Распределение и пропорциональность содержаний золота, серебра и меди в стандартных образцах состава золота лигатурного ОАО «Красцветмет»

Т. Г. Ильюша, И. Б. Хобякова, М. М. Лабушев, Э. В. Сорокатый, К. А. Шатных

Приведен анализ распределения содержаний золота, серебра и меди в опытных плавках стандартных образцов состава золота лигатурного ОАО «Красцветмет». Предложена теоретическая модель и несколько стандартных распределений содержания элементов в стандартных образцах на основе изучения пропорциональности относительных атомных масс химических элементов Периодической системы элементов Менделеева.

Рис.1. Плавильное оборудование для получения СО

В целях оптимизации решения задач по аналитическому обеспечению производства продукции ОАО «Красцветмет» возникла необходимость выделить в отдельное направление деятельность по созданию и применению стандартных образцов (СО). В 2002 г. в составе ЦЗЛ ОАО «Красцветмет» был организован участок по разработке, изготовлению и аттестации стандартных образцов.

Участок по разработке, изготовлению и аттестации стандартных образцов оснащен современным оборудованием для изготовления дисперсных и монолитных СО состава благородных металлов. Изготовление дисперсных СО осуществляется с применением лабораторного оборудования известных мировых производителей. Изготовление монолитных СО осуществляется с применением комплекса плавильного оборудования (рис. 1) фирмы Linn (Германия). В случае необходимости имеется возможность использовать оборудование аффинажного и ювелирного производств ОАО «Красцветмет».

Все СО состава благородных металлов изготавливаются на основе спектрально-чистых аффинированных металлов, производства ОАО «Красцветмет».

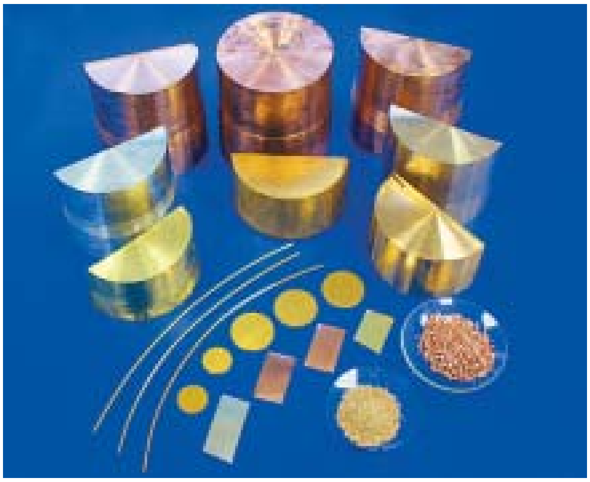

Рис. 2. Государственные стандартные образцы состава золота лигатурного

В 2003 г. получен Сертификат № 2801 об утверждении типа Государственного стандартного образца состава платины. Экземпляры ГСО состава платины изготовлены из одной отливки, полученной по технологии аналогичной

Таблица 1
Метрологические характеристики СО НВМ-1-ЭК — НВМ-9-ЭК

№ ГСО	Массовая доля золота, %	Массовая доля серебра, %	Массовая доля меди, %
8754—2006	0,10	0,50	99,4
8755—2006	0,50	2,0	97,5
8756—2006	2,0	5,0	93,0
8757—2006	5,0	10,0	85,0
8758—2006	10,0	80,0	10,0
8759—2006	30,0	30,0	40,0
8760—2006	50,0	50,0	0,0
8761—2006	80,0	20,0	0,0
8762—2006	90,0	5,0	5,0
8763—2006	99,0	0,10	0,9

производству готовой продукции ОАО «Красцветмет», в виде цилиндров, стержней, проката и стружки.

В настоящее время завершена разработка десяти типов Государственных стандартных образцов состава золота лигатурного (рис. 2) для метрологического обеспечения аналитического контроля в сфере переработки золотосодержащего сырья.

Химический состав Государственных стандартных образцов состава золота лигатурного приведен в таблице 1.

Аттестация СО осуществлялась в соответствии с требованиями нормативной документации, с применением современного аналитического оборудования.

