

Рассеяние сгруппированных средних метода ПСА (б) при формировании переменной W_+ по отношению K_{1i}/K_{mi}

аналитическое выражение искомой функции; ее график показан на рис. 63 сплошной линией.

Использование для получения отношения R литературных данных о пределах обнаружения элементов методом ПСА, например [8], а для получения отношения W_+ данных о K_{mi} (вместо $K_{m,общ}$) не приводит к сколько-нибудь иному графику функции.

Аналитическое выражение искомой функции представляется нами следующей формулой:

$$W_+ = F(R) = R^2 / (1 + R^2).$$

в которой R по определению есть относительное содержание компонента, равное C/Π . Среднеквадратичная относительная погрешность аппроксимации опорных данных, приведенных в табл. 92, указанной формулой оценивается величиной около 60% для $0 < R < 6$, которая повышается до уровня 90% при оценке значения переменной $R > 6$ по частости наблюдений W_+ и понижается до 40% при оценке значения переменной W_+ по наблюдаемому отношению $R > 6$.

Обобщение результатов, только что полученных для метода ПСА, на методы количественного спектрального и химического определения широкого круга микрокомпонентов горных пород сделано на рис. 64,а. Уже говорилось, что для этого используются отношения $W_+ = K_{1i}/K_{mi}$ и $R_0 = C_0/\Pi_0$. На врезке (рис. 64,б) предварительно (для сгруппированных по переменной R_1 опорных данных метода ПСА) показана несущественность перехода от значений $K_{m,общ}$, (как на рис. 63) к значениям K_{mi} , которые приходится принимать во внимание для сравнения с количественными методами.

На основном поле диаграммы (рис. 64,а) нанесены 57 индивидуальных точек для метода ПСА — по Ba, Be, Co, Cr, Ga, Ge, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc,

Sn, Sr, V, Zn, Zr в 4-х типах СО горных пород и 66 точек для количественных методов — по В, Ва, Ве, Со, Сг, Сu, Ga, Ge, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, V, Zn, Zr, в тех же образцах. Видно, что имеет место значительный общий разброс точек относительно графика $W_+ = F(R)$, однако это естественное явление, объясняемое небезошибочностью обеих переменных, а для количественных методов также и относительно меньшими значениями K_{mi} (поэтому чаще встречаются и значения $W_+ = 1$ при невысоких R). Главное же заключается в достаточно удовлетворительном "смешивании" на диаграмме точек, принадлежащих принципиально разным аналитическим методам. Это свидетельствует об общности существующей тесной зависимости между вероятностью определения микрокомпонента и его относительным (к пределу обнаружения) содержанием в пробе. Учитывая, что относительное содержание (R) характеризует, а теперь и связывает наиболее существенные свойства пробы (C) и метода (I), установленный факт зависимости $W_+ = F(R)$ следует считать причинно обусловленным.¹

СВОЙСТВА ФУНКЦИИ $F(R)$ И ЕЕ ОСОБЕННОСТИ

Основные характеристики распределения относительных содержаний

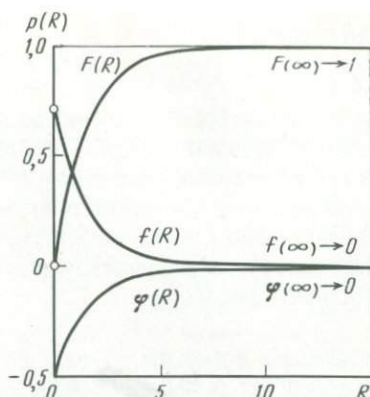
Из графиков зависимости $W_+ = F(R)$ видно, что в окрестности значений аргумента $R \approx 1$, т.е. области "под" пределом измерения и "над" пределом (при $0,5 < R < 1,5$) имеет место один и тот же, почти линейный закон изменения интегральной вероятности W_+ , тогда как при значениях R , сильнее отличающихся от 1, вероятность по обе стороны от $R = 1$ изменяется различным образом.

Важные особенности функции выявляются ее производными. Графики функции $F(R)$, ее первой производной $f(R)$ и второй — $\varphi(R)$ представлены для области значений $R \geq 0$ на рис. 65. Особые точки обозначены на графиках кружками.

Первообразная функция $F(R)$ математически представляет собой четкую, симметричную относительно оси ординат, непрерывную и однозначную функцию, определенную в области существования аргумента $-\infty < R < +\infty$ для всех его вещественных значений, причем всегда $F(R) \geq 0$. Функция имеет две ветви — левую, монотонно убывающую при увеличении R от $-\infty$ до 0, и правую, монотонно возрастающую при увеличении R от 0 до $+\infty$. При $R = 0$ обе ветви имеют общий предел (минимум функции) $F(R) = 0$; при $R \rightarrow \pm\infty$ функция имеет единственную асимптоту $F(R) = +1$, а при $R = \pm\sqrt{1/3}$ перегибы, для которых $F(R) \approx +1/4$. Интересна особая точка с координатами $R = \pm 1$ и $F(R) = +0,5$, выявляемая минимумами $\varphi(R) = -0,5$ второй производной.

¹ Говоря об общности явления, имея в виду микрокомпоненты, мы должны обратить внимание на его справедливость и для гораздо более высоких содержаний главных породообразующих окислов, определяемых методами гравиметрии, комплексометрии, волюмометрии и т.п., а также оптической спектроскопии (Na_2O , K_2O). В этом можно убедиться по неравномерности распределения соответствующей информации (см. табл. 10).

Р и с. 65. Теоретическое распределение относительных содержаний $F(R)$ – функция распределения, интегральная; $f(R)$ – плотность распределения, дифференциальная (первая производная функции); $\varphi(R)$ – вторая производная функции



Для решения задач в контексте анализа вещества и учитывая, что аргумент функции $R = C/\Pi$ всегда будет иметь конечное положительное значение ($\Pi > 0$), достаточно выяснить содержательный смысл $F(R)$ при $0 \leq R < +\infty$. В этой области первообразная функция выражает интегральный закон распределения случайной величины \mathfrak{R} :

$$F(R) = P\{\mathfrak{R} \leq R\},$$

т.е. вероятность W_+ того, что случайная величина \mathfrak{R} не превысит заданного значения R , причем

$$F(R) = \int_0^R f(R) dR,$$

где $f(R)$ – производная функции. Для теоретически возможного аналитического использования этого интегрального закона может представить интерес обратная функция $F^*(W_+)$:

$$R = \sqrt{W_+/W_-} = \sqrt{1/(1/W_+ - 1)}.$$

Первая производная $f(R)$ изучаемой функции есть непрерывная однозначная функция, определенная для всех вещественных $-\infty < R < +\infty$. Ее значение определяется величиной:

$$W'_+ = F'(R) = f(R) = 2R/(1 + R^2)^2,$$

причем для $R < 0$ значение $f(R) < 0$, для $R > 0$ всегда $f(R) > 0$, а для $R = 0$ значение $f(R) = 0$. При $R \rightarrow \pm \infty$ эта функция имеет единственную асимптоту – ось абсцисс. Будучи нечетной, $f(R)$ обладает только центром симметрии в начале координат, а также двумя экстремумами: минимум $f(R) \approx -0,65$ при $R \approx -0,58$ и максимум $f(R) + 0,65$ при $R \approx +0,58$ (точные значения аргумента, определяемые при $\varphi(R) = 0$, соответствуют $\pm \sqrt{1/3}$). При $R = \pm 1$ кривая функции имеет точки перегиба.

В области положительных значений аргумента $f(R)$ выражает дифференциальный закон распределения случайной величины \mathfrak{R} , или плотность вероятности ее попадания в интервал между R и $R + \Delta R$, когда $\Delta R \rightarrow 0$.

Вторая производная $\varphi(R)$, определяемая величиной $W''_+ = F''(R) =$

= $f'(R)$, равной

$$\varphi(R) = 2(1 - 3R^2)/(1 + R^2)^3,$$

имеет вспомогательное значение для исследования $F(R)$ и $f(R)$.

Значения ординат $W_+ = F(R)$ и $W'_+ = f(R)$ табулированы нами в табл. 94, а ординат обратной функции $R = F^*(W_+)$ — в табл. 95. Их можно использовать для построения вероятностного графариета данного распределения.

Математическое ожидание $M(R)$ изучаемой непрерывной случайной величины \mathfrak{R} для области существования аргумента $0 \leq R \leq +\infty$ определяется известным интегралом:

$$M(R) = \int_0^{+\infty} R f(R) dR,$$

в котором $f(R)$ — плотность распределения случайной величины \mathfrak{R} , причем подразумевается, что интеграл вероятностей по определению

$$\int_0^{+\infty} f(R) dR = 1.$$

Можно показать, что это приводит к такому решению интеграла:

$$M(R) = 2 \int_0^{+\infty} \frac{R^2 dR}{(1 + R^2)^2} = \lim_{R \rightarrow \infty} \left[\arctg R - \frac{R}{1 + R^2} \right]_0^R = \pi/2.$$

Следовательно, изучаемое распределение характеризуется (в генеральной совокупности) постоянным математическим ожиданием $M(R) \approx 1,57079...$ (радиан). К сожалению, в данном случае, подобно распределению Коши, выборочное среднее арифметическое \bar{R} из N однородных измерений случайной величины \mathfrak{R} не является состоятельной оценкой математического ожидания.

Действительно, вид функции плотности изучаемого распределения $f(R)$ не изменяется в результате замены переменной R на среднее $t = \sum R/N^*$:

$$f(R) dR = \frac{2R dR}{[1 + R^2]^2} = \frac{2 \left(\frac{\sum R}{N} \right) d \left(\frac{\sum R}{N} \right)}{\left[1 + \left(\frac{\sum R}{N} \right)^2 \right]^2} = \frac{2t d(t)}{[1 + t^2]^2} = f(t) dt,$$

откуда, следуя М.Дж.Кендаллу и А.Стьюарту [59], заключаем, что плотность распределения $f(R)$ индивидуальных значений R управляется тем же законом, что и плотность распределения средних $\sum R/N$; поэтому точность оценки $M(R)$ по выборочному среднему R не увеличивается с увеличением количества наблюдений.

Медиана любого распределения является состоятельной характеристикой

* Учитываем, что для однородных, например, повторных измерений $\sum R = N \cdot R$ и т.п.,
а $d(\sum R/N) = N^{-1} \cdot d(\sum R)$ и т.д.

Т а б л и ц а 94

Ординаты функции $F(R)$ и ее производной $f(R)$

R	$F(R)$	$f(R)$	R	$F(R)$	$f(R)$
0,00	0,0000	0,0000	1,50	0,6923	0,2840
0,05	0,00249	0,0995	$\pi/2$	0,7116	0,2613
0,10	0,00990	0,1961	1,60	0,7191	0,2525
0,15	0,0220	0,2869	1,70	0,7429	0,2247
0,20	0,0385	0,3698	1,80	0,7642	0,2002
0,25	0,0588	0,4429	1,90	0,7831	0,1788
0,30	0,0826	0,5050	2,00	0,8000	0,1600
1/3	0,1000	0,5400	2,50	0,8621	0,0951
0,35	0,1091	0,5555	3,00	0,9000	0,0600
0,40	0,1379	0,5945	3,50	0,9245	0,0399
0,45	0,1684	0,6224	4,00	0,9412	0,0277
0,50	0,2000	0,6400	4,50	0,9529	0,0199
0,55	0,2322	0,6484	5,00	0,9615	0,0148
$\sqrt{1/3}$	0,2500	0,6495	5,50	0,9680	0,0113
0,60	0,2647	0,6488	6,00	0,9730	0,00877
0,65	0,2970	0,6424	6,50	0,9769	0,00695
0,70	0,3289	0,6306	7,00	0,9800	0,00560
0,75	0,3600	0,6144	7,50	0,9825	0,00458
0,80	0,3902	0,5949	8,00	0,9846	0,00379
0,85	0,4194	0,5730	8,50	0,9863	0,00317
0,90	0,4475	0,5494	9,00	0,9878	0,00268
0,95	0,4744	0,5429	9,50	0,9890	0,00228
1,00	0,5000	0,5000	10,0	0,9901	0,00196
1,05	0,5244	0,4751	20,0	0,9975	$2,49 \cdot 10^{-4}$
1,10	0,5475	0,4504	30,0	0,9989	$7,39 \cdot 10^{-5}$
1,15	0,5694	0,4264	40,0	0,99938	$3,12 \cdot 10^{-5}$
1,20	0,5902	0,4031	50,0	0,99960	$1,60 \cdot 10^{-5}$
1,25	0,6098	0,3807	60,0	0,99972	$9,25 \cdot 10^{-6}$
1,30	0,6282	0,3593	70,0	0,99980	$5,83 \cdot 10^{-6}$
1,35	0,6457	0,3389	80,0	0,99984	$3,90 \cdot 10^{-6}$
1,40	0,6622	0,3196	90,0	0,99988	$2,74 \cdot 10^{-6}$
1,45	0,6777	0,3013	100	0,99990	$2,00 \cdot 10^{-6}$

[59] и точность ее оценки по выборке увеличивается с увеличением числа наблюдений. Это, следовательно, справедливо и для распределения $F(R)$, теоретическое значение медианы которого равно 1, ибо только такое значение аргумента функции делит вариационный ряд на такие равные части, когда вероятность W_+ численного определения элемента и вероятность $1 - W_+$ его неопределения одинаковы и равны 0,5. При $R = 1$ имеет место равенство $C = \Pi$ (Π — "точка усечения" ряда).

Дисперсия $D(R)$ случайной величины \mathfrak{R} относительно ее математического ожидания $M(R)$, определяется общим выражением:

$$D(R) = \int_0^{\infty} [R - M(R)]^2 f(R) dR.$$

Т а б л и ц а 95

Ординаты обратной функции $F^*(W_+)$

W_+	$F^*(W_+)$	W_+	$F^*(W_+)$	W_+	$F^*(W_+)$
0,01	0,100	0,40	0,816	0,80	2,000
0,02	0,143	0,42	0,851	0,81	2,065
0,04	0,204	0,44	0,886	0,82	2,134
0,06	0,253	0,46	0,923	0,83	2,210
0,08	0,295	0,48	0,961	0,84	2,292
0,10	0,333	0,50	1,000	0,85	2,380
0,12	0,370	0,52	1,041	0,86	2,478
0,14	0,403	0,54	1,083	0,87	2,587
0,16	0,436	0,56	1,128	0,88	2,708
0,18	0,468	0,58	1,175	0,89	2,844
0,20	0,500	0,60	1,225	0,90	3,000
0,22	0,531	0,62	1,227	0,91	3,180
0,24	0,562	0,64	1,333	0,92	3,391
0,26	0,593	0,66	1,393	0,93	3,645
0,28	0,624	0,68	1,458	0,94	3,958
0,30	0,655	0,70	1,527	0,95	4,359
0,32	0,686	0,72	1,604	0,96	4,899
0,34	0,718	0,74	1,687	0,97	5,686
0,36	0,750	0,76	1,779	0,98	7,000
0,38	0,783	0,78	1,883	0,99	9,950

Для изучаемого распределения она может быть представлена интегральной суммой:

$$D(R) = 1_1 - \pi 1_2 + \frac{\pi^2}{4} 1_3,$$

в которой $1_1, 1_2$ и 1_3 суть интегралы

$$1_1 = \int_0^{+\infty} \frac{2R^3 dR}{(1+R^2)^2}, \quad 1_2 = \int_0^{+\infty} \frac{2R^2 dR}{(1+R^2)^2}, \quad 1_3 = \int_0^{+\infty} \frac{2R dR}{(1+R^2)^2},$$

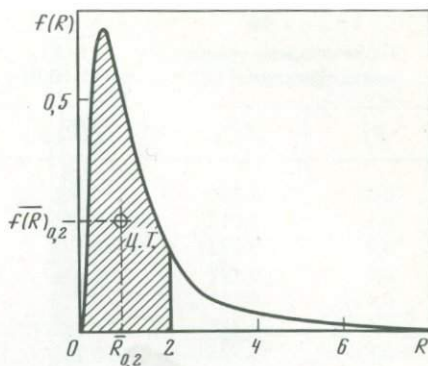
решения которых приводят к первообразным функциям (постоянные интегрирования нами опущены) $1_1 = \ln(1+R^2) + 1/(1+R^2)$, $1_2 = \operatorname{arctg} R - R/(1+R^2)$ и $1_3 = R^2/(1+R^2)$, откуда получаем:

$$D(R) \Big|_0^{+\infty} = \ln(1+R^2) - (1 + \pi^2/4).$$

Полученное решение означает, что теоретическая дисперсия распределения $F(R)$ не имеет конечного значения. Можно показать, что то же самое справедливо и для дисперсии случайной величины \mathfrak{R} относительно теоретической медианы.

Теоретическое среднее \bar{R} для небесконечного верхнего предела интегрирования R_i (или математическое ожидание на любом отрезке значений аргумента R : $[0, R_1]$, $[0, R_2]$, ... $[0, R_i]$) практически представляет больший интерес. Оно может быть найдено как величина абсциссы центра тяжести

Р и с. 66. К оценке средних \bar{R} и $\overline{f(R)}$ теоретического распределения относительных содержаний (пояснения в тексте)



ти плоской фигуры под кривой плотности распределения $f(R)$, ограниченной осью абсцисс и ординатами на концах данного отрезка:

$$\bar{R}_{0,i} = \frac{\int_0^{R_i} R f(R) dR}{\int_0^{R_i} f(R) dR} = \frac{M_x(R) \Big|_0^{R_i}}{F(R_i)},$$

где числитель $M_x(R) \Big|_0^{R_i} = \arctg R_i - R_i / (1 + R_i^2)$, а знаменатель определен значением интегральной функции $W_* = F(R)$ в точке R_i . Аналогично среднее значение плотности распределения $\overline{f(R)}_{0,i}$ на том же отрезке $[0, R_i]$, т.е. ордината центра тяжести, находится из выражения:

$$\overline{f(R)}_{0,i} = \frac{\frac{1}{2} \int_0^{R_i} f^2(R) dR}{\int_0^{R_i} f(R) dR} = \frac{M_y(R) \Big|_0^{R_i}}{F(R_i)},$$

где числитель $M_y(R) \Big|_0^{R_i} = -R_i/3(1 + R_i^2)^3 + R_i/12(1 + R_i^2)^2 + R_i/8(1 + R_i^2) + 0,125 \arctg R_i$. На рис. 66 показан центр тяжести (Ц.Т.) заштрихованной фигуры для $R_i = 2(\bar{R}_{0,2} = 0,884; \overline{f(R)}_{0,2} = 0,237)$.

Средние $\bar{R}_{1,2}$ и $\overline{f(R)}_{1,2}$ для любого отрезка $[R_1, R_2]$ нетрудно оценить, используя только что найденные выражения:

$$\bar{R}_{1,2} = \frac{\bar{R}_{0,2} \cdot F(R_2) - \bar{R}_{0,1} \cdot F(R_1)}{F(R_2) - F(R_1)},$$

$$\overline{f(R)}_{1,2} = \frac{\overline{f(R)}_{0,2} \cdot F(R_2) - \overline{f(R)}_{0,1} \cdot F(R_1)}{F(R_2) - F(R_1)};$$

индексы 1 и 2 соответствуют здесь i -м верхним границам двух отрезков абсциссы $[0, R_1]$ и $[0, R_2]$.

Таблица 96

Теоретические средние $\bar{R}_{0,i}$ и $\overline{f(R)}_{0,i}$ для верхних граничных значений R_i – аргумента функции $F(R)$ на отрезке $[0, R_i]$

R_i	$\bar{R}_{0,i}$	$\overline{f(R)}_{0,i}$	R_i	$\bar{R}_{0,i}$	$\overline{f(R)}_{0,i}$
0,0	0,000	0,000	2,0	0,884	0,237
0,1	0,067	0,066	2,5	0,981	0,225
0,2	0,132	0,126	3,0	1,055	0,217
0,3	0,197	0,178	3,5	1,112	0,212
0,4	0,259	0,218	4,0	1,159	0,208
0,5	0,318	0,246	5,0	1,228	0,204
0,6	0,375	0,265	6,0	1,278	0,202
0,7	0,428	0,276	7,0	1,315	0,200
0,8	0,479	0,281	8,0	1,344	0,199
0,9	0,526	0,282	9,0	1,367	0,199
1,0	0,571	0,280	10	1,386	0,198
1,1	0,612	0,276	15	1,444	0,197
1,2	0,651	0,272	20	1,475	0,197
1,3	0,687	0,266	100	1,551	0,196
1,4	0,721	0,262	∞	$\pi/2$	0,196
1,5	0,753	0,257	–	–	–

Теоретические средние значения $\bar{R}_{0,i}$ и $\overline{f(R)}_{0,i}$ для некоторых верхних граничных значений R_i на отрезке $[0, R_i]$ табулированы нами в табл. 96. Их можно использовать для различных оценок. Например (см. табл. 94 и 96), для интервала относительных содержаний $2 < R \leq 3$ ожидаемое в соответствии с распределением $F(R)$ среднее $\bar{R}_{2,3}$ составит $(1,055 \cdot 0,9 - 0,884 \cdot 0,8) : (0,9 - 0,8) = 2,42$, а средняя плотность распределения $\overline{f(R)}_{2,3}$ соответственно $(0,217 \cdot 0,9 - 0,237 \cdot 0,8) : (0,9 - 0,8) = 0,054$.

Аппроксимация распределения $F(R)$ экспоненциальным законом

Рассмотренное выше аналитическое выражение связи между относительным содержанием элемента в пробе и вероятностью его определения не является, конечно, единственно возможным. Преимущества заключаются в простоте, ясном физическом смысле и легкости интерпретации связи в задачах анализа вещества при достаточной общности относительно аналитических методов.

Из других возможностей укажем на почти столь же удовлетворительное описание припороговых явлений с помощью отрицательного экспоненциального распределения вида:

$$W_+ = F_3(R) \approx 1 - e^{-\lambda R},$$

где R (как и прежде) относительное содержание, равное C/Π , а λ – эмпирически подобранный параметр распределения (рис. 67). Весьма примечательно, что значение $\lambda = 0,69314$ совпадает (с точностью до 4 десятичного знака) с величиной $\ln 2$.

Р и с. 67. Экспоненциальное распределение относительных содержаний (аппроксимация)

$F(R)$ – функция распределения, интегральная; $f(R)$ – плотность распределения, дифференциальная; $\varphi(R)$ – вторая производная функция

Плотность распределения этой функции определяется ее производной:

$$W'_+ = F'_3(R) = f_3(R) = \lambda e^{-\lambda R},$$

вид графика которой (ср. рис. 67 и 65), однако заметно отличается от соответствующего графика для распределения, представленного выше, особенно для значений аргумента $R < 1$, тогда как с увеличением R различия уменьшаются. Вторая производная $\varphi_3(R) = -\lambda^2 e^{-\lambda R}$ интереса не представляет.

