

川滇黔桂76种元素地球化学图编制中分析方法与分析质量研究(二)

关于8个实验室对银元素分析的考核^①

陈 明

(国家地质实验测试中心 北京 100037)

摘要 :国内8个实验室对川滇黔桂相同的76个泛滥平原沉积物样品的76种元素进行了分析测试,目的在于探索更有效的分析质量的评价方案,以便为编制相应的地球化学图优选不同元素的最佳分析方法。利用参考值、样本的统计学参数、相似性、密度分布函数、地球化学场的空间结构和地球化学异常的重合性等对Ag元素的分析数据作了评价,不但要求分析数据在绝对值方面有一定的精度,还强调了化探数据的空间属性,要求分析数据的空间分布方面也尽量与理想的地球化学图之间具有一致性。

关键词 :勘查地球化学;分析方法;质量监控;76种元素填图

中图分类号:P595 文献标识码:A 文章编号:1671-2552(2002)-06-0285-07

本研究是根据谢学锦院士的建议进行的,目的在于多方探索更有效的分析质量的评价方案,以便为编制川滇黔桂76种元素地球化学图优选不同元素的最佳分析方法。下面,我们仅以Ag为例讨论实验室分析质量对比的方法并对8个实验室的分析结果进行评价,因此其结果只能说明实验室用来测定Ag元素的方法的优劣,不说明实验室本身的优劣。

1 评价依据与内容

评价不同实验室对某个元素的分析质量通常有以下4种方法(1)在样品中随机插入标准样,根据对标准样的分析结果来监控分析质量。(2)另一种客观、简便和有效的方法是根据“来自不同实验室的数据是否相互支持”来评价,基于这样的基本认识:如果两个实验室的分析质量都是可靠的,那么对于某个地区同一批次的样品分析结果应该基本相同;对应的各种地球化学参数和地质地球化学解释也应相同或相似。(3)通过不同实验室的数据对参考值的偏差来评价,其中参考值(reference values)一般是

用稳健统计学方法(robust statistical procedure)从参加评价的实验室所提供的数据中计算出来的稳健平均值。(4)综合方法。下面用第(2)(3)两种方法对上述8个实验室对Ag元素的分析结果进行评价,具体内容如下。

(1)实验室数据对参考值的绝对偏差。

(2)分段均值和分段均方差对参考值的偏差。实验室与分析方法的差异可表现为:对于不同的含量区间,其测量精度也会有差别,该含量区间的测量值、均方差及其他参数也随之发生变化。

(3)分析数据所反映的地球化学总体的分布特征,包括峰度、偏度、概率密度分布函数和基本统计学参数。基本统计学参数包括最小值、25%分位值、50%分位值、75%分位值、最大值和极差等。理论上,从分析质量较好的实验室的数据中计算得到的这些参数应该具有较好的协调性。

(4)地球化学样品的相关性。根据勘查地球化学实践经验,地球化学样品之间的相关性与采样位置有关,一般地,空间上相近的样品的相关性较好,而

收稿日期:2002-05-12

地调项目:国土资源大调查项目“我国西南四省区76种元素区域化探图编制试点研究”(F8.1.1)资助。

作者简介:陈明,1967年生,男,博士,研究员,从事勘查地球化学、环境地球化学研究。

① 这是为川滇黔桂76种元素地球化学填图优选分析方法实验室而做的第二篇研究报告。以后还将陆续介绍用不同思路和方法探索地球化学填图分析质量评价的新方法和案例,最后再作出综合简化的结论——项目注。

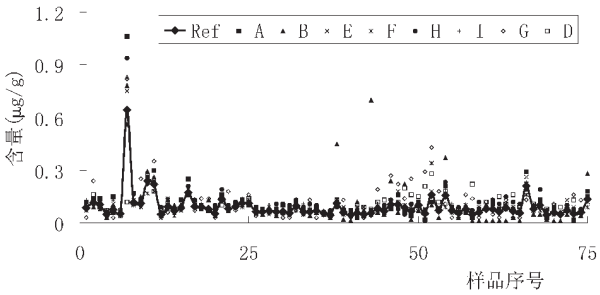


图1 各个采样点上参考值与各个实验室之间的数值对比

Fig. 1 Comparison between reference values at various sampling localities and analytic values obtained in various labs

