

СУММА КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ КАЧЕСТВА РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА МИНЕРАЛОВ

Ю.Г. Лаврентьев, Л.В. Усова

*Институт геологии и минералогии им.В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Рентгеноспектральный микроанализ относится к группе методов полного анализа минерального сырья, поэтому сумму концентраций, получаемую в результате анализа, можно использовать для оценки его качества. Существуют две разновидности погрешности суммы концентраций. Одна из них обусловлена отклонением суммы от опорного значения и может быть названа погрешностью суммы по разности. Вторая характеризует разброс результатов относительно среднего значения и может быть названа погрешностью суммы по среднему. Погрешность по разности связана с воспроизводимостью измерений и при существующем уровне прецизионности в численном виде равна 0.41 %. Погрешность по среднему обусловлена сходимостью измерений и в численном виде равна 0.23 %.

Погрешность суммы по разности можно использовать для оценки качества определений непосредственно в ходе анализа, погрешность по среднему — после выполнения анализа партии образцов. В соответствии со слегка измененным правилом трех сигм допустимые значения сумм отдельных анализов заключены в интервале 98.8–100.8 %. Естественно, что эти пределы справедливы только для идеализированной модели, когда опорное значение суммы равно 100 %. В реальности следует учитывать смещение опорного значения суммы, вызванное наличием неопределявшихся элементов и элементов с переменной валентностью. При том же правиле трех сигм допустимый разброс суммы концентраций относительно среднего составляет ± 0.7 %.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, метрологические характеристики, минералы.

THE SUM OF COMPONENT CONCENTRATIONS AS A QUALITY INDICATOR IN X-RAY ELECTRON PROBE MICROANALYSIS OF MINERALS

Yu.G. Lavrent'ev and L.V. Usova

X-ray electron probe microanalysis is a complete mineral analysis technique. Therefore, the sum of obtained concentrations can be used as an indicator of the quality of analysis. There are two kinds of errors of the sum of concentrations. The first is related to the deviation of the sum from the basic value and can be called a difference error. The second is the scattering of results around the mean value and can be called an averaging error. The difference error characterizes the reproducibility of the measurements and equals 0.41% at the current precision level. The averaging error characterizes the repeatability of the measurements and equals 0.23%.

The difference error can be used as a quality indicator directly during analysis, while the averaging error can be used after analysis of a batch of specimens. According to the modified three-sigma rule, the acceptable sum values of separate analyses are in the range 98.8–100.8%. This range is obviously valid only for an ideal model with a basic sum value of 100%. In real analyses, the basic value deviates from 100% because of the presence of elements which are not detected in the analysis and elements with a variable valence. According to the three-sigma rule, the acceptable scattering of the sum of concentrations around the average value is ± 0.7 %.

X-ray electron probe microanalysis, metrological characteristics, minerals

ВВЕДЕНИЕ

Определение состава минералов методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) предусматривает, как правило, определение концентраций всех или почти всех компонентов, составляющих минерал. Наличие компонентов-примесей, которые из-за низкого содержания сложно или вообще невозможно определять на микрозонде, не вызывает заметного изменения получаемой в результате анализа суммы концентраций. Это позволяет отнести РСМА к группе методов полного анализа минерального сырья, а сумму концентраций использовать для оценки его качества. Оценка по сумме проста, наглядна, может быть выполнена непосредственно в процессе измерений и поэтому широко применяется на практике. Однако функциональная связь между суммой концентраций и метрологическими показателями

пока достоверно неизвестна, поэтому подобные оценки в той или иной мере приближенны и субъективны. Отраслевой стандарт [ОСТ 41-08-212-04, 2004], регламентирующий нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья, устанавливает предельно допускаемые (с вероятностью 0.95) значения суммы определенных компонентов как $99.5 \pm 1.5 \%$ при обычной и $99.5 \pm 0.8 \%$ при повышенной точности полного анализа (если определены все компоненты, содержащиеся в количестве более 0.01 %, среднее значение суммы увеличивается до 99.9 %). Неясно все же, в какой мере нормативы, установленные для методов макроанализа, применимы для метода микроанализа, и к какой категории точности следует отнести РСМА.