Математическое ожидание $M(R)$ для пределов интегрирования от 0 до $R \rightarrow \infty$ равно, как известно ([122] и др.), величине $1/\lambda$, в данном случае $1/\ln 2$, или приблизительно 1,4427, а теоретическая дисперсия – величине $1/\lambda^2$.

Средние $\bar{R}_{0,i}^3$ и $\bar{f}(R)_{0,i}^3$ для бесконечного верхнего предела интегрирования R_i (т.е. для отрезков $[0, R_i]$) можно найти из интегральных отношений, написанных выше для координат центра тяжести:

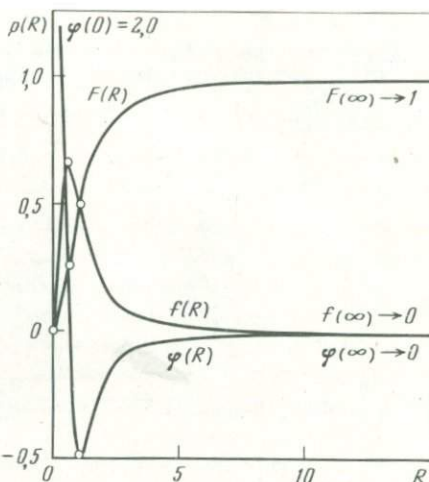
$$\bar{R}_{0,i}^3 = \left[\frac{1}{\lambda} - \left(R_i + \frac{1}{\lambda} \right) e^{-\lambda R_i} \right] / F_3(R_i),$$

$$\bar{f}(R)_{0,i}^3 = \left[\frac{\lambda}{4} (1 - e^{-2\lambda R_i}) \right] / F_3(R_i),$$

где в знаменателях стоят интегральные значения экспоненциальной функции в точке R_i .*

В табл. 97 приведены некоторые значения $F_3(R)$, $f_3(R)$, $\bar{R}_{0,i}^3$ и $\bar{f}(R)_{0,i}^3$. При замене распределения $F(R)$ экспоненциальным приближением $F_3(R)$ погрешности оценки среднего $\bar{R}_{0,i}$ особенно велики для $R_i < 1$ – порядка 26 относительных %, для $R \approx 1$ они снижаются до 22%, для $R \approx 1,5$ – до 17%, для $R \approx 2$ – до 12% и для $R \approx 2,5$ – до 7–8%; с дальнейшим увеличением R_i они обычно колеблются в пределах 3,5–5,5%. В большинстве случаев (при $R > 3$) различия малозначительны, и экспоненциальное приближение может успешно использоваться в ряде задач; его достоинство – хорошая изученность.

Из родства сравниваемых распределений и существенного отличия обоих распределений от нормального видна неправомерность и ошибочность боль-



* Оценки средних $\bar{R}_{1,2}$ и $\bar{f}(R)_{1,2}$ на любых отрезках $[R_1, R_2]$ можно получить по формулам, указанным выше для распределения $F(R)$.

Т а б л и ц а 97

Ординаты функции $F_3(R)$ и ее производной $f_3(R)$, теоретические средние $\overline{R}_{0,i}^3$ и $\overline{f(R)}_{0,i}^3$ для верхних граничных значений R_i – аргумента функции $F_3(R)$ на отрезке $[0, R_i]$

R_i	$F_3(R)$	$f_3(R)$	$\overline{R}_{0,i}^3$	$\overline{f(R)}_{0,i}^3$
0,0	0,000	0,693*	–	–
0,1	0,067	0,647	0,049	0,335
0,2	0,129	0,603	0,098	0,324
0,3	0,188	0,563	0,145	0,314
0,4	0,242	0,525	0,191	0,305
0,5	0,293	0,490	0,236	0,296
1,0	0,500	0,347	0,443	0,260
1,5	0,646	0,245	0,622	0,235
2,0	0,750	0,173	0,776	0,217
2,5	0,823	0,122	0,906	0,204
3	0,875	0,087	0,014	0,195
4	0,938	0,043	1,102	0,184
5	0,969	0,022	1,281	0,179
6	0,984	0,011	1,347	0,176
7	0,992	0,0054	1,388	0,175
10	0,999	0,00068	1,433	0,174
∞	1,000	0,000	1,443**	0,173

*Это значение равно $\ln 2$. **Это значение равно $1/\ln 2$.

шей части обычно делаемых предположений о распределении переменных вблизи предела измерений состава. Соответствующие задачи, о которых говорилось в начале данной главы, нельзя поэтому корректно решать на базе нормального закона. Наряду с этим нужно помнить, что распределение относительных содержаний $F(R)$ выведено из опыта и обосновано для значений порядка 1 и поэтому его использование при других значениях, особенно когда $R \gg 1$, также требует определенной осторожности.

Экспоненциальная функция $F_3(R)$ интересна также возможностью ее приведения к обратной функции $R^* = F_3(W_+)$ вида:

$$R = -\frac{1}{\lambda} \ln(1 - W_+).$$

Учитывая, что $\lambda \approx \ln 2$, а затем, принимая во внимание, что значение R отношения любых логарифмических величин не зависит от основания используемых логарифмов, и пользуясь равенством $\text{ld } 2 = 1$, представим обратную функцию в двоичной системе логарифмов:

$$R = -\text{ld}(1 - W_+) = -\text{ld } W_-.$$

Следовательно, величина относительного содержания R не только определяет возможность численного измерения содержания элемента в пробе и вероятность W_+ реализации этой возможности, но и может служить мерой количества информации, извлекаемой методикой с данным нижним пределом измерения (Π) при анализе пробы с данным содержанием элемента

(С). Количество R извлекаемой информации будет выражаться, как видно из формулы, непосредственно в битах. Вероятность "прочерка", а точнее вообще потери информации – в пределах погрешности аппроксимации распределения $F(R)$ экспоненциальным законом $F_3(R)$ – описывается при этом простым выражением:

$$W_- = 1/2^R.$$

Как количество полезной информации R , так и вероятности ее получения W_+ или, напротив, потери W_- зависят, таким образом, только от величины отношения C/Π и не связаны с каким-либо ограничением самого определяемого содержания $C \geq 0$. То, что информативность (в битах) так называемых "отрицательных" результатов анализа в ситуации $C < \Pi$ может описываться величиной $\ln(C/\Pi)$, было теоретически показано ранее К.Экшлагером [187], однако общий результат, включающий также ситуацию $C > \Pi$, ему получить не удалось¹.

В отличие от других (искусственных) преобразований переменной C_i , часто используемых в анализе вещества [39, 88 и др.], например вида $(C_i - \bar{C})/\sigma_c$, которые не имеют иного обоснования, кроме удобства использования нормированной функции Гаусса, предложенное преобразование вида C_i/Π связывает, как уже говорилось, существенные характеристики пробы и метода и, как было показано, выражает содержательно интерпретируемую величину – меру R количества извлекаемой методикой информации о составе вещества. Этой мере свойственна большая общность: она, как можно было видеть, не зависит от специфических особенностей аналитических методов, типов анализируемых горных пород и определяемых компонентов, а ее распределение было установлено из опыта непосредственно по доле извлекаемой в процессе анализа численной (количественной) информации. Все это дает основание называть специфическое распределение относительных содержаний $F(R)$ *информационным* распределением.

Некоторые следствия

Из существования выявленного и выше рассмотренного закона распределения аналитической информации вытекают полезные следствия.

Следствие 1. О дополнительных вероятностях. Так как вероятности определения элемента W_+ и его неопределения W_- в данной пробе связаны суммой $W_+ + W_- = 1$, то их аргументы $R_1 = F^*(W_+)$ и $R_2 = F^*(W_-)$ связаны простым отношением: $R_1 = 1/R_2$. То же справедливо и для разных выборок наблюдений, если любые вероятности W_1 и W_2 дополняют друг друга до 1. Характерные значения взаимодополняющих вероятностей и их аргументы даны в табл. 98.

Следствие 2. Об условии $\Pi = \text{const}$. Так как всякий элемент пробы определяется любой методикой при условии $\Pi = \text{const}$ (иначе это будет другая методика), то справедливо выражение $W_+ \{ \Pi = \text{const} \} = C^2 / (\Pi^2 + C^2)$.

¹ Для оценки информативности "положительных" результатов (когда $C > \Pi$) дополнительно требуются: предположение о законе распределения переменных и весьма произвольное назначение некоторого верхнего предела измерений (C_{max}). Это лишает теорию [187] единства, а соответствующую методику оценки количества информации – объективности.

Т а б л и ц а 98

Аргументы R_1 и R_2 обратной функции $R = F^*(W)$ для взаимодополняющих вероятностей W_1 и $W_2 = 1 - W_1$

W_1	R_1	W_2	R_2	W_1	R_1	W_2	R_2
0,00	0,000	1,00	∞	0,75	$\sqrt{3}$	0,25	$\sqrt{1/3}$
0,01	0,100	0,99	10,00	0,80	2,00	0,20	0,500
0,02	$\sim 0,143$	0,98	7,00	0,90	3,00	0,10	0,333...
0,10	0,333...	0,90	3,00	0,98	7,00	0,02	$\sim 0,143$
0,20	0,500	0,80	2,00	0,99	10,00	0,01	0,100
0,25	$\sqrt{1/3}$	0,75	$\sqrt{3}$	1,00	∞	0,00	0,000
0,50	1,00	0,50	1,00				

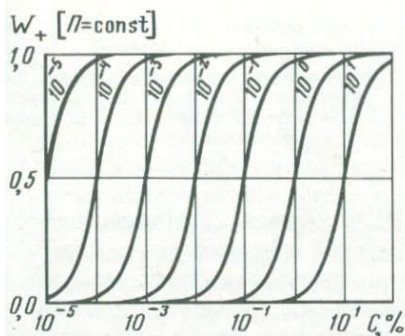
Из выражения видно (рис. 68): чем ниже процентное содержание элемента (C), тем меньше вероятность (W_+) его определения каждой данной методикой и выше потери ($W_- = 1 - W_+$) количественной информации и т.д.

Обобщая следствие 2, можно заключить: чем ниже содержание определяемых элементов, тем меньше численной информации (в битах) вообще доводится о них аналитическими методами.

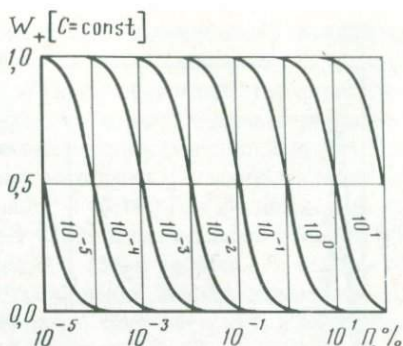
Следствие 3. О связи доли брака с содержанием. Так как доля брака независимых результатов анализа увеличивается с уменьшением их количества (см.рис. 6), а последнее определяется величиной содержания (следствие 2), то именно величина измеряемого содержания является объективным фактором, управляющим качеством результатов анализа, по крайней мере долей брака и, по-видимому, также величиной погрешности результатов¹.

Следствие 4. Об условии $C = \text{const}$. Так как всякая анализируемая проба предполагается представительной (средней) и тогда обладает постоянством математического ожидания $M(C) = \bar{C}$ (условие $C = \text{const}$), то справедливо и другое частное выражение: $W_+ \{ C = \text{const} \} = 1 / (1 + \Pi^2 / C^2)$, из которого видно (рис. 69): чем выше (хуже) предел обнаружения (Π) используемых аналитических методов, тем меньше (для каждой пробы) вероятность (W_+) численной характеристики ее состава, следовательно, и больше потерь информации, выше доля брака и т.д. Однако выбор подходящей методики зависит от нас, поэтому нижний предел измерения представляет собой субъективный фактор, от которого, конечно, не в меньшей степени, чем от содержания, зависит количество и качество информации. Следует напомнить, что в количественном и особенно химическом анализе горных пород распространено регулирование массы аналитической навески в зависимости от предполагаемой интенсивности аналитического сигнала. Уменьшение массы, обычно выгодное с экономической стороны, однако повы-

¹ Имеются в виду постоянно наблюдаемые отрицательные корреляции между относительной погрешностью определения различных компонентов горных пород и их содержанием.



Р и с. 68. Теоретическая зависимость вероятности определения W_+ от содержания компонента C (масштаб логарифмический) при условиях $\Pi = \text{const}$



Р и с. 69. Теоретическая зависимость вероятности определения W_+ от нижнего предела измерений Π (масштаб логарифмический) при условиях $C = \text{const}$

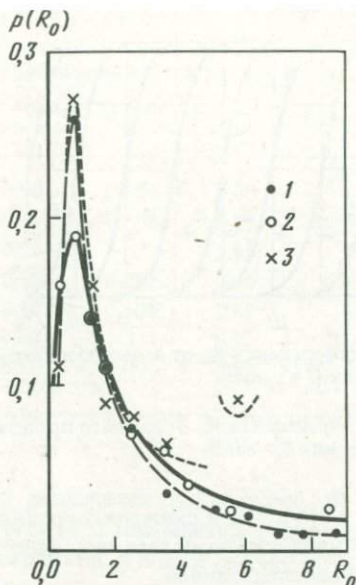
шает (ухудшает) нижний предел измерений, а это ведет к снижению уровня относительных содержаний R , а значит и к увеличению потерь численной информации, доли брака и т.п. нежелательным последствиям.

О НЕОБХОДИМОСТИ НОРМИРОВАНИЯ R

В заключение рассмотрим, при каких типичных значениях относительных содержаний R фактически работают различные методы анализа горных пород.

Ответ дает рис. 70, на котором представлены графики плотности выборочных распределений вероятностей $p(R_0)$ для главных аналитических методов изучения состава горных пород. Метод ПСА (2) характеризуется по 57 наблюдениям (из числа обозначенных на рис. 64) выборочным средним $\bar{R}_0 = 2,52$, медианой $\sim 1,7$ и модой $\sim 0,8$. Методы химического и спектрального определения микрокомпонентов (1) по 66 наблюдениям (см. рис. 64) мало отличаются от метода ПСА: среднее $R_0 = 2,54$, медиана $\sim 1,7$, мода $\sim 0,8$. Метод полного химического анализа на содержание главных компонентов горных пород (3) отмечен в отличие от обоих методов определения микрокомпонентов ощутимо меньшим средним $\bar{R}_0 = 2,12$ при несколько меньших значениях медианы $\sim 1,5$ и моды $\sim 0,7$. Для метода полного химического анализа использовано 56 наблюдений отношения $K_{1i}/K_{m, \text{общ}}$, полученных из данных табл. 10 ($K_{m, \text{общ}} = 35$ здесь соответствует наибольшему числу лабораторий, выполнявших определение кремнезема), причем не для всех компонентов удалось оценить теоретические нижние пределы измерений Π_0 (см. далее в задаче 1).

Анализ выборочных распределений $p(R_0)$ по графикам разных методов (см. рис. 70) выявляет прежде всего их общее сходство, причем для каждого метода $2/3$ наблюдений приходится на интервал относительных содержаний $R_0 < 3$, что само по себе является свидетельством преобладания низких значений R_0 . Возможно, что более высокие пики для моды распределения $p(R_0)$ обоих количественных методов (кривые 1 и 3) по сравнению с мето-



Р и с. 70. Эмпирическая плотность распределения вероятностей $\rho(R_0)$

1 — методы количественного определения микрокомпонентов; 2 — то же, полуколичественного; 3 — методы химического определения главных компонентов

дом ПСА (кривая 2) объясняются более высокой трудоемкостью количественного анализа, которая вынуждает аналитиков по возможности снижать, а не увеличивать массу аналитической навески. Как указывалось (см. гл. I), регулирование массы навески менее характерно для количественного спектрального анализа и невозможно для полуколичественного. Снижение массы увеличивает Π , а это ведет к уменьшению R .

Приведенные выборочные оценки, конечно, небезошибочны, так как неизбежно накопление различных погрешностей: аппроксимации, оценок Π_0 и т.п., а кроме того, не исключено влияние "структуры" самих выборок по компонентам, их содержанию и т.п. Если оценки, раздельные по методам, верны, то для указанных выборочных средних \bar{R}_0 справедливы следующие средние оценки потерь численной информации ($\bar{W}_-, \%$): при определении главных компонентов — 18%, при определении микрокомпонентов — 14%.

Более общий и, по нашему мнению, более правильный ответ на поставленный выше вопрос мы можем получить из графика теоретического распределения плотности вероятностей $f(R)$, который получен обобщением не всех имевшихся наблюдений, а только наиболее представительных (см. рис. 65). Максимум этой функции имеет место при $R \approx 0,6$, и, следовательно, генеральной совокупности аналитической информации о горных породах чаще всего присуща низкая информативность (R) результатов анализа — порядка 0,6 бит (теоретическая мода распределения), причем, учитывая состоятельность медианы информационного распределения, мы вправе ожидать получение примерно половины информации при $R \leq 1$ и только половины при $R > 1$; теоретическое среднее $M(R) = \pi/2$ для генеральной совокупности означает среднюю информативность результатов $\sim 1,6$ бит и среднюю величину потерь численной информации на уровне $\sim 30\%$.

Таким образом, необходимо заключить, что в аналитической практике по ряду причин, включая экономические факторы, обычно используются не самые чувствительные аналитические методы, а предпочтительно работают вблизи нижних пределов измерений. Это относится не только к микрокомпонентам, для которых достаточно чувствительные методики нередко просто отсутствуют, но и к породообразующим компонентам, содержание которых обычно может быть установлено многими чувствительными методами (но это не делается).

258

Каковы бы ни были точные оценки потерь численной информации, ясно, что потери велики, и в большинстве случаев (количественный анализ) означают напрасно затраченный труд. Уже это обстоятельство служит достаточным основанием для метрологического нормирования минимально допустимого значения $R_{\text{доп}}$ в конкретных методиках выполнения измерений состава количественно-аналитическими методами.¹ В зависимости от назначения измерений или других требований – таких, как трудоемкость анализа, можно рекомендовать $R_{\text{доп}} \geq 2,5$ (10%- и допустимый уровень потерь численной информации W_-) или $R_{\text{доп}} \geq 4$ (5%-й уровень). Введение таких критериев при аттестации методик выполнения аналитических измерений снизило бы средние потери информации, а следовательно, и непроизводительные затраты труда в 3 или 6 раз соответственно.

Установленный специфический закон распределения относительных содержаний (C/P) позволяет объективно и качественно верно описать явления, имеющие место на пределе измерений состава. Учитывая одновременно главные объективные (C) и субъективные (P) факторы, он дает возможность оптимизировать методику измерений состава на базе количественной оценки вероятности определения элемента (W_+) и его пропуска (W_-) в зависимости от близости определяемого содержания элемента в пробе к пределу его измерения данной методикой, выражаемой отношением $R = C/P$, а также прогнозировать коррелированные с ним показатели качества результатов анализа.

Ряд практических применений закона рассматривается ниже.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФОРМАЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Задача I

Определение нижнего предела измерений состава

Основная задача о пределе измерений метода. Задача решается на базе экспериментальной оценки относительной частоты наблюдения (W_+) и ненаблюдения (W_-) аналитического сигнала изучаемого метода посредством n -кратного опробования подходящего по составу стандартного образца с аттестованным содержанием C_0 определяемого компонента, близким к предпологаемому пределу измерений P_0 .²

Для этого используется формула: $P_0 = C_0 / \sqrt{W_+ / W_-}$.

Алгоритм решения: 1) измерить $W_+ = n_+ / n$ и $W_- = n_- / n$ (при этом всегда $n = n_+ + n_-$, причем знаком “+” обозначено наблюдение сигнала, знаком

¹ Для метода ПСА значения R порядка 2–3 являются естественными – они соответствуют методической основе полуколичественного спектрального анализа (см. гл. I), тогда как $R \approx 1$ для определения предельных содержаний просто неизбежны ввиду фиксированного значения массы аналитической навески. Особенности метода ПСА таковы, что излишне высокие R (порядка 5–10 и более) даже нежелательны из-за увеличения ошибок интерполяции содержания и экстраполяции (известные примеры – определение меди и серебра по недостаточному количеству разночувствительных аналитических линий).

² При $C_0 \approx P_0$ минимальны погрешности аппроксимации распределения R_0 посредством функции $W_+ = F(R)$ и, кроме того, не приходится иметь дело с асимметрией доверительных границ для найденного значения P_0 .

Таблица 99

Минимальные объемы выборок (n), обеспечивающие получение относительной частоты наблюдения сигнала W_+ в 95%-ных доверительных границах ϵ_W в зависимости от относительного содержания R_0

R_0 $W_+ \pm \epsilon_W$	0,2	0,5	1	2	5
0,1 \pm 0,1	100	16	4	1	—
0,2 \pm 0,1	400	64	16	4	1
0,3 \pm 0,1	900	144	36	9	2
0,4 \pm 0,1	1600	256	64	16	3
0,5 \pm 0,1	2500	400	100	25	4
0,6 \pm 0,1	3600	576	144	36	6
0,7 \pm 0,1	4900	784	196	49	8
0,8 \pm 0,1	6400	1024	256	64	10
0,9 \pm 0,1	8100	1296	324	81	13

"—" его ненаблюдение); 2) вычислить теоретическую оценку $R_0 = \sqrt{W_+/W_-} = \sqrt{n_+/n_-}$; 3) вычислить искомую оценку нижнего предела измерений для доверительной вероятности 0,5, или предела обнаружения, $\Pi_0 = C_0/R_0$. При использовании нескольких СО, для которых выполняется условие $C_0 \approx \Pi_0$, усреднить результаты.

Замечание: целесообразно, руководствуясь общим числом наблюдений (n) и ожидая (в соответствии с условием $C_0 \approx \Pi_0$) примерного равенства $n_+ \approx n_-$, т. е. $W_+ \approx 0,5$, оценить, например методом П. Клоппера—Е. Пирсона [48], 95%-ные границы для W_+ в генеральной совокупности и использовать для оценки Π_0 те экспериментальные значения W_+ , которые находятся внутри этих границ.

При необходимости имеется возможность оценить величину предела определения Π_β , или нижнего предела измерений при доверительной вероятности β , отличающейся от принятой выше (0,5) для предела обнаружения Π_0 , по выражению: $\Pi_\beta = F^*(W_+) \cdot \Pi_0$, в котором множитель $F^*(W_+)$ представляет собой значение обратной (аналитической) функции информационного распределения (см. табл. 95); для $\beta = 0,95$ множитель равен 4,5.

Доверительные границы (95%-ные) для найденного значения нижнего предела проще всего оценить тем же методом П. Клоппера—Е. Пирсона по относительной частоте наблюдения сигнала (W_+) и объему выборки (n), полагая при этом погрешности аттестации величины C_0 ничтожно малыми. Для этого соответственно верхней W_+^B или нижней W_+^H границам генеральной совокупности, найденным для выборочных значений W_+ и n [48], вычисляют значения верхней (Π_0^B) или нижней (Π_0^H) границ для Π_0 : $\Pi_0^{B;H} = C_0 / \sqrt{W_+^{B;H} / (1 - W_+^{B;H})}$.