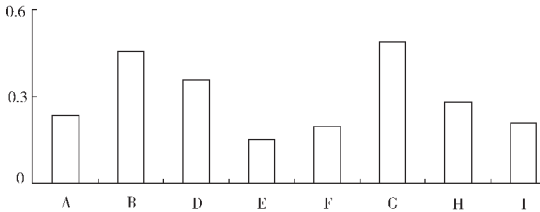


图2 各个实验室的平均绝对误差

Fig. 2 Average absolute errors in the labs

采样距离较远的样品的相关性较差。这种相关性可以用实验半变异函数来表示。

(5) 地球化学异常的分布特征评价。合格的测试结果必然使得根据不同实验室的数据所绘制的地球化学图具有一致性,特别在异常的个数和空间位置方面应当一致。局部异常反映为局部高值点,本

文以95%和90%的置信度划分地球化学异常,考察不同实验室数据异常的套合情况。

2 参考值与分段误差

用稳健统计学中的截尾均值作为样本的参考值。设*l*个实验室对第*i*个样品的测定值为 $x_i=\{x_{ik} \mid k=1, 2, \dots, l; i=1, 2, \dots, n\}$,对 x_i 进行排序,在一定的置信水平下截去最大和最小的若干个实测值后,剩余数据的平均值 $\bar{x}_i=\frac{1}{k'} \sum_{k=1}^{k'} (x_{ik}-\bar{x}_i)$ 就是参考值。

图1是各采样点上参考值与各个实验室的原始数据的散点图。由图可见,参考值是根据最相吻合的几个实验室的数据的平均值。不同实验室在每个样品点上的分析数据的大小及其与参考值之间的误差大小变化如下:实验室B、D、G和H在较多数量的样品点上与参考值有较大的偏离。其中,实验室G的偏差大而且样品数多;实验室B的特殊批次的数据有明显误差,可能与仪器状况或个别分析人员的业务水平有关。

图2是8个实验室对于参考值的平均绝对误差(实测数据与参考值的绝对偏差的平均值)。由图可见,实验室E的平均绝对误差最小,实验室A、F、H、I等4个实验室的平均绝对误差也比较小,而实验室B、D和G的平均绝对误差比较大。表明从平均绝对误差的角度看,实验室E比较稳定,A、F、H和I其次,