Оценка однородности опытных плавок СО золота лигатурного, предусмотренная по ГОСТ 8.531—2002, позволяет выявить некоторые важные закономерности распределения содержаний в трехкомпонентных системах Au-Ag-Cu. Как правило, эти распределения существенно отклоняются от нормального и логнормального законов распределения. Наиболее типичными являются случаи присутствия в выборках единичных высоких и низких значений содержаний указанных элементов (рис. 3—5), при этом разности ближайших по величинам содержаний элементов в области самых низких концентраций в общем случае выше, чем разности содержаний в области максимальных концентраций.

Указанная закономерность распределения интерпретируется как стремление компонентов системы перейти в моноэлементное (однофазное) состояние, что очевидно проявляется в виде локальных увеличений концентрации элементов. Обращает на себя внимание то, что все эти элементы и в природе встречаются в самородном состоянии. В совокупности эти данные указывают на закономерный характер стремления этих элементов перейти в однофазное состояние.

Дополнительное подтверждение этому было найдено при сравнении пропорциональности содержаний меди, серебра и золота и пропорциональности атомных масс химических

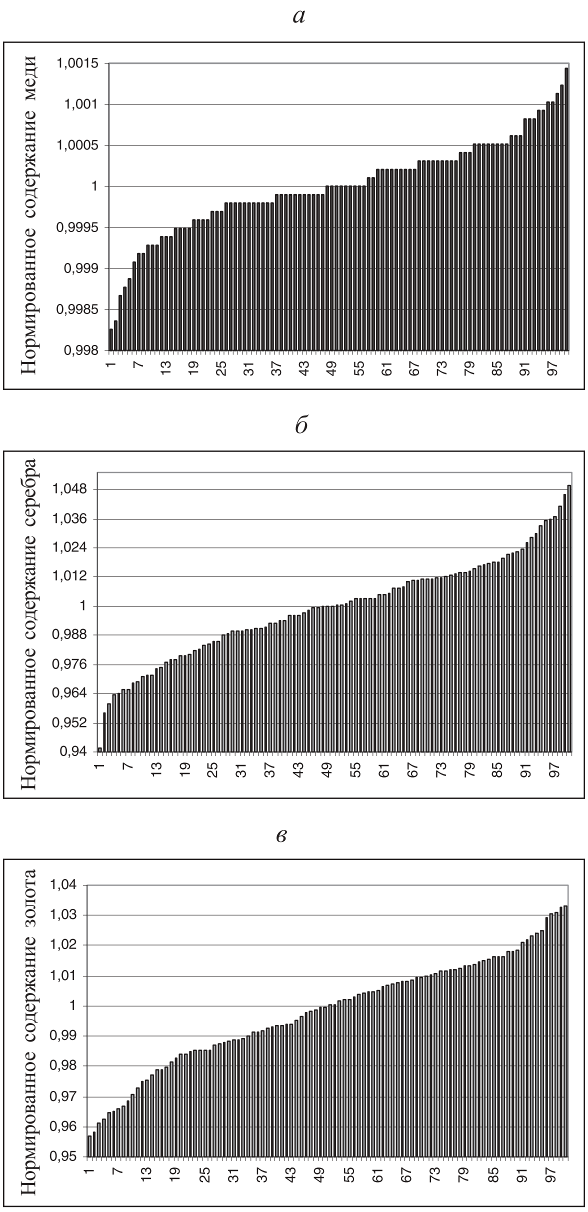

Рис. 3. Сортированные по возрастанию нормированные на медианное значение содержания меди *а*, серебра *б* и золота *в* в опытной плавке второго стандартного образца золота лигатурного по данным ста анализов рентгенофлуоресцентным методом