Опираясь на аналитические выражения для параметров прецизионности, экспериментально установленные нами при РСМА породобразующих минералов [Лаврентьев и др., 2015], мы оценили погрешность, присущую сумме концентраций, и получили объективную возможность оценки допустимых пределов изменения суммы и критерий отбраковки результатов в ходе выполнения анализа.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим вначале идеализированную схему анализа, когда все компоненты образца определяются независимо друг от друга, а содержанием неопределявшихся компонентов можно пренебречь. По закону сложения дисперсий независимых измерений

$$s_{\Sigma}^2 = \Sigma s_i^2 = \Sigma V_i^2 \cdot c_i^2,$$

где s_{Σ}^2 — дисперсия, которая характеризует разброс сумм концентраций, s_i^2 — дисперсия определения i -компонента, V_i — соответствующий коэффициент вариации, c_i — концентрация i -компонента (в массовых долях). Как показано нами экспериментально для представительной группы породобразующих минералов [Лаврентьев и др., 2015], связь между коэффициентом вариации V_i и концентрацией C_i (в мас. %) может быть представлена в виде степенной функции

$$V_i = a C_i^{-n}.$$

Значение постоянной a зависит от того, какому параметру прецизионности отвечает коэффициент вариации: 1.98, если сходимости, и 3.60, если воспроизводимости. Показатель степени n остается при этом практически неизменным: 0.471 и 0.457 соответственно. Принимая для него среднее значение $n = 0.46$ и переходя от массовых долей к массовым процентам, получим

$$s_{\Sigma} = 10^{-2} a (\Sigma C_i^{(2-2n)})^{1/2} = 10^{-2} a (\Sigma C_i^{1.08})^{1/2}.$$

Величина функции $(\Sigma C_i^{1.08})^{1/2}$ меняется в узких пределах: от 12.0 для однокомпонентного минерала ($C_i=100$) до 11.0 для десятикомпонентного (с равным содержанием компонентов). С достаточной для

Таблица 1. Основные факторы, определяющие качество РСМА, и их влияние на погрешность суммы концентраций

Фактор	Погрешность суммы	
	по разности	по среднему
Подготовка препарата		
Дефекты поверхности	+	+
Избыточная толщина проводящего покрытия	+	-
Недостаточная толщина, нарушение проводимости	+	+
Установка в приборе (возможный перекося)	+	-
Неоднородность образца	-	-
Измерение аналитического сигнала		
Статистика счета	+	+
Качество настройки и работы аппаратуры	+	+
Однократное измерение на образце сравнения	+	-
Неоднократное измерение, наличие дрейфа	+	+
Методические факторы		
Неопределенность аттестации образцов сравнения	+	-
Неопределенность учета матричного эффекта	+	-
Вариация матричного эффекта внутри партии образцов	+	+

Примечание. Знак «плюс» обозначает, что действие фактора значимо, знак «минус» — незначимо.

практических целей точностью положим ее равной 11.5. Тогда стандартное отклонение суммы концентраций (в мас. %) может быть представлено в простом, на первый взгляд, виде

$$s_{\Sigma} = 0.115a.$$

Однако выбор конкретного параметра прецизионности остается неопределенным.

Для обоснования выбора необходимо принять во внимание, что понятие погрешности суммы концентраций* неоднозначно. Оценка единичных или небольшого числа анализов возможна только путем сравнения полученного значения суммы с опорным (теоретическим) значением 100 %. Будем называть в дальнейшем погрешность, обусловленную отклонением суммы от опорного значения, погрешностью суммы по разности. Эта разновидность характерна для каждого отдельного анализа. Накопление достаточно большого массива анализов однотипного материала позволяет рассматривать погрешность суммы как меру разброса результатов относительно среднего значения. Будем называть такую погрешность, которая может быть рассчитана как стандартное отклонение и характеризует качество анализа партии образцов, погрешностью суммы по среднему. В табл. 1 собраны основные факторы, определяющие прецизионность измерений и правильность результатов. Из материалов табл. 1 видно, что погрешность суммы по разности более восприимчива к помехам различного рода. Логично соотнести погрешность суммы по разности с воспроизводимостью ($a = 3.60$), а погрешность суммы по среднему со сходимостью ($a = 1.98$) измерений. Тогда в соответствии с вышеприведенной формулой обе разновидности погрешности суммы могут быть выражены в численном виде: $s_{\Sigma} = 0.41$ — по разности и $s_{\Sigma} = 0.23$ (мас. %) — по сумме. Возможно, что на практике величина погрешностей несколько выше, так как они, особенно погрешность суммы по разности, отражают также влияние матричного эффекта.