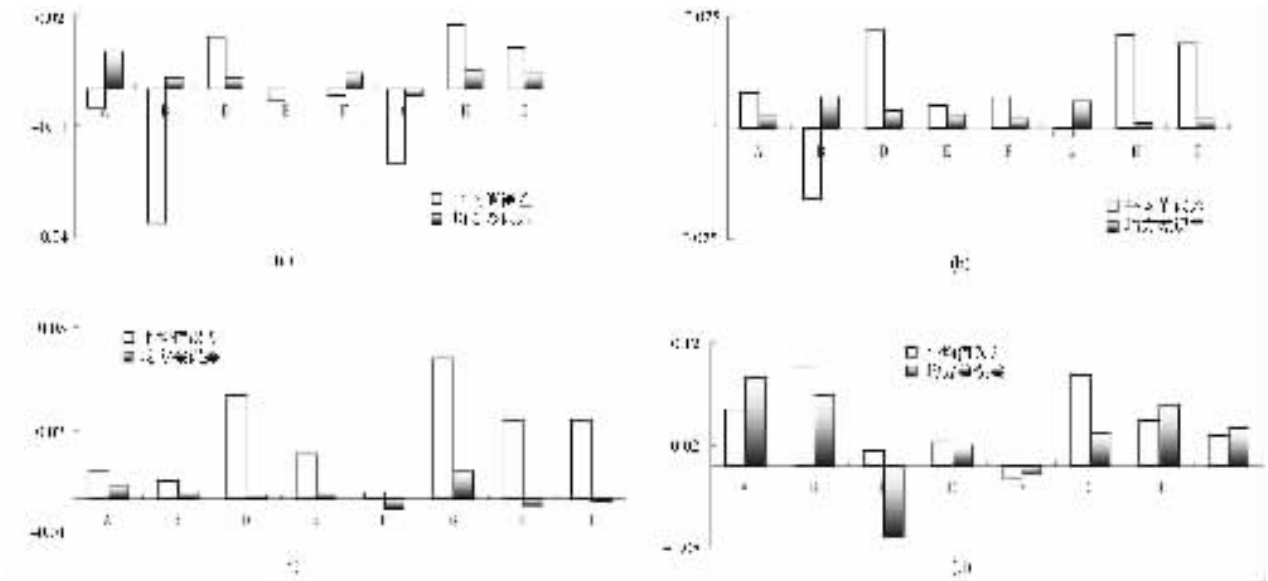


图3 8个实验室各个四分位区间内的分段平均值与均方差

Fig. 3 Partial means and mean square deviations within the quartiles of eight labs

B、G和D较差。

设 $x_j=\{x_{ij} \ i=1 \ 2 \dots \ n \ j=1 \ 2 \dots \ m \}$ 是第j个实验室对于n个样品的分析值,对 x_j 进行排序后,分别对 0%~25%(0/4~1/4)、25%~50%(1/4~2/4)、50%~75%(2/4~3/4)和75%~100%(3/4~4/4)分位区间的数
据分别计算平均值和均方差。对参考值也作类似的处理得到参考平均值和均方差。用8个实验室的分段平均值和均方差分别减去参考平均值和均方差就得到各个实验室与参考值的分段平均值误差和分段均方差误差,并分别以分段平均值误差和分段均方差误差为x和y坐标作图(图3)。

由图3可见,在0/4~1/4分位区间上,实验室A的均方差误差最大,说明所选的方法在这个区间上有较大的随机误差;实验室D、H和I的测量值明显偏大,实验室B和G的测量值明显偏小。在1/4~2/4分位区间上,实验室B和G的均方差误差较大,所选的方法在该区间上相对不稳定;实验室D、H和I的测量值偏大,实验室B的测量值偏小。在2/4~3/4分位区间上,实验室G的均方差误差较大;实验室D、E、G、H和I的测量值偏大。在3/4~4/4分位区间上,实验室A、B、D、G、H和I的均方差误差较大;实验室A、B、G和H的测量值偏大。可以根据这两个参数评估不同实验室在不同含量区间的相对优劣(表1)。

利用参考值来评价分析测试方法的优劣的局限性在于:所谓的参考值是否可靠。实际上,参考值是根据“从众原则”计算得到的。应考虑下列情形:

表 1 根据分段平均值误差和分段均方差误差给 8 个实验室的打分结果

Table 1 Scores that the eight labs earned according to the errors of partial means and mean square deviations

实验室	A	B	D	E	F	G	H	I
0/4~1/4	1*	0	0	1	1	0	0	0
	0**	1	1	1	1	1	1	1
1/4~2/4	1	0	0	1	1	1	0	0
	1	0	1	1	1	0	1	1
2/4~3/4	1	1	0	0	1	0	0	0
	1	1	1	1	1	0	1	1
3/4~4/4	0	0	1	1	1	0	0	0
	0	0	0	1	1	0	0	0
总得分	5	3	4	7	8	2	3	3

注: * 表示在平均值误差上的得分; ** 表示在均方差误差上的得分。1 为较好, 0 为较差

在各实验室中,有数量较多水平相互接近但测试质量较差的实验室可能被选择。从这些实验室获得的数据将严重影响参考值的计算,使得参考值向它们的数据靠拢,进而在分段平均值误差和分段均方差误差的评价中获得不合理的高分。

