

В. В. КОПЕРИНА

К ВОПРОСУ О ТОЧНОСТИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 29 III 1952)

В минералогическом анализе нет твердо установленных пределов максимальных отклонений. Это, пожалуй, единственный вид анализов, в которых не ведется контроля за точностью результатов в виде повторных или параллельных анализов.

Ясное представление о величине возможных отклонений результатов минералогических анализов имеет существенное значение при использовании анализов в тех или иных целях. Вместе с тем важное значение имеет и выяснение причин этих отклонений, что может помочь их уменьшить. С вопросом о точности минералогических анализов тесно связан вопрос об оптимальном количестве подсчитываемых при анализе зерен, т. е. выяснение того, какое количество зерен должно быть подсчитано, чтобы получить наибольшую точность.

В период, когда изучение минералогического состава от визуальных определений переходило к точному подсчету процентного содержания минералов, этот вопрос был поставлен С. Г. Вишняковым⁽¹⁾, который для его решения воспользовался теорией случайных ошибок, основанной на теории вероятностей. Пользуясь формулами теории случайных ошибок, С. Г. Вишняков попытался установить количество зерен, которое нужно взять в подсчет, чтобы получить расхождение анализов не более, чем на 1%. Им было высчитано, что для получения такой точности следует подсчитывать около 700 зерен.

Проверив количественное определение кварца при подсчете 700—800 зерен результатами химического анализа, С. Г. Вишняков нашел, что точность анализа соответствует ожидаемой, в чем увидел подтверждение правильности своих расчетов. Осталось непроверенным, насколько подтвердится правильность этих расчетов при уменьшении или увеличении количества зерен, взятых в подсчет. Вместе с тем, осталось недостаточно ясным: применима ли здесь безоговорочно теория случайных ошибок, так как отклонения анализов могут быть вызваны распределением зерен в образце, имеющим не случайный характер, а связанным с физическими свойствами минералов.

Под влиянием работы С. Г. Вишнякова в ряде минералогических исследований берется для подсчета 700—800 зерен. Это количество зерен до сих пор подсчитывается в ряде лабораторий, имеющих характер производственных ячеек, между тем, большинство исследователей перешло на подсчет 300 зерен, очевидно, находя, что точность анализа при этом не уменьшается, однако ничем этого не обосновывая и не приводя ссылок на какие-либо работы, это доказывающие.

Ю. Токарский⁽²⁾ в своей работе, касающейся количественного микроскопического анализа изверженных пород в измельченном виде, показывает, что определения количественных содержаний минералов при подсчетах 1000 зерен близко совпадают с результатами подсчетов 300 зерен. Он указывает, что точность результатов зависит от тщательности

Процентное содержание слюды, пиркона и турмалина в 13 тысячах зерен при подсчетах от 100 до 1000 зерен