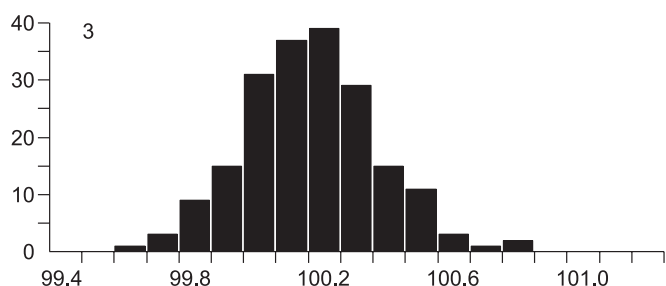
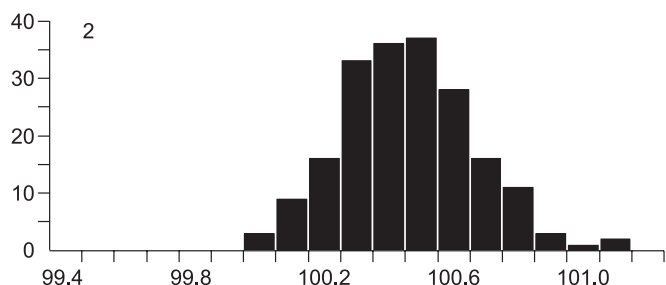
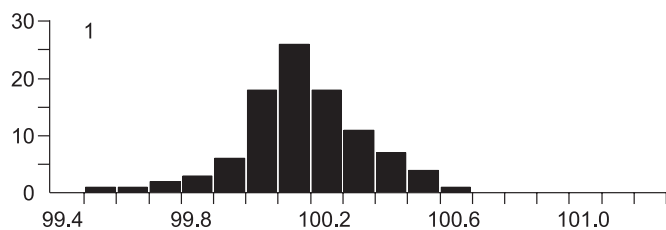
Изложенная модель является, как уже указывалось, идеализированной. В реальности процесс формирования суммы сложнее. Необходимо, прежде всего, учитывать наличие неопределявшихся элементов. Типичным примером может служить присутствие гидроксильной группы (воды) и изоморфно замещающих ее фтора и хлора. Их содержание снижает опорное значение суммы, а вариация содержания повышает неопределенность опорного значения. Другим источником затруднений может быть присутствие одного и того же элемента в различных валентных состояниях. Дело в том, что метод РСМА непосредственно определяет содержание элементов, но результаты анализа могут выдаваться в виде стехиометрических соединений, обычно в виде оксидов, в соответствии с заложенным в корректирующей программе значением валентности. Если определяемый элемент (или часть его содержания) обладает другой валентностью, результат анализа и его сумма искажаются. При анализе породообразующих минералов таким элементом обычно выступает железо. Результат выдается в виде FeO и при наличии Fe_2O_3 сумму концентраций приходится корректировать.

Влияние матричного эффекта, точнее неточностей при учете матричного эффекта, может сказаться по-разному. Оно, в частности, зависит от различия составов анализируемого образца и образца сравнения, от применяемого метода коррекции, от условий проведения измерений и т.д. Все же современные методы коррекции обеспечивают достаточно высокую точность исправления результатов измерения и позволяют свести роль матричного эффекта к минимуму. Уместно отметить в этой связи необходимость надлежащей аттестации применяемых образцов сравнения, особенно многокомпонентных образцов сравнения, приближающихся по своему составу к анализируемым минералам. Ясно, что точность анализа не может быть выше, чем точность аттестации, поэтому положение, когда отклонение суммы концентраций от 100 % в образце сравнения сравнимо с погрешностью измерений, является заметным отягощением качества РСМА. Изложенный подход дает основание для критической оценки ряда применяемых на практике многокомпонентных образцов сравнения, в том числе международных. Так, например, состав многих минералов, предложенных [Jarosewich et al., 1980] в качестве образцов сравнения, отклоняется от 100 на 0.3 % и даже более. При современной точности РСМА необходима более прецизионная аттестация.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проиллюстрируем некоторые из изложенных положений примерами из аналитической практики. Выясним, в первую очередь, в какой мере экспериментальное распределение сумм концентраций близко к нормальному распределению. Ответ будем искать с помощью χ^2 -критерия в соответствии с рекомендациями [Смагунова, Карпукова, 2008]. Использовали результаты анализа голубого диопсида $CaMgSi_2O_6$, состав которого практически соответствует стехиометрическому, и анализы оливинов из ультраосновных пород (материал представлен Д.В. Кузьминым). Анализ был выполнен на микроанализаторе JXA-8230 при ускоряющем напряжении 20 кВ, обычно применяемом в аналитической практике. Образцом

* В дальнейшем будем говорить просто о погрешности суммы.