3 地球化学总体的分布特征

3.1 概率密度分布函数

图4是各个实验室的数据的概率密度分布函数图,能较完整地反映样本的分布型式。由图可见,8个实验室可以分成3组。

第一组为A、E、H和I。它们的结果比较一致,概率密度函数与典型的微量元素的负偏近似正态分布型式相一致,实验室之间也能够相互支持(图4—a、b)。

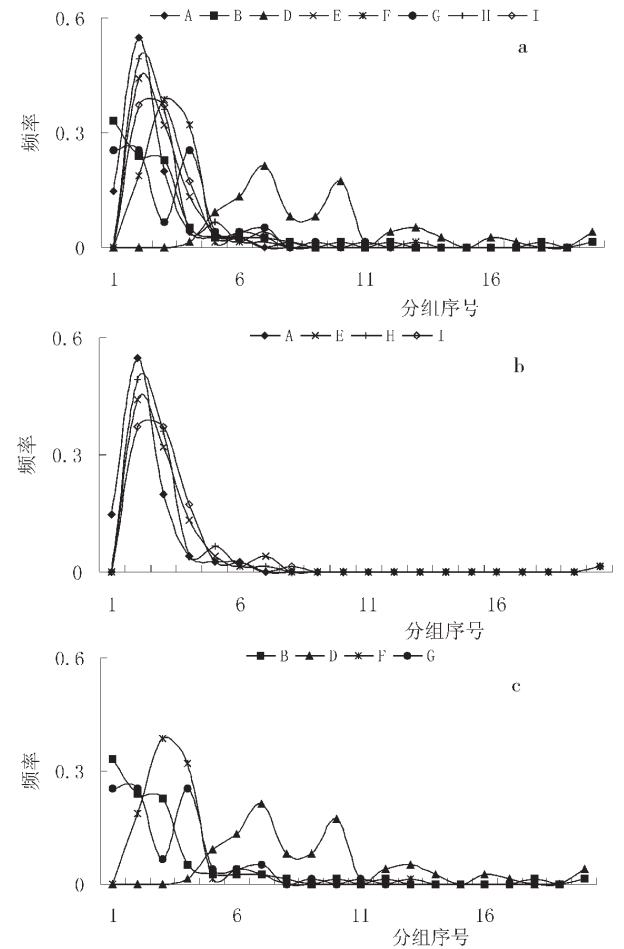


图4 各个实验室数据的密度分布函数
Fig. 4 Density distribution functions
of (a) all the labs, (b) labs having supporters,
and (c) labs with special distribution
a—全部 b—相互支持的实验室 c—分布特殊的实验室

第二组为B和F,大部分与第一组相似,但在某些含量段则有较大的差别。实验室F的结果在分布形态上与第一组的实验室相同,但分布函数的具体参数有差别。实验室B的结果在高含量段方面与第一组无本质区别,但在低含量段上则具有明显的差异(图4—ac)。

第三组为实验室D与G。它们的分布型式没有规律,既不能相互支持,也得不到其他实验室的支持,将在化探数据的解译方面得出与其他实验室数据完全不同的结论,与其他实验室比较(图4—c),可信度差。

从累计概率密度函数看,实验室G和D的分布曲线与其他实验室有巨大差异,特别是实验室D的差异最大。

3.2 统计学参数

设 $x_{ij}=\{x_{ij} \mid i=1, 2, \dots, n \ j=1, 2, \dots, m\}$ 为第 j 个实验室对第 i 个样品的分析数据。则第 j 个实验室的基本统计学参数如下:

$$\text{平均值} \bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij}, \quad j=1, 2, \dots, m;$$

$$\text{均方差} s_j = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2};$$

$$\text{偏度} R_j^1 = \frac{\sqrt{\frac{1}{24n} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^3}}{\left(\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2} \right)^3};$$

$$\text{峰度} R_j^2 = \left[\frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^4}{\left(\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2} \right)^4} - 3 \right] \cdot \sqrt{\frac{n}{96}}。$$

把某个实验室的分析数据从小到大排列起来,数列的第一个数据就是最小值,最后一个数据是最大值,最大值减去最小值得到极差。极差在一定程度上反映了测试方法的量程。处在 $n \times 25\%$ 、 $n \times 50\%$ 和 $n \times 75\%$ 位置的数就称为4分位值,与最小值和最大值一起分别称为0/4分位数、1/4分位数、2/4分位数、3/4分位数和4/4分位数。如果各个实验室的分析测试结果都比较一致,相应的统计参数也应该基本一致,否则,这些参数会有比较大的区别。

