Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LI, вып. 2, 1966 г.

УДК 555. 84

СООТВЕТСТВИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДРЕВНИХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ ЛОГНОРМАЛЬНОМУ ЗАКОНУ *

Ю. Н. Капков

Изучение закономерностей распределения концентраций элементов в горных породах, рудах и минералах — одна из основных проблем геохимии. В последние годы все больше появляется работ, где к выяснению закономерностей распределения подходят с точки зрения теории вероятностей [Беус, 1961; Разумовский, 1948; Родионов, 1961, 1964; Сафронов, 1962; Ahrens, 1954, 1957; Miller, Goldberg, 1955 и др.]. Большинство исследований базируется на данных химических и количественных спектральных анализов проб изверженных пород. До сих пор мало использовался с этой целью громадный материал полуколичественных спектральных определений. Между тем полуколичественный спектральный анализ на современном уровне его выполнения по целому ряду элементов может дать важную геохимическую информацию [Блинов, Квятковский, 1963; Квятковский, 1963; Сафронов, 1962 и др.].

Рассмотрим приемы математической статистики для обработки результатов полуколичественного спектрального анализа. Постановка этого вопроса продиктована необходимостью выяснения закономерностей распределения радиоактивных и сопутствующих им элементов в древних метаморфических породах одного из рудных регионов. Все определения концентраций урана выполнены люминесцентным и химическим анализом, тория — радиохимическим, сопутствующих элементов — полуколичественным спектральным.

Для решения поставленной задачи оценивался характер распределения концентраций элементов, выяснялись параметры распределения и устанавливалась степень близости экспериментального распределения к выбранному теоретическому.

Как показывает опыт, к любому экспериментальному материалу, основанному на ограниченном числе определений, можно всегда подобрать множество теоретических формул, более или менее удовлетворительно описывающих наблюдения. Часто для характеристики экеперимента́льных данных принимают формулу нормального распределения. При объединении в одну совокупность проб, концентрация элементов в которых колеблется более одного математического порядка, вместо нормального получается асимметричное распределение. В этом случае можно перейти к нормальному распределению путем логарифмического

* Закону Н. К. Разумовского.

преобразования случайной переменной. Так как именно такие колебания концентраций отмечаются в породах, большинство исследователей приходит к выводу о логнормальном распределении элементов — одной из главных закономерностей геохимии. Эта закономерность открыта Н. К. Разумовским [1941], поэтому распределение элементов такого типа в геохимических исследованиях именуется распределением, подчиненным закону Н. К. Разумовского.

Следует иметь в виду, что гипотезу нормальности часто принимают не потому, что она наилучшим образом описывает эмпирический материал, а потому, что нормальное распределение является хорошо разработанной математической моделью, которую удобно использовать для статистического анализа. Исходя из этого, в качестве рабочей принята гипотеза о логнормальном характере распределения концентраций элементов в метаморфических породах. Для проверки гипотезы статистически обработано более 4700 определений (в расчете на один элемент) 24 элементов: U, Th, Pb, Mo, V, Be, Ti, Cu, Ba, Y, Ga, Sr, Yb, Co, Ni, La, Zr, Mn, Cr, Rb, As, Nb, Ag, Tl. На долю люминесцентного, химического и радиохимического анализов приходится 681 определение (U — 642; Th — 39). Остальные определения выполнены Д. М. Гершманом полуколичественным спектральным методом со следующим порогом уверенного открытия элемента, %: Mo — $1 \cdot 10^{-5}$; As — $1 \cdot 10^{-2}$; V — $1 \cdot 10^{-3}$; Pb — $1 \cdot 10^{-4}$; Zr — $1 \cdot 10^{-2}$; La — $(1 \div 3) \cdot 10^{-3}$; Y — $1 \cdot 10^{-3}$; Yb — $1 \cdot 10^{-3}$; Ga — $1 \cdot 10^{-3}$; Be — $< 1 \cdot 10^{-3}$; Ni — $1 \cdot 10^{-3}$; Co — $1 \cdot 10^{-3}$; Cu — $1 \cdot 10^{-3}$; Cr — $1 \cdot 10^{-3}$; Ti — $1 \cdot 10^{-3}$; Mn — $1 \cdot 10^{-3}$; Sr — $1 \cdot 10^{-2}$; Ba — $1 \cdot 10^{-2}$; Ag — $1 \cdot 10^{-5}$; Nb — $1 \cdot 10^{-3}$; Rb — $1 \cdot 10^{-3}$; Tl — $1 \cdot 10^{-3}$.