Гистограммы распределения сумм концентраций (%):

1 — голубой диопсид; 2 — оливины из ультраосновных пород, образец сравнения — оливин СН-1 с принятым составом; 3 — то же, образец сравнения — оливин СН-1 с уточненным составом.

сравнения при анализе голубого диопсида служил сам анализируемый образец, при анализе оливина (на основные компоненты) — оливин СН-1. Такой выбор образцов сравнения либо устранял, либо сводил к минимуму влияние матричного эффекта на результаты анализа. На рисунке показаны гистограммы сумм концентраций, а в табл. 2 приведены параметры распределения. Из представленных данных ясно, что нормальное распределение можно считать подходящим для описания наблюдаемого распределения сумм концентраций. Стандартное отклонение также близко к теоретически предсказанному.

Не совсем удовлетворительным следует признать значение средней суммы для оливинов. Завышение не случайно, а является следствием погрешностей, допущенных при аттестации образца сравнения СН-1, в результате которых сумма концентраций для него составила 100.26 %. Аттестация была выполнена в

70-х годах прошлого века [Лаврентьев и др., 1974], и при точности микрозондовых определений того времени качество аттестации не сказывалось на результатах РСМА. Однако при современном уровне измерений систематическое завышение суммы на такую величину уже недопустимо. Мы решили уточнить состав оливина СН-1, полагая, что основная погрешность заключена в принятом содержании главных компонентов — MgO и SiO₂. Их определение методом РСМА осложнено влиянием FeO и других тяжелых компонентов — NiO, CaO, MnO, содержание которых, правда, невелико. Считая содержание влияющих компонентов действительным, можно рассчитать содержание MgO и SiO₂, исходя из стехио-

Таблица 2. Условия анализа и параметры распределения суммы концентраций

Параметр	Оливины		
	Голубой диопсид	Оливин СН-1, принятый состав	Оливин СН-1, уточненный состав
Образец сравнения	Голубой диопсид	Оливин СН-1, принятый состав	Оливин СН-1, уточненный состав
Ток зонда, нА	100	250	250
Число анализов	100	196	196
Сумма концентраций, % :			
среднее значение	100.05	100.41	100.11
максимальное	100.55	101.06	100.74
минимальное	98.91	99.84	99.53
Стандартное отклонение, %	0.236	0.210	0.205
χ^2	11.1	1.99	1.95
Табличное значение $\chi^2(P, f)$	11.1 (0.05, 5)	14.1 (0.05, 7)	14.1 (0.05, 7)

Таблица 3. Состав оливина СН-1, мас. %

Состав	SiO ₂	MgO	FeO	MnO	CaO	NiO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Сумма
Принятый	41.00	49.20	9.49	0.14	0.07	0.35	0.07	0.013	100.33
Уточненный	40.82	49.13	9.49	0.14	0.07	0.35	0.07	0.013	100.08

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения концентраций, полученные при уточнении состава.

Таблица 4.

**Параметры распределения сумм концентраций при РСМА гранатов
на микроанализаторе JXA-8100**

Минералы	Число анализов	Фирменное программное обеспечение		Программа КАРАТ	
		$\Sigma_{cp}, \%$	$s, \%$	$\Sigma_{cp}, \%$	$s, \%$
Все гранаты	60	100.54	0.93	99.89	0.49
Сг-пиропы	34	99.87	0.41	99.74	0.42
Альмандины	26	101.43	0.62	100.08	0.52

Таблица 5. Параметры распределения сумм концентраций для образцов из аналитического архива

Минералы	Число образцов	$\Sigma_{cp}, \%$	$s, \%$
Пироксены	31	99.78	0.19
Оливины	20	100.34	0.38
Пиропы	12	99.77	0.21
Сг-пиропы	12	99.34	0.33
Альмандины	16	99.68	0.28
Среднее	—	99.83	0.28

метрических соотношений. Результат расчета приведен в табл. 3, видно, что изменение состава незначительно. Тем не менее, уточнение состава образца сравнения благоприятно отразилось на отклонении суммы концентраций от 100 % при повторном расчете состава оливинов (см. табл. 2), а распределение сумм сместилось на 0.3 % в сторону уменьшения без заметного изменения формы распределения и параметра χ^2 .