图5是各个实验室的统计参数对比图。由图5(a)可见,实验室A、E、H和I的数据基本上呈同步增减,

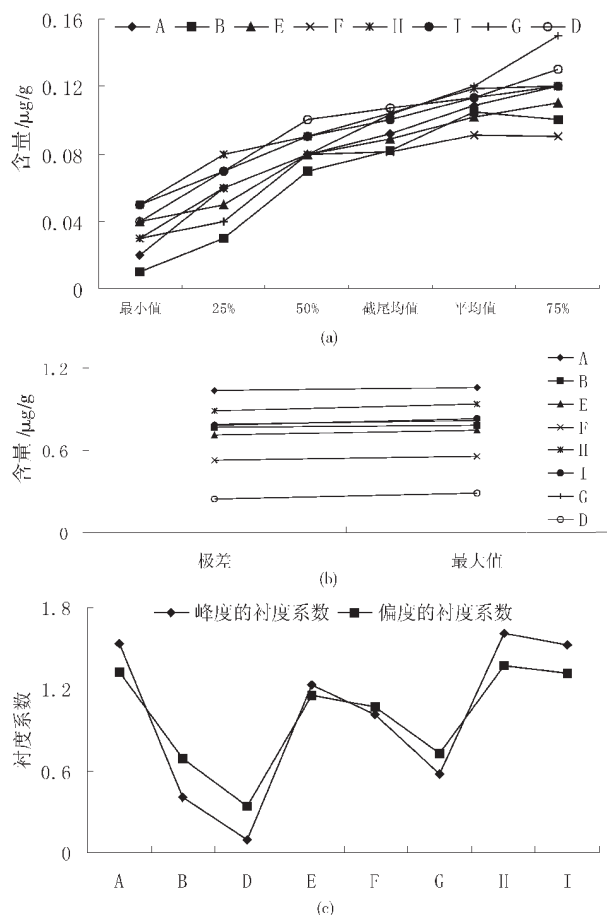


图5 各实验室数据的统计参考对比图

Fig. 5 Comparison of statistical parameters of the data of various labs

协调性比较一致,其他几个实验室则较差。由图5(b)可见,实验室D和F比其他实验室的数值要明显偏低,表现出与众不同的态势;实验室A则偏高;其他实验室则相对一致。

峰度和偏度是密度分布函数的两个重要参数。图5(c)是8个实验室测得的Ag元素密度分布函数曲线的峰度和偏度值的对比图。为了便于识别,两者都作了衬度转换。由图可见,实验室A、E、F、H和I相互支持,实验室B和G相互支持,实验室D得不到其他实验室的支持。

4 实验室之间的相似性

实验室之间的相关系数矩阵见表2。由表可见,实验室A、E、H和I相互之间的相关系数较大,结果比较相似;D、G与其他实验室相关性差。其余实验室则处于中间。

表 2 各个实验室数据之间的相关系数

Table 2 Relevant coefficients of data of various labs								
实验室	A	B	D	E	F	G	H	I
A		0.67	0.24	0.96	0.85	0.75	0.97	0.98
B	0.67		0.21	0.66	0.59	0.51	0.64	0.67
D	0.24	0.21		0.38	0.45	0.43	0.27	0.28
E	0.96	0.66	0.38		0.89	0.80	0.95	0.97
F	0.85	0.59	0.45	0.89		0.83	0.87	0.86
G	0.75	0.51	0.43	0.80	0.83		0.74	0.75
H	0.97	0.64	0.27	0.95	0.87	0.74		0.97
I	0.98	0.67	0.28	0.97	0.86	0.75	0.97	

5 空间结构的比较

下面，我们从两个方面评价化探数据的空间结构（1）样品的空间相关性，具体地用实验半变异函数来衡量（2）异常在空间上的分布及其吻合程度，用异常的面积以及不同实验室之间的叠合程度来评价。