Статистическая обработка и использование логнормального распределения по данным полуколичественного спектрального анализа возможны на основании следующего. Нормальное распределение в принципе является распределением непрерывных величин. При любом эксперименте и любом виде анализа все результаты в той или иной степени дискретны. Дискретность усугубляется грубостью измерительных шкал и округлением. Последние факторы могут существенно влиять на распределение результатов анализов, становясь в некоторых случаях доминирующими. В результате нарушаются условия появления нормального распределения, вытекающие из центральной предельной теоремы Ляпунова. Если исключить доминирующие факторы, то можно использовать нормальный закон.

Как показал В. В. Налимов [1960], при полуколичественном анализе можно приблизиться к нормальному закону, если степень дискретности (величина интервала между двумя возможными результатами) не будет по порядку величины сравнима с определяемой величиной. В противном случае следует ожидать распределение, близкое к закону Пуассона или биноминальному распределению.

Если представить результаты полуколичественного спектрального анализа в виде равно интервального ряда, а также учесть условия появления нормального распределения, то для ряда элементов, порог уверенного открытия которых лежит ниже кларковых значений, можно в первом приближении использовать математическую модель распределения по закону Разумовского. Для таких элементов как As, Ag, Tl статистические манипуляции становятся возможными либо при повышении чувствительности анализа, либо при использовании концентраций, значительно превышающих их порог открытия, как это отмечено для некоторых руд приведенного ниже примера.

Исходя из приведенных положений, была принята следующая методика оценки характера распределения.

Результаты полуколичественного спектрального анализа представляются в виде интервального ряда логарифмов концентраций. Выбранный размер интервала $h = 0{,}33$ lg *ppm* хорошо согласуется с данными спектрального анализа и удобен при обработке. Результаты люминесцентного и радиохимического анализов представляются в том же виде, но при $h = 0{,}2$ lg *ppm*.

Показатели распределения рассчитываются с использованием начальных и центральных моментов [Длин, 1958; Налимов, 1960; Романовский, 1947]. Формулы начальных и центральных моментов приведены в табл. 1.

При использовании малых выборок в принципе следует вычислять так называемые несмещенные оценки моментов генеральной совокупности [Длин, 1958]. Несмещенные оценки позволяют исключать систематические ошибки статистических характеристик по данным выборочных наблюдений. При этом можно применять формулы

$$\tilde{\mu}_2 = \frac{n}{n-1}\,\mu_2,$$

$$\tilde{\mu}_3 = \frac{n^2}{(n-1)(n-2)}\,\mu_3,$$

$$\tilde{\mu}_4 = \frac{n}{(n-1)(n-2)(n-3)}\left[(n^2-2n+3)\,\mu_4 - 3\,(2n-3)\,\mu_2^2\right],$$

где $n = \sum m$.

Различие между смещенными и несмещенными оценками центральных моментов будет очевидно уменьшаться с увеличением числа анализов n. При выборке, равной 30 анализам, погрешность при неучете несмещенных оценок изменится примерно от 3,5 до 20% для разных центральных моментов. Так как относительная погрешность полуколичественного анализа, на котором базируются вычисления, $\pm 30\%$, число определений обычно бывает более 30, а расчет несмещенных оценок более трудоемок при необеспеченной точности самого анализа, то для первичной оценки характера распределения несмещенные оценки не вычислялись.

Показатели распределения с помощью начальных и центральных моментов определяются следующим образом.