Роль погрешностей, связанных с нахождением матричного эффекта, покажем на примере анализа партии гранатов (материал представлен В.А. Мининым). По составу анализируемые гранаты (60 образцов) делятся на Сг-пиропы (34 образца) и альмандины (26 образцов), причем распределения сумм для этих разновидностей (табл. 4) заметно различаются. Причина заключена в особенностях программного обеспечения микроанализатора JXA-8100, на котором был выполнен анализ. Известно [Лаврентьев и др., 2015], что программное обеспечение прибора обеспечивает хорошую правильность при анализе породообразующих минералов, если матричный эффект обусловлен преимущественно одним физическим фактором — атомным номером или поглощением. Если же матричный эффект носит бинарный характер, т.е. складывается как действие двух сопоставимых по величине факторов — атомного номера и поглощения, то в результате анализа вносится заметная погрешность. В рассматриваемых образцах именно в альмандине матричный эффект обладает бинарным характером ввиду присутствия FeO, с содержанием, существенно более высоким, чем его содержание в образце сравнения (пироп О-145). В итоге распределение суммы по всей совокупности образцов носит двухвершинный характер, а среднее значение суммы для альмандинов почти на полтора процента превышает опорное значение. Исходя из тех же результатов измерения, мы выполнили новый расчет результатов анализа по программе КАРАТ, используя более совершенный метод коррекции PAR в сочетании с коэффициентами поглощения по рекомендациям [Лаврентьев, Усова, 2018]. Если для Сг-пиропов, как видно из табл. 4, параметры распределения практически не изменились, то для альмандинов получено значительное улучшение качества анализа.

В конце данного раздела приводим (табл. 5) некоторые примеры из аналитического архива последнего времени (микроанализатор JXA-8100).

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Использование суммы концентраций для оценки качества микрозондовых определений мы представляем следующим образом. В ходе выполнения анализа аналитик может использовать только погрешность суммы по разности, основываясь на правиле трех сигм [Смагунова, Карпукова, 2008]. При опорном значении суммы (идеализированная модель), равном 100 %, это означает, что анализы, в которых сумма не выходит за пределы $100 \pm 3 \times 0.4$, т.е. $98.8 \div 101.2$ %, не содержат грубых погрешностей. Поскольку значения суммы, превышающие 100 %, все же явно ошибочны, можно слегка ужесточить критерий, принимая для верхнего предела значение $+2\sigma$. Тогда интервал допустимых значений суммы становится равным $98.8 \div 100.8$ %. Естественно, что приведенные границы должны быть уточнены, принимая во внимание наличие неопределявшихся элементов и элементов с переменной валентностью.

Выполнив анализ партии образцов однотипного состава или получив достаточно большой массив подобных анализов, можно провести новую отбраковку, используя более тонкий инструмент — по-

грешность суммы по среднему. Применяв то же правило трех сигм, получим новые пределы допустимого изменения суммы концентраций относительно среднего значения: $\Sigma_{\text{ср}} \pm 3 \times 0.23 = \Sigma_{\text{ср}} \pm 0.7\%$. В конечном счете важно не только выявить и отбросить неудачные анализы. Необходимо, кроме того, понять причину неудачи и постараться ее устранить. Практика показывает, что добиться понимания возможно, хотя и не всегда.

В свете изложенного уместно показать, в какой мере реальные микрозондовые анализы, представленные в научной литературе, отвечают установленным критериям. С этой целью мы рассмотрели анализы, опубликованные в журнале «Геология и геофизика» в 2010—2017 гг. Для обработки использовали выборки анализов одноименных минералов из отдельных статей. Минимальный объем выборки — восемь анализов. Изученные минералы были представлены преимущественно породообразующими силикатами, среди которых наиболее часто встречались гранаты, клинопироксены и оливины. Анализы рудных минералов занимали подчиненное положение, правда мы рассматривали только такие анализы хромшпинелидов, для которых авторы публикации рассчитали содержание трехвалентного железа и

Таблица 6. **Параметры распределения сумм концентраций по анализам из публикаций журнала «Геология и геофизика» 2010—2017 гг.**