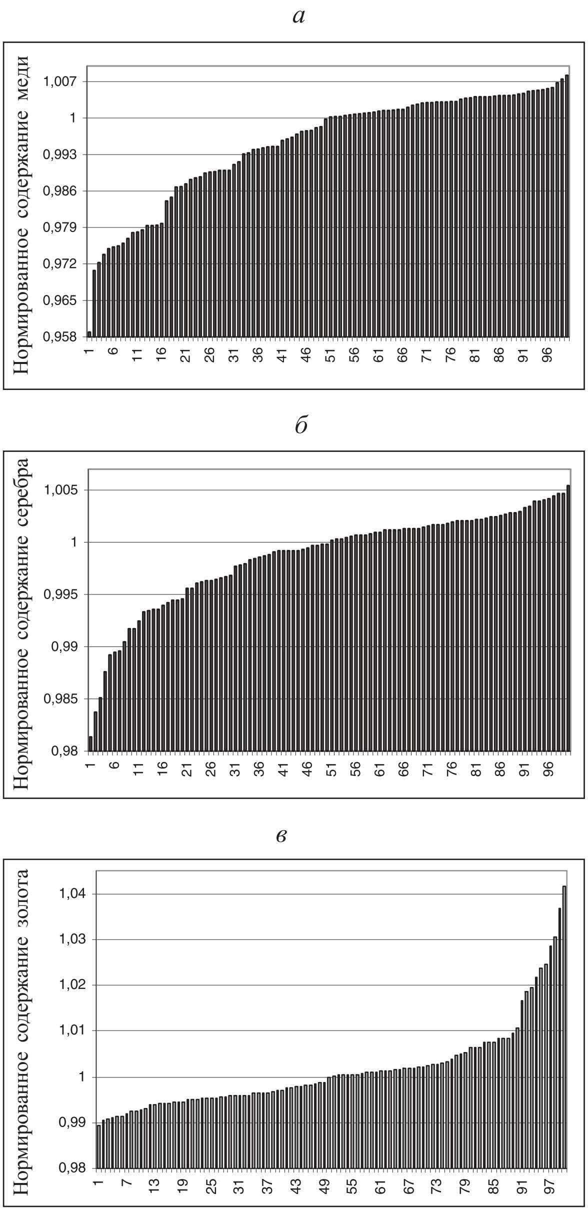

Рис. 4. Сортированные по возрастанию нормированные на медианное значение содержания меди *а*, серебра *б* и золота *в* в опытной плавке пятого стандартного образца золота лигатурного по данным ста анализов рентгенофлуоресцентным методом

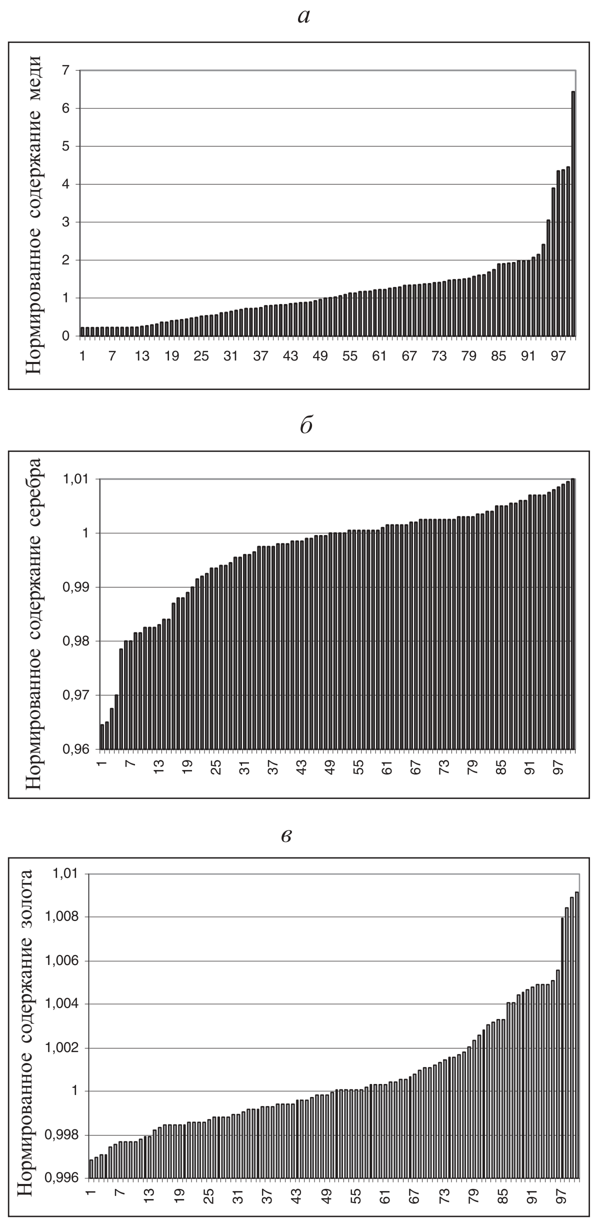

Рис. 5. Сортированные по возрастанию нормированные на медианное значение содержания меди *а*, серебра *б* и золота *в* в опытной плавке восьмого стандартного образца золота лигатурного по данным ста анализов рентгенофлуоресцентным методом

элементов Периодической системы элементов Менделеева. Использование известных в теории информации уравнений позволило получить обобщение понятия коэффициента пропорциональности для любого количества положительных чисел [1]. Такой обобщающий коэффициент назван информационным коэффициентом пропорциональности. Формулы для его расчета аналогичны формулам для определения количества информации двух совместных событий.