Модальное значение логарифмов концентраций интервального ряда

$$\overline{X} = x_0 + \nu_1 h. \tag{1}$$

Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний (стандарт логнормального распределения)

$$\lambda = h\sqrt{\mu_2}. \tag{2}$$

Асимметрия распределения логарифмов содержаний

$$A = \frac{\mu_3}{\sqrt{\mu_2^2}}. \tag{3}$$

Эксцесс распределения логарифмов содержаний

$$K = \frac{\mu_4}{\mu_2^2} - 3. \tag{4}$$

Коэффициент вариации логарифмов содержаний

$$V = \frac{\lambda}{\overline{X}}\,100\%. \tag{5}$$

Пример статистической обработки и расчета теоретической кривой

Интервалы lg c $a-b$	m	ω, %	$x=\frac{a+b}{2}$	x'	$x'm$	x'^2m	x'^3m	x'^4m	$x'+1$	$(x'+1)^4$
$\bar{4},33-\bar{4},66$	6	12	$\bar{4},495$	−3	−18	54	−162	486	−2	16
$\bar{4},66-\bar{4},99$	8	16	$\bar{4},825$	−2	−16	32	−64	128	−1	1
$\bar{4},99-\bar{3},32$	10	20	$\bar{3},155$	−1	−10	10	−10	10	0	0
$\bar{3},32-\bar{3},65$	16	32	$\bar{3},485$	0	0	0	0	0	1	1
$\bar{3},65-\bar{3},98$	6	12	$\bar{3},815$	1	6	6	6	6	2	16
$\bar{3},98-\bar{2},31$	4	8	$\bar{2},145$	2	8	16	32	64	3	81
$a=6\sum$	50	100			−30	118	−198	694		

$$x'=\frac{x-x_0}{h};\qquad h=0{,}33\ \lg\ ppm;\quad x_0 — \text{любое число, здесь } x_0=\bar{3},485.$$

Начальные моменты

$$\nu_0=1;$$

$$\nu_1=\frac{\sum x'm}{\sum m}=\frac{-30}{50}=-0{,}6;$$

$$\nu_2=\frac{\sum x'^2m}{\sum m}=\frac{118}{50}=2{,}36;$$

$$\nu_3=\frac{\sum x'^3m}{\sum m}=\frac{-198}{50}=-3{,}95;$$

$$\nu_4=\frac{\sum x'^4m}{\sum m}=\frac{694}{50}=13{,}87.$$

Проверка

$$\nu_4^*=\frac{\sum (x'+1)^4m}{\sum m}=\frac{540}{50}=10{,}8;$$

$$\nu_4^*=\nu_0+4\nu_1+6\nu_2+4\nu_3+\nu_4=10{,}78.$$

Кроме того, одновременно можно определить ошибки показателей распределения. Средняя ошибка среднего значения логарифмов содержаний

$$\lambda_{\bar{X}}=\frac{\lambda}{\sqrt{n}}. \tag{6}$$

С вероятностью 0,9973 можно утверждать, что среднее значение логарифмов содержаний будет находиться в интервале

$$\bar{X}\pm 3\lambda_{\bar{X}}.$$

Показатель точности исследования среднего значения логарифмов содержаний

$$\varepsilon=\frac{\lambda_{\bar{X}}\cdot 100\%}{\bar{X}}. \tag{7}$$

Таблица 1

распределения концентрации молибдена в рудах рудного узла III

$(x'+1)^4$ m	$t_1=\frac{a-\overline{X}}{\lambda}$	$t_2=\frac{b-\overline{X}}{\lambda}$	$\frac{1}{2}\Phi(t_1)$	$\frac{1}{2}\Phi(t_2)$	$F(x)$	$F(x)$ N	Ω, %	$m-F(x)$ N	$[m-F(x)N]^2$	$\frac{[m-F(x)N]^2}{F(x)N}$
96	—2,05	—1,34	—0,4800	—0,4100	0,070	4	8	2	4	1,00
8	—1,34	—0,64	—0,4100	—0,2390	0,171	9	18	1	1	0,11
0	—0,64	0,07	—0,2390	0,0280	0,267	13	26	3	9	0,69
16	0,07	0,78	0,0280	0,2825	0,255	14	28	2	4	0,28
96	0,78	1,48	0,2825	0,4305	0,148	7	14	1	1	0,14
324	1,48	2,20	0,4305	0,4860	0,056	3	6	1	1	0,33
540						50	100			$\chi^2=2,55$