В общем случае (кроме $W_+ = 0,5$) границы будут асимметричными.

О возможности "безэталонного" анализа вещества по частоте наблюдения сигнала. На базе решения задачи о нижнем пределе может быть построен "безэталонный" аналитический метод определения содержания C_0 по известному значению Π_0 и относительной частоте наблюдения W_+ некото-

рого аналитического сигнала. Для этого достаточно решить вышеприведенные алгебраические выражения относительно содержания (C_0). Малоудачные попытки создать подобный метод на химической основе уже предпринимались [178], но без необходимого теоретического обоснования. Очевидно, что знание закона распределения переменных на пределе измерений состава $W_+ = F(R)$ решает теперь основную проблему, однако можно ожидать развития такого метода лишь на физической, а не химической основе получения аналитического сигнала (прежде всего перспективны "счетные" методы), когда многократное воспроизведение сигнала и его дифференциация по некоторому уровню интенсивности (выше хотя бы условного Π_0 и ниже его) не представляет затруднений. По нашему мнению, развитие "безэталоного" метода в этом направлении было бы практически интересным делом.

Представление о примерном общем числе наблюдений аналитического сигнала (n), которое требуется для того, чтобы при измеряемом значении $R_0 = C_0/\Pi_0$ обеспечивалась с 95%-ной надежностью вероятность обнаружения аналитического сигнала в пределах $W_+ \pm 0,1$, дает табл. 99.¹

Алгоритм "безэталоного" метода, не касаясь его физической основы, можно наметить в следующем виде: 1) измерить по n измерениям относительную частоту наблюдения аналитического сигнала W_+ ; 2) вычислить теоретическое отношение $R_0 = \sqrt{W_+/(1 - W_+)}$; 3) по известному значению предела обнаружения Π_0 определить искомое содержание компонента $C_x = \Pi_0 R_0$. Для приближенной оценки 95%-ных доверительных границ содержания C_x^B и C_x^H можно сначала оценить верхнюю и нижние границы для относительной частоты (W_+^B и W_+^H) упомянутым выше методом Ц. Клоппера—Е. Пирсона, а затем, пользуясь общими формулами для R_0 и C_x , перейти к содержаниям.

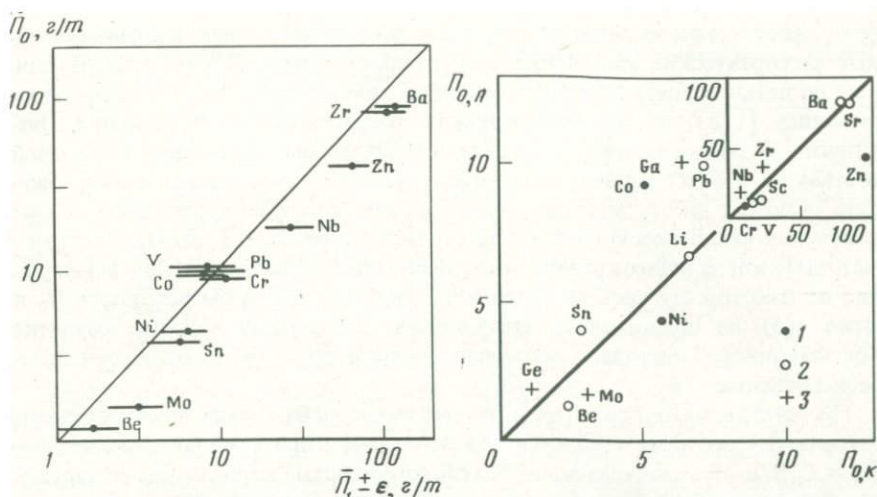
Определение обобщенных пределов обнаружения Π_0 для главных методов анализа горных пород. Предложенный метод использован прежде всего для оценок Π_0 различных методов определения микрокомпонентов.

Для наиболее чувствительных спектральных линий, используемых в методе ПСА, по величинам $W_+ = K_{1i}/K_{mi}$ были найдены следующие оценки 50%-ных пределов обнаружения Π_0 17 важнейших микрокомпонентов (в скобках показаны также оценки, которые можно получить по величине $W_+ = K_{1i}/K_{m,общ}$), г/т: Ва 81 (86), Ве* 1,2 (1,7), Со* 9,2 (9,5), Сг 8,2 (8,6), Ga* 10 (11), Ge 1,7, Li 6,6, Мо 1,6 (2,3), Nb* 17 (18), Ni 4,3 (4,6), Pb 9,8 (10), Sc 11 (17), Sn 3,9 (4,9), Sr 80 (97), V* 10 (12), Zn 39 (48), Zr* 34 (61). Они по порядку величин близки к известным в литературе [8], но, как мы полагаем, точнее (вследствие представительности положенных в их основу данных практически от всех спектральных лабораторий геологической службы СССР) охарактеризованы определенной доверительной вероятностью, равной 0,5.

Оценки Π_0 удовлетворительно согласуются с экспериментально-статистическими $\bar{\Pi}_1 \pm \epsilon_1$ (рис. 71); их частные значения характеризуются сильно

¹ Расчет сделан по формуле $n = (zW_+/\epsilon_w R_0)^2$, в которой $z \approx 2$ — квантиль нормального распределения ($\alpha = 0,95$), $\epsilon_w = \pm 0,1$ — доверительные границы вероятности W_+, R_0 — относительное содержание.

* Для указанных элементов значения W_+ находились в пределах 0,2–0,8, т. е. более широких, чем для остальных (0,3–0,7).



Р и с. 71. Теоретические (Π_0) и экспериментально-статистические ($\bar{\Pi}_1 \pm \epsilon_1$) оценки пределов обнаружения элементов методом ПСА (масштаб – билогарифмический)

Р и с. 72. Сравнение теоретических пределов обнаружения микрокомпонентов фактически используемыми методами ПСА ($\Pi_{0,n}$) и количественными ($\Pi_{0,k}$)

1 – среди количественных преобладают химические; 2 – то же, спектральные; 3 – равная распространенность химических и спектральных

значимым (0,01) коэффициентом корреляции Спирмэна $\rho = +0,95$, причем в 58% случаев значения Π_0 находятся внутри доверительных 95%-ных границ $\bar{\Pi}_1 \pm \epsilon_1$.

Результаты позволяют считать, что методика установления теоретических пределов обнаружения Π_0 может быть использована и для других аналитических методов. Ниже приведены оценки Π_0 , характеризующие совокупность количественных методов определения микрокомпонентов и имеющие в данном случае смысл "взвешенных" оценок, г/т: В 4,7, Ва 76, Be 2,3, Co 5,1, Cr 11, Cu* 19, Ga 6,4, Ge 1,0, Li 6,6, Mo 3,1, Nb 8,7, Ni* 5,7, Pb 7,1, Rb* 33, Sc 22, Sn 2,8, Sr 83, V* 16, Zn 96, Zr 26.

Аналогично, используя табл. 10 для получения вероятностей W_+ (по $K_{m,общ} = 35$), а затем и теоретического отношения $R_0 = \sqrt{W_+/W_-}$, можно оценить пределы обнаружения $\Pi_0 = C_0/R_0$ ряда главных компонентов горных пород (C_0 – из табл. 45–48, 54–57 и др. гл. III): $\text{SiO}_2 \sim 30\%$, Fe_2O_3 (III) 1,4, FeO 3,0 (размах оценок Π_0 вследствие регулирования массы аналитических навесок разных пород в зависимости от содержания компонента от 0,8 до 5%), Na_2O 0,09, K_2O 0,04, H_2O^+ 1,2 (от 0,4 до 2%), H_2O^- 0,1 (от 0,07 до 0,12%), P_2O_5 0,06 (от 0,02 до 0,13%), CO_2 0,30 (от 0,08 до 0,8%), S 0,03 (от 0,01 до 0,08%), F 0,08% (от 0,04 до 0,1%). По порядку величин оценки не противоречат известным для различных методов [35].

Используемые нами данные по микрокомпонентам для сравнения методов ПСА и количественных по переменным W_+ и R_0 (см. рис. 64) показали, что по способности этих методов численно определять данное относительное содержание элемента они приблизительно одинаковы. Пря-

мое сопоставление между собой найденных выше значений Π_0 , сделанное на рис. 72, ($\rho = +0,92$, уровень значимости 0,01) позволяет добавить, что в общем методы ПСА и количественные "равночувствительны", а наблюдаемые различия Π_0 невелики (обычно не более, чем в 2 раза) и не могут быть связаны с преобладанием химических или спектральных методов среди количественных.

Учитывая обычную равноправильность методов (см. гл. I), это позволяет заключить, что прибегая к количественному определению обычных микрокомпонентов горных пород (вместо хорошо поставленного ПСА), мы в большинстве случаев не оправдываем затрат. Сказанное не относится, конечно, к элементам, почти не определяемым методом ПСА (редкие земли, благородные металлы, другие редкие элементы — Rb, Cs, In, Tl, Bi, Sb и т. п.), и к задачам, постановка которых позволяет реализовать общее преимущество многих количественных методов — их лучшую внутрилабораторную воспроизводимость.

Задача II

Определение среднего по неполно определенной геохимической выборке

Обычно в подобных задачах бывает известна оценка среднего содержания C_1 элемента по N_1 пробам из выборки наблюдений общим объемом N_0 , тогда как остальные N_2 проб той же выборки численно не охарактеризованы использованной методикой (обозначены "прочерками"); требуется корректно вычислить среднее C_0 с учетом всех произведенных наблюдений (N_0), а иногда и оценить величину среднего содержания элемента C_2 в части "бедных" проб (N_2), не определенных данной методикой (например, чтобы оценить геохимический фон).

Решение задачи на тесте И.П. Шаранова [157, с. 89]. Тест интересен тем, что представленное в нем выборочное распределение не согласуется с нормальным законом, и это не позволяет корректно решать задачу известными методами (см. подробнее [127]). Изучалось содержание брома по $N_0 = 1110$ пробам; по $N_1 = 727$ из них, охарактеризованным численно методикой с пределом обнаружения $\Pi = 4 \cdot 10^{-2}\%$ Br, найдено среднее содержание $C_1 = 5,262 \cdot 10^{-2}\%$ Br, однако $N_2 = 383$ пробы с известным C_2 были условно обозначены "прочерками".

Алгоритм решения: 1) определить относительное содержание в определенной части выборки (N_1): $R_1 = C_1/\Pi$; 2) то же в неопределенной части (N_2): $R_2 = 1/R_1$ (используется следствие 1 информационного распределения, так как относительные частоты N_1/N_0 и N_2/N_0 обеих частей выборки дополняют друг друга до 1; 3) то же во всей выборке объемом $N_0 = N_1 + N_2$: $R_0 = R_1(N_1/N_0) + R_2(N_2/N_0)$, используя для этого уравнение баланса средних содержаний $C_0 N_0 = C_1 N_1 + C_2 N_2$ (обе части уравнения делим на ΠN_0 и учитываем, что $R_0 = C_0/\Pi$, $R_1 = C_1/\Pi$, $R_2 = C_2/\Pi$); 4) вычислить искоемые средние оценки содержаний: $C_0 = \Pi R_0$ и $C_2 = \Pi R_2$.

В итоге получаем: $R_1 = 1,3155$, $R_2 = 0,7602$ и $R_0 = 1,2390$, откуда окончательно имеем: $C_0 = 4,496 \cdot 10^{-2}\%$ Br и $C_2 = 3,041 \cdot 10^{-2}\%$ Br (C_1 остается неизменным), что удовлетворительно согласуется с величинами, в действи-

тельности определенными в тесте из опыта ($C_0 = 4,463 \cdot 10^{-2}\%$ и $C_2 = 2,496 \cdot 10^{-2}\%$).

Преимущества решения — отсутствие необходимости использовать часто неадекватные предположения о распределении переменных и его несомненная простота. Отметим, что приближенные доверительные границы средних в ряде подобных случаев могут быть установлены по относительной частоте событий (см. задачу I).

Решение задачи на реальных геохимических выборках. Изучая распределение висмута по 16 фациям различных вулканитов Восточного Карамазара по данным спектрографического определения ($\Pi = 0,2$ г/т), Э.Ф. Минцер и Л.В. Никольская [86], опубликовали результаты, воспроизведенные в табл. 100 (левая часть), из которых видно, что общепринятым методом удалось численно охарактеризовать только половину фаций (1, 4–8, 13 и 14), причем вследствие засоренности результатов "прочерками" оценки C_1 (средние из N_1 результатов "над" пределом измерений) обычно завышены по сравнению с оценками C_0 , сделанными предлагаемым методом. Новый метод позволяет, основываясь на распределении $F(R)$, количественно учесть влияние "прочерков" на общее содержание C_0 в 13 фациях из 16, предположить возможность "стерильности" по висмуту остальных 3 фаций (9, 14 и 16), выделив их из ряда других бедных фаций (где $C_1 < 0,2$), а для 6 фаций (1, 4–6, 8, 13) также и оценить величину содержания C_2 "под прочерками".

Рассматриваемый пример методически интересен разнообразием ситуаций и тем, что показывает определенные возможности предлагаемого метода даже при весьма малом числе наблюдений. Как положительный факт отметим, что многие фации, не охарактеризованные в работе [86] даже величиной C_1 ($C_1 < 0,2$), теперь удается, хотя и приближенно, оценить величиной C_0 , если $W_+ \neq 0$ (фации 2, 3, 10–12). Для этого мы пользуемся непосредственно обратной (аналитической) функцией информационного распределения $F^*(W_+)$, чтобы сначала определить R_0 , а затем $C_0 = \Pi R_0$; не рассматривая в этих случаях отдельно выборки N_1 и N_2 , мы, следовательно, предполагаем, что обе они имеют общее математическое ожидание. Такое допущение возможно при малых, фоновых, вариациях содержаний (это подтверждают их малые размахи, см. табл. 100).

К оценке региональных и подобных средних. Обсудим кратко возможность применения информационного распределения для оценки разного рода средних в геохимической и петрохимической практике. Продолжая предыдущую задачу (см. табл. 100), оценим для примера генеральное среднее содержание висмута в вулканогенной толще Восточного Карамазара по числу наблюдений N_0 (по необходимости предполагаем, что N_0 в какой-то мере отражает массы соответствующих фаций).

Имеем $K_0 = 16$ фаций, из которых $K_1 = 13$ численно охарактеризованы ($W_+ = 0,8125$), а $K_2 = 3$ (где $C_0 = 0,0$) соответствуют "прочеркам".

Алгоритм решения: 1) определить среднее содержание в определенной части выборки фаций (K_1): $\bar{C}_1 = \frac{\sum_1^{K_1} (N_0 C_0)}{\sum_1^{K_1} N_0}$; 2) определить относительные содержания в определенной части выборки (K_1) и в неопределенной

Таблица 100

Средние содержания висмута в 16 фациях вулканитов Восточного Карамазара (C_1 – "над" прочерками, C_2 – "под" прочерками, C_0 – общее)

Фация*	По авторам [86]					Предлагаемым методом			
	N_1	N_2	N_0	Размах, г/т	C_1 , г/т	W_+	R_0	C_2 , г/т	C_0 , г/т
1	6	5	11	< 0,2–8,0	1,7	0,545	4,69	0,02	0,94
2	7	3	10	< 0,2–0,3	< 0,2	0,700	1,53	–	~ 0,32
3	10	8	18	< 0,2–0,5	< 0,2	0,555	1,12	–	~ 0,22
4	3	1	4	< 0,2–0,5	0,3	0,750	1,29	0,13	0,26
5	4	3	7	< 0,2–2,0	0,5	0,571	1,60	0,08	0,32
6	9	2	11	< 0,2–1,5	0,4	0,818	1,73	0,10	0,35
7	3	0	3	0,2–0,5	0,3	1,000	∞	–	0,30
8	2	1	3	< 0,2–0,8	0,5	0,667	1,80	0,08	0,36
9	0	4	4	< 0,2	< 0,2	0,000	0,00	–	~ 0,0
10	1	2	3	< 0,2–0,2	< 0,2	0,333	0,71	–	~ 0,14
11	1	2	3	< 0,2–0,2	< 0,2	0,333	0,71	–	~ 0,14
12	2	3	5	< 0,2–0,5	< 0,2	0,400	0,82	–	~ 0,16
13	3	2	5	< 0,2–1,0	0,3	0,600	1,17	0,13	0,23
14	1	1	1	< 0,2	< 0,2	0,000	0,00	–	~ 0,0
15	3	0	3	0,2–1,0	0,4	1,000	∞	–	0,40
16	0	1	1	< 0,2	< 0,2	0,000	0,00	–	~ 0,0

* 1 – кварцевые порфиры, 2 – липарит-дацитовые туфолавы, 3 – липаритовые туфолавы, 4 – лавы сферолитовых порфиров, 5 – фельзит- и кварцевые порфиры, 6 – кварцевые сферолит-порфиры, 7 – туфы липаритовых порфиров, 8 – кварцевые фельзит-порфиры, 9 – андезитовые и др. порфиры, 10 – туфы фельзитовых кварцевых порфиров, 11 – андезит-дацитовые порфиры, 12 – туфы липаритовых порфиров, 13 – липаритовые порфиры, 14 – андезит-дацитовые порфиры, 15 – липаритовые дациты, 16 – андезитовые порфиры.

(K_2) соответственно: $\bar{R}_1 = \bar{C}_1/\Pi$ и $\bar{R}_2 = 1/\bar{R}_1$; 3) то же во всей выборке объемом $K_0 = K_1 + K_2$: $\bar{R}_0 = \bar{R}_1 \bar{W}_+ + \bar{R}_2 (1 - \bar{W}_+)$; 4) вычислить искомую оценку генерального среднего $\bar{C}_0 = \Pi \bar{R}_0$, а также среднего в фациях, численно вообще не охарактеризованных анализом: $\bar{C}_2 = \Pi \bar{R}_2$.

В итоге получаем искомый кларк висмута для вулканогенной толщи региона $\bar{C}_0 = 0,31$ г/т, а кроме того, предполагаемую оценку среднего содержания $\bar{C}_2 = 0,11$ г/т висмута в 3-х наиболее "стерильных" фациях андезитовых и др. порфиров, андезит-дацитовых и андезитовых порфиритов и $C_1 = 0,36$ г/т в остальных 13 фациях ($\bar{R}_0 = 1,552$, $\bar{R}_1 = 1,780$, $\bar{R}_2 = 0,562$).

Мы полагаем, что подобным образом, когда имеются сведения о количестве наблюдений – K_0 и K_1 или K_2 , могут быть корректнее оценены или откорректированы значения других средних величин, широко используемых в геохимии и петрохимии.

О критериях согласия эмпирического распределения с информационным законом. Оценки могут быть сделаны общепринятыми методами, в частности, пользуясь критерием χ^2 [48 и др.]. Укажем на возможность быстрого решения этой и других задач с помощью вероятностного трафарета (рис. 73). Для его построения по оси ординат в масштабе, указанном на шкале R , справа откладываются значения $F^*(W_+)$ из табл. 95, после чего

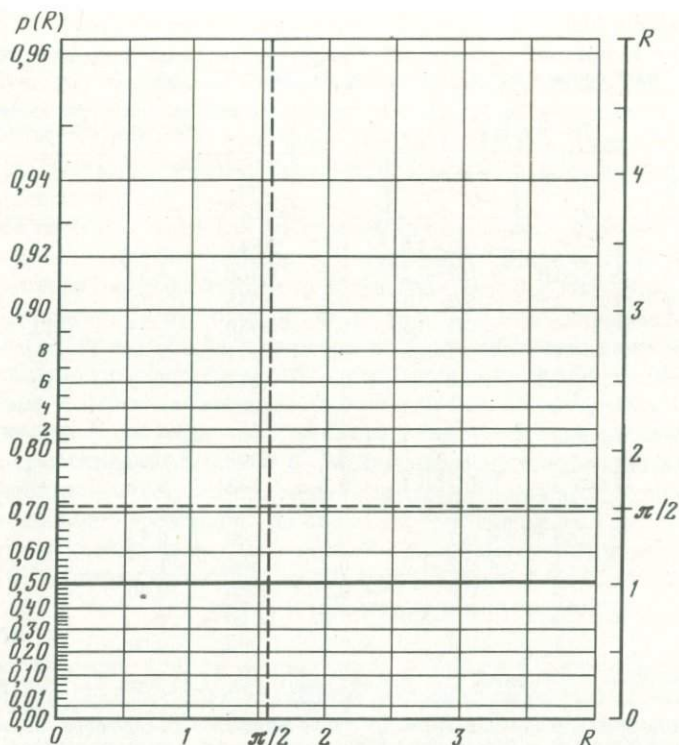


Рис. 73. Вероятностный графарет информационного распределения

на шкале интегральной вероятности $p(R)$, слева, обозначаются соответствующие величины W_+ .

Теоретическому распределению соответствует прямая Генри, проходящая через начало координат и точки математического ожидания [$R = \pi/2$; $p(R) = 0,7116$] и медианы генеральной совокупности [$R = 1$; $p(R) = 0,5$]. Выборочное распределение, согласующееся с информационным законом, характеризуется случайным рассеянием наблюдений (точек) относительно прямой Генри, проходящей через центр распределения и медиану всех выборочных данных (включая "прочерки").

В заключение следует еще раз обратить внимание исследователей, что среднее арифметическое информационного распределения $F(R)$ для выборки не является состоятельной оценкой математического ожидания переменной R . Это обуславливает ряд трудностей его использования, в частности и оценку согласия выборочного распределения с теоретическим. По нашему опыту меньшие трудности и гораздо меньшие погрешности имеют место для $R < 2-3$, т. е. для содержаний, соизмеримых с пределом обнаружения; во многих случаях полезно использовать оценки по медиане, как вообще уже рекомендовалось [165].

К ПРОИСХОЖДЕНИЮ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ОШИБОК

Качество измерений химического состава горных пород определяется в настоящее время малоудовлетворительным состоянием проблемы правильности результатов, в первую очередь тем, что исследователю все еще не может быть гарантировано получение правильного результата от выбранной им аналитической лаборатории с необходимой надежностью (гл. I). С другой стороны, положительным и важным в принципиальном отношении является установление при этом факта состоятельности получаемой от лабораторий аналитической информации, иначе говоря — способности наших методов в целом, в их совокупности, адекватно отражать действительный состав изучаемых объектов, а также и факта устойчивости аналитической системы с течением времени.