Минерал	n	Прибор, аналитик	Число выбросов		$\Sigma_{\text{ср}}, \%$	s, %	Источник
			–	+			
Пиропы, Сг-пиропы	26	Camebax Micro	5		99.34	0.62	[Смелов и др., 2010]
Гранаты	12		–		99.67	0.36	[Жимулев и др., 2010]
Клинопироксены	19		–		99.94	0.63	
Клинопироксены	8	JXA-8100, Нигмагулина Е.Н.	–		99.62	0.16	[Изох и др., 2010]
Клинопироксены ряда диопсид–космохлор	17	Superprobe 733, JXA-8200, МАР-3, Суворова Л.Ф., Карманов Н.С.	–		100.02	0.44	[Резницкий и др., 2011]
Оливины	10	JXA-8100,	1		99.9	0.7	[Бородина и др., 2011]
Плагиоклазы	13	Королюк В.Н.	–		99.4	0.4	
Гранаты	13	Camebax Micro	–		100.23	0.54	[Мадюков и др., 2011]
Клинопироксены	18		4		99.29	0.70	
Джерфшериты	48	Camebax Micro, JXA-8100	1		99.45	0.43	[Шарыгин и др., 2012]
Гранаты	28	Camebax Micro	–		100.0	0.4	[Шацкий и др., 2012]
Клинопироксены	17		–		99.9	0.5	
Гранаты	8		–		100.02	0.35	[Соловьева и др., 2012]
Клинопироксены	14		–		99.69	0.19	
Клинопироксены	40	Camebax Micro	3		99.18	0.36	[Симонов и др., 2014]
Клинопироксены	42	JXA-8100	–		99.92	0.32	[Соболев и др., 2015]
Пиропы	15	JXA-8100	–		100.33	0.36	
Оливины	16	JXA-8230, JXA-8200	–		99.90	0.46	
Сг-пиропы	22		–		99.54	0.35	[Похиленко и др., 2015]
Оливины*	16	JXA-8230	3		99.32	0.59	[Савельева и др., 2016]
Энстатиты*	54		6		99.57	0.69	
Диопсиды*	23		2		99.35	0.55	
Хромшпинелиды**	47		6	1	99.70	0.83	
Клинопироксены	13	Camebax Micro, Поспелова Л.Н.	2		99.31	0.50	[Рокосова и др., 2016]
Оливины	9		1		99.54	0.60	
Полевые шпаты	11		–		99.94	0.74	
Клинопироксены**	25	JXA-8200	5	1	99.41	0.88	[Васильев и др., 2017]
Гранаты	26	Camebax Micro	–		99.80	0.34	[Туркина, Сухоруков, 2017]
Плагиоклазы	34	Camebax Micro	14		98.90	0.52	[Добрецов и др., 2017]
Клинопироксены	26	Camebax Micro	3	1	99.83	0.65	[Панина и др., 2017]
Всего:	670		56	3	Среднее	0.55	

* Выброшен один анализ с суммой менее 97 %.

** Выброшено два анализа.

соответственно откорректировали полученную сумму концентраций. Для остальных анализов содержание трехвалентного железа и примесей не оценивалось. Всего было обработано 670 анализов из 18 статей в 30 выборках. Для каждой выборки рассчитывали число выбросов, т.е. анализов, выходящих за пределы $98.8 \div 101.2$ %, среднюю сумму и стандартную погрешность относительно среднего. Полученные результаты представлены в табл. 6, из которой видно, что средняя погрешность суммы концентраций составила 0.55 %, заметно превысив обоснованный нами критерий. Причины завышения разнообразны. Во-первых, особенности минералогического материала: мелкие выделения, дефекты образца и его неоднородность, вариация содержания неучтенных

Таблица 7. Сумма концентраций по анализам пиропов и гранатов из публикаций 1969—1973 гг.

<i>n</i>	$\Sigma_{\text{ср}}, \%$	Источник
3	100.47	[Соболев и др., 1969а]
10	99.09	[Соболев и др., 1969б]
2	99.36	[Соболев и др., 1970]
6	100.47	[Соболев и др., 1971а]
13	99.56	[Соболев и др., 1971б]
2	100.28	[Соболев и др., 1972а]
8	98.44	[Соболев и др., 1972б]
7	99.01	[Соболев и др., 1973а]
5	99.80	[Соболев и др., 1973б]
33	99.99	[Sobolev et al., 1973]
Всего 89	Среднее 99.64	$s = 1.10$ %

примесей и т.д. Затем недостатки, обусловленные неполным соблюдением методических требований при подготовке образца и при проведении измерений. Немаловажно, что в ряде работ использовались устаревшие и морально, и физически модели микроанализаторов. Так, на микрозонде Camebax Micro, находящемся в эксплуатации с начала 1980-х годов, выполнено около половины рассмотренных анализов. Не следует сбрасывать со счета и просто недостаточную требовательность отдельных авторов к публикуемым анализам, выразившуюся еще и в том, что авторы некоторых статей не указали использованные приборы и не привели фамилии аналитиков, выполнявших анализы. Отмеченные факторы проявились в разных работах по-разному, что определило очень большой разброс стандартного отклонения суммы концентраций: от 0.16 до 0.88 %. Интересно, что среди анализов с суммами, выходящими за регламентированные пределы, резко преобладают анализы с заниженной суммой. Число выбросов с суммой, превышающей 101.2 %, незначительно. Во многом это следствие предварительного отбора при подготовке статей к печати.