5.1 样品的空间相关性

样品之间的相互关系可以用地质统计学中的实验半变异函数来反映。半变异函数定义为： $\gamma(x, h) =$

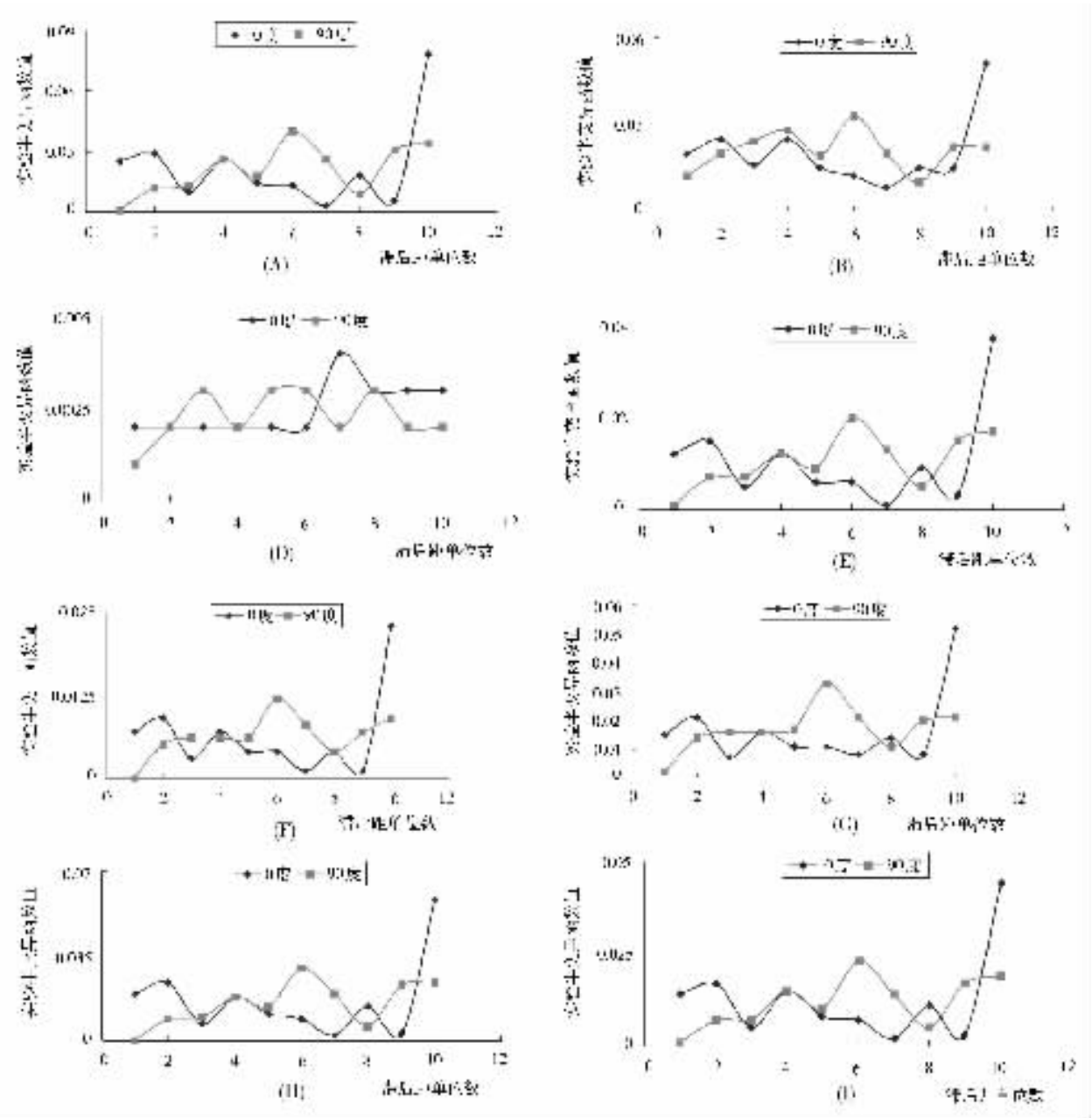


图6 各个实验室的实验半变异函数曲线对比图

Fig. 6 Correlation of experimental semi-variation function curves of various labs

