

А. Л. КОСОЙ

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛОВ
НА ОСНОВЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 4 XI 1970)

Многие важные породообразующие минералы, такие как пироксены, амфиболы, слюды и др., имеют сложный состав, который может быть представлен в виде содержаний нескольких химических переменных (a_i). Возможность оценки состава таких твердых растворов при экспрессном определении нескольких физических свойств представляет значительный интерес.

Вопросам связи химического состава с физическими свойствами минералов посвящен ряд работ, например ($1-7$). В этих работах обычно используется многомерный регрессионный анализ, в результате которого некоторое физическое свойство (b_i) представляется в виде линейной комбинации нескольких химических переменных. Получаемые таким образом регрессионные уравнения позволяют предсказывать величину b_i при известном химическом составе. Представляющая значительно больший практический интерес обратная задача — определение химического состава из заданного набора физических свойств — или вовсе не рассматривается в этих работах или изучается для частного случая 1—2 химических переменных, когда соотношения могут быть представлены графически.

Предложен (8) новый прием изучения таких многомерных отношений, в котором химические переменные и физические свойства рассматриваются как симметричные переменные и минимизируется не сумма квадратов отклонений функции (физического свойства), а сумма квадратов длин нормалей от экспериментальных точек к ($n - m$)-мерной линейной поверхности в n -мерном пространстве (здесь n — общее число переменных, m — число связывающих их уравнений). Метод этот излишне громоздок, так как в нем помимо интересующих нас связей между химическим составом и физическими свойствами устанавливаются также ненужные в данном случае регрессионные отношения внутри химических переменных и внутри физических свойств. Например, при сравнении состава бинарного твердого раствора с сотней физических свойств простая задача, легко решаемая при ручном счете, в методе (8) превращается в трудно решаемую даже на вычислительных машинах, так как в первом случае отыскивается 100 решений уравнений с 2 неизвестными, а во втором те же самые решения находятся из собственных векторов матрицы порядка больше 100. В связи с этим при выяснении многомерных отношений между химическим составом минералов и их физическими свойствами целесообразно использовать или традиционный регрессионный анализ или метод (8) N раз для $n + 1$ -переменной (здесь N — число физических свойств, n — число независимых химических переменных).

Ниже предлагается простой прием определения многокомпонентного химического состава твердого раствора по набору его физических свойств. Пусть заданы 2 группы образцов некоторого минерала сложного состава, первая из m образцов с известным химическим составом и известными фи-

гор химического состава методом наименьших квадратов. Очевидно, надежность определения химического состава по набору физических свойств тем выше, чем меньше погрешности определения коэффициентов матрицы X и чем больше линейная независимость векторов, составляющих эту матрицу.

Уравнения системы (2) выражены в разных единицах и в таком виде не сопоставимы между собой. Если стремиться к тому, чтобы придать всем уравнениям одинаковый вес, целесообразно каждое разделить на максимальный в данном уравнении коэффициент x_{ij} с тем, чтобы в каждой строке (2) все коэффициенты $|x_{ij}| \leq 1$. Если стремиться к приписыванию уравнениям системы (2) разного веса в соответствии с погрешностями определения физических свойств, целесообразно каждое уравнение разделить на среднеквадратичную погрешность определения соответствующего физического свойства.

Обозначим Δ диагональную матрицу порядка N из весовых множителей (в первом случае $1/x_{i1 \max}, \dots, 1/x_{iN \max}$, во втором $1/\sigma_j$); \bar{A} — неизвестная матрица химических составов для второй группы образцов; \bar{B} — матрица физических свойств для второй группы образцов. В матричной форме система (1) с весовыми множителями запишется в виде

$$\Delta X^T \bar{A}^T = \Delta \bar{B}^T \quad (3)$$

и неизвестная матрица химических составов

$$\bar{A}^T = (X \Delta^2 X^T)^{-1} X \Delta^2 \bar{B}^T. \quad (4)$$

На практике, вычислив из матрицы регрессионных отношений X -матрицу $(X \Delta^2 X^T)^{-1} X \Delta^2$ размерности $n \times N$, получаем способ определения неизвестного химического состава при умножении этой матрицы на векторы $\{\bar{b}_j - b_{j \text{ ср}}\}$, представляющие собой наборы физических свойств образцов второй группы. В более подробном виде этот результат может быть записан:

$$\begin{aligned} (\bar{a}_i - a_{i \text{ ср}}) &= K_{i1}(\bar{b}_1 - b_{1 \text{ ср}}) + \dots + K_{iN}(\bar{b}_N - b_{N \text{ ср}}), \\ (\bar{a}_n - a_{n \text{ ср}}) &= K_{n1}(\bar{b}_1 - b_{1 \text{ ср}}) + \dots + K_{nN}(\bar{b}_N - b_{N \text{ ср}}), \end{aligned} \quad (5)$$

где K_{ij} — элементы матрицы $(X \Delta^2 X^T)^{-1} X \Delta^2$.

Опыт нашей лаборатории показывает, что использование этого приема для сложных природных твердых растворов (при соблюдении отмеченных выше условий) позволяет с достаточной для решения петрологических задач точностью определять 2—5 переменных химического состава на основе оптических свойств и параметров элементарной ячейки.

Удобство предлагаемого приема состоит также в том, что после определения регрессионных отношений последующие вычисления могут быть выполнены по той же программе метода наименьших квадратов — вместо матрицы A подставляется матрица ΔX^T , вместо матрицы B — матрица $\Delta \bar{B}^T$ и вместо неизвестной матрицы X — матрица \bar{A}^T .

Институт геологии и геохронологии докембрия
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
30 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Winchell, Am. J. Sci., 259, № 4 (1961). ² H. Winchell, Am. J. Sci., 261, 168 (1963). ³ H. Winchell, R. Tilling, Am. J. Sci., 258, 529 (1960). ⁴ H. Winchell, B. E. Leake, Am. Mineralogist, 50, 294 (1965). ⁵ K. Viswanathan, Am. Mineralogist, 51, 429 (1966). ⁶ P. A. Colville, W. E. Erust, M. Gilbert, Am. Mineralogist, 51, 1727 (1966). ⁷ J. V. Smith, D. A. Stephenson et al., Mineral. Mag., 37, 90 (1969). ⁸ M. M. Heu, Mineral. Mag., 37, 83 (1969).