Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
т. LXXVI, 1978 г.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СРЕДНИХ СОДЕРЖАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

Е.М.КВЯТКОВСКИЙ

При геохимических исследованиях для характеристики горных пород и руд используют два основных параметра – среднее содержание и дисперсию. Легко показать, что независимо от характера пространственного распределения содержаний элемента в изучаемом объекте при достаточно густой и равномерной сети опробования среднее содержание элемента равно среднему арифметическому:

$$C_0 = \frac{\Sigma C_i}{n} = \bar{C}_i , \qquad (I)$$

где C_0 – среднее содержание элемента в объекте (при условии опробования его одной пробой объемом, равным объему объекта); C_i – содержание элемента в пробах, объемом $V_i = V_0/n$.

При уменьшении числа проб n и объема каждой пробы достоверность определения C_0 уменьшается, однако по-прежнему несмещенной оценкой C_0 является $\bar{C}_i$. Одновременно с уменьшением объема каждой пробы и их числа изменяется характер распределения содержаний элемента в пробах и при достаточно малых значениях V_i изучаемый объект может быть разделен на совокупность более мелких объектов; это отражается в появлении нескольких максимумов на гистограмме частот встречаемости проб с различными содержаниями. Разброс содержаний элемента в пробах (дисперсия) также изменяется от $D \to 0$ при $V_i \to V_0$; $n \to 1$ до D_{max} при $V_i \to 0$; $n \to \infty$. Не рассматривая здесь вопросов методики опробования, отметим лишь, что обычно n превышает 30-50 проб, а $V_н \ll V_i \ll V_0$, где $V_н$ – объем неоднородностей, влияние которых на значения C_i желательно исключить.

Рассмотренная картина справедлива при условии, если содержания элемента в пробах не осложнены ошибками анализа. Но результаты анализа всегда содержат ошибки, поэтому возникает необходимость оценки истинного среднего содержания и природной дисперсии элемента в опробуемом объекте, свободных от влияния ошибок аналитического плана.

Как известно, в подавляющем большинстве случаев распределение содержаний элементов в геологических объектах, как и ошибки анализа, хорошо

аппроксимируется нормальным или логарифмически-нормальным законом распределения. С достаточной для практики точностью нормальный закон распределения совпадает с логарифмически-нормальным, причем совпадение тем лучше, чем меньше дисперсия содержаний. При коэффициенте вариации больше 25% распределение становится столь асимметричным, что не может быть аппроксимировано нормальным законом и, как правило, хорошо аппроксимируется логарифмически-нормальным. При использовании спектрального анализа ошибки также распределяются по логарифмически-нормальному закону.

Итак, будем в дальнейшем рассматривать совокупность проб, в которых содержания распределены по логарифмически-нормальному закону и этому же закону следуют ошибки определения содержаний. При этом условии

$$D_{\Sigma} = D_0 + D_a \ , \qquad (2)$$

где D_{Σ} , D_0 и D_a - соответственно общая, природная и аналитическая дисперсии логарифмов содержаний.

Имея в распоряжении результаты двукратного анализа серии из n проб из данного объекта путем несложной обработки[x] можно определить раздельно D_{Σ}, D_0 и D_a. Одновременно определяется и среднегеометрическое содержание: $\lg \tilde{C} = \overline{\lg C_i}$.

Между средним арифметическим и средним геометрическим значениями содержаний при логарифмически-нормальном законе распределения в первом приближении существует зависимость[xx]

$$\bar{C}_i = \tilde{C}_i \cdot 10^{1,15 D_{\Sigma}} \ . \qquad (3)$$

Из формулы (3) следует, что среднее арифметическое значение содержаний зависит от аналитической дисперсии, иначе говоря оно является смещенной оценкой по отношению к истинному среднему содержанию $\bar{C}_0$. Для получения несмещенного среднего следует воспользоваться формулой

$$\bar{C}_0 = \tilde{C}_i \cdot 10^{1,15 D_0} \ . \qquad (4)$$

Отличие $\bar{C}_0$ от $\bar{C}_i$ будет тем больше, чем больше аналитическая дисперсия содержаний:

$$\frac{\bar{C}_i}{\bar{C}_0} = 10^{1,15 D_a} \ . \qquad (5)$$

В среднем при полуколичественном спектральном анализе можно принять $D_a = 0{,}0625$. Тогда $\bar{C}_i = 1{,}18\, \bar{C}_0$, т.е. среднее арифметическое на 18% завышено по отношению к оценке истинного среднего.

---

[x] Р.И. Дубов, В.З. Фурсов. Соотношение между параметрами статистического распределения химических элементов в коренных породах и мелкой фракции элювия-делювия. - В кн.: Матем. методы геохимич. исследований. Новосибирск, Наука, 1966.

[xx] Н.К. Разумовский. Логарифмически-нормальный закон распределения вещества и его свойства. - Зап. ЛГИ, 1948, т. 20, вып. 2.

При $D_0 \leqslant 0{,}0175$ с точностью до 5% оценка истинного среднего совпадает со средним геометрическим $\tilde{C}_i$, значение которого получают при обработке по способу построения накопительных кривых.