$\frac{1}{2}E[z(x)-z(x+h)]^2$ 。根据地球化学的基本原理,一般地,如果两个样品的采样距离(h)越小,那么这两个样品的相似性就越好,含量的差异 $[z(x)-z(x+h)]$ 就越小,离差平方和的数学期望值 $E[z(x)-z(x+h)]^2$ 也越小,也就是说,它们的半变异函数值就越小。当然这种规律不是固定不变的。有时候,样品之间的距离大了,反而相关性更好。不管怎么样,假如两个实验室之间的分析测试结果一致,那么它们在不同方向上的半变异函数的变化曲线(或模式)也应该相似。

图6(A)~(I)分别为8个实验室测得的Ag元素0度和90度方向的半变异函数曲线图。图中, x 轴是滞后距个数(样品的相关距离), y 轴是实验半变异函数值。由图可见,本地区Ag元素的半变异函数比较复杂,从曲线变化情况看,样品之间的相关性随着样品之间的距离的差异而不断变化,也就是说具有多重套合结构的特点。在这种情况下,求出相应的“变程”、“基台值”和“块金系数”等特征参数比较困难。因此在此我们主要考察这些半变异函数曲线的形态来定性说明不同实验室之间的差异。由图可见,实验室A、B、E、F、H和I的半变异函数形态比较一致,而实验室D的0度和90度方向半变异函数则相差较大,与其他实验室没有可比性。

5.2 异常分布与相互套合特点

表3是8个实验室数据的异常套合面积比例一览表。此表包括2个部分。(1)上三角部分部分表示“两个实验室的数据的异常重合的面积/相应列中实验室的数据的总异常面积”。(2)下三角部分部分表示“两个实验室的数据的异常重合的面积/相应行中实验室的数据的总异常面积”。例如第1行第2列表示

表 3 8 个实验室数据的异常重合面积比例一览表
(95%的置信度)

Table 3 Percentages of areas of overlapping anomalies
(with 95% confidence level)

实验室	A	B	D	E	F	G	H	I
A-16*		43.8	18.8	100	100	37.5	56.3	56.3
B-28	25.0		10.7	25.0	25.0	14.3	92.9	92.9
D-26	11.5	11.5		23.1	23.1	34.6	11.5	11.5
E-26	61.5	26.9	23.1		73.1	34.6	34.6	34.6
F-19	84.2	36.8	31.6	10.0		47.4	47.4	47.4
G-26	23.1	15.4	34.6	34.6	34.6		23.1	23.1
H-28	32.1	92.9	10.7	32.1	32.1	21.4		100
I-28	32.1	92.9	10.7	32.1	32.1	21.4	100	

注:*表示根据相应实验室的数据圈定的异常面积(相对值)%

表 4 8 个实验室数据的异常重合面积比例一览表
(90%的置信水平)

Table 4 Percentages of areas of overlapping anomalies
(with 90% confidence level)

实验室	A	B	D	E	F	G	H	I
A-35*		80	68.6	100	45.7	25.7	100	100
B-56	50		42.9	50	16.1	16.1	50	50
D-51	47.1	47.1		52.9	15.7	27.5	47.1	47.1
E-49	71.4	57.1	55.1		38.8	38.8	71.4	71.4
F-54	29.6	16.7	14.8	35.2		22.2	29.6	29.6
G-42	21.4	21.4	33.3	45.2	28.6		21.4	21.4
H-35	100	80	68.6	100	45.7	25.7		100
I-35	100	80	68.6	100	45.7	25.7	100	

注:*表示根据相应实验室的数据圈定的异常面积(相对值)%

表 5 对 8 个实验室的综合打分结果

Table 5 Score sums of eight labs

打分内容	A	B	D	E	F	G	H	I
对参考值偏差	1	0.5	0.5	1	1	0	0.5	0.5
分段误差	0.5	0	0.5	1	1	0	0	0
概率密度函数	1	0.5	0	1	0.5	0	1	1
分位值	1	0	0	1	0	0	1	1
极值与极差	0	1	0	1	0	1	1	1
峰度与偏度	1	1	0	1	1	0.5	1	1
相关系数	1	0.5	0	1	0.5	0	1	1
变异函数模式	1	1	0	1	0.5	0.5	1	1
95%置信度异常	1	1	0	0	1	0	1	1
90%置信度异常	1	0.5	0	0.5	0	0	1	1
总得分	8.5	6.0	1.0	8.5	5.5	2.0	8.5	8.5