| №№ тысяч по пор. | Число зерен при подсчете | | | | | | | | | |
|---------------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
| 1. С л ю д а | | | | | | | | | | |
| 1 | 14,2 | 11,5 | 13,3 | 14,5 | 13,2 | 13,7 | 13,2 | 11,8 | 11,0 | 12,0 |
| 2 | 14,0 | 12,6 | 13,0 | 14,6 | 12,0 | 14,4 | 14,6 | 14,4 | 14,7 | 14,3 |
| 3 | 15,0 | 13,0 | 12,6 | 12,9 | 13,0 | 13,3 | 14,8 | 14,4 | 14,9 | 14,4 |
| 4 | 16,5 | 14,3 | 13,5 | 13,9 | 13,0 | 14,0 | 13,9 | 14,0 | 14,1 | 13,6 |
| 5 | 12,6 | 7,9 | 9,1 | 8,9 | 10,2 | 10,6 | 10,6 | 10,4 | 10,6 | 11,4 |
| 6 | 9,2 | 10,3 | 9,9 | 10,2 | 10,1 | 9,7 | 8,9 | 8,9 | 8,3 | 8,6 |
| 7 | 12,2 | 7,5 | 10,0 | 14,0 | 14,1 | 14,1 | 14,4 | 13,5 | 13,7 | 13,3 |
| 8 | 10,4 | 8,8 | 9,2 | 11,9 | 13,2 | 14,3 | 14,5 | 14,0 | 14,1 | 13,7 |
| 9 | 6,0 | 7,1 | 8,6 | 8,6 | 9,6 | 9,2 | 9,7 | 9,6 | 12,9 | 10,0 |
| 10 | 10,7 | 10,9 | 11,0 | 11,4 | 11,6 | 11,3 | 11,3 | 11,7 | 11,4 | 11,8 |
| 11 | 9,0 | 7,1 | 7,8 | 7,4 | 7,0 | 7,4 | 7,0 | 7,2 | 7,8 | 8,0 |
| 12 | 12,5 | 8,9 | 9,3 | 8,0 | 8,0 | 7,6 | 7,3 | 7,6 | 7,8 | 7,7 |
| 13 | 7,2 | 6,0 | 6,3 | 5,4 | 7,0 | 6,8 | 7,3 | 7,1 | 7,2 | 7,2 |
| 2. Ц и р к о н | | | | | | | | | | |
| 1 | 9,7 | 6,0 | 4,8 | 3,9 | 3,6 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 3,4 | 3,2 |
| 2 | 7,0 | 4,6 | 3,6 | 3,7 | 3,6 | 2,2 | 3,0 | 2,0 | 2,6 | 2,7 |
| 3 | 4,0 | 4,6 | 3,0 | 2,9 | 2,6 | 2,3 | 2,7 | 2,9 | 3,0 | 3,0 |
| 4 | 6,4 | 5,4 | 4,3 | 4,0 | 3,7 | 4,2 | 4,2 | 4,0 | 4,1 | 3,7 |
| 5 | 2,9 | 2,4 | 3,0 | 3,4 | 3,2 | 3,0 | 3,0 | 3,1 | 3,0 | 2,8 |
| 6 | 3,2 | 3,2 | 2,4 | 2,8 | 2,7 | 2,4 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,0 |
| 7 | 3,8 | 4,5 | 3,3 | 4,0 | 3,2 | 3,0 | 3,2 | 3,4 | 3,3 | 3,3 |
| 8 | 7,3 | 6,2 | 5,5 | 5,1 | 5,0 | 5,7 | 5,9 | 5,6 | 5,2 | 5,4 |
| 9 | 10,1 | 7,1 | 7,3 | 6,5 | 6,0 | 5,6 | 5,6 | 5,1 | 4,9 | 4,8 |
| 10 | 10,7 | 7,8 | 6,9 | 7,0 | 7,2 | 7,5 | 7,5 | 7,4 | 7,2 | 7,4 |
| 11 | 10,0 | 8,6 | 9,0 | 8,8 | 9,0 | 8,0 | 8,3 | 8,0 | 7,7 | 7,6 |
| 12 | 6,6 | 8,4 | 8,4 | 7,4 | 8,2 | 8,0 | 8,2 | 8,7 | 8,4 | 8,2 |
| 13 | 9,3 | 9,0 | 8,6 | 8,5 | 8,0 | 8,0 | 7,6 | 7,6 | 7,4 | 7,3 |
| 3. Т у р м а л и н | | | | | | | | | | |
| 1 | 2,0 | 1,5 | 1,4 | 1,3 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 0,7 |
| 2 | 1,0 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,8 | 0,7 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 3 | — | 0,5 | 0,3 | 0,2 | 0,8 | 1,3 | 1,7 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| 4 | 1,8 | 0,9 | 0,9 | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| 5 | — | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,8 | 0,4 | 0,5 |
| 6 | 1,0 | 0,5 | 0,3 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,4 |
| 7 | 1,0 | 1,0 | 0,7 | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| 8 | — | 0,5 | 0,7 | 0,7 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0,9 | 0,9 | 0,8 |
| 9 | 2,0 | 2,5 | 1,5 | 1,5 | 1,0 | 1,3 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 10 | 2,6 | 3,2 | 2,5 | 3,2 | 3,0 | 2,6 | 2,4 | 2,2 | 2,0 | 2,0 |
| 11 | 1,0 | 1,0 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,5 |
| 12 | 1,8 | 2,3 | 2,0 | 1,4 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 13 | — | — | 0,3 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,3 |