Центральные моменты

$$\mu_2=\nu_2-\nu_1^2=2,00;$$

$$\mu_3=\nu_3-3\nu_2\nu_1+2\nu_1^3=-0,13;$$

$$\mu_4=\nu_4-4\nu_3\nu_1+6\nu_2\nu_1^2-3\nu_1^4=9,34.$$

Показатели распределения

$$\overline{X}=x_0+\nu_1 h=3,287;\quad \lambda=h\sqrt{\mu_2}=0,47;$$

$$A=\frac{\mu_3}{\sqrt{\mu_2^3}}=-0,046;\qquad K=\frac{\mu_4}{\mu_2^2}-3=0,65;$$

$$V=\frac{\lambda\cdot 100}{\overline{X}}=36,4\ \%.$$

Число степеней свободы

$$k=a-3=3.$$

Этот показатель в известной мере оценивает надежность определений.

Надежность считается обеспеченной при значении ξ не более 5%.

Ошибка среднеквадратичного отклонения логарифмов содержаний

$$\lambda_\lambda=\frac{\lambda}{\sqrt{2n}}. \tag{8}$$

Ошибка меры асимметрии

$$\lambda_A=\sqrt{\frac{6}{n}}. \tag{9}$$

Ошибка меры эксцесса

$$\lambda_K=2\lambda_A. \tag{10}$$

Ошибка коэффициента вариации

$$\lambda_V = \frac{V\sqrt{0{,}5+\left(\frac{V}{100}\right)^2}}{\sqrt{n}}. \quad (11)$$ *

Теоретическая кривая распределения для интервальных рядов, соответствующая логнормальному закону, рассчитывается с использованием дифференциальной функции вида

$$F_{(x)} = \frac{1}{2}\Phi_{(t_2)} - \frac{1}{2}\Phi_{(t_1)}, \quad (12)$$

где $\Phi_{(t)}$ — интеграл вероятностей,

$$\Phi_{(t)} = \frac{2}{\sqrt{2\pi}}\int_0^t e^{-\frac{t^2}{2}}\,dt, \quad (13)$$

$t = \frac{x-\overline{X}}{\lambda}$ — приведенное («нормированное») отклонение.

Значения $\Phi_{(t)}$, так же как и $\frac{1}{2}\Phi(t_2)$ и $\frac{1}{2}\Phi(t_1)$ табулированы [Романовский, 1947; Длин, 1958; Налимов, 1960]. В основу расчета положена оценка вероятностей каждого интервала с помощью $\Phi_{(t)}$. Как указывает А. М. Длин [1958], при изучении интервальных рядов распределения расчет вероятностей по интервалам более удобен и, по существу, более правилен, чем расчет вероятностей для середин интервалов.

Для установления логнормального распределения необходимо знать по крайней мере среднее $\overline{X}$ и среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний λ, которые определяют положение центра теоретического распределения и рассеяние вокруг этого центра. Поскольку параметры теоретического распределения заранее неизвестны, для расчета теоретической кривой их заимствуют из эмпирического ряда.

Подобное приравнивание параметров теоретического распределения аналогичным параметрам эмпирического искусственно сближает оба распределения. Это обстоятельство учитывают при определении так называемого числа степеней свободы.

Когда теоретическую кривую рассчитывают по параметрам эмпирического распределения, число степеней свободы

$$k = a - l, \quad (14)$$

где a — число сравниваемых вариантов (интервалов) частот; l — число условий, которые предполагаются выполненными для наблюденных частот при вычислении теоретических частот.