Была показана эффективность стандартных образцов в качестве основного материального средства, обеспечивающего наряду с совершенствованием методов не только снижение величин межлабораторных погрешностей вновь создаваемой информации, но и позволяющего существенно лучше использовать уже имеющуюся. Можно было видеть, что эффективность СО неодинакова в зависимости от применяемого аналитического метода и уровня измеряемого содержания. Более точные методы, при более высоких содержаниях, легче поддаются регулированию, чем методы менее точные, особенно полуколичественные и при низких содержаниях определяемых компонентов. Кроме того, на эффективность СО влияют (гл. II) и сами погрешности их аттестации, которые тем выше, чем ниже уровень аттестуемых содержаний. Последнее связано с тем, что аналитические измерения весьма часто выполняются в условиях недопустимой близости к нижнему пределу измерений, при недостаточно высоких R (гл. VI). Кроме того, фактический материал, приведенный в других главах (особенно III и IV), позволяет предполагать существование и других факторов, обусловленных главным образом составом и особенностями проб, которые в совокупности с другими свидетельствуют о большой сложности выявления, а следовательно, и исключения межлабораторных ошибок из получаемых результатов.

Все это не позволяет надеяться на сколько-нибудь быстрое и тем более полное или всеобъемлющее решение проблемы правильности измерений состава минерального вещества. Этим определяется актуальность, с одной стороны, конкретизации всех возможных источников межлабораторных ошибок, а с другой, — их обобщения, или выработки таких достаточно общих представлений о них, которые позволяли бы направить усилия аналитиков и метрологов в достаточно целесообразном и конструктивном направлении. Этим задачам и посвящена заключительная глава.

Основным содержанием проблемы является, как уже говорилось, неизменно наблюдаемое в межлабораторных экспериментах существенное превышение межлабораторных дисперсий любых результатов анализа (σ_1^2) над соответствующими внутрилабораторными (σ_2^2). На современном уровне знаний и при современном состоянии технических средств измерений (аналитические методики, градуированные образцы и т. д.) и контро-

ля измерений (методы нормирования и контроля качества и т. п.) неравенство $\sigma_1^2 \gg \sigma_B^2$, описывающее этот установленный факт для всех областей измерений состава веществ и материалов, еще не может быть приведено во всех практически важных случаях к требуемому приближенному равенству $\sigma_1^2 \approx \sigma_B^2$. Существующие представления о природе этого явления недостаточны даже для его качественного объяснения, а тем более для исключения действия межлабораторного фактора на результаты анализа.

Встречаются попытки объяснить существование неравенства $\sigma_1^2 \gg \sigma_B^2$ отсутствием или слабостью метрологического контроля [98, с. 262]. Однако и при наличии такового влияние фактора, как известно, не снимается: в любой стране действует система поверки весов и разновеса, но это не исключает межлабораторных расхождений результатов даже прямого взвешивания массы шариков [175].

Формально, метрологические взгляды, развиваемые, например, В.Дж. Юденом [236], Ю.Л. Плинером, В.В. Степиным и В.Н. Устиновой [98], сводятся к утверждению, что при "корректном учете реальных ошибок" обе дисперсии σ_1^2 и σ_B^2 имели бы одинаковую величину. По мнению авторов [98], "разочаровывающие результаты", получаемые при межлабораторных испытаниях, обусловлены нереалистической оценкой методов. Посмотрим, как оценивались в последние 2-3 десятилетия метрологические характеристики аналитических методов. Достаточно общепринятая практика состояла и все еще состоит в проведении разработчиком внутрилабораторных испытаний метода, в частности, — по воспроизводимости результатов и правильности.

Воспроизводимость метода оценивается либо по результатам многократного анализа образца, либо по результатам парных определений в серии образцов, пользуясь выражениями:

$$s_B^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2,$$

где x_i — измеренное значение, \bar{x} — среднее, n — число измерений образца (порядка 30), или:

$$s_B^2 = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^m (x_{j1} - x_{j2})^2,$$

где x_{j1} и x_{j2} — измеренные парные (параллельные, повторные) значения в j -ом образце серии, m — число образцов (порядка 30); число степеней свободы при первом способе $f_B = n - 1$ при втором $f_B = m$. Последний предпочтительнее, ибо полнее учитывает вариации состава образцов [88, 102]; на практике используют оба способа [10].

Правильность методов, пока отсутствовали стандартные образцы, оценивалась главным образом по средним результатам (\bar{x}_j), найденным в серии из m образцов с "надежно установленными" содержаниями компонента (C_j). Образцами обычно служили: синтетические смеси, имитирующие химический состав горных пород, "пустые породы" с добавками определяемых соединений (способы "введено-найденно") или образца реальных пород, многократно анализированные обычно химическими методами, о которых предполагалось, что они свободны от систематических погреш-

ностей. Все разнообразие способов можно свести к статистической оценке существенности "межметодной" дисперсии s_M^2 для отклонений $|\bar{x}_j - C_j|$:

$$s_M^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (\bar{x}_j - C_j)^2$$

по сравнению с дисперсией s_B^2 , найденной по вышеприведенным выражениям.

Понятно, что при оценке когда-то разрабатывавшихся, а ныне применяемых методов, дисперсионное отношение s^2/s_B^2 всегда незначимо отличалось от единицы, ибо трудно найти описание метода, который рекомендовался бы при констатации значимых систематических ошибок. Так как в действительности, напротив, всегда $s_M^2/s_B^2 \gg 1$ (это устанавливается в любом объективно поставленном межлабораторном эксперименте), то нельзя найти оправдания тому, что указанное несоответствие долгое время оставалось вне поля зрения метрологи. Как правильно подчеркнул А.Б. Шаевич, "метрологи, к сожалению, после Д.И. Менделеева, в лице которого химия и метрология органически сочетались, основное внимание до последнего времени уделяли внимание проверке аппаратуры и отдельным видам физико-химических измерений..., но не проблеме точности определений состава в целом" [156, с. 8]¹.

Метрология оказалась неподготовленной к разрешению проблемы правильности анализа вещества.

Поэтому едва ли продуктивно искать причины межлабораторных расхождений в отсутствие чего-либо, хотя бы и "корректного" метрологического контроля. Следовательно, не питая иллюзий и излишних надежд на нужные, но пока неэффективные метрологические строгости ("гостирование" методик, аттестацию лабораторий и т. п.), полезнее обратить внимание на физически содержательные, материальные источники межлабораторных ошибок. При этом необходимо со всей определенностью заявить, что дисперсия σ_1^2 , по сложившейся традиции называемая "межлабораторной", не мыслится нами "объективно существующей" где-то между лабораториями, как иногда полагают [98, с. 263], а является характеристикой тех же лабораторий, но рассматриваемых в совокупности. Межлабораторные погрешности σ_1 , как и внутрилабораторные σ_B , в действительности допускаются в тех же самых лабораториях, но их значимые различия по величине, определяемые рассмотрением в статистически различных ансамблях измерений (межлабораторном и внутрилабораторном), дает основание искать источники межлабораторных ошибок внутри лабораторий, но с учетом различия ансамблей.

Мысль, что неравенство $\sigma_1^2 \gg \sigma_B^2$ может быть объяснено более широкими вариациями факторов в межлабораторном ансамбле измерений по сравнению с внутрилабораторными, принадлежит В.В. Налимову, который также предполагал, что "...разнообразие в условиях работы лабораторий различным образом сказывается на неодинаковых по составу пробах" [88, с. 237]. Определенная трудность заключается в том, что, имея дело в эксперименте каждый раз с одинаковыми по составу и свойствам средними

¹ Термин "точность" употреблен в том же смысле, что и "правильность".

пробами, условия приготовления которых гарантирует их практически ничтожно малую неоднородность, мы почти всегда наблюдаем межлабораторные ошибки, во много раз превосходящие как погрешности, обусловленные анализируемой пробой (ее неоднородностью, а также возможной непредставительностью массы), так и погрешности выполнения измерений аналитического сигнала. Межлабораторные ошибки оказываются доминирующими по их вкладу в результат измерения состава. Они изучаются нами специальным методом, охарактеризованным ниже.

ГРАФОАНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ОШИБОК

Сопоставляя между собой межлабораторные результаты определения SiO_2 в граните G-1 и диабазе W-1, А.Б. Вистелиус и Ф. Чейз в состоявшейся острой дискуссии [179, 180, 231, 232] пришли к различному объяснению причин парной положительной корреляции подобных результатов (корреляция легко обнаруживается по рассеянию фигуративных точек вдоль главной диагонали $y = x$). Итогда дискуссии подвел Ф. Фланангэн, который привел новые данные об условиях эксперимента с образцами G-1 и W-1, не учтенные в указанной дискуссии [192]. По мнению Ф. Чейза, главная причина корреляции — это систематические ошибки лабораторий, по А.Б. Вистелиусу, — это гетерогенность материала образцов (по размеру частиц, их форме, плотности, а также распределению внутри поступившей в лабораторию фасовки). Ф. Фланангэн отметил, что участники дискуссии не учли ряда обстоятельств, в частности того, что корреляции относились к средним результатам лабораторий, а не к индивидуальным, и высказался в пользу большей вероятности аргументов Ф. Чейза.

При справедливости гипотезы Ф. Чейза следует ожидать устойчивых систематических отклонений, хотя бы по знаку, при одновременном анализе в данной лаборатории серии проб, как различных по составу, так и одинаковых (дубликатов). Последнее означало бы одновременно отклонение гипотезы А.Б. Вистелиуса вследствие невероятности согласованного занижения или завышения лабораториями результатов анализа одной и той же пробы из разных, случайно выбранных фасовок, т. е. ее дубликатов. Широкое использование дубликатов в нашем эксперименте позволяет разобраться в этих вопросах.

Разработанный нами метод основан на графическом (рис. 74) или аналитическом разложении двумерного вектора (R), исходящего из общего центра распределения изучаемой совокупности переменных x и y с координатами $[\bar{x}; \bar{y}]$ и описывающего каждую рабочую точку A_i с координатами $[x_i; y_i]$. Рабочие точки представляются парными результатами изучаемой совокупности в прямоугольной Декартовой системе координат (x и y), причем всегда справедливо равенство $R_i^2 = R_{xi}^2 + R_{yi}^2$, в котором R_{xi} и R_{yi} суть абсолютные отклонения изучаемых i -х парных результатов x_i и y_i от соответствующих им центров распределений \bar{x} и \bar{y} : $R_{xi} = x_i - \bar{x}$, $R_{yi} = y_i - \bar{y}$. По существу, отклонения R_{xi} и R_{yi} являются оценками правильности проверяемых результатов x_i и y_i . Во всех случаях x_i и y_i суть средние результаты (см. в гл. I: "Постановка исследования").

Для выделения систематической компоненты (δ) одного знака в этом

Р и с. 74. Схема разложения межлабораторных ошибок

методе получают проекцию вектора R на главную "диагональную" прямую вида $y = a + x$, проходящую через центр распределения переменных $[\bar{x}; \bar{y}]$ под 45° к оси абсцисс при условии равных масштабов по x и y .

Другую компоненту (s), которая при изучении дубликатов отражает случайный фактор, а при изучении разных образцов — неслучайные, часто комплементарные отклонения (разного знака), получают, проецируя вектор R на вспомогательную "диагональную" прямую перпендикулярную главной, и выражаемую уравнением вида $y = a' - x$, при том также проходящую через центр распределения переменных $[\bar{x}; \bar{y}]$ под углом 135° к абсциссе.

Значения коэффициентов a и a' в указанных уравнениях определяется из выражений: $a = \bar{y} - \bar{x}$, $a' = \bar{y} + \bar{x}$.

Систематическая (δ) и случайная либо комплементарная (s) компоненты далее могут быть разложены по направлениям осей координат; все значения δ_x , δ_y и s_x , s_y отсчитываются от центра распределения (O). Кроме того, вектор R также может быть графически разложен на компоненты R_x и R_y (см. рис. 74).

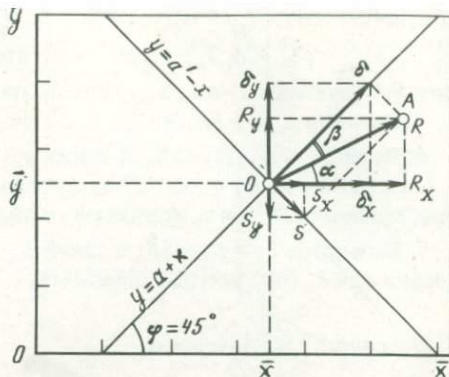


Схема основных расчетов

0. Переменные x и y охарактеризованы N парными результатами анализа x_i и y_i со средними из N наблюдений, равными \bar{x} и \bar{y} (центр распределений); масштабы по осям координат — одинаковые (в процентах массы, г/т и т.п.).

1. Вычислить $R_{xi} = x_i - \bar{x}$ и $R_{yi} = y_i - \bar{y}$, приняв знаки по квадрантам $I-IV$, определяемым центром распределений, соответственно: "+" и "+" для I квадранта, "-" и "+" для II , "-" и "-" для III , "+" и "-" для IV .

2. Вычислить $\text{tg } \hat{\alpha}_i = R_{yi}/R_{xi}$, а затем угол $\hat{\alpha}_i = \arctg (R_{yi}/R_{xi})^0$.

3. Определить угол α_{0i} поворота радиуса — вектора R_i , соответственно для квадрантов: $\alpha_{0i}^I = \hat{\alpha}_i$, $\alpha_{0i}^{II} = 180^\circ + \hat{\alpha}_i$, $\alpha_{0i}^{III} = 180^\circ - \hat{\alpha}_i$, $\alpha_{0i}^{IV} = 360^\circ - \hat{\alpha}_i$ или $\alpha_{0i}^{IV} = 180^\circ - \hat{\beta}_i$ (см. ниже), отсчитывая углы α_{0i} от оси x в I квадранте как обычно против часовой стрелки соответственно квадрантам.

4. Вычислить угол $\hat{\beta}_i = \hat{\alpha}_i - 45^\circ$, а затем значения β_{0i} по квадрантам

* Эта прямая не является в полном смысле диагональю, так как она может и не проходить через начало координат (в частном случае это наблюдается при $\bar{x} = \bar{y}$, чаще для дубликатов, анализируемых одинаковым методом); она выражает свойство равного приращения сравниваемых переменных.

соответственно: $\beta_{0i}^I = \alpha_{0i}^I - 45^\circ = \hat{\beta}_i$, $\beta_{0i}^{II} = \alpha_{0i}^{II} - 45^\circ$, $\beta_{0i}^{III} = \alpha_{0i}^{III} - 45^\circ$, $\beta_{0i}^{IV} = \alpha_{0i}^{IV} - 45^\circ$ или $\beta_{0i}^{IV} = 360^\circ + \hat{\beta}_i$, отсчитывая их значения от "главной" прямой (диагонали) в I квадранте против часовой стрелки.

5. Вычислить $R_i = R_{yi} / \sin \hat{\alpha}_i$.

6. Вычислить $s_i = R_i \sin \hat{\beta}_i$, а также $s_{xi} = s_i \cos(90^\circ + \varphi) = -0,707 s_i$ и $s_{yi} = s_i \sin(90^\circ + \varphi) = +0,707 s_i$ (учесть, что знаки при s_x и s_y всегда разные, причем знак при s_y совпадает со знаком при s_i).

7. Вычислить $\delta_i = R_i \cos \hat{\beta}_i$, а также $\delta_x = \delta_y = \delta_i \sin \varphi = \delta_i \cos \varphi = +0,707 \delta_i$ (знаки при δ_x и δ_y всегда совпадают).

Интерпретация диаграмм

Результаты разложения векторов R_i и рассеяние совокупности точек A_i на графике интерпретируются в соответствии с обобщающей диаграммой, изображенной на рис. 75.

Если ϵ_x и ϵ_y суть, например, предельные погрешности средних \bar{x} и \bar{y} для $\alpha\%$ -ной доверительной вероятности, то попадание фигуративной точки (A_i) внутрь заштрихованного прямоугольника означает практическую безошибочность обоих результатов (x_i и y_i); попадание точки в заштрихованные области A , B , B или Γ означает отсутствие существенной ошибки только по одному из результатов (x_i или y_i); попадание точки в любую незаштрихованную область любого квадранта означает наличие существенных ошибок по обоим переменным (x_i и y_i).

Попадание фигуративной точки на главную диагональ (III-I), означает наличие постоянной систематической ошибки (значимой за пределами внутреннего прямоугольника) и отсутствие случайной, либо комплементарной.

Рассеяние точек вдоль и вблизи главной диагонали выявляет положительную корреляцию между переменными: в направлении OI имеет место пропорциональное (одного знака) завышение результатов по x и по y , в направлении $OIII$ такое же занижение их.

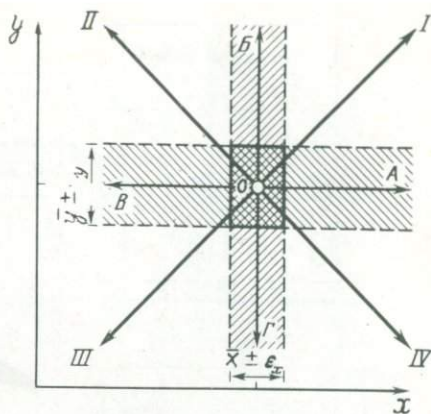
Рассеяние точек вдоль и вблизи вспомогательной диагонали выявляет отрицательную корреляцию между переменными, часто свидетельствуя также о неслучайных ошибках компенсационного типа — разного знака для изучаемых переменных, особенно о комплементарных ошибках химического анализа: в направлении OII имеет место занижение результата по x при завышении по y , в направлении OIV , наоборот, завышение результата по x при занижении по y .

Рассеяние точек в направлении OA характеризует избирательное завышение результатов по x при правильных (в области A) или относительно правильных результатах по y . Аналогично может иметь место соответствующее избирательное завышение или занижение результатов по одной из переменных в направлениях OB , OB и OG .

В остальных случаях, т.е. когда фигуративные точки не попадают в "особые" заштрихованные области или на диагонали, для количественной интерпретации ошибок целесообразно использовать аналитическое разложение векторов, как описано выше. Указанные выше рекомендации не исчерпывают возможностей метода. Полезным примером является прове-

Р и с. 75. К интерпретации межлабораторных ошибок

O — центр распределений переменных X и Y ; $\bar{x} \pm \epsilon_x$ и $\bar{y} \pm \epsilon_y$ — доверительные интервалы средних значений переменных; $I-IV$ — обозначение квадрантов диаграмм; OI и $OIII$ — направления по главной диагонали, OII и OIV — направления по вспомогательной диагонали; OA , OB , OB , OG — направления по изучаемым переменным



дение параллельно диагоналям линий, ограничивающих $\alpha\%$ -ные доверительные области для компонентов δ и s разложения вектора R . При изучении дубликатов выделение вдоль главной диагонали доверительной области, характеризующей случайные погрешности (внутри области), позволяет выделить фигуративные точки, значимо выходящие за ее пределы, а выделение подобной области вдоль вспомогательной диагонали — выделить точки, значимо выходящие за ее пределы вследствие постоянной по знаку систематической ошибки. При изучении разных проб подобные построения выполняются приближенно.

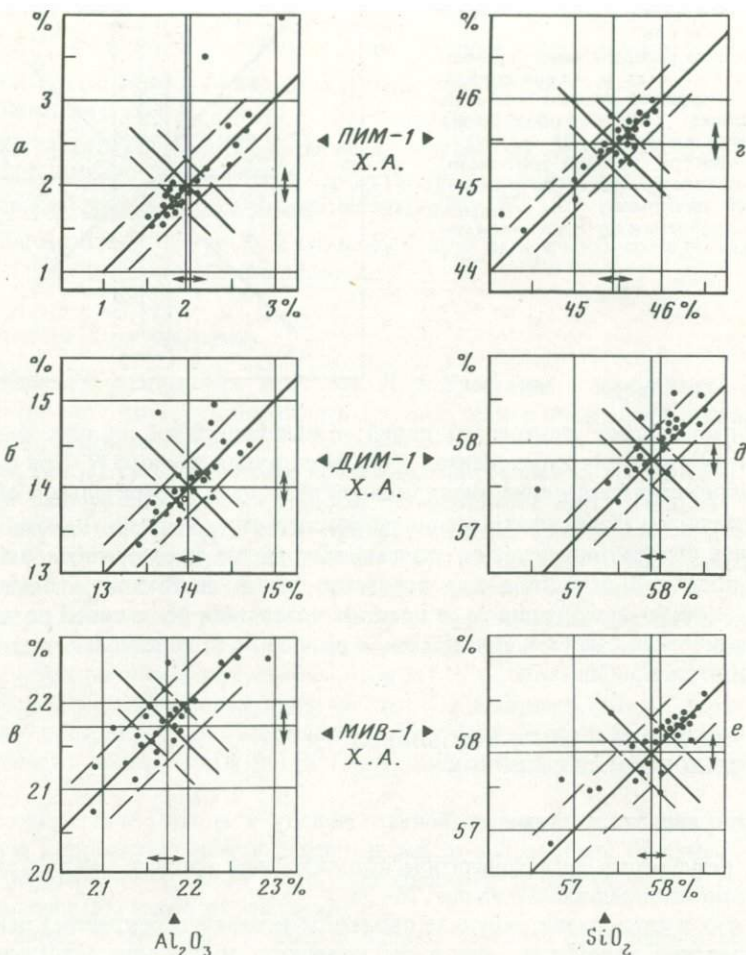
РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ИСТОЧНИКОВ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ОШИБОК

Анализ парных диаграмм

Ряд результатов графо-аналитического изучения пары x межлабораторных статистик представлен на рис. 76–78.

На этих и следующих рисунках выделены (прямое перекрестие) центры распределений переменных по осям координат и при них (стрелки) — 95%-ные доверительные грани: межлабораторных средних; обозначены главная и вспомогательная диагонали (косое перекрестие) и 95%-ные доверительные области для компонент разложения δ и s .

Установлено (см. рис. 76, $a, б, в, г, д, е$ для метода химического гравиметрического метода, рис. 77, $a, б$ — для метода фотометрии пламени и рис. 77, $в$ — для метода ПСА), что при параллельном анализе зашифрованных дубликатов обозначенных на рисунках образцов имеет место практически не зависящее от аналитического метода, образца и компонента преимущественное систематическое по происхождению рассеяние фигуративных точек разных лабораторий вдоль главной диагонали. Распределение точек по характерным областям диаграмм показано в табл. 101, где N_0 — частота попадания точек в 95%-ную доверительную область, ограниченную значениями $\bar{x} \pm \epsilon_x$ и $\bar{y} \pm \epsilon_y$ для средних, $N_{ГД}$ — в область, соответствующую неслучайному рассеянию вдоль главной диагонали (за вычетом точек, оказавшихся внутри доверительной области "случайного" фактора — вдоль



Р и с. 76. Парные диаграммы
a-e – сравнение дубликатов

вспомогательной диагонали), $N_{\text{всп}}$ – в область, соответствующую случайному рассеянию (для дубликатов или комплементарному) для разных проб (за вычетом точек, оказавшихся внутри доверительной области "неслучайного" фактора – вдоль главной диагонали); N' – обозначена частота попадания точек в доверительную область при всей главной диагонали. Из табл. 101 видно, что систематическое рассеяние вдоль главной диагонали, свидетельствующее о постоянных ошибках большинства лабораторий, явно преобладает над случайным.