перемешивания дробленого материала, и при равномерном распределении минералов в образце достаточно даже подсчета 100 зерен. Для получения лучшего результата Ю. Токарский рекомендует равномерно располагать подсчеты на площади препарата и готовить несколько препаратов из одного образца. Нужно отметить, что хорошее совпадение с результатами химических анализов и планиметрических подсчетов им получено лишь для легких минералов — кварца и полевых шпатов, близких по форме и удельному весу, составлявших главную массу дробленой породы. Количественные определения слюд требовали введения

большого поправочного коэффициента, что могло быть вызвано, с одной стороны, большей степенью их дробления, с другой — их формой или удельным весом, которые влияли на распределение этого минерала в образце.

В этой работе Ю. Токарского нельзя найти решения вопроса о том, какова точность минералогических анализов при подсчетах тяжелых минералов, иногда резко различающихся по форме, величине и удельному весу. Можно лишь предположить, что различие физических свойств этих минералов, так же как и малые количества выделяемой тяжелой фракции, будут препятствовать вполне равномерному распределению минеральных зерен в образце и, следовательно, уменьшат точность анализа.

Для того чтобы выяснить величину возможных отклонений минералогических анализов тяжелой фракции, нами была определена величина рассеивания значений процентного содержания минералов при различных количествах зерен, взятых в подсчет.

С этой целью, при изучении минералогического состава кольчугинской свиты Кузбасса, в одном из образцов тяжелой фракции было подсчитано 13 000 зерен. В каждой из 13 тысяч высчитано процентное содержание минералов для 100, 200, 300 и т. д. вплоть до 1000 зерен, взятых в подсчет. Таким образом, получены для различного количества зерен 13 значений процентных содержаний минералов. Рассеивание этих значений показывает величину отклонения минералогических анализов.

Процентное содержание слюды, циркона и турмалина при подсчетах разного количества зерен приведены в табл. 1. Характер рассеивания для других минералов подобен. Из табл. 1 видно, что отклонения минералогических анализов очень велики, достигая более 100% при этом величина отклонений не уменьшается с увеличением взятого в подсчет количества зерен. Это наглядно видно на рис. 1 А, показывающем, что среднее квадратичное отклонение процентных содержаний этих минералов почти не меняется с увеличением входящих в подсчет зерен. Среднее арифметическое процентных содержаний минералов меняется на 1—2% с увеличением количества подсчитываемых зерен от 100 до 300; дальнейшее увеличение зерен почти не отражается на величине среднего арифметического, как это видно на рис. 1 Б.

По характеру рассеивания значений процентного содержания минералов можно заметить, что, мало изменяясь в пределах одной тысячи, в зависимости от количества взятых в подсчет зерен, процентные содержания минералов от тысячи к тысяче несколько меняются, при этом для циркона максимальные значения приходятся на последние тысячи, а для слюд — на первые тысячи. Особенно наглядно это видно на графическом изображении процентных содержаний минералов при подсчете разного количества зерен (см. рис. 2). Можно видеть, что для циркона первые тысячи группируются в нижней части графика, а последние в верхней его части, для слюд же наблюдается обратная картина.