Количество информации $T(a,b)$ двух совместных событий A и B рассчитывается с использованием понятий неопределенностей этих событий $H(a)$ и $H(b)$ и их совместной неопределенности $H(a,b)$:

$$H(a) = -\sum_{i=1}^{n} p(a_i)\log_2 p(a_i),$$

$$H(b) = -\sum_{i=1}^{m} p(b_i)\log_2 p(b_i),$$

$$H(a,b) = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m} p(a_i,b_j)\log_2 p(a_i,b_j),$$

$$T(a,b) = H(a) + H(b) - H(a,b),$$

где a_i и b_i принято считать множествами возможных состояний событий A и B с соответствующими вероятностями $p(a_i)$ и $p(b_i)$. Формулы приведены для случая, когда события A и B имеют, соответственно, n и m состояний каждое. Показатель $T(a,b)$ всегда положителен или равен нулю.

Примером применения этих уравнений могут служить точечные объекты на плоскости, сегментированной на 9 равных квадратов. Моделью такого пространственного распределения является квадратная матрица, в которой количество точек на сегменте плоскости определяет соответствующий элемент матрицы. В расчетах используется количество точечных объектов в строках (a_i), столбцах (b_j) и отдельных сегментах (a_i,b_j).

Как меру пропорциональности множества цифровых данных предложено использовать информационный коэффициент пропорциональности $I(a,b)$[1], который вычисляется с использованием понятий информационных коэффициентов строковой, столбцовой и матричной пропорциональности $K(a)$, $K(b)$ и $K(a,b)$по формулам, которые аналогичны используемым для вычислений $T(a,b)$.

$$K(a) = -\sum_{i=1}^{n} k(a_i)\log_2 k(a_i),$$

$$K(b) = -\sum_{i=1}^{m} k(b_i)\log_2 k(b_i),$$

$$K(a,b) = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m} k(a_i,b_j)\log_2 k(a_i,b_j),$$

$$I(a,b) = K(a) + K(b) - K(a,b),$$

где $k(a_i)$ и $k(b_i)$ — это обычные коэффициенты пропорциональности, числители которых равны соответственно суммам элементов i-строки и j-столбца, а знаменатели — сумме всех элементов матрицы вычислений. Формулы приведены для случая, когда матрица имеет n-строк и m-столбцов. Показатель $I(a,b)$, также как и $T(a,b)$, всегда положителен или равен нулю.

При вычислениях этого коэффициента отношения величин к их сумме находятся без интерпретации полученных частных от деления как вероятностей, все действия выполняются только с этими отношениями и носят матричный характер.

Выбран стандарт изучения пропорциональности величин в природе, предусматривающий использование квадратной матрицы вычислений, включающей 9 элементов. Использование при расчетах большей матрицы приводит к росту вероятности получения равных информационных коэффициентов пропорциональности для существенно различных по элементам матриц.

Отказ от вероятностной интерпретации отношений отдельных элементов, сумм элементов по строкам и столбцам к общей сумме всех элементов является новым подходом. Перспективы изучения пропорциональности величин при помощи предлагаемого подхода, связаны с аналогичностью формул количественного определения информации и расчета $I(a,b)$ и с возможностью в цифровом виде характеризовать пропорциональность любого количества чисел.

Рассмотрим порядок вычислений $I(a,b)$ на следующем примере. Определим пропорциональность чисел 1, 2, 3 и 4 при помощи вычисления одного информационного коэффициента пропорциональности. Кроме исходных чисел в матрицу помещается так называемый суммарный элемент — сумма всех элементов матрицы (рис. 6).