“实验室A与实验室B的异常的重合面积/实验室A的总异常面积=43.8%”,也就是说,实验室A的异常有43.8%与实验室B的重合,而第2行第1列表示“实验室A与实验室B的异常的重合面积/实验室B的总异常面积=25%”,也就是说,实验室B的异常有25%与实验室A的重合,实验室B的异常比实验室A的异常面积要大。又例如,第1行第3列表示“实验室A与实验室D的异常的重合面积/实验室A的总异常面积=100%”,也就是说,实验室A的异常都落在实验室D的异常里面,第3行第1列表示“实验室A与实验室D的异常的重合面积/实验室D的总异常面积=61.5%”,也就是说,实验室D的异常的61.5%面积与实验室A的重合,D的异常面积比A的异常面积大。

由表可见,在95%的置信度条件下(1)实验室H和I的异常完全重合(2)实验室A的异常完全落在实验室F的异常内,F的异常有84.20%与A的异常重合;(3)实验室B、H和I的异常重合性好,相互有近93%的异常面积重合,不会对异常识别造成大的影响(4)

实验室E与A的异常重合面积虽然超过50%，但显然有比较大的差异。这说明实验室A、B、F、H和I的数据至少得到一个其他实验室的支持，而实验室D、E和G的数据则得到较少的支持。

如果以90%置信水平划分异常的话，则8个实验室数据的异常重合面积比例如表5。此时，实验室A、H、I的异常都是100%的重合。较好的还有实验室B和E，而实验室D、F和G的数据则缺乏有力的支持。

6 小 结

一般地，分析测试方法合理，测量精度可靠的实验室之间的数据一定能够相互印证，而分析测试方法选择有问题，测量精度不高的实验数据一定会呈现出与其他实验室不同甚至完全相反的结果。据此，我们可以通过上述参数给每个实验室打分。打分的方法如下：如果某个实验室的分析结果得不到

其他实验室的支持，给分0；分析结果至少得到一个以上其他实验室的支持，给分1；模棱两可的打0.5分。这样，得分越高的实验室，其选择的分析测试方法和测量精度就越好。

8个实验室Ag元素的分析数据的打分结果如表5。根据本方法得出8各实验室的方法优劣排序如下（“>”表示“优于”）（A、E、H、I）>（B、F）>G>D。

本次评价的特点在于，我们不但使用了传统上经常使用的各种统计学参数，而且十分强调地球化学填图数据是空间数据。因此，除了要求分析数据在绝对值方面有一定的精度外，还要求数据的空间分布方面具有一致性。

参考文献：

- [1] 谢学锦. 区域化探[M]. 北京：地质出版社，1989. 1~60.
- [2] 吴锡生. 化探数据处理方法[M]. 北京：地质出版社，1989. 1~129.

Analytic methods and quality in the compilation of 76 elements geochemical atlas of Sichuan, Yunnan, Guizhou, and Guangxi Provinces of China(2): An appraisal of Ag data generated by eight labs

CHEN Ming

(National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract : Seven—six floodplain sediment samples from Sichuan, Yunnan, Guizhou, and Guangxi were analyzed by eight labs to explore a more effective approach to the appraisal of analytical quality in order to select the best analytical methods for the compilation of geochemical atlas of 76 elements in Sichuan, Yunnan, Guizhou, and Guangxi. An appraisal of analytic data of Ag was made by using reference values, statistical parameters, similarity coefficients, density distribution functions, the space structure of the geochemical fields, and overlapping of geochemical anomalies. It is not only required that the absolute values of the analytic data should be precise to a certain degree, but the spatial attribute of the geochemical data is also emphasized. Furthermore, it is also required that the spatial distribution of the analytic data should agree as well as possible with the ideal geochemical maps.

Key words : exploration geochemistry; analytical method; quality control; geochemical atlas of 76 elements