Так как параметры теоретической кривой $\overline{X}$ и λ определяют эмпирически, для оценки степени различия двух сравниваемых рядов частот (эмпирического и теоретического) используют критерий согласия χ^2 Пирсона [Романовский 1947; Длин, 1958; Налимов, 1960 и др.]. Критерий Пирсона представляет собой сумму отношений квадратов разностей между частотами эмпирического m и теоретического $F(x)N$ распределения к частотам теоретического распределения

$$\chi^2 = \sum \frac{[m - F_{(x)}N]^2}{F_{(x)}}. \quad (15)$$

* Для значений V от 1 до 125 существуют таблицы [Длин, 1958].

Определив величину χ^2 и значение k по таблицам [Длин, 1958], вычисляют вероятность P, с которой в опытах можно ожидать значения χ^2 не менее наблюдаемого. Например, для числа степеней свободы $k = 5$ в таблице приведены три значения χ^2 : 11,07; 15,09; 20,52 соответственно для величины P, равной 0,05; 0,01; 0,001.

Пусть вычисленный показатель $\chi^2 = 1{,}337$. Так как эта величина меньше любой табличной, то практически нет различий между теоретическим и экспериментальным распределением, т. е. различия случайны и кривые между собой согласуются с высокой степенью вероятности.

Для быстрой ориентировки при помощи критерия χ^2 В. И. Романовский [1947] предлагает пользоваться следующим правилом. Составляется отношение

$$\frac{|\chi^2 - k|}{\sqrt{2k}}. \tag{16}$$

Если это отношение меньше 3, то расхождения случайны. Сходимость теоретической и экспериментальной кривых хорошая. Если отношение равно или больше 3, расхождения не случайны. Следовательно, теория плохо воспроизводит опыт.

Соответствие логнормальному закону может быть оценено и через значения асимметрии и эксцесса. В первом приближении считается, что распределение подчиняется логнормальному закону при выполнении неравенства

$$\frac{A}{\sqrt{\frac{6}{n}}} \leqslant 3 \quad \text{и} \quad \frac{K}{2\sqrt{\frac{6}{n}}} \leqslant 3. \tag{17}$$

В приведенных примерах при вычислении χ^2 учитывалось три условия: 1) сумма теоретических частот $\sum F(x)\, N$ должна быть равна эмпирической $\sum m$; для вычисления теоретического закона распределения используются определенные по экспериментальным данным: 2) $\overline{X}$; 3) λ или λ^2 (дисперсия). Поэтому число степеней свободы в дальнейшем определяется как

$$k = a - 3. \tag{18}$$

Параметры распределения и χ^2 вычисляют для каждого элемента в каждой разновидности пород и руд. Все расчеты удобно вести по общей схеме в виде, представленном в табл. 1, где ω — экспериментальная, а Ω — теоретическая частость в процентах. Теоретическая частота $F(x)\, N$ вычисляется умножением каждого значения $F(x)$ по интервалам на $\sum m$.

Быстрая оценка согласованности теоретического и экспериментального ряда частот показывает, что

$$\frac{|\chi^2 - k|}{\sqrt{2k}} = \frac{|2{,}55 - 3.00|}{\sqrt{6}} \approx 0{,}18 < 3.$$

Следовательно, эмпирический материал хорошо описывается логнормальным распределением.

При $k = 3$ значения χ^2 равны 7,81; 11,34; 16,27 [Длин, 1958]. Так как вычисленное $\chi^2 = 2{,}55$ и меньше любого из табличных значений, то, очевидно, экспериментальные данные практически случайно отличаются от теоретической кривой логнормального распределения. Таким образом, обе оценки совпадают.

Результаты вычислений по табл. 1 можно использовать и для графического изображения экспериментального и теоретического распределений в виде гистограмм или кривых. Для этого по оси абсцисс отложим

94053

Библиотека

интервалы логарифмов концентраций $\lg C$, а по оси ординат — либо экспериментальную ω, либо теоретическую Ω частость. Как видно из рис. 1, графическое построение в линейном масштабе концентраций наглядно показывает резкую асимметрию и полное несоответствие нормальному распределению.

Иногда может быть достаточно качественной оценки степени близости эмпирического распределения к теоретическому логнормальному. Такую оценку