1	2	3
4	20	1
2	3	4

а

6	2	1
1	21	6
2	2	1

6	2	1
1	26	6
2	6	2

6	2	1
1	25	6
2	6	1

б

Рис. 6. Вариант заполнения матрицы при определении $I(a,b)$ чисел: *а — 1, 2, 3, 4*; *б — 1, 2, 6*

Суммы элементов матрицы по строкам составляют 6, 25, 9, по столбцам 7, 25, 8, для матрицы в целом такая сумма равна 40 (рис. 4, *а*). Основание логарифмов для вычислений можно принять любое, но рационально использовать натуральные логарифмы, которые и применялись при всех дальнейших вычислениях.

$$K(\mathrm{a}) = -(6/40 * ln(6/40) + 25/40 * ln(25/40) + 9/40 * ln(9/40) = 0{,}91394$$

$$K(b) = -(7/40 * ln(7/40) + 25/40 * ln(25/40) + 8/40 * ln(8/40) = 0{,}92066$$

$$K(a,b) = -(1/40 * ln(1/40) + 2/40 * ln(2/40) + \ldots + 4/40 * ln(4/40) = 1{,}67965$$

$$I(a,b) = 0{,}91394 + 0{,}92066 - 1{,}67965 = 0{,}15495$$

Так как количество чисел, для которых устанавливается $I(a,b)$, в общем случае не равно и не кратно 8, как это было в вышеприведенном примере, то необходимо вычислять несколько коэффициентов пропорциональности. Они являются выборкой из многих возможных $I(a,b)$. Например, при определении пропорциональности чисел 6, 2 и 1 следует, как минимум, вычислить три матрицы с получением выборки, состоящей из трех $I(a,b)$ (рис. 6, *б*). При этом частость встречаемости каждого из исходных чисел равна 1/3 (одно число из трех) и должна быть равна частости их встречаемости в трех приведенных расчетных матрицах.

В приведенных примерах охарактеризованы операции сверки многомерных данных в один $I(a,b)$ и развертки в несколько $I(a,b)$. Сформулированы требования для расчетов развертных выборок $I(a,b)$:

- вероятность попадания числа в матрицу должна быть равна вероятности встречаемости этого числа в исходных данных;
- расположение элементов в матрице должно быть случайным;
- в расчетной матрице не должно быть пустых элементов;

Один или несколько $I(a,b)$ недостаточно характеризуют пропорциональность изучаемых величин, необходимы большие выборки таких показателей. Для всех групп и периодов Периодической системы элементов Менделеева, для 105, 100 и 90 первых элементов этой Системы, а также для стандартных образцов минералов, горных пород и руд [2] были изучены большие выборки $I(a,b)$ объемом от 3240 до 8505 коэффициентов, характеризующие пропорциональность систем относительных атомных масс химических элементов.

Все эти системы находятся в определенном стационарном состоянии пропорциональности. Этому состоянию соответствуют характерные правоасимметричные, реже симметричные унимодальные кривые плотности вероятности распределений $I(a,b)$ [1]. Полученные распределения удовлетворительно симметризуются извлечением квадратного корня, но и после такого преобразования не сводятся к нормальному распределению.

С помощью критерия Пирсона показано существенное отклонение таких кривых от нормального и логнормального распределений. Высказана гипотеза о подобии полученных распределений волновой функции Шредингера. Присутствие микроэлементов в природных системах химических элементов в свете установленного свойства является не случайным, а закономерным явлением, обеспечивая стационарное состояние пропорциональности атомных масс таких систем.

Дальнейшее изучение пропорциональности систем атомных масс на основе получения выборок объемом 42 000 и более $I(a,b)$, обеспечило точность расчетов, достаточную для установления общих закономерностей пропорциональности атомных масс в цифровом виде. Важным показателем является $I(a,b)$ для одного элемента. Эта константа имеет при вычислениях в натуральных логарифмах значение 0,21868707120484. Ее предлагается называть информационным коэффициентом моноэлементной пропорциональности.

Была вычислена выборка $I(a,b)$ для атомной массы водорода и атомной массы гелия. Далее при расчетах пропорциональности добавлялось по одному значению атомной массы лития, бериллия, бора и т.д. В результате были получены выборки для систем от одной до 108 атомных масс химических элементов. Полученные распределения $I(a,b)$ симметризовались при помощи указанного выше преобразования. Это позволило с хорошим приближением характеризовать пропорциональность систем атомных масс средним значением $I(a,b)$ и дисперсией выборки.

Указанные средние по результатам вычислений являются уникальными идентификаторами систем атомных масс и повторяются в природе только при пропорциональном изменении количества атомов каждого элемента в системе. Таким образом, средние значения $I(a,b)$ можно рассматривать как важнейшие цифровые показатели, которые по своему значению могут быть сопоставимы с атомными массами химических элементов.