Третья часть выборок имеет для суммы стандартное отклонение, не превышающее 0.4 %, что свидетельствует о реалистичности обоснованных нами критериев.

Представляет интерес рассмотреть в подобном ключе микрозондовые анализы, выполненные на заре становления метода около 50 лет тому назад. Отметим, что это были первые в СССР определения состава породообразующих минералов методом РСМА. Анализ выполняли на микроанализаторе MS-46 производства фирмы Сатеса, Франция. Прибор обладал небольшим углом отбора ($\theta = 18^\circ$), что вынуждало вести измерения при ускоряющем напряжении 15 кВ, ужесточало требования к качеству образцов и вызывало необходимость изготовления препарата для анализа в виде единого блока образцов и образцов сравнения. Производительность определений была намного ниже современной. Более детально методика определений того времени описана в работе [Лаврентьев и др., 1974].

Для обработки были выбраны статьи, опубликованные в период с 1969 по 1973 г. Число анализов в отдельных статьях было, как правило, недостаточно представительным, поэтому была сформирована сводная выборка из наиболее часто анализировавшихся пиропов и гранатов глубинного генезиса (включения в алмазах, алмазоносные ксенолиты и т.д.), включающая 89 анализов. Результаты расчета, приведенные в табл. 7, показывают, что стандартная погрешность суммы составляет 1.10 %. Сопоставляя данные таблиц 6 и 7, можно заключить, что за истекшее время точность РСМА, благодаря совершенствованию аппаратуры и методическим разработкам, повысилась в два раза. Мы надеемся, что публикация данной статьи привлечет внимание к вопросам качества микрозондовых определений и будет способствовать его дальнейшему повышению.

Работа выполнена в ЦКП микроэлементных и изотопных исследований СО РАН в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0013.

ЛИТЕРАТУРА

Бородина Е.В., Изох А.Э., Монгуш А.А. Булкинский перидотит-габбровый массив (Западный Саян) — синколлизонный тип расслоенных интрузивов // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (3), с. 393—408.

Васильев Ю.Р., Гора М.П., Кузьмин Д.В. Петрология фойдитового и меймечитового вулканизма Маймеча-Котуйской провинции (Полярная Сибирь) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (6), с. 817—833.

Добрецов Н.Л., Симонов В.А., Котляров А.В., Ступаков С.И. Особенности летучих компонентов в надсубдукционных базальтовых расплавах вулкана Толбачик (Камчатка) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (8), с. 1093—1115.

Жимулев Ф.И., Полтаранина М.А., Корсаков А.В., Буслов М.М., Друзяка Н.В., Травин А.В. Структурное положение и петрология эклогитов позднекембрийско-раннеордовикской Северо-Кокчетавской тектонической зоны // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (2), с. 240—256.

Изох А.Э., Вишневский А.В., Поляков Г.В., Калугин В.М., Оюунчимэг Т., Шелепаев Р.А., Егорова В.В. Урэнугская платиноносная вулканоплутоническая пикрит-базальтовая ассоциация Монгольского Алтая — индикатор кембро-ордовикской крупной изверженной провинции // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (5), с. 665—681.

Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. К вопросу об учете матричного эффекта при рентгеноспектральном микроанализе порообразующих минералов // Журнал аналитической химии, 2018, т. 73, № 1, с. 28—36.

Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Н.В., Маликов Ю.И. Определение состава порообразующих минералов методом рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом // Западская лаборатория, 1974, т. 40, № 6, с. 657—661.

Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. Рентгеноспектральный микроанализ порообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100 // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (10), с. 1813—1824.

Мадюков И.А., Чупин В.П., Кузьмин Д.В. Генезис скаполита из гранулитов (нижнекоровые ксенолиты из диатрем Памира): результаты изучения расплавных включений // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1677—1694.

ОСТ 41-08-212-04 Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М., ВИС, 2004, 23 с.

Панина Л.И., Рокосова Е.Ю., Исакова А.Т., Толстов А.В. Состав минералов щелочных лампрофиров массива Томтор — отражение их генезиса // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (8), с. 1116—1134.

Похиленко Н.П., Агашев А.М., Литасов К.Д., Похиленко Л.Н. Взаимоотношения карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатит-кимберлитовым магматизмом // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1–2), с. 361—383.

Резницкий Л.З., Скляр Е.В., Галускин Е.В. // Непрерывный изоморфный ряд диопсид — космохлор $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ в метаморфических породах слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 51—65.