Варианты, представленные на рис. 76, были подвергнуты детальному изучению аналитическим методом. В результате разложения в каждом варианте векторов R всех $N = 29$ фигуративных точек на составляющие $\delta_x = \delta_y$ (систематическую по осям x и y) и $s_x = s_y$ (случайную по тем же

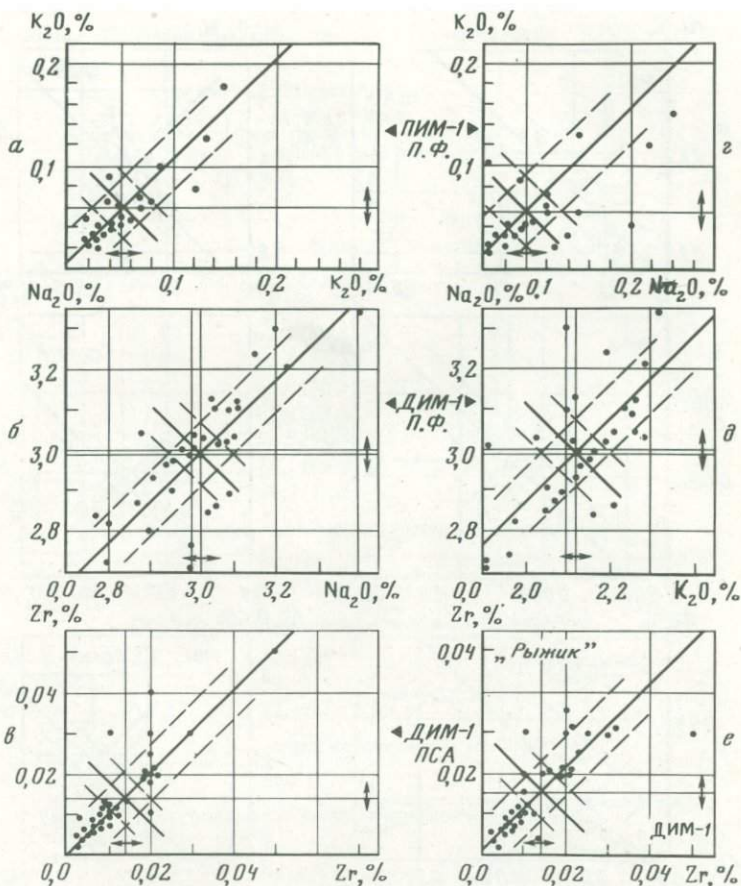


Рис. 77. Парные диаграммы

а-в — сравнение дубликатов; z-d — сравнение разных элементов в одной пробе; е — сравнение разных проб

осям) были оценены их средние значения $\bar{\delta}_x = \bar{\delta}_y$ и $\bar{s}_x = \bar{s}_y$. Для SiO_2 соответствующие оценки составили (абс.%) : 0,40 и 0,070 по перидотиту ПИМ-1, 0,26 и 0,089 — по диабазу ДИМ-1 и 0,31 и 0,075 — по миаскиту МИВ-1. Соответственно тем же СО оценки для Al_2O_3 оказались того же порядка: 0,27 и 0,060; 0,36 и 0,074; 0,30 и 0,083. Они четко свидетельствуют о том, что случайные компоненты межлабораторных ошибок меньше систематических (не менее, чем в три раза). Знаки систематических отклонений результатов определения SiO_2 или Al_2O_3 в 29 лабораториях в 2/3 случаев совпадали для всех этих образцов, т.е. "принадлежали" лабораториям независимо от типа образцов. Примерно в 60% случаев при этом имело место чередование знаков по SiO_2 и Al_2O_3 в каждой лаборатории (комплементарные ошибки).

Далее установлено (см. рис. 77, z, d), что это же может иногда иметь место и при определении данным методом в одном и том же образце раз-

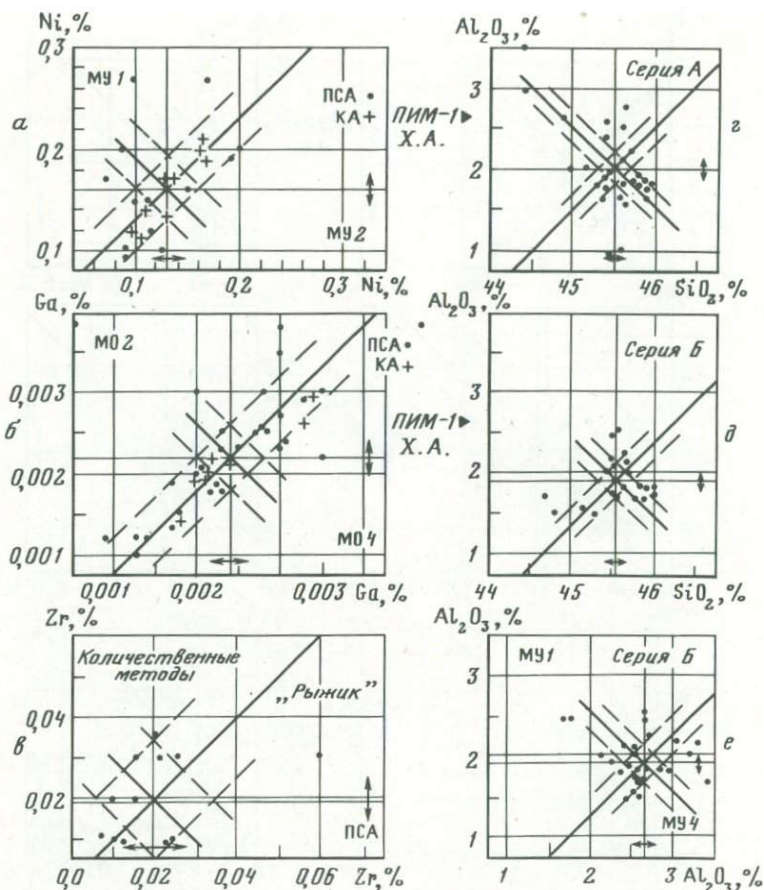


Рис. 78. Парные диаграммы

а-б - сравнение разных проб; в - сравнение разных методов; г-д - комплементарные ошибки (г - наличие, д - отсутствие); е - сравнение разных проб

ных компонентов; в приведенных примерах (метод фотометрии пламени) не исключено взаимное влияние элементов, что видно по повышенным значениям $N_{в\text{сп}}$ (см. табл. 101).

Установлено также (см. рис. 77, е, рис. 78, а, б), что диагональное рассеяние, свидетельствующее о постоянных систематических ошибках лабораторий, особенно обусловленных неправильным градуированием, весьма характерно для определения в разных пробах микрокомпонентов химическими, физическими и физико-химическими методами, не исключая метода ПСА (обозначен точками) и количественных методов (крестики), см. также табл. 101.

Диаграммы подтверждают отсутствие корреляций ($\rho = +0,2$) при определении компонента в образце двумя независимыми методами (см. рис. 78, в и табл. 101), в данном случае циркония методами ПСА и количественными, что согласуется с результатами гл. I (см. разд. "Постановка исследования").

Таблица 101

Распределение лабораторий по областям парных диаграмм ($\alpha = 0,95$), %

Опыт (№ рис.)	Область			$N_{ГЛ}/N_{ВСП}$
	внутри границ средних N_0	вне границ вспомогательной диагонали $N_{ГЛ} (N'')$	вне границ главной диагонали $N_{ВСП}$	
При изучении дубликатов				
76а	20,5	72,5 (93,0)	6,9	10,5
б	17,3	69,1 (86,3)	13,8	5,0
в	41,4	62,1 (89,8)	10,3	6,0
г	24,1	52,2 (86,3)	13,8	3,8
д	17,3	65,6 (86,3)	13,8	4,8
е	17,3	62,1 (89,8)	10,3	6,0
77а	30,4	56,5 (91,4)	8,7	6,5
б	9,4	78,1 (68,8)	31,3	2,6
в	5,7	80,0 (85,8)	14,3	5,6
При определении методом разных компонентов пробы				
77г	27,3	50,0 (63,3)	31,8	1,6
д	16,1	72,2 (61,4)	38,7	1,9
При определении компонента в разных пробах				
77е	2,8	88,5 (80,0)	20,0	4,4
78а	9,1	59,1 (72,8)	27,2	2,2
б	10,8	81,1 (75,7)	24,3	3,3
При сравнении независимых методов				
78в	15,4	46,2 (69,2)	23,1	2,0
При гравиметрическом определении окислов				
78г	13,6	55,2 (31,8)	75,9	0,7
д	13,0	55,2 (43,5)	55,2	1,0
е	11,5	61,6 (34,6)	61,6	1,0

Грубые систематические ошибки, подобные ошибкам градуирования при определении микрокомпонентов всеми аналитическими методами, оказались нехарактерными лишь для наиболее высоких содержаний кремнезема, глинозема, редко других компонентов, определяемых методом гравиметрии. Здесь на I этапе эксперимента (серия А, первичные данные опубликованы [150]) преобладали комплементарные ошибки, выражавшиеся в частом завышении Al_2O_3 , иногда других окислов, при занижении SiO_2 — см. рис. 78, г. Однако уже на II этапе (серия Б) они, как показывает рис. 78, д, были практически исключены лабораториями, что мы объяснили положительным влиянием распределения наших первых 4-х СО (см. гл. I, рис. 38). Это видно и из рис. 78, е, на котором диагональная корреляция уже отсутствует (табл. 101).

Таким образом, анализ парных диаграмм позволяет заключить, что важнейшими по распространенности (и величинам) являются систематические ошибки лабораторий, обусловленные главным образом неправиль-

ным градуированием средств измерений состава (ошибки I рода), а затем разнообразные методические ошибки, характерным примером которых являются комплементарные ошибки химических методов (ошибки II рода). Диаграммы показывают, однако, что этими ошибками причины межлабораторных расхождений не исчерпываются, поскольку, кроме рассеяния результатов по направлениям главной и вспомогательной диагоналей, на диаграммах нередко отмечается попадание фигуративных точек и в промежуточные области. Ошибками I и II рода, соответствующими рассеянию вдоль этих диагоналей, может быть объяснено около 2/3 межлабораторных ошибок.

Источники ошибок I рода

Систематические ошибки I рода, называемые также погрешностями градуирования, характерны для большинства современных физических и физико-химических методов, которые без средств градуирования просто не могут функционировать. Их следует подразделять на погрешности, обусловленные неправильными характеристиками самих средств градуирования (содержаний элементов в "стандартных" растворах, синтетических смесях, контрольных и стандартных образцах анализируемого вещества и т.п.), и погрешности, обусловленные методически неправильным применением этих средств.

В ряде публикаций ставился или обсуждался вопрос о градуировании измерений по "естественным" образцам состава, обычно проводимым по всей схеме анализа как условия получения правильных результатов [11, 12, 147, 150, 211, 217, 219, 221, 227], причем для метода оптического спектрального анализа было показано, что примерно в 1/3 случаев определения разных элементов возникновение систематических ошибок связано с применением для градуирования измерений всевозможных искусственных, а не "естественных" образцов [215].

Отдельные химико-аналитические методы и метод полуколичественного спектрального анализа, в которых прямое градуирование не используется, должны контролироваться по СО состава, так как и для этих методов имеют место значительные межлабораторные расхождения. Сделанные нами оценки эффективности влияния стандартных образцов на правильность результатов анализа горных пород различными методами, а также на правильность оценок содержания компонентов в конкретных лабораториях (см. гл. I разд.: "Эффективность СО", а также рис. 37 и 38) показали, что погрешности градуирования исключаются из результатов измерений тем полнее, чем "точнее" метод измерения и выше измеряемое содержание.

Погрешности градуирования могут быть выявлены с помощью анализа серий СО различного состава. Большей частью они устанавливаются по отклонениям одного знака для средних результатов лабораторий по открытым или шифрованным параллельным дубликам образца, а также по различным образцам.

Для метода ПСА, межлабораторные погрешности которого в наименьшей степени отличаются от случайных внутрилабораторных погрешностей, применение СО наименее эффективно. Однако их следует использовать

для градуирования значений P_1 — нижних пределов измерений (в настоящее время изменчивость значений P_1 в лабораториях велика и составляет ~100 относительных %).

Источники ошибок II рода

Систематические погрешности II рода, называемые также методическими, обусловлены главным образом неправильным, нецелесообразным построением схемы анализа, ошибочными или неполными представлениями о поведении определяемого компонента в ходе анализа.

В ряде случаев они связаны с неудовлетворительным учетом химических или селективных помех определению со стороны других компонентов пробы или извне и многими другими причинами, неблагоприятное воздействие которых обычно может быть исключено путем внесения исправлений, уточнений или ограничений в аналитическую пропись и ее соблюдения.

Практически для всех аналитических методов характерным источником методических погрешностей является выход за пределы измерений — по содержанию определяемого компонента, общему составу проб и т.п., т.е. необоснованно широкое использование метода. Также характерно применение методов в области содержаний, близких к нижнему пределу измерений, приводящее к увеличению доли брака (см. гл. VI). Широко известно "влияние третьих компонентов" в оптическом спектральном анализе, а также влияние формы нахождения элемента в пробе — наиболее частые источники систематических погрешностей этого метода [138 и др.].

К методическим следует отнести также погрешности, обусловленные непредставительной массой аналитических навесок [9, 145, 202, 203, 235 и др.], которая должна рассчитываться для каждого конкретного случая, исходя из поставленных требований, например, по методике [91]. Было показано, что по ряду компонентов, определяемых в ходе химического анализа горных пород (H_2O , P_2O_5 и др.) обычные навески ~0,1–0,5 г бывают недостаточными [145].

Своеобразной разновидностью методических погрешностей являются комплементарные ошибки метода гравиметрии, а иногда и других методов, когда имеет место взаимовлияние определяемых компонентов. Графоаналитический метод (см. выше) — эффективное средство их идентификации; с его помощью выработаны более простые критерии вида $\pm \psi \epsilon$ (гл. V) для выявления скрытых систематических ошибок такого рода.

АНАЛИЗИРУЕМОЕ ВЕЩЕСТВО КАК ИСТОЧНИК НЕЯВНЫХ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ОШИБОК

Проведенный анализ парных диаграмм позволяет объяснить примерно 2/3 наблюдаемых межлабораторных расхождений наличием у лабораторий постоянных по знаку систематических ошибок I рода — главным образом погрешностей градуирования, а также II рода — обычно комплементарных. Этим, казалось бы, формально подтверждается и точка зрения Ф. Чейза—Ф. Фланагэна [179, 180, 192] в дискуссии с А.Б. Вистелиусом [231, 232], предположения которого выглядят менее вероятными. Однако следует иметь в виду, что около 1/3 наблюдений не объясняются указанными

ошибками, а кроме того, вовсе не исключена связь тех и других с анализируемым веществом и его особенностями, т.е. с более глубоким и общим "первичным" источником ошибок. Критерий практики свидетельствует при этом, что ошибки I рода действительно снижаются посредством применения лабораториями правильных средств градуирования (см. разд. "Повышение качества информации", табл. 33, рис. 37 и 38), как и комплементарные методические ошибки II рода (ср. диаграммы рассеяния парных результатов анализа перидотита ПИМ-1 в разновременных сериях А и Б на рис. 78, з, д). Как выглядит диаграмма разложения межлабораторного отклонения в этих сериях для одной из химических лабораторий (№ 59 на рис. 38), показано на рис. 79. Видно, что в серии А лаборатория в результате разложения вектора R_A характеризовалась малой ошибкой I рода (δ_A): компоненты ее разложения по осям координат располагаются внутри доверительной 95%-ной области соответствующих средних межлабораторной совокупности этой серии, но сильно значимой ошибкой II рода (s_A): ее разложение по осям демонстрирует занижение SiO_2 ($s_{AX} = -0,6$ абс.%) при комплементарном завышении Al_2O_3 ($s_{AY} = +0,6$ абс.%). В серии Б, спустя 7 лет, лаборатория в значительной мере исправила методику, снизив погрешности (R_A/R_B) почти втрое; видно, что по Al_2O_3 систематическая погрешность δ_{BY} не выходит за доверительную область этой серии, а по SiO_2 (δ_{BX}) — почти не выходит, но разные знаки значимых погрешностей s_{BX} и s_{BY} указывают теперь на комплементарное завышение SiO_2 ($s_{BX} = +0,18$ абс.%) и занижение Al_2O_3 ($s_{BY} = -0,29$ абс.%). Следовательно, если раньше лаборатория плохо промывала осадок полутурных окислов, то теперь для данного образца имеет место его "переотмывание". В серии А четко выраженные комплементарные ошибки с разными значениями по компонентам имели место по всем образцам — перидотиту, диабазу, гранодиориту и миаскиту, в серии Б это наблюдается только для перидотита (состав осложнен избытком магния), а по остальным образцам знаки случайны.

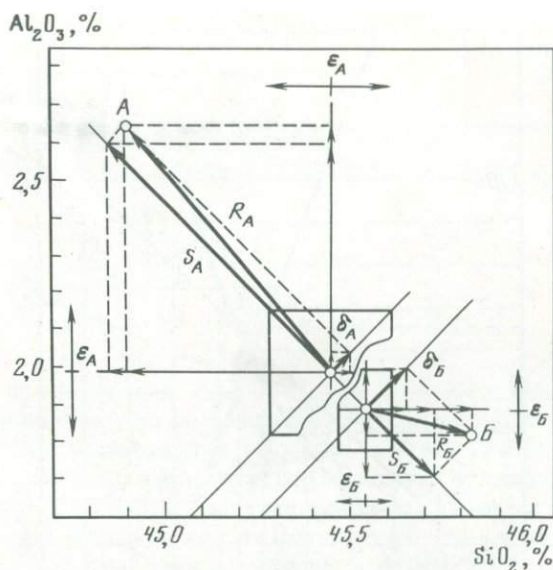
Основаниями для поиска более общего источника межлабораторных ошибок в самой анализируемой пробе, характеризующейся величиной навески, количеством попавшего в навеску определяемого компонента, а также распределением последнего (равномерным или неравномерным), по нашему мнению (гл. I и др.), являются.

1. Воспроизводимость явления $\sigma_1^2 \gg \sigma_B^2$ в различных межлабораторных экспериментах.

2. Тесные отрицательные корреляции между относительными погрешностями, например V_1 или V_B , с одной стороны, и величиной определяемого содержания компонентов С, с другой, наблюдаемые при количественном анализе независимо от типов горных пород, компонентов и используемых методик (см. рис. 10, 11, 13).

3. Сохранение указанных корреляций на уровне рассмотрения специально отобранных, т.е. наиболее надежных, аттестационных совокупностей межлабораторных результатов (см. рис. 49, 51, 53, 55), а кроме того, и на уровне рассмотрения погрешностей аттестации различных СО (относительной погрешности адекватности σ_{00} , см. рис. 47).

4. Подтверждение физической природы подобных корреляций на конкретных "сквозных" компонентах (см. рис. 14).



Р и с. 79. Комплементарные ошибки отдельной лаборатории при анализе перидотита
 А — ошибки на I этапе, Б — то же, на II этапе, спустя 7 лет

5. Наличие положительных корреляций между погрешностями, полученными в различных ансамблях измерений (внутри- и межлабораторных, см. рис. 12).

6. Наличие не зависящей от методов анализа функциональной связи вероятности обнаружения компонента (W_+) и доли брака результатов с величиной относительного содержания определяемого компонента (R), выражаемого в единицах, равных нижнему пределу обнаружения (см. гл. II, рис. 1–3 и др.).

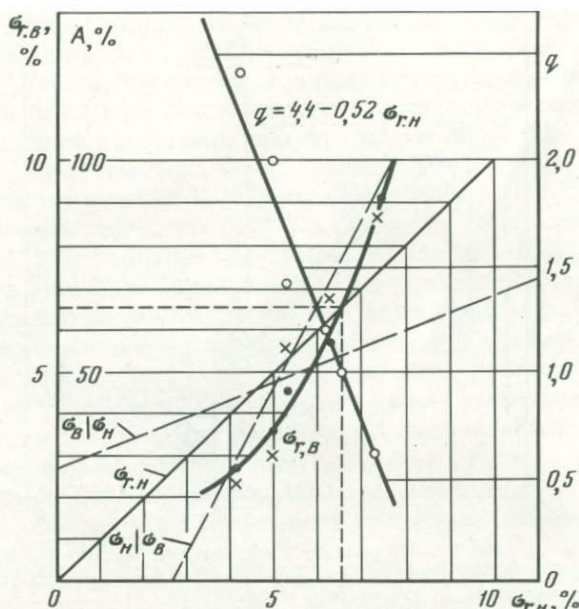
Дополнительные данные к общности происхождения ошибок

О связи некоторых характеристик анализа вещества с его остаточной (природной) неоднородностью. На рис. 80 представлены обобщающие результаты изучения связи внутрилабораторной воспроизводимости методики $\sigma_{r,в}$, использованной (гл. IV) при испытании качества приготовления 18 новых СО горных пород, с остаточной или природной неоднородностью этих образцов $\sigma_{r,н}$ при массе навески $w_3 = 0,02$ г. (см. исходные данные в табл. 88). Полученные по 114 наблюдениям уравнения регрессии (показаны штриховыми линиями):

$$\sigma_{r,в} = 2,7 + 0,4 \sigma_{r,н},$$

$$\sigma_{r,н} = 2,7 + 0,5 \sigma_{r,в},$$

ввиду значительных погрешностей по обоим переменным, особенно по $\sigma_{r,н}$, определявшейся расчетом по данным дисперсионного анализа ($r_{в,н} =$



Р и с. 80. Связь характеристик анализа с остаточной неоднородностью вещества (пояснения в тексте)

= +0,45, значим 0,001), интересны лишь в том отношении, что они выявляют тенденцию к увеличению погрешности анализа $\sigma_{r,в}$ с ростом неоднородности $\sigma_{r,н}$ по определяемому элементу.

Остальные характеристики рассматриваются на рис. 80 по данным, предварительно сгруппированным в 5 групп ($\sigma_{r,в}$ 1–3,0%, 3,1–4,0, 4,1–5,0, 5,1–7,0 и более 7%) по более точно и непосредственно измеряемой переменной $\sigma_{r,в}$, хотя по существу явления "первичной" мыслится $\sigma_{r,н}$. Четко устанавливается в зависимости от $\sigma_{r,н}$ рост $\sigma_{r,в}$, которому соответствует возрастание в выборке (группе) доли A элементов, связанных с акцессорной формой нахождения в образцах (обозначено крестиками) и практически линейное снижение показателя $q = \sigma_{r,н}^2 / \sigma_{r,в}^2$. Выше точки равенства $\sigma_{r,н} = \sigma_{r,в}$ значения $q < 1$ соответствуют преобладанию в выборках акцессорных форм нахождения определяемых элементов, а ниже ее $q > 1$ – рассеянию в порообразующих минералах.