Были найдены только две пары систем атомных масс с равными средними значениями выборок $I(a,b)$. В обоих случаях в системах присутствовала атомная масс радиоактивного элемента. Самое интересное совпадение отмечено для систем атомных масс первых шести и первых восьми лантаноидов, в состав которых попадает атомная масса единственного лантаноида, не имеющего стабильного изотопа.

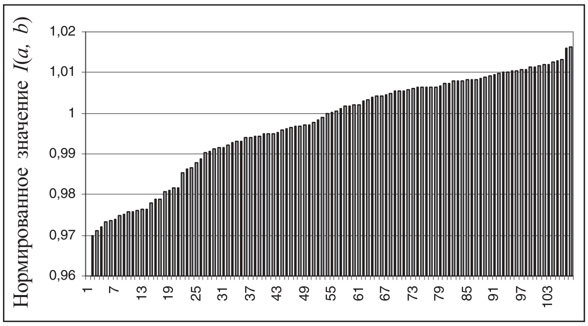

Рис. 7. Сортированные по возрастанию нормированные на медианное значение средние $I(a,b)$ симметризованных выборок информационных коэффициентов пропорциональности для систем с возрастающим количеством атомных масс химических элементов. Первое значение не показано ввиду его аномально малой величины (0,826885048432162)

Для сопоставления между собой все рассматриваемые величины нормировались на медианное значение. Сортированные по возрастанию нормированные средние значения $I(a,b)$ 108 охарактеризованных выше систем атомных масс (см. рис. 5) по характеру распределения подобны приведенным выше ранжированным распределениям содержаний элементов в опытных плавках стандартных образцов золота лигатурного. Отмечаются аномальные минимальные и максимальные значения и «скачки» в изменении указанных величин в областях первой трети сортированных данных.

Минимальное среднее значение $I(a,b)$ соответствует величине моноэлементного информационного коэффициента пропорциональности, величина которого является постоянной для любого химического элемента, представленного системой атомов одного изотопа. Наличие в распределениях содержаний химических элементов подобных минимумов также можно связать с образованием высоких концентраций других элементов, входящих в состав сплавов. Такой характер распределения содержаний является закономерным и его необходимо учитывать как при изучении качества стандартных образцов, так и при их использовании в лабораторных исследованиях для проверки аналитического оборудования.

В первом случае такие аномальные содержания элементов будут резко повышать величины коэффициентов вариации распределений химических элементов и их необходимо исключать из расчетов, либо выполнять такие расчеты для образцов с однотипными распределениями при условии стандартизации самих типов распределений и характеристики условий их проявления при производстве сплавов.

Наблюдалось несколько типов распределения содержаний элементов сплавов на основе их подобия распределениям средних значений $I(a, b)$ систем атомных масс всех или части химических элементов (см. рис. 7). Для распределений содержаний меди и серебра во втором и пятом стандартных образцах (см. рис. 3, *а*, *б* и рис. 4, *а*, *б*) и распределения содержаний серебра в восьмом стандартном образце (рис. 5, *б*, первый тип распределения) характерно подобие полной системе атомных масс. Распределения содержаний золота в пятом стандартном образце и меди в восьмом стандартных образцах (см. рис. 3, *в* и рис. 5, *а*) подобны распределению средних значений $I(a, b)$ для систем атомных масс от первых двух до двадцати одного элемента (рис. 8, второй тип распределения), а содержание золота в восьмом стандартном образце (см. рис. 5, *б*) подобно распределению средних значений $I(a, b)$ для систем атомных масс от первых двух до тридцати одного элемента (рис. 9). Последний пример можно характеризовать как третий тип распределения.

Только содержание золота во втором стандартном образце близко к случайному с элементами подобия первому типу распределения.

Сходство распределений предполагается и в связи с тем, что пропорциональность самих средних значений $I(a,b)$ симметризованных выборок (пропорциональность второго порядка) практически совпадает с пропорциональностью выборок содержаний меди, серебра и золота в стандартных образцах. Пропорциональность 108 систем атомных масс по среднему значению $I(a,b)$ оценивается как 0,21873, а для содержаний элементов второго стандартного образца 0,21869; 0,21877; 0,21874 соответственно.