Рокосова Е.Ю., Панина Л.И., Васильев Ю.Р., Леснов Ф.П. Условия кристаллизации оливинных шонкинитов Инаглинского массива (Центральный Алдан) // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (9), с. 1653—1670.

Савельева Г.Н., Батанова В.Г., Соболев А.В. Твердофазовый распад пироксен—хромшпинель в мантийных лерцолитах офиолитового массива Сьумкеу на Полярном Урале // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (10), с. 1808—1827.

Симонов В.А., Гордиенко И.В., Ступаков С.И., Медведев А.Я., Котляров А.В., Ковязин С.В. Условия формирования базальтов Джидинской зоны Палеоазиатского океана // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (8), с. 1173—1187.

Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Иркутск, Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2008, 339 с.

Смелов А.П., Андреев А.П., Алтухова З.А., Бабушкина С.А., Бекренев К.А., Зайцев А.И., Избеков Э.Д., Королева О.В., Мишнин В.М., Округин А.В., Олейников О.Б., Сурнин А.А. Кимберлиты трубки Манчары: новое кимберлитовое поле Центральной Якутии // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (1), с. 153—159.

Соболев В.С., Най Б.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Ксенолиты алмазоносных пироповых серпентинитов из трубки «Айхал», Якутия // ДАН СССР, 1969а, т. 188 (5), с. 1141—1143.

Соболев В.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г. Включения в алмазе из алмазоносного эклогита // ДАН СССР, 1972а, т. 207 (1), с. 164—167.

Соболев В.С., Харьков А.Д., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Зональный гранат из кимберлита трубки «Мир» // ДАН СССР, 1972б, т. 207 (2), с. 421—424.

Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В. Хромовые пиропы из алмазов Якутии // ДАН СССР, 1969б, т. 189 (1), с. 162—165.

Соболев Н.В., Бартошинский З.В., Ефимова Э.С., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Ассоциация оливин — гранат — хромдиопсид из якутского алмаза // ДАН СССР, 1970, т. 192 (6), с. 1349—1352.

Соболев Н.В., Гневушев М.А., Михайловская Л.Н., Футергендлер С.И., Шеманина Е.И., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Состав включений гранатов и пироксенов в уральских алмазах // ДАН СССР, 1971а, т. 198 (1), с. 190—193.

Соболев Н.В., Боткунов А.И., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Особенности состава минералов, ассоциирующих с алмазами из трубки «Мир» (Якутия) // Записки ВМО, 1971б, сер. 2, ч. 100, вып. 5, с. 558—564.

Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Похиленко Н.П. Изоморфная примесь титана в пироп-альмандиновых гранатах // Записки ВМО, 1973а, сер. 2, ч. 102, вып. 2, с. 150—155.

Соболев Н.В., Харьков А.Д., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Хромит-пироксен-гранатовые сростки из кимберлитовой трубки «Мир» // Геология и геофизика, 1973б, № 12, с. 15—20.

Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А., Ковязин С.В., Батанова В.Г., Кузьмин Д.В. Парагенезис и сложная зональность вкрапленников оливина из неизмененного кимберлита трубки Удачная-Восточная (Якутия): связь с условиями образования и эволюцией кимберлита // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1–2), с. 337—360.

Соловьева Л.В., Ясныгина Т.А., Егоров К.Н. Метасоматические парагенезисы в глубинных ксенолитах из трубок Удачная и Комсомольская-Магнитная — индикаторы переноса флюидов через мантийную литосферу Сибирского кратона // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (12), с. 1698—1721.

Туркина О.М., Сухоруков В.П. Состав и происхождение граната в породах палеопротерозойского мигматит-гнейсового комплекса (Шарыжалгайский выступ, юго-запад Сибирского кратона) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (6), с. 834—855.

Шарыгин И.С., Головин А.В., Похиленко Н.П. Джерфишерит в ксенолитах деформированных перидотитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): проблемы происхождения и связь с кимберлитовым магматизмом // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (3), с. 321—340.

Шацкий В.С., Ситникова Е.С., Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Козьменко О.А., Ягоуц Э. Эклогит-гнейсовый комплекс Муйской глыбы (Восточная Сибирь): возраст, минералогия, геохимия, петрология // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (6), с. 657—682.

Jarosewich E., Nelen J.A., Norberg J.A. // Reference samples for electron microprobe analysis // Geostand. Newslett., 1980, v. 4, № 1, p. 43—47.

Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses // Contr. Miner. Petrol., 1973, v. 40, p. 39—52.

*Рекомендована к печати 25 апреля 2018 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию
26 декабря 2017 г.*