Из определения показателя q следует, что погрешность $\sigma_{r,в}$ измерения аналитического сигнала от реальной пробы, характеризуемой ее природной неоднородностью $\sigma_{r,н}$, может быть представлена выражением:

$$\sigma_{r,в} = \Omega \sigma_{r,н},$$

в котором Ω есть переменный коэффициент пропорциональности, численно равный $1/\sqrt{q}$ и представляющий собой "коэффициент усиления" погрешности $\sigma_{r,в}$ в зависимости от характеристики пробы $\sigma_{r,н}$. Пользуясь эмпирическим уравнением прямой q ($\sigma_{r,н}$), показанным на рис. 80, можно оценить значения $\Omega = 1/\sqrt{q}$, выведенные для интервала характеристики 0 ≤

$\leq \sigma_{r,н} \leq 8\%$, получив для этого новое уравнение:

$$\Omega = (4,4 - 0,52 \sigma_{r,н})^{-\frac{1}{2}},$$

в котором $\sigma_{r,н}$ выражено в относительных процентах*.

Ниже для заданных $\sigma_{r,н}\%$ вычислены значения Ω , а затем $\sigma_{r,в}\%$:

$\sigma_{r,н}$	0	0,5	1	2	3	4
Ω	0,48	0,49	0,51	0,55	0,59	0,66
$\sigma_{r,в}$	0	0,25	0,51	1,1	1,8	2,6
$\sigma_{r,н}$	5	6	7	8	8,4	8,45**
Ω	0,75	0,88	1,15	2,04	5,59	12,9
$\sigma_{r,в}$	3,7	5,3	8,0	16	47	109

Видно, что влияние $\sigma_{r,н}$ на погрешность $\sigma_{r,в}$ при малой неоднородности пробы (до 4–5%) увеличивается медленно, а затем быстро усиливается, все заметнее отражаясь на величине воспроизводимости измерений.

Коэффициент Ω , по определению показателя q , связывает характеристики пробы ($\sigma_{r,н}$) и методики ($\sigma_{r,в}$). Поэтому при анализе пробы из одинаковых навесок 0,02 г методиками, неодинаковыми по точности, значение Ω будет увеличиваться пропорционально погрешности методики: если $\sigma_{r,н} = 1\%$, то для методик с погрешностями $\sigma_{r,в} 3\%$ и 30% , коэффициент усиления будет различаться в 10 раз ($\Omega = 3$ для первой методики и 30 — для второй).

С этих позиций интересно оценить значения $\sigma_{r,н}^M$, характерные для реальных методов и фактически применяемых навесок, предполагая, что пробы горных пород готовятся с той же тщательностью, что и СО (тогда $\sigma_{r,н}^M$ характеризует природную однородность пробы как ее свойство, а не качество). Для этого воспользуемся очевидным выражением:

$$\sigma_{r,н}^M = \sigma_{r,в} / \Omega \sqrt{w/0,02},$$

где w — фактически использованная навеска, г.

Для метода ПСА типичные навески $w \approx 0,04$ г и погрешности $\sigma_{r,в} \approx 15$ – 100% , для химических методов $w \approx 0,1$ г и $\sigma_{r,в} \approx 1$ – 8% , в том числе для ведущих по содержанию компонентов (SiO_2 и др.) $w \approx 0,1$ г и $\sigma_{r,в} \approx 0,3$ – $0,6\%$. Это приводит к очень узким пределам $\sigma_{r,н}^M$ для метода ПСА — $5,5$ – 6% , несколько более широким для химических методов — $0,5$ – 3% и для определения SiO_2 и др. — $0,2$ – $0,5\%$. Такими порядками величин $\sigma_{r,н}^M$ нельзя непосредственно объяснить наблюдаемых, гораздо больших межлабораторных ошибок, даже если учесть, что пробоприготовление реальных проб отличается по качеству от стандартных образцов и оценки $\sigma_{r,н}^M$ в этом смысле минимальные. В тоже время нужно отметить, что различия характеристик значений $\sigma_{r,н}^M$ по методам, возможно, согласуются с неодинаковой

*Относительное стандартное отклонение оценок Ω по этому уравнению от данных опыта не превышает 5%. Результаты расчета $\sigma_{r,в}$ хорошо согласуются с соответствующей кривой на рис. 80.

**При превышении значения 8,4615% коэффициент усиления устремляется в бесконечность, что следует из линейной экстраполяции связи q ($\sigma_{r,н}$).

зависимостью между величиной содержаний и погрешностями количественных методов и ПСА (см. рис. 11 и др.).

Таким образом, выявлена связь между σ_n и σ_v , позволяющая объяснить возможный механизм, лежащий в основе происхождения межлабораторных ошибок. Он заключается в том, что погрешности каждого уровня (от внутрилабораторного к межлабораторному) могут усиливаться вследствие вариаций условий измерения на первичных особенностях анализируемого вещества, таких как его неоднородность.

Результаты моделирования неоднородности и расчет межлабораторных погрешностей определения микрокомпонентов (метод ПСА). Ниже обсудим возможность теоретического построения модели формирования межлабораторных погрешностей на примере метода ПСА, исходя из представления о "первичности" роли состава и структуры самого анализируемого вещества. Исходными служили следующие систематизированные сведения о 65 вариантах "элемент-образец" по Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr в гранодиорите "Рыжик", миаските МИВ-1, диабазе ДИМ-1 и перидотите ПИМ-1.

1. Минерал-носитель элемента и содержание минерала $M, \%$.

2. Оценка неоднородности по элементу в образце $V'_n \%$ и $V''_n \%$, рассчитанные: первая, пользуясь простейшим, достаточно известным биномиальным приближением, вторая — по А.А. Бенедетти—Пихлеру [235] из выражений:

$$V'_n = 100 \sqrt{(100 - M) / n M} \%,$$

$$V''_n = 100 \sqrt{\frac{100 - M}{M} \cdot \frac{d_M}{d} \cdot \frac{1}{n}} \%,$$

где M — содержание минерала-носителя, %, d_M — его плотность, d — плотность породы, n — число частиц порошка в аналитической навеске (0,04 г — метод ПСА).

3. Погрешности определения элемента в образце (коэффициенты вариации, %: V_0 — межлабораторная — по нашей публикации [148], V_M — погрешность метода, включающая внутрилабораторную погрешность измерений V_a (без влияния неоднородности пробы) и межлабораторную V_n ; V_M оценивалась из выражения:

$$V_M^2 = V_0^2 - V_n^2,$$

которое следует из закона сложения дисперсий для принятой модели (см. гл. I):

$$V_0^2 = V_n^2 + V_a^2 + V_M^2,$$

причем обычная внутрилабораторная воспроизводимость, обозначавшаяся выше, как $\sigma_{r, в}$, определяется суммой:

$$V_{в}^2 = V_n^2 + V_a^2.$$

4. Показатель асимметрии межлабораторного распределения результатов — отношение среднего к медиане (\bar{x}/Me) и др. .

Результаты расчета и другие сведения были систематизированы а) по

двум большим группам "П" и "В" и б) по четырем другим независимым группам I, II, II' и III по следующим признакам.

Группа П — приуроченность элемента к главному минералу образца породы, среди которых были: нефелин, щелочные полевые шпаты и КШШ, плагиоклазы, биотит, амфибол, роговая обменка, клинопироксен, оливин.

Группа В — приуроченность элемента к второстепенным (акцессорным и рудным) минералам, среди которых были: магнетит, сфен, хромит, циркон, берилл, пироклор, халькопирит, сфалерит, галенит, молибденит.

Группа I — по признаку несущественности V_n (критерий: $V_M = V_0$ с точностью до 2 значащих цифр); в эту группу вошли все варианты группы П и несколько вариантов из группы В.

Группа II — по признаку существенности V_n (критерий: $V_M < V_0$).

Группа II' — то же, выделена из группы II при условии: $M < 0,05\%$.

Группа III — по признаку "избыточности" V_n ($V_n > V_0$).

Основные результаты (средние и их предельные 95%-ные погрешности) представлены в табл. 102. Между группами П и В выделяются различия \bar{V}_n, \bar{V}_M , а также \bar{x}/Me , обусловленные признаком их обособления (\bar{M}). Для групп I—III, также различных по \bar{M} , подтверждается значимое ($\alpha = 0,95$) увеличение \bar{V}_n со снижением содержаний минералов-носителей и рост асимметрии распределений, продолжается статистически менее значимое уменьшение V_M . Полная межлабораторная погрешность V_0 метода ПСА оказывается почти не зависящей от фактора M , т.е. от содержания элемента и формы его нахождения в пробе, тогда как имеет место некоторое перераспределение роли факторов V_n и V_M , причем интересно, что расчетные значения \bar{V}_n тесно коррелируют с полученными из опыта \bar{x}/Me .

Эмпирические закономерности далее обобщены на рис. 81, причем:

$$V_0 = A + B \lg M,$$

$$V_n = K (\lg M - \lg M_0).$$

Здесь $A = 59,5$, $B = -1$, $K = -11,16$, а значение $\lg M_0 = 1,48$ получается экстраполяцией второго из уравнений к $V_n = 0$ (V_0, V_n, V_M — в процентах).

Эти уравнения вместе с выражениями для дисперсий V_M^2, V_0^2 и V_B^2 (см. выше) позволяют построить обобщающую модель погрешностей метода ПСА, в окончательном виде представленную на рис. 82. Она не требует особых пояснений, позволяя яснее представить механизм происхождения погрешностей этого метода. При моделировании V_A назначалась произвольно, но это можно отчасти избежать, рассматривая эмпирические оценки $V_M(M)$ для различных значений V_A на фоне семейства кривых $V_n(M)$, как показано кружками и штрих-пунктирной линией на рис. 82. Это приводит к более вероятным значениям $V_A \approx 10$ –25% (для содержаний ниже 1%).

Интересно обратное соответствие между V_B и V_n , которые при указанных значениях V_A таковы:

$M \%$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^0$
$V_B \%$	51–58	40–46	29–37	19–30
$V_n \%$	36–27	46–41	53–45	56–51.

Таблица 102

Средние и предельные погрешности факторов по группам минералов-носителей элементов (метод ПСА)

Группа	Число вариантов	$\bar{M}_{Гр} \pm \epsilon_{Гр}, \%$	$\bar{V}_H \pm \epsilon_H, \%$
П	24	29 ± 0,10	0,90 ± 0,24
I	32	22 ± 9	2,3 ± 1, 2
В	30	0,45 ± 0,35	22 ± 6
II	22	0,08 ± 0,05	28 ± 7
II'	14	0,021 ± 0,006	36 ± 5
III	11	0,0022 ± 0,0017	183 ± 70*

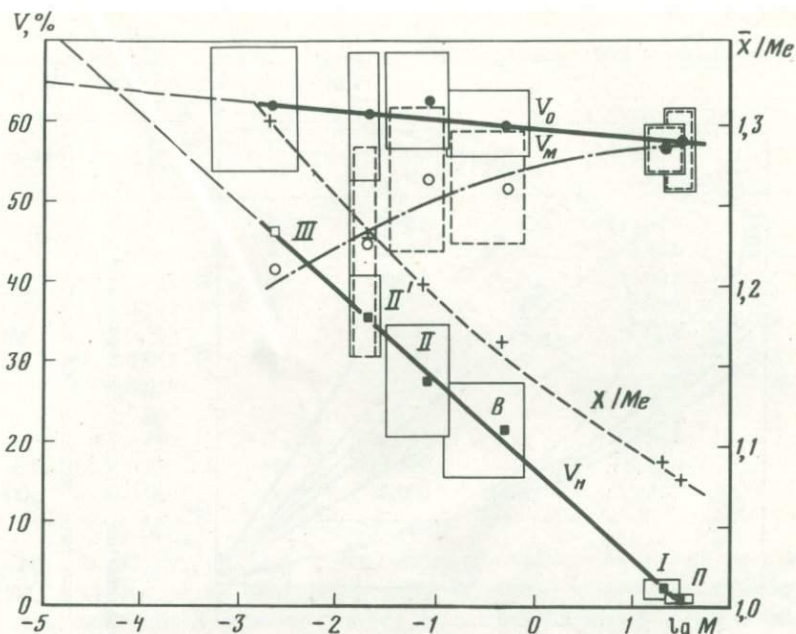
Таблица 102 (окончание)

Группа	Число вариантов	$\bar{V}_0 \pm \epsilon_0$	$\bar{V}_M \pm \epsilon_M$	$\bar{x}/\bar{M} \pm \epsilon_{x/M}$
П	24	58 ± 4	58 ± 4	1,08 ± 0,05
I	32	57 ± 3	57 ± 3	1,09 ± 0,04
В	30	60 ± 9	52 ± 9	1,18 ± 0,06
II	22	63 ± 5	53 ± 9	1,20 ± 0,08
II'	14	61 ± 8	45 ± 13	1,23 ± 0,12
III	11	62 ± 8	—	1,30 ± 0,10

* Оценка нереалистична; завышение можно объяснить заниженным при расчете числом зерен (n) галенита, молибденита и др. легко переизмельчаемых минералов, которое следует увеличить примерно в 20 раз. Это приводит к согласующемуся значению $\bar{V}_H \approx 42\%$.

Возможно, что это явление, как и при других методах анализа, обусловлено сменой источников формирования полной погрешности в зависимости от содержания $M \approx 10^{-2}\%$: либо дисперсией σ_L^2 (высокие содержания породообразующих минералов-носителей, малая неоднородность, лучшая воспроизводимость), либо дисперсией σ_H^2 (малые содержания аксессуарных и рудных минералов, большая неоднородность, плохая воспроизводимость). Отметим, что для метода ПСА возрастание роли неоднородности со снижением M весьма характерно: при $M \approx 10^{-4} - 10^{-2}\%$ в навеску попадает лишь несколько зерен аксессуарного минерала-носителя.

Результаты межлабораторного изучения однородности и моделирование погрешностей определения породообразующих компонентов (метод ПХА). Благодаря наличию в программе статистического эксперимента дубликатов, оказалось возможным оценить по образцам перидотита ПИМ-1, диабаз ДИМ-1 и миаскита МИВ-1 (серия А) дисперсии σ_H^2 (см. гл. I "Постановка исследования"). Ниже, на рис. 83, представлены обобщающие результаты: показаны связи коэффициентов вариации V_H , а также V_A , V_B , V_L и V_0 с суммарной долей A минералов-носителей главных окислов. Значения V_H и др. соответствуют "эффективным" массам аналитических навесок (w, r), которые в различных лабораториях варьировали: по SiO_2 $w = 0,62$ (размах 0,5–1), $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,25$ (0,02–0,5), $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,30$ (0,02–0,5), $\text{FeO} - 0,46$ (0,2–1), $\text{MgO} - 0,34$ (0,1–0,5), $\text{CaO} - 0,33$ (0,1–0,5), Na_2O и $\text{K}_2\text{O} -$

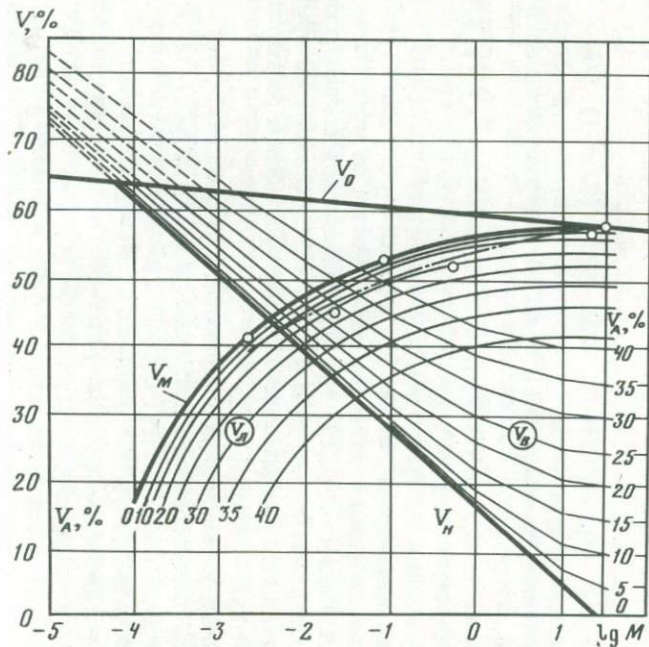


Р и с. 81. Эмпирические зависимости погрешностей (V) и асимметрии \bar{x}/Me межлабораторного распределения результатов метода ПСА (пояснения в тексте)

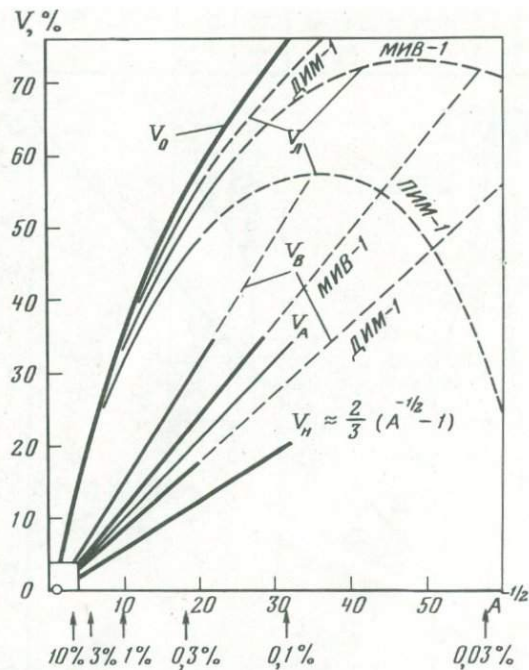
0,32 (0,1–1), P_2O_5 – 0,44 (0,04–1), MnO – 0,53 (0,04–1), CO_2 – 0,68 (0,2–1). Суммарные доли A (табл. 103) получены пересчетом содержаний окислов на нормативные минералы CIPW, по "методу американских петрографов".

Линейные связи между V и $1/\sqrt{A}$ установлены для V_n , V_A и V_B , причем связи V_n и V_A не зависят от типа изучавшихся пород (точки хорошо смешиваются), а V_B – зависит. Остальные зависимости нелинейны, причем независимость от типа пород характерна для V_0 , а зависимость – для V_n . Экстраполяция (штриховые линии) линейных зависимостей за пределы изученных значений A (менее 0,1–0,2%) позволяет предположить возможность существования максимумов на кривых для V_n , положение которых по абсциссе согласуется с представлением о сложности анализа соответствующих образцов.

Таким образом, и для породообразующих компонентов имеет место четкая связь как характеристики однородности вещества (V_n), так и погрешностей их определения (V_A , V_B , V_n , V_0) с распределением компонента по минералам породы. Точно так же полная межлабораторная погрешность V_0 и в этом случае не может быть непосредственно объяснена величиной V_n или любой внутрिलाбораторной погрешности, которые сами малосущественны. По-видимому, здесь нужно иметь в виду взаимодействие методов измерений с составом проб, на что указывает дифференциация зависимостей V_B (A) по типам пород, что, вероятно, участвует в формировании межлабораторной погрешности V_n . С другой стороны, можно думать, что оценки



Р и с. 82. Обобщающая модель погрешностей определения микрокомпонентов методом ПСА (пояснения в тексте)



Р и с. 83. Обобщающая модель погрешностей определения главных компонентов методом ПХА (пояснения в тексте)

Т а б л и ц а 103

Суммарные доли A главных минералов СО, содержащих 100% изучавшихся окислов (N – число учтенных минералов)

Окисел	ПИМ-1		ДИМ-1		МИВ-1	
	A	N	A	N	A	N
SiO ₂	0,942	5	0,939	6	0,957	6
Al ₂ O ₃	0,047	4	0,570	3	0,932	4
Fe ₂ O ₃	0,027	1	0,030	1	0,021	1
FeO	0,155	4	0,177	3	0,039	3
MgO	0,383	1	0,079	1	0,009	1
CaO	0,043	3	0,243	4	0,047	5
Na ₂ O	0,010	1	0,255	1	0,545	2
K ₂ O	0,003	1	0,124	1	0,360	1
P ₂ O ₅	0,002	1	0,003	1	0,012	1
MnO	0,931	4	0,300	4	0,054	4
CO ₂	0,014	1	0,005	1	0,001	1

V_H по межлабораторным данным скорее несколько завышены, чем занижены, поскольку они опосредствованы большим количеством факторов по сравнению с полученными (гл. IV) более прямым измерением по единой методике.

Об отношениях погрешностей в связи с величиной содержания. Данные гл. I позволяют получить ряд полезных отношений, характеризующих главные аналитические методы.

Для метода полного химического анализа:

$$V_B/V_H = 0,80 C^{-0,56}$$

сильно изменяется в интервале типичных C от 0,01 до 70% в 140 раз, соответственно от 10 до 0,07;

$$V_1/V_H = 1,91 C^{-0,56}$$

сильно изменяется в том же интервале C в 140 раз – от 0,18 до 25;

$$V_1/V_B = 2,39 = \text{const},$$

т.е. зависимость отношения межлабораторной погрешности к внутрилабораторной от величины содержания практически отсутствует.

Для количественных методов определения микрокомпонентов:

$$V_B/V_H = 5,39 C^{-0,13}$$

изменяется слабо – в интервале C от $1 \cdot 10^{-4}\%$ до 1% в 3 раза, от 18 до 5,4;

$$V_1/V_H = 12,6 C^{-0,07}$$

изменяется еще слабее – в том же интервале в 2 раза, от 24 до 13;

$$V_1/V_B = 2,34 C^{+0,06}$$

изменяется очень слабо – в том же интервале в 1,5 раза, от 1,4 до 2,3.

Для метода полуколичественного спектрального анализа:

$$V_B/V_H = 6,43 C^{+0,04}$$

изменяется очень слабо — в интервале C от $1 \cdot 10^{-4}\%$ до 1% в 1,5 раза, от 4,4 до 6,4;

$$V_1/V_H = 10,5 C^{+0,04}$$

изменяется очень слабо — в том же интервале в 1,5 раза, от 7,2 до 10,5;

$$V_1/V_B = 1,62 = \text{const},$$

т.е. зависимость от C отсутствует.

Наиболее ярко выступает крутая зависимость V_B/V_H и V_1/V_H только для метода полного химического анализа — самого точного метода, относительно малые погрешности которого не заглушивают, а выявляют различия состава пробы, в том числе обусловленного ее неоднородностью. Другая яркая особенность — отношения V_1/V_B для всех методов либо не зависят от содержания, либо зависят крайне слабо. Это представляется важным, т.к. является еще одним подтверждением общности источников межлабораторных и внутрилабораторных ошибок.