Средние значения выборок информационных коэффициентов пропорциональности для

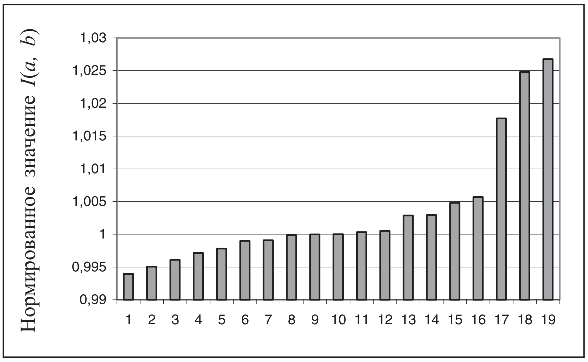

Рис. 8. Сортированные по возрастанию нормированные на медианное значение средние $I(a,b)$ симметризованных выборок информационных коэффициентов пропорциональности для систем от двух до 20 атомных масс химических элементов

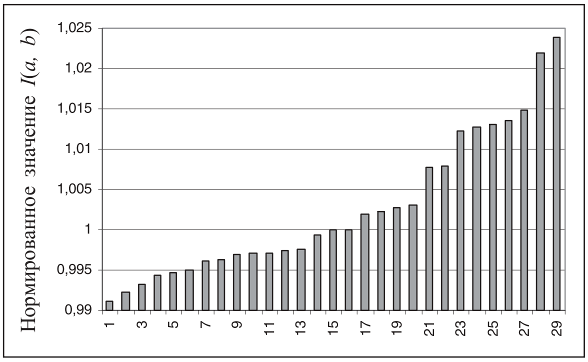

Рис. 9. Сортированные по возрастанию нормированные на медианное значение средние $I(a,b)$ симметризованных выборок информационных коэффициентов пропорциональности для систем от двух до 30 атомных масс химических элементов

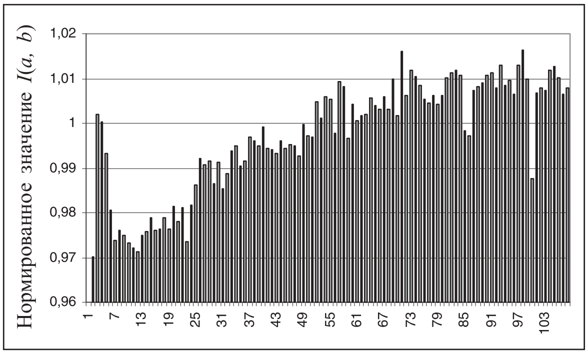

Рис. 10. Нормированные на медианное значение средние $I(a,b)$ симметризованных выборок информационных коэффициентов пропорциональности для систем с возрастающим количеством атомных масс химических элементов. Первое значение не показано ввиду его аномально малой величины (0,826885048432162)

такого же количества случайных исходных данных, принимающих значения в тех же интервалах, соответственно равны 0,21897; 0,21869; 0,21877; 0,21874. Все выборки коэффициентов для случайных данных по критерию Фишера существенно различаются по дисперсиям с соответствующими выборками $I(a,b)$ для 108 систем атомных масс и содержаний меди и серебра и не различаются для содержаний золота. В последнем случае не устанавливается различие и по средним значениям $I(a,b)$. Такие же результаты получены с использованием критериев Фишера и Стьюдента для ста исходных содержаний элементов второго стандартного образца. Распределение содержаний элементов в этом образце приближается к нормальному. Следовательно, формирование содержаний золота во втором стандартном образце носило близкий к случайному характер, определяемый, вероятно, взаимодействием фаз меди и серебра.

Возможный пространственный характер распределения таких содержаний можно связать с нормированными средними значениями $I(a,b)$ для систем с возрастающим количеством атомных масс (рис. 10, табл. 2).