Таким образом, выясняется, что, несмотря на предварительное перемешивание образца перед приготовлением препарата, равномерного распределения минералов не достигается, и первые порции образца, попадающие в препарат, несколько обогащены легкими пластинками слюд,

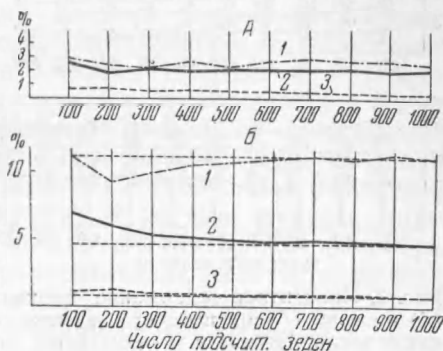


Рис. 1. Среднее квадратичное отклонение (А) и среднее арифметическое (Б) процентного содержания минералов при подсчетах различного числа зерен: 1 — слюда, 2 — циркон, 3 — турмалин

а последние обогащены более тяжелыми, более изометричными и мелкими зернами циркона.

В результате проведенного опыта выяснено.

1. При обычном способе приготовления препаратов отклонения минералогических анализов тяжелых фракций очень велики и могут достигать более 100%.

2. При увеличении числа зерен более 100, точность анализов почти не увеличивается благодаря тому, что величина рассеивания, выражаемая средним квадратичным отклонением, остается очень близкой при любом количестве зерен, входящих в подсчет.

3. При увеличении числа зерен от 100 до 300 меняется на небольшую величину среднее арифметическое процентных содержаний минералов, что может увеличить (на 1—2%) точность анализов; дальнейшее увеличение числа зерен почти не отражается на величине среднего арифметического.

4. При подсчете менее 300 зерен могут быть не зафиксированы некоторые минералы, имеющиеся в образце в малых количествах.

5. Причина отклонений минералогических анализов лежит в неравномерном распределении минералов в образце, связанном с различными физическими свойствами минералов, а также с трудностью перемешивания при чрезвычайно малых количествах выделенных тяжелых фракций.

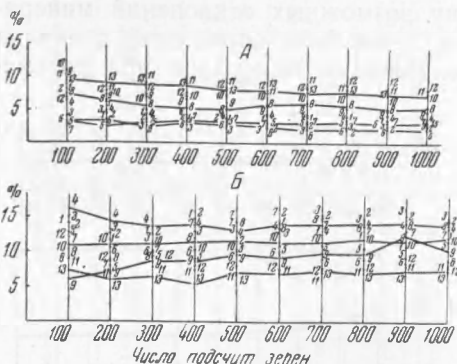


Рис. 2. Процентное содержание циркона (А) и слюды (Б) при подсчете различного числа зерен. Цифры у вертикальных линий обозначают порядковые номера тысяч

Для того чтобы уменьшить отклонение минералогических анализов, т. е. увеличить их точностью, бесполезно увеличивать количество вводимых в подсчет зерен больше 300—400; если в подсчет взято даже 100 или 200 зерен, это очень мало повлияет на точность анализа. Основное внимание следует обратить на то, чтобы добиться равномерного распределения зерен в образце. Для этого следует:

1. Тщательно перемешивать образец перед приготовлением препарата.

2. Если тяжелой фракции очень мало, это может препятствовать ее хорошему перемешиванию, поэтому следует брать больше навеску для разделения в тяжелой жидкости.

3. Препарат должен быть достаточно большим, и как зерна минералов, так и поля подсчетов должны распределяться в нем равномерно. Лучше для подсчета готовить 3 препарата, подсчитывая в каждом по 100 зерен.

4. При малом количестве образца лучше брать минералы в препарат не подчёрпыванием, а разделением образца на части и тщательным выделением одной из них (так как более тяжелые и мелкие минералы могут остаться внизу).

Соблюдение этих правил позволит значительно уменьшить величину отклонения минералогических анализов.

Поступило
18 XII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Г. Вишняков, Зап. Росс. мин. об-ва, 59, 2 сер., № 1 (1930). ² Юлиан Токарский, Изв. АН СССР, сер. геол., в. 6 (1940).