То, что отношения V_1/V_H и V_B/V_H для всех методов определения микрокомпонентов весьма слабо связаны с их содержанием, означает, что значения погрешностей V_B и V_1 следует за заведомо изменяющимися значениями V_H , т.е. положительно коррелированы с ними (это уже было показано прямым опытом — см. рис. 80 и др.).

Это позволяет сделать заключительный вывод, что погрешности разного уровня (ансамбля измерений), такие, как σ_B и σ_1 , генерируются (исключая тривиальные ошибки) самой анализируемой пробой, усиливаясь в результате вариации условий измерения — примерно так, как было показано в этой главе для σ_B в зависимости от σ_H .

Возможность больших вариаций результата анализа шире для малых определяемых содержаний и меньше — для больших. Этим обусловлено увеличение относительных погрешностей (на любом уровне рассмотрения) с уменьшением содержания. Определяющим фактором является количество элемента, имеющегося в аналитической навеске и генерирующее сигнал. Важное, но подчиненное значение при этом имеет равномерность или неравномерность распределения элемента в пробе вещества (на подчиненное значение этого указывает существование корреляций $V_1(C)$, полученных нами для пробы стекла; ход кривой отличается только несколько меньшей величиной V_1 по сравнению с пробами кристаллических пород).

Руководящую роль в снижении межлабораторных ошибок в свете рассмотренных результатов получает правильный выбор массы аналитической навески, а именно с учетом не только средней крупности зерен соответственно массе, но и массы содержащегося в навеске определяемого компонента.

Один из методических способов подобного учета — нормирование величины R (как предлагалось в гл. VI), чтобы обеспечить этим необходимое превышение интенсивности полезного сигнала над шумом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамович И.И., Груза В.В.* Фациально-формационный анализ магматических комплексов. Л.: Недра, 1972. 238 с.
2. А.С.591410 (СССР). Способ определения металлического железа/ Попова М.И., Рылькова А.С. Оpubл. в Б.И., 1978, № 5.
3. А.С.637980 (СССР). Устройство для питания электродуговой установки переменного тока для спектрального анализа/ Хитров В.Г., Семенов Б.П., Белоусов Г.Е. Оpubл. в Б.И., 1978, № 46.
4. *Альбов М.Н.* Опробование месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1975.
5. *Андреева Е.Д., Богатиков О.А., Бородаевская М.Б.* и др. Классификация и номенклатура магматических горных пород. М.: Недра, 1981. 160 с.
6. *Аносов В.В., Беренштейн Л.Е., Осико Е.П.* и др. Стандартные образцы состава минерального сырья – средство повышения качества результатов аналитических исследований. – Завод. лаб., 1976, 42, № 1, с. 117–120.
7. *Арнаутов Н.В., Алабина А.А., Глухова Н.М.* и др. Результаты исследования геохимических стандартов горных пород методами эмиссионной спектроскопии. – В кн.: Физико-химические методы исследования в геологии. Новосибирск: Наука, 1981, с. 14–38.
8. *Арнаутов Н.В., Андреева Л.Н., Изюмова Л.Г., Смирнова В.И.* Справочные таблицы основных спектральных линий для полуколичественного анализа минерального сырья. Новосибирск: Наука, 1965. 170 с.
9. *Беляев Ю.И., Шербаков В.И., Макаров Л.А.* К вопросу о представителных пробах горных пород для анализа инструментальными методами. – ЖАХ, 1976, 31, № 2, с. 230–235.
10. *Беренштейн Л.Е., Масалович Н.С., Сочеванов В.Г., Остроумов Г.В.* Метрологические основы контроля качества аналитических работ. – В кн.: Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М.: Наука, 1979, с. 87–95.
11. *Беренштейн Л.Е., Налимов В.В., Фалькова О.В.* Планирование эксперимента и представление его результатов при оценке точности и правильности анализа геологических проб. – Завод. лаб., 1961, 27, № 10, 1254 с.
12. *Беренштейн Л.Е., Фалькова О.В.* Оценка точности и правильности методик определения германия и бериллия. – Завод. лаб., 1963, 29, № 10, с. 1217–1219.
13. *Берч Фр., Шерер Дж., Снайсер Г.* Справочник для геологов по физическим константам. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 303 с.
14. *Беус А.А.* Геохимия литосферы (породообразующие элементы). М.: Недра, 1972. 296 с.
15. *Блюм И.А.* О некоторых задачах аналитической метрологии. – Завод. лаб., 1976, 42, № 11, с. 1289–1299.
16. *Бобревич А.П., Илупин И.П., Козлов И.Т.* и др. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. М.: Недра, 1964. 191 с.
17. *Будрейко Н.А.* Философские вопросы химии. М.: Высшая школа, 1970. 336 с.
18. *Бурдэ Б.И.* Статистический подход к оценке значимости петрохимических различий. – В кн.: Вопросы

- петрохимии. Л.: ВСЕГЕИ, 1969, с. 46–48.
19. Бурков Ю.К., Изучение условий формирования осадочных толщ методами статистической обработки геохимических данных. — Тр. Всесоюз. науч. исслед. геол. ин-та, 1971, вып. 158, с. 346–365.
 20. Бухбиндер Г.В., Тепикин В.Е. О точности количественного минералогического анализа минералов. — Минерал. журн., 1980, 2, № 3, с. 97–105.
 21. Васильев Ю.Р., Золотухин В.В. Петрология ультрабазитов севера Сибирской платформы и некоторые проблемы их генезиса. Новосибирск: Наука, 1975. 271 с.
 22. Введение в теорию порядковых статистик /Под ред. А.Я. Боярского. М.: Статистика, 1970. 414 с.
 23. Вернадский В.И. Избранные сочинения: В 4-х т., М.: Изд-во АН СССР, 1959. Т. I. История минералов земной коры, с. 365–367.
 24. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7, с. 555–571.
 25. Вистелиус А.Б. Проблемы математической геологии. Модели процессов и парагенетический анализ. — Геология и геофизика, 1963, № 7, с. 3–16.
 26. Вистелиус А.Б. Проблемы математической геологии. Случайный процесс. — Геология и геофизика, 1963, № 12, с. 3–10.
 27. Вистелиус А.Б., Иванов Д.Н., Романова М.А. О петрохимических коэффициентах типа VIR. — Геология и геофизика, 1978, № 1, с. 136–144.
 28. Воронин Ю.А., Аладин Б.К., Гольдин С.В. и др. Геология и математика /Под ред. Э.Э. Фотиади. Новосибирск: Наука, 1967. 253 с.
 29. Гавришин А.И. Основы оценки, контроля и повышения качества геохимической информации. Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. М.: ИМГРЭ, 1981. 49 с.
 30. Гавришин А.И., Коррадини А., Фулькиньюни М. Оценка качества анализа химического состава лунных образцов. — В кн.: Оценка качества геологической информации. Новочеркасск: НПИ, 1976, с. 102–121.
 31. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гобман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Госхимиздат, 1967. 1016 с.
 32. Гоньшакова В.И., Зарицкий А.И., Кириклица И.С. и др. К вопросу о кимберлитовом магматизме в Приазовье. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1974, № 2, с. 29–42.
 33. Гнеденко Б.В. Курс теории вероятности. М.: Физматгиз, 1961. 173 с.
 34. Гориков Г.П. О геологической форме движения материи. — В кн.: Философские вопросы геологических наук. М.: Изд-во МГУ, 1967, с. 27–40.
 35. Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика: Систематический обзор. М.: Химия, 1981. 200 с.
 36. Диков Ю.П., Рехарский В.И., Хитров В.Г. Влияние геометрии анионных радикалов на прочность связи Si—O. — Докл. АН СССР, 1979, 247, № 2, с. 459–462.
 37. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966. Т.3. Листовые силикаты. 317 с.
 38. Дистлер В.В., Генкин А.Д., Филимонова А.А. и др. Зональность медно-никелевых руд. Талнахского и Октябрьского месторождений, 1975, 15, № 2, с. 16–27.
 39. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969, с. 154–212.
 40. Домбровская Ж.В. Палеогеновая кора выветривания Центрального Прибайкалья. Наука, 1973. 155 с.
 41. Дэвис Дж. Статистика и анализ геологических данных. М.: Мир, 1977. 572 с.
 42. Дэйвид Г. Порядковые статистики. М.: Наука, 1979. 335 с.
 43. Дэли Р.А. Изверженные породы и глубины Земли. Л.; М.: ОНТИ, 1936. 405 с.
 44. Егранова И.Г., Валл Г.А., Соловей Н.Н. Спектральное определение микропримесей в горных породах и минералах. — ЖАХ, 1981, 36, № 7, с. 1259–1265.
 45. Еремеев А.Н., Карус Е.В., Остроумов Г.В. и др. Совершенствование аналитической службы в организации Министерства геологии СССР. — Сов. геология, 1973, № 12, с. 3–9.
 46. Заварицкий А.Н. Введение в петро-

- химию изверженных горных пород. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950. 400 с.
47. *Зайдель А.Н.* Элементарные оценки ошибок измерений. Л.: Наука, 1967, с. 42–44.
 48. *Закс Л.* Статистическое оценивание. М.: Статистика, 1976, 598 с.
 49. *Заридзе Г.М.* Генетическая классификация главных типов эндогенных горных пород. — Бюлл. МОИП. Отд. геол., 1976, 51, № 5, с. 94–105.
 50. *Ивасаки И., Иосида М., Ямая К.* Так называемая "минус вода" в вулканических породах. — Кадзан (ВиП. Volcanol. Soc. Japan), 1968, 13, № 2; с. 101–121.
 51. *Индиченко Л.Н.* Практическое пособие для расшифровки спектрограмм руд и минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1951.
 52. *Индиченко Л.Н.* Спектральный анализ минеральных веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
 53. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР: Методические указания НСАМ. М.: ВИМС, 1968.
 54. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. М.: Недра, 1965. 227 с.
 55. *Казьмин В.Н., Козырева Е.К.* Региональные стандартные образцы. Методика их изготовления и использования (на примере Центрального Казахстана). — В кн.: Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд. М.; ВИЭМС, 1974, с. 32–33.
 56. Каталог стандартных образцов состава минерального сырья. Методические указания НСАМ № 15. М.: ВИМС, 1979. 33 с.
 57. *Катченков С.М.* Спектральный анализ горных пород. Л.: Наука, 1964.
 58. *Кашик С.А.* Определение минерального состава породы по валовому химическому составу. — Сов. геология, 1973, № 10, с. 144–147.
 59. *Кендалл М., Стьюарт А.* Статистические выводы и связи. М.: Наука, 1973. 899 с.
 60. *Кивисилла Я.Я.* "Базальт" — составная программа ЭВМ для математического обеспечения системы использования естественных стандартных образцов при анализе литогеохимических проб. — В кн.: Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд. М.; 1974, с. 29–31.
 61. Классификация и номенклатура plutonic (интрузивных) горных пород. Рекомендации подкомиссии по систематике изверженных пород Международного Союза геологических наук. М.: Недра, 1975. 24 с.
 62. *Клер М.М.* Приближенно-количественный спектральный анализ минерального сырья, основанный на ослаблении интенсивности спектральных линий на три порядка. М.: Госгеолтехиздат, 1959.
 63. *Козарко Л.Н., Лактионова Н.В., Класова Н.С.* Геохимия элементов семейства железа в йолит-уртитовом комплексе хибинского массива. — Геохимия, 1973, № 7, с. 985–997.
 64. *Козак С.А., Горлицкий Б.А., Финкель Л.С.* Региональная система природных контрольных проб в массовых спектральных анализах горных пород. — В кн.: Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд. М.: ВИЭМС, 1974, с. 26–29.
 65. *Козырева Е.К., Плинер Ю.Л.* Гомогенизация дисперсных стандартных образцов. — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. М.: Металлургия, 1972, с. 32–36.
 66. *Константинов Р.М.* Основы формационного анализа гидротермальных рудных месторождений. М.: Наука, 1973. 216 с.
 67. Коры выветривания Сибири: В 2-х кн. /Под ред. Ю.П. Казанского, В.П. Казаринова. М.: Недра, 1979. Кн. 2. Формации кор выветривания Сибирской платформы. 250 с.
 68. *Кренделев Ф.П., Кренделев С.Ф.* Эвристические методы в геологии (математические основы). М.: Наука, 1977. 152 с.
 69. *Куражовская Е.А., Фурманов Г.Л.* Философские проблемы геологии. М.: Изд-во МГУ, 1975. 139 с.
 70. *Кусакина Л.В., Лонцих С.В.* Спо-

- собы устранения влияния неоднородности стандартных образцов и проб минеральных веществ на точность результатов анализа. — ЖАХ, 1978, 33, № 6, с. 1045—1049.
71. Кухаренко А.Я., Ильинский Г.Я., Иванова Т.Н. и др. Кларки Хибинского Щелочного массива. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1968, ч. 97, вып. 2. с. 133—149.
 72. Лезин В.И. Об аналитическом варианте метода добавок. — Завод. лаб., 1977, 43, № 8, с. 964—965.
 73. Лонцих С.В., Берковиц Л.А. Сравнительная оценка точности методов анализа. — ЖАХ, 1975, 30, № 2, с. 213—217.
 74. Лонцих С.В., Мешалкин Л.Д. Об оценке результатов полуколичественного спектрального анализа. — Завод. лаб., 1964, 30, № 7, с. 851—857.
 75. Лонцих С.В., Паршин А.К. Стандартные образцы состава горных пород, почв, редкометалльных руд и концентратов. — ЖАХ, 1979, 34, № 12, с. 2446—2452.
 76. Ляпичев Г.Ф., Абдрахманов К.А., Никитина Л.Г. и др. К вопросу о классификации магматических горных пород. — Изв. АН Каз.ССР. Сер. геол., 1979, № 6, с. 12—22.
 77. Ляхович В.В. Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов. М.: Недра, 1972. 200 с.
 78. Магнушевский Э.Л. Точность расчета числовых характеристик по методу А.И. Заварицкого и критерии идентификации по ним горных пород. — В кн.: Вопросы петрохимии. Л.: ВСЕГЕИ, 1969, с. 84—85.
 79. Маликов М.Ф. Основы метрологии. М.: Ком. по делам мер и измерит. приборов при СМ СССР, 1949. ч. 1. Учение об измерении. 103 с.
 80. Математическая энциклопедия. / Под ред. И.М. Виноградова. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 1. 896 с.
 81. Матручини Л.И., Парибок В.И., Пасюкевич В.И., Секрет В.Н. Принципы составления естественных стандартных проб по породам осадочного чехла Белоруссии. — В кн.: Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд. М.: ВИЭМС, 1974, с. 34—35.
 82. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ: Методические указания НСАМ, № 9, М.: ВИМС, 1975.
 83. Милашев В.А. Физико-химические условия образования кимберлитов. Л.: Недра, 1972. 176 с.
 84. Миллер Р., Кан Дж. Статистический анализ в геологических науках. М.: Мир, 1965. 484 с.
 85. Мильнер Г.Б. Петрография осадочных пород. М.: Недра, 1968, т. 1. с. 87—95.
 86. Мишнер Э.Ф., Никольская Л.В. Висмут в изверженных породах Восточного Карамазара (Кураминский хребет, Средняя Азия). — В кн.: Геохимия и геология некоторых рудных месторождений. М.: Наука, 1970, с. 133—140.
 87. Морковкина В.Ф. Химические анализы горных пород. М.: Наука, 1964. 250 с.
 88. Налимов В.В. Применение методической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
 89. Налимов В.В. Теория эксперимента. М.: Наука, 1971. 207 с.
 90. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, М.: ВИНТИ, 1979, т. 1, пт. 2, с. 253—261.
 91. Орлов А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. Л.: Недра, 1977. 223 с.
 92. ОСТ 41—08—205—81. Управление качеством аналитической работы. Порядок и содержание работы по аттестации методов количественного анализа минерального сырья. М.: ВИМС, 1981. 79 с.
 93. Остроумов Г.В., Масалович Н.С., Иванова И.Д., Дегтяр К.С. Принципы системного анализа при рациональном комплексировании аналитических методов. — В кн.: Методика комплексной обработки геолого-геофизической информации с помощью математических методов и ЭВМ при прогнозировании и оценке месторождений. М.: ВИМС, 1977, с. 41—52.
 94. Остроумов Г.В., Пржицалговский С.М., Ширяева М.Б., Железнова Е.И. Ядерно-физический элементный анализ. — В кн.: Методические основы исследования состава горных пород, руд и минералов. М.: Недра, 1979, с. 302—364.
 95. Перечень инструкций Научного совета по аналитическим методам

- (НСАМ), изданных ВИМСом в 1965–1977 гг. Методические указания № 14, М.: ВИМС, 1977. 40 с.
96. *Петровская Н.В.* Неоднородность минералов — один из важнейших вопросов современной минералогии. — В кн.: Неоднородность минералов и рост кристаллов. М.: Наука, 1980, с. 3–10.
 97. *Плинер Ю.Л., Пырина М.П., Курбатова В.И.* Разработка стандартных образцов высшей точности. — ЖАХ, 1977, 32, № 5, с. 858–864.
 98. *Плинер Ю.Л., Степин В.В., Устинова В.И.* Стандартные образцы металлургических материалов. М.: Металлургия, 1976. 296 с.
 99. *Пожарицкий К.Л.* Опробование месторождений цветных металлов и золота. М.: Металлургия, 1974.
 100. *Пономарев А.И.* Методы химического анализа минералов и горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1951, Т. 1. Силикаты и карбонаты. 334 с.
 101. Проботбирание и анализ благородных металлов. Справочное руководство для лабораторий / Под ред. И.Ф. Барышникова, М.: Металлургия, 1968. 400 с.
 102. *Пустыльник Е.И.* Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968. 288 с.
 103. *Пятенко И.К.* О номенклатуре и классификации щелочных лампрофиров. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 4, с. 18–27.
 104. *Разумова В.Н.* Коры выветривания латеритного и каолинового типа основных пород. М.: Наука, 1967. 131 с.
 105. *Рехарский В.И.* Геохимия молибдена в эндогенных процессах. М.: Наука, 1973, с. 63–78.
 106. *Рехарский В.И., Диков Ю.П., Хитров В.Г.* Зависимость накопления химических элементов в магматических дифференциатах от структур силикатного фона. — В кн.: Проблемы петрологии, минералогии и рудогенеза. М.: Наука, 1982.
 107. *Русанов А.К.* Изменение температурных условий возбуждения при дуговом спектральном анализе руд и минералов. — Изв. АН СССР. Сер. физич., 1955, 19, № 1, с. 106–113.
 108. *Русанов А.К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 400 с.
 109. *Русанов А.К.* Спектральный анализ руд и минералов. М.; Л.: Госгеол-издат, 1948. 259 с.
 110. *Русанов А.К., Хитров В.Г.* Спектральный анализ руд с введением порошков воздухом в дуговой разряд. — Завод. лаб., 1957, 23, № 2, с. 175–184.
 111. Свидетельство на стандартные образцы состава магматических горных пород кислого состава (МК). М.: ИГЕМ АН СССР, 1981. 30 с.
 112. Свидетельство на стандартные образцы магматических горных пород основного состава (МО). М.: ИГЕМ АН СССР. 1981. 36 с.
 113. Свидетельство на стандартные образцы магматических горных пород ультраосновного состава (МУ). М.: ИГЕМ АН СССР, 1981. 30 с.
 114. Свидетельство на стандартные образцы магматических горных пород щелочного состава (МЩ). М.: ИГЕМ АН СССР, 1981. 30 с.
 115. *Семенов Е.И.* Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 с.
 116. *Слукин А.Д., Домбровская Ж.В.* Коры выветривания и бокситы Сибирской платформы. М.: Наука, 1979. 118 с.
 117. *Смит Ф.Г.* Физическая геохимия. М.: Недра, 1968, с. 320–356.
 118. *Сорокин И.В.* Рентгеноспектральный анализ. — В кн.: Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М.: Наука, 1979, с. 275–301.
 119. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений / С.В. Лонцих, В.В. Недлер, Я.Д. Райхбаум, В.В. Хохлов. Л.: Недра, 1969. 294 с.
 120. Спектроскопические методы определения следов элементов / Под ред. Дж. вайнфорднера. М.: Мир, 1979. 494 с.
 121. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. Л.: Химия, 1971. 381 с.
 122. Справочник по надежности. Под ред. Б.Р. Левина. М.: Мир, 1969. Т. 1. 168 с.
 123. *Тарасова И.И., Дуденкова Л.С., Хитров В.Г., Белоусов Г.Е.* О химико-спектральном определении металлов платиновой группы в продуктах переработки сульфидных

- медно-никелевых руд. — ЖАХ, 1974, 29, № 11, с. 2147–2149.
124. Термины, определения и обозначения метрологических характеристик анализа вещества. — ЖАХ, 1975, 30, № 10, с. 2058–2063.
 125. Тихомиров В.В. Научно-техническая революция и геология. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 12, с. 30–45.
 126. Ткачев Ю.А. О соотношении статистических характеристик минерального и химического состава горных пород и руд. — В кн.: Геохимия и полезные ископаемые Северо-Востока Европейской части СССР: Ежегодник Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Сыктывкар, 1976, с. 129–135.
 127. Ткачев Ю.А., Юдович Я.Э. Статистическая обработка геохимических данных. Л.: Наука, 1975. 234 с.
 128. Толстой М.И., Табачный Л.Я. Спектральные стандарты магматических пород УССР. — В кн.: Вопросы прикладной геохимии и петрофизики. Киев: Вища шк., 1976, с. 114–124.
 129. Ферфуген Дж., Тернер Ф., Вейс Л. и др. Земля. Введение в общую геологию. М.: Мир, 1974. 845 с.
 130. Францесон Е.В. Петрология кимберлитов. М.: Недра, 1968. 199 с.
 131. Хализова В.А., Столярова И.А., Хитров В.Г., Сорокин И.В. Определение кремния и алюминия в минеральном сырье. М.: Недра, 1982.
 132. Харман Г. Современный факторный анализ. М.: Статистика, 1972. 486 с.
 133. Хитров В.Г. Вопросы применения спектрографического анализа в геологических исследованиях. — В кн.: Спектральный анализ почвенно-агрохимических объектов. — Тр. ЦИНАО, 1976, вып. 5, с. 10–18.
 134. Хитров В.Г. Корректность аналитической информации, проблема стандартов и аналитические ошибки в изучении состава горных пород. — В кн.: Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд. М.; ВИЭМС 1974, ч. 1. с. 8–9.
 135. Хитров В.Г. Многоэлементный спектральный анализ геологических материалов. — В кн.: Symp. petrog. a geochem. geol. proces., Smolenice, 1976. Bratislava: VEDA, 1979, S 269–285.
 136. Хитров В.Г. Непараметрический кластер-анализ горных пород по химическому составу. — В кн.: Проблемы петрологии, минералогии и рудогенеза. М.: Наука, 1982.
 137. Хитров В.Г. Новые данные о стандартах магматических пород. М.: ВИЭМС, 1971. 20 с.
 138. Хитров В.Г. Оптический атомный спектральный анализ. — В кн.: Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М.: Недра, 1979, с. 227–274.
 139. Хитров В.Г. Условия и особенности химподготовки материала к спектральному анализу (на примере минеральных веществ). — В кн.: Методы химической подготовки в анализе материалов. М.: МДНТП, 1982, с. 73–76.
 140. Хитров В.Г., Белоусов Г.Е. Высокочувствительный анализ вод по методу графитового коллектора. — В кн.: Второе Всесоюзное совещ. по анализу природных и сточных вод. М.: Наука, 1977, с. 115–116.
 141. Хитров В.Г., Белоусов Г.Е. Спектрохимическое определение платины, палладия и родия в сульфидных минералах медно-никелевых и железных руд из малых навесок. — ЖПС, 1971, 14, № 1, с. 5–11.
 142. Хитров В.Г., Белоусов Г.Е., Семенов Б.П. Резонансный генератор тока для дугового спектрального анализа. — ЖПС, 1983, 38, № 3, с. 361–368.
 143. Хитров В.Г., Белоусов Г.Е., Семенов Б.П., Никулин Д.З. Полуавтомат АИ-3 (приставка к спектрографу для эмиссионного анализа). Руководство по эксплуатации. М.: ИГЕМ АН СССР, 1975. 49 с.
 144. Хитров В.Г., Белоусов Г.Е., Сычкова В.А. Методика спектрохимического анализа природных и промышленных материалов на платиновые металлы. — ЖПС, 1980, 32, № 5, с. 773–776.
 145. Хитров В.Г., Волкова Г.А. Основы подготовки материала к анализу. — В кн.: Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М.: Недра, 1979, с. 130–160.
 146. Хитров В.Г., Копылова Л.Ф. Спектрометрическое определение малых содержаний фтора в породах и ми-