Таблица 2

Количество атомных масс	Нормированные средние $I(a,b)$	Количество атомных масс	Нормированные средние $I(a,b)$	Количество атомных масс	Нормированные средние $I(a,b)$
1	0,8269	12	0,9711	23	0,9736
2	0,9700	13	0,9751	24	0,9818
3	1,0021	14	0,9758	25	0,9863
4	1,0002	15	0,9788	26	0,9921
5	0,9932	16	0,9759	27	0,9907
6	0,9806	17	0,9765	28	0,9916
7	0,9738	18	0,9788	29	0,9865
8	0,9760	19	0,9763	30	0,9913
9	0,9750	20	0,9815	31	0,9853
10	0,9732	21	0,9781	32	0,9887
11	0,9722	22	0,9810	33	0,9939

Окончание таблицы 2

Количество атомных масс	Нормированные средние $I(a,b)$	Количество атомных масс	Нормированные средние $I(a,b)$	Количество атомных масс	Нормированные средние $I(a,b)$
34	0,9950	59	0,9965	84	1,0107
35	0,9904	60	1,0044	85	0,9984
36	0,9916	61	1,0004	86	0,9972
37	0,9969	62	1,0017	87	1,0073
38	0,9960	63	1,0020	88	1,0083
39	0,9949	64	1,0055	89	1,0089
40	0,9991	65	1,0039	90	1,0107
41	0,9945	66	1,0032	91	1,0113
42	0,9941	67	1,0059	92	1,0078
43	0,9932	68	1,0031	93	1,0131
44	0,9961	69	1,0099	94	1,0084
45	0,9943	70	1,0016	95	1,0096
46	0,9952	71	1,0160	96	1,0065
47	0,9948	72	1,0063	97	1,0129
48	0,9927	73	1,0118	98	1,0163
49	0,9998	74	1,0105	99	1,0100
50	0,9971	75	1,0085	100	0,9877
51	0,9969	76	1,0055	101	1,0066
52	1,0048	77	1,0045	102	1,0079
53	1,0011	78	1,0062	103	1,0074
54	1,0060	79	1,0042	104	1,0119
55	1,0054	80	1,0063	105	1,0126
56	0,9977	81	1,0103	106	1,0101
57	1,0092	82	1,0113	107	1,0065
58	1,0082	83	1,0119	108	1,0078

Результаты совместного анализа содержаний химических элементов в стандартных образцах и пропорциональности атомных масс химических элементов Периодической системы элементов Менделеева могут быть использованы при моделировании стандартных образцов, в частности для классификации типов распределений содержаний различных элементов. При этом показатели $I(a,b)$ предлагается рассматривать как эталонные (теоретические) показатели распределения. Для этого они нормировались на медианное значение каждой из систем. Аналогично нормировались и содержания элементов.

Предварительно выделены семь эталонных систем $I(a,b)$, включающих характеристики от 2 до 20, 30, 45, 50, 70, 90, 105 химических элементов. Отнесение к таким типам распределений можно проводить методом наименьших квадратов отклонений нормированных показателей от перечисленных эталонных или прямыми расчетами средних значений $I(a,b)$ результатов анализов содержаний элементов в стандартных образцах. Второй способ более перспективен, так как позволяет использовать критерии Фишера и Стьюдента для классификации типов распределений с заданной доверительной вероятностью.

Преимущество предлагаемой классификации состоит в теоретически обоснованном содержании элементов в СО, которые по пропорциональности отличаются друг от друга и в первом приближении отражают особенности реальных распределений содержаний элементов в природных объектах.

Литература

1. Лабушев М. М. Информация и пропорциональность величин в природе / М. М. Лабушев — Красноярск : Государственный университет цветных металлов и золота, 2004. — 136 с.

2. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Метод. рекомендации / АН СССР, Сиб. Отд., Институт геологии и геофизики; Автор-сост. Н. В. Арнаутов. 2-е изд., испр. и доп. Новосибирск, 1990. — 220 с.

Авторы

Ильюша Т. Г.
Начальник ЦЗЛ ОАО «Красцветмет».

Телефон:
(3912)59-31-93
E-mail:
analit@knfmp.ru

Хобякова И. Б.
Начальник участка стандартных образцов ОАО «Красцветмет».

Телефон:
(3912)59-31-30
E-mail:
analit@knfmp.ru

Лабушев М. М.
Доцент кафедры Геологии месторождений Государственного университета цветных металлов и золота.

Адрес:
660025, г. Красноярск, Красноярский рабочий, 95
Телефон:
(3912) 34-67-95
E-mail:
cde@color.krasline.ru

Сорокатый Э. В.
Заместитель начальника ЦЗЛ ОАО «Красцветмет».

Телефон:
(3912)59-30-99
E-mail:
analit@knfmp.ru