Значения $\bar{C}_0$ и $\tilde{C}_i$ являются случайными величинами, распределенными по логарифмически-нормальному закону с дисперсией:

$$D_{\bar{C}_0} \approx D_{\tilde{C}_i} = \frac{D_\Sigma}{\sqrt{n}} \quad . \tag{6}$$

При этом условии с вероятностью 0,68 истинное среднее содержание

$$C_0 = \bar{C}_0 \cdot 10^{\pm\sqrt{\frac{D_\Sigma}{n}}} = \tilde{C}_i \cdot 10^{1{,}15 D_0} \cdot 10^{\pm\sqrt{\frac{D_\Sigma}{n}}} \quad . \tag{7}$$

Имея в своем распоряжении выборку из n двукратно проанализированных проб, путем построения накопительных кривых можно получить параметры $\tilde{C}_i$, ε_Σ и ε_Δ. Параметры $\tilde{C}_i$ и ε_Σ снимают с накопительной кривой содержаний C_i. Поскольку анализы проводились в одно время в одной и той же лаборатории, накопительная кривая может строиться одна по результатам $2n$ анализов. Если повторные анализы выполнялись другим методом или в другой лаборатории, следует строить накопительные кривые раздельно по данным основного и повторного анализов и дальнейшую обработку проводить по более сложной схеме дисперсионного анализа, позволяющей раздельно определять ошибки первичного и повторного анализов. Здесь рассматривается лишь первый случай.

По значениям C_{i_1} / C_{i_2} строится накопительная кривая, с которой снимается ε_Δ, связанная с аналитической дисперсией содержаний

$$D_a = 0{,}5 \left(\lg \varepsilon_\Delta\right)^2 \quad . \tag{8}$$

Соответственно выражение (2) при переходе к стандартным множителям ε принимает вид

$$\left(\lg \varepsilon_\Sigma\right)^2 = D_0 + 0{,}5 \left(\lg \varepsilon_\Delta\right)^2 \quad . \tag{9}$$

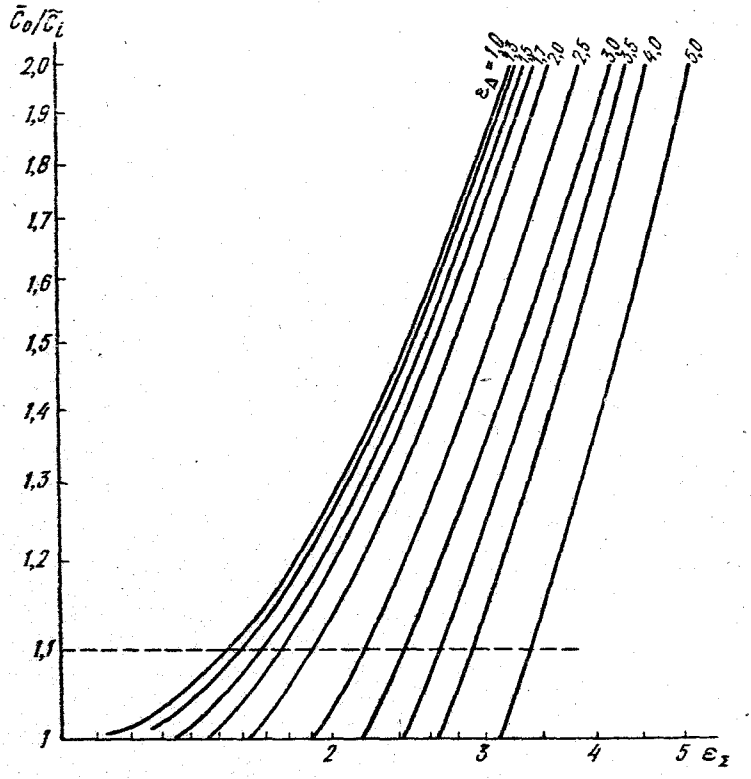
После некоторых преобразований вместо выражения (4) получаем формулу для определения несмещенного среднего содержания элемента:

$$\bar{C}_0 = \tilde{C}_i \cdot 10^{1{,}15\left[(\lg \varepsilon_\Sigma)^2 - 0{,}5(\lg \varepsilon_\Delta)^2\right]} \quad . \tag{10}$$

С вероятностью 0,68 истинное среднее содержание

$$C_0 \approx \bar{C}_0 \cdot \varepsilon_\Sigma^{\pm\frac{1}{\sqrt{m}}} \quad , \tag{11}$$

где m – число проб (анализов), учтенных при построении накопительной кривой содержаний C_i.



Графики зависимости отношения $\bar{C}_0/\tilde{C}_i$ от параметров ε_Σ и ε_Δ

Как видно из рисунка, истинное среднее C_0 отличается более чем на 5% от среднего геометрического (медианного) $\tilde{C}_i$ при $\varepsilon_\Sigma > 1,4$, причем чем больше ошибки анализа (ε_Δ), тем меньше при данном ε_Σ различие между $\bar{C}_0$ и $\tilde{C}_i$.