- нералах. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1972, № 10, с. 133–141.
147. *Хитров В.Г., Кортман Р.В.* Основные итоги межлабораторного исследования стандартных магматических пород. — В кн.: Вопросы петрохимии. Л.: ВСЕГЕИ, 1969, с. 52–53.
 148. *Хитров В.Г., Кортман Р.В.* Результаты межлабораторной оценки качества определений микроэлементов горных пород. М.: ВИЭМС, 1974, 48 с.
 149. *Хитров В.Г., Кортман Р.В.* Результаты межлабораторной оценки качества определений породообразующих элементов. М.: ВИЭМС, 1971, 38 с.
 150. *Хитров В.Г., Кортман Р.В.* Рекомендуемые содержания породообразующих и малых элементов в силикатных породах ИГЕМ по данным межлабораторного анализа (обзор результатов). М.: ИГЕМ, 1969, 68 с.
 151. *Хитров В.Г., Кортман Р.В., Гоньшак В.И.* и др. Вопросы геохимии кимберлитовых пород. — В кн.: Кимберлитовые породы Приазовья. М.: Наука, 1978, с. 191–237.
 152. *Хитров В.Г., Котельников Д.Д., Зинчук Н.Н.* Использование метода кластер-анализа при изучении особенностей химизма продуктов выветривания. — В кн.: Поведение рудогенных элементов в опорных профилях выветривания. Новосибирск: Наука, 1982, с. 138–145.
 153. *Холодов В.Н., Хитров В.Г.* Специфика геохимических исследований в области изучения осадочных пород и руд. — В кн.: Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд. М., 1974, с. 21–22.
 154. *Чернышев И.В., Шанин Л.Л.* Критерии представительности проб при геохимических исследованиях. — Геохимия, 1964, № 10, с. 1048–1051.
 155. *Шаевич А.Б.* Аналитическая служба как система. М.: Химия, 1981, 264 с.
 156. *Шаевич А.Б.* Измерение и нормирование химического состава веществ. М.: Изд-во стандартов, 1971, 280 с.
 157. *Шаратов И.П.* Применение математической статистики в геологии. М.: Недра, 1965, 260 с.
 158. *Шатский Н.С.* О геологических формациях. Избр. труды. М.: Наука, 1965.
 159. *Шенк Х.* Теория инженерного эксперимента. М.: Мир, 1972.
 160. *Шоу Д.М.* Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Л.: Недра, 1969, 208 с.
 161. *Штейнберг Д.С.* О классификации магматических горных пород (магматитов) на естественно-исторической и физико-химической основе. — В кн.: Очерки геологической петрологии. М.: Наука, 1976, с. 184–195.
 162. *Щелочные породы /Под ред. Х. Сёренсена.* М.: Мир, 1976, 400 с.
 163. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / Я.Д. Райхбаум, Е.С. Костюкова, А.И. Кузнецова и др. Новосибирск: Наука, 1975, 279 с.
 164. *Юдович Я.Э., Юшкова Г.Е., Иванова Т.И.* и др. К вопросу о представлении результатов, точности и правильности полуколичественного спектрального анализа. — ЖПС. 1969, 10, № 2, с. 197–204.
 165. *Юфа Б.Я.* Доклад на I Всесоюзной научно-технической конференции по метрологии и технике измерений. — Свердловск: УНИ, 1968.
 166. *Юфа Б.Я.* Учет систематических ошибок при подсчете запасов. — Разведка и охрана недр, 1951, № 6, с. 23–28.
 167. *Янко Яр.* Математико-статистические таблицы. М.: Госстатиздат, 1961, 243 с.
 168. *Abby S.* "Standard samples": How "standard" are they. — In: Summaries of papers Interan'76. Pr., 1976, p. 1–17.
 169. A classification of volcanic and plutonic rocks using R_1R_2 -diagram and major-element analysis — its relationships with current nomenclature /Ed. H. la Roche et al. — Chem. Geol., 1980, 29, N 3/4, p. 183–210.
 170. *Ahrens L.H.* A study of two rocks. — Geostand. Newslett., 1977, 1, N 2, p. 157–161.
 171. *Ahrens L.H., Taylor S.R.* Spectrochemical analysis. L.: Pergamon press, 1961, 264 p.
 172. *Allcott G.H., Lakin H.W.* The homogeneity of six geochemical exploration reference samples. — In: Geochemical exploration, 1974. Amsterdam etc., 1975, p. 659–681.
 173. *Andâr P.* Calculul automat al normelor Rittmann. — Miner., petrol., geochim., 1974–1975 (1976), 62, p. 59–62.

174. A new edition (RKOC 76) of the data base of the rock information system RKNFSYS /Ed. F. Chayes et al. - In: Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst., 1976-1977. Wash. (D.C.), 1977, p. 635-637.
175. *Beeler M.F., Boudreau D.A.* CAP interlaboratory survey of analytic balances. - Amer. J. Clin. Pathol., 1977, 68, N 1, suppl., p. 207-209.
176. *Brooks R.R., Boswell C.R., Reeves R.D.* Elemental abundance data for standard rocks as a measure of the quality of analytical methods. - Chem. Geol., 1978, 21, N 1/2, p. 25-38.
177. *Butler J.C.* Trends in ternary petrologic variation diagrams - fact or fantasy? - Amer. Miner., 1979, 64, N 9/10, p. 1115-1121.
178. *Ceşescu D.* Analytische quantitative Grenzmethod für Fällungs- oder Farbreaktionen. - Ann. Univ. Timişoara. Ser. sti. fiz.-chim., 1971, 9, N 2, p. 101-108.
179. *Chayes F.* A last look at G-1 and W-1. - Carnegie Inst. Wash. Yb., 1969, 67, p. 239-241.
180. *Chayes F.* Another last look at G-1 and W-1. - Math. Geol., 1970, 2, N 2, p. 207-209.
181. *Chayes F.* A simple point counter for thin-section analysis. - Amer. Miner., 1949, 34, p. 1-11.
182. *Chayes F.* Modal analyses of the test rocks. - In: A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. 1951, p. 59-68. (Bull. USGS; N 980).
183. *Clemency Ch. V., Borden D.M.* The precision of "rapid" rock analysis and the homogeneity of new USGS standard rock samples. - Geostand. Newslett., 1978, 2, N 2, p. 147-156.
184. *Clancey V.J.* Statistical methods in chemical analyses. - Nature, 1947, 159, N 4036, p. 339-340.
185. COGEO DATA inquire on rock names and descriptions /Ed. M.D'Alessandro et al. - Neues Jb. Miner. Abh., 1977, 129, N 1, S. 43-65.
186. *Dennen W.H., Ahrens L.H., Fairbairn H.W.* Spectrochemical analysis of major constituents in minerals and rocks. - In: A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. 1951, p. 25-52. (Bull. USGS; N 980).
187. *Eckslager K.* Information content of trace analyses results. - Collect. Czech. Chem. Commun., 1975, 40, N 12, p. 3627-3634.
188. *Engels J.C., Ingamells C.O.* Geostandards: A new approach to their production and use. - Geostand. Newslett., 1977, 1, N 1, p. 51-60.
189. *Fairbairn H.W.* Precision and accuracy of chemical analysis of silicate rocks. - Geochim. et cosmochim. acta, 1953, 4, p. 143.
190. *Fairbairn H.W., Schairer J.F.* A test of the accuracy of chemical analyses of silicate rocks. - Amer. Miner., 1952, 37, p. 744-757.
191. *Flanagan F.J.* 1972 compilation of data on USGS standards. - Geol. Surv. Profess. Pap., 1976, N 840, p. 131-183.
192. *Flanagan F.J.* G-1 et W-1 requiescant in pace. - Geol. Surv. Profess. Pap., 1976, N 840, p. 189-192.
193. *Flanagan F.J.* US Geological Survey standards-II. First compilation of data for the USGS rocks. - Geochim. et cosmochim. acta, 1969, 33, p. 81-120.
194. *Fleischer M.* Summary of new data on rocks samples G-1 and W-1, 1962-1965. - Geochim. et cosmochim. acta, 1965, 29, p. 1263.
195. *Fleischer M., Stevens R.E.* Summary of new data on rock samples G-1 and W-1. - Geochim. et cosmochim. acta, 1962, 26, p. 525.
196. *Govindaraju K.* Report (1980) on threite GNT-IWG rock reference samples: Anorthosite from Greenland, AN-G; basalte d'Essey-la-Côte, BE-N; granite de Beauvoir, MA-N. - Geostand. Newslett., 1980, 4, N 1, 49-138.
197. *Govindaraju K., La Roche M.* Rapport (1966-1976) sur les elements en traces dans trois roches standards géochimiques du CRPG: Basalte BR et granites, GA et GH. - Geostand. Newslett., 1977, 1, N 1, p. 67-100.
198. *Grassmann H.* Die Standardgesteinsproben des ZGI. - Ztschr. angew. Geol., 1964, 10, S. 555.
199. *Grassmann H.* Die Standardgesteinsproben des ZGI. 6. Mitt. Neue Auswertung der Analysen auf Hauptkomponenten der Proben Granit GM, Basalt BM, Tonschiefer TB, Kalkstein KH und erste Auswertung der Proben Anhydrit AN und Schwarzschiefer TS. - Ztschr. angew. Geol., 1972, 18, S. 280-284.

200. *Grubbs F.E.* Procedures for detecting outlying observations in samples. — *Technometrics*, 1969, 11, p. 1–21.
201. *Hovorka D., Chitrov V.G., Rojkovic I.* Obsah Pt, Pd, Rh, Ru, Au v niektorých typoch ultramafických hornín Západných Karpát. — *Miner. slovac*, 1980, 12, N 3, s. 267–273.
202. *Ingamells C.O.* New approaches to geochemical analysis and sampling. — *Talanta*, 1974, 21, p. 141–145.
203. *Ingamells C.O., Switzer P.A.* A proposed sampling constant for use in geochemical analysis. — *Talanta*, 1973, 20, p. 547–568, vi.
204. *Langmyhr F.J.* The reporting of analytical results for reference minerals and rocks. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, 33, N 12, p. 1561–1562.
205. *La Roche H.* Sur la contribution des données chimiques à une systématique générale des roches ignées avec en appendice: A diagram for a chemical classification of igneous rocks referred to their mineral content. — *Sci. Terre*, 1977, 21, N 1, p. 19–35.
206. *Larsen E.S.* Accuracy of chemical analyses, etc. — *Amer. J. Sci.*, 1938, 35, p. 94.
207. *Le Maître R.W.* The chemical variability of some common igneous rocks. — *J. Petrol.*, 1976, 17, pt 4, p. 589–637.
208. *Lister B.* The preparation of twenty ore standards, IGS 20–39: Preliminary work and assessment of analytical data. — *Geostand. Newslett.*, 1978, 2, p. 157–186.
209. *Middlemost E.A.K.* A contribution to the nomenclature and classification of volcanic rocks. — *Geol. Mag.*, 1980, 117, N 1, p. 51–57.
210. *Nockolds S.R.* Average chemical compositions of some igneous rocks. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1954, 65, N 10, p. 1007–1032.
211. Nonmetallic Standard Committee, Canadian Association for Applied Spectroscopy, Report. — *Appl. Spectrosc.*, 1961, 15, p. 159.
212. *Plsko E., Martiny E.* The description of distribution of microelements when a part of results lies below the limit of determination. — *Geol. zb. — Geol. Carpatica*, 1979, 30, N.3, p. 379–383.
213. Preliminary report on the analysis of six "NIMROC" geochemical standards samples /Ed. T.W. Steele et al. 76 p. (Nat. Inst. Metallurgy Rep.; N 1351).
214. *Ridley K.J.D., Turek A., Riddle C.* Variability of chemical heterogeneity, and the implications to the analyses of rock standards. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, 40, N 11, p. 1375–1379.
215. *Rooke J.M., Fischer A.M.* Validity spectrographic determination of trace elements in granite G-1 and diabase W-1. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 26, p. 335.
216. *Roubault M., La Roche H., Govindaraju K.* Etat actuel (1970) des études cooperatives sur les standards géochimiques du Centre de Géochimiques. — *Sci. Terre*, 1970, 15, N 4, p. 351–393.
217. *Roubault M., La Roche H., Govindaraju K.* L'analyse des roches silicatées par spectrométrie photoélectrique au quartzimètre A.R.L. et son contrôle par des roches étalons. — *Sci. Terre*, 1962–1963, 9, N 4, p. 339–371.
218. *Schleht W.G., Stevens R.E.* Results of chemical analysis of samples of granite and diabase. — In: A cooperative investigation of precision and accuracy in chemical, spectrochemical and modal analysis of silicate rocks. 1951, p. 7–24. (Bull. USGS; N 980).
219. *Schindler R.* Die Standardgesteinsproben des ZGI. — *Ztschr. angew. Geol.*, 1966, 12, S. 188.
220. *Schindler R., Scheutzwow R.* Entwicklung und Anwendung von Standardproben für die Spurenelementalanalyse mineralischer Rohstoffe. — *Ztschr. angew. Geol.*, 1975, 21, H. 3, S. 130–136.
221. *Sine N.M., Taylor W.O., Webber G.R.* Third report of analytical data for CAAS sulphide ore and syenite rock standards. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, 33, p. 121–131.
222. Statistical choice of standard samples and precision of analysis in emission spectroscopy / Ed. A. Danielsson et al. — *Talanta*, 1971, 18, p. 1033–1045.
223. *Stevens R.E.* et al. Second report on a co-operative investigation of two silicate rocks. 1960. 121 p. (US Geol. Surv. Bull.; N 1113).
224. *Streckeisen A.L.* Classification and nomenclature of igneous rocks: Final report of inquiry 7. — *Neues Jb. Miner. Abh.*, 1967, 107, N 2, S. 144–240.
225. *Streckeisen A.* Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophytes, carbonatites and mellitic

- rocks. — Neues Jb. Miner. Abh., 1978, 134, N 1, S. 1–14.
226. *Streckeisen A., Le Maitre R.W.* A chemical approximation to the modal QAPF classification of the igneous rocks. — Neues Jb. Miner. Abh., 1979, 136, N 2, S. 169–206.
227. *Taylor S.R., Kolbe P.* Geochemical standards. — Geochim. et cosmochim. acta, 1964, 28, N 4, p. 447–454.
228. *Tomlison R.S.* Sampling. — In: Wilson C.L., Wilson D.W. Comprehensive analytical chemistry. Elsevier, 1960. (Цит. по [33], с. 89).
229. Trace element data (1966–1977) for the six "NIMROC" reference samples / Ed. T.W. Steele et al. — Geostand. Newslett., 1978, 2, p. 71–106.
230. US Geol. Surv. Profess. Pap. / Ed. F.J. Flanagan. 1976, N 840. 192 p.
231. *Vistelius A.B.* Some lessons of the G-1 and W-1 investigation. — Math. Geol., 1971, 3, N 3, p. 323–326.
232. *Vistelius A.B.* Statistical model of silicate analysis and results of investigation of G-1 and W-1 samples. — Math. Geol., 1970, 2, N 1, p. 1–14.
233. *Walthall F.G., Dorrzapf A.F., Flanagan F.J.* Computerized spectrographic data for USGS standards. — Geol. Surv. Profess. Pap., 1976, N 840, p. 99–115.
234. *Webber G.R.* Second report of analytical data for CAAS syenite and sulphide standards. — Geochim. et cosmochim. acta, 1965, 29, p. 229–248.
235. *Wilson A.D.* The sampling of rock powders for chemical analysis. — Analyst, 1964, 89, p. 18–30.
236. *Youden W.J.* Precision measurement and calibration. — Select. NBS Pap. Spec. Publ., 1969, p. 133–170.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ (В.И. Рехарский)	3
ВВЕДЕНИЕ (В.Г. Хитров)	5
Глава I	
ПРОБЛЕМА ПРАВИЛЬНОСТИ ИНФОРМАЦИИ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ГОРНЫХ ПОРОД (В.Г. Хитров)	13
Сущность проблемы	13
Постановка исследования	18
Обзор полученной информации	30
Правильность информации, ее представительность и распределение	36
Состоятельность и устойчивость информации	83
Повышение качества информации	94
Повышение эффективности информации	101
Глава II	
ЕДИНАЯ СИСТЕМА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД (В.Г. Хитров)	124
Основные характеристики Единой системы	126
Глава III	
НОВЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД	138
Образцы ультраосновных пород (Г.Е. Белоусов, А.И. Галудзина, В.Г. Хитров)	138
Образцы основных пород (А.И. Галудзина, В.В. Доброниченко, Г.Е. Белоусов, В.Г. Хитров)	147
Образцы кислых пород (В.Г. Хитров, А.И. Галудзина)	159
Образцы щелочных пород (Л.Ф. Копылова, А.И. Галудзина, В.Г. Хитров)	168
Рекомендации по применению стандартных образцов Единой системы (В.Г. Хитров, Г.Е. Белоусов, Б.П. Семенов)	177
Глава IV	
ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРОБОПРИГОТОВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА СТАН- ДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ	185
Схемы и методика пробоприготовления (В.Г. Хитров, Б.П. Семенов)	186
Методика и результаты измерения однородности материала (В.Г. Хитров, Г.Е. Белоусов, Н.А. Божевольнова, А.И. Галудзина, В.В. Доброниченко, Л.С. Земцова)	192
Глава V	
ВОПРОСЫ АТТЕСТАЦИИ СОСТАВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ	212
Аттестационная схема, критерии и алгоритмы установления аттестуемых характеристик (В.Г. Хитров)	212
Программы статистической обработки результатов межлабораторного анализа (Л.Ф. Копылова)	228
	301

Глава VI	
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕМЕННЫХ НА ПРЕДЕЛЕ ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА (В.Г. Хитров)	237
Методика исследования и основные результаты	239
Свойства функции $F(R)$ и ее особенности	246
О необходимости нормирования R	257
Применение информационного распределения	259
Глава VII	
К ПРОИСХОЖДЕНИЮ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ОШИБОК (В.Г. Хитров)	267
Графоаналитический метод изучения межлабораторных ошибок	270
Результаты изучения источников межлабораторных ошибок	273
Анализируемое вещество как источник неявных межлабораторных ошибок	279
ЛИТЕРАТУРА	291

Василий Георгиевич Хитров
Георгий Ефимович Белоусов
Наталья Алексеевна Божевольнова и др.

**НАДЕЖНОСТЬ АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД
(факты, проблемы, решения)**

*Утверждено к печати
Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии*

Редактор *Е.Д. Лебедева*
Художник *А.А. Лукьяненко*
Художественный редактор *М.Л. Храмов*
Технический редактор *Г.И. Астахова*
Корректор *И.Г. Мартянова*

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 27747

Подписано к печати 04.05.85. Т — 00869
Формат 60 x 90 1/16. Бумага для глуб. печ.
Гарнитура Пресс—Роман. Печать офсетная
Усл.печ.л. 19,0. Усл.кр.-отт. 19,0. Уч.-изд.л. 22,7
Тираж 1100 экз. Тип. зак. 319. Цена 3р. 90к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука", 117864 ГСП-7
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"

готовятся к печати книги:

Очерки физико-химической петрологии. Вып. XIII, 1985. 20л. 3 р. 60 к..

В сборнике обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований магматических процессов в присутствии флюидов различных составов. Особое внимание уделено явлениям флюидно-магматической дифференциации, приводящей к образованию рудных месторождений. Рассмотрен широкий круг вопросов: дифференциация и ликвация расплавов, влияние различных факторов на вязкость расплавов, растворимость и отделение рудных компонентов.

Для геологов, геохимиков, петрологов.

Сердюченко Д.П. Биогенно-эвапоритовые рудные месторождения и породы докембрия. 1985. 20л. 3 р. 60 к.

На основе многолетних и камеральных работ автора и критического анализа отечественной и зарубежной литературы дается характеристика наиболее важных месторождений докембрия — железорудных, флогопитовых, апатитовых и турмалин-людвигитовых, лазуритовых и марганцевых. Рассмотрены парагенезисы минералов и характерные изоморфные замещения.

Для геологов, минералогов, геохимиков.

Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазинов "Книга-почтой" "Академкнига":

480091 Алма-Ата, 91, ул. Фурманова, 91/97; 370005 Баку, 5, ул. Джапаридзе, 13; 320093 Днепропетровск, проспект Ю. Гагарина, 24; 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95; 252030 Киев, ул. Пирогова, 4; 277012 Кишинев, проспект Ленина, 148; 443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2; 197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7; 220012 Минск, Ленинский проспект, 72; 117192 Москва, В-192, Мичуринский проспект, 12; 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22; 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137; 700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6; 450059 Уфа, 59, ул. Р. Зорге, 10; 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42; 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
16, табл. 1	1 св., 6 стб.	37,4	97,4
36	11 св.	$(K_1) > p(K_{л})$	$P_{в}(K_1) > p(K_{л})$
Табл. 5, 6, 11, 12	1 стб.	U	V
116	16 св.	(Tr)	(Tr_i)
146	20 сн.	МУ 2	МУ 3
300	№ 228	по [33]	по [39]

Зак. 319

3р. 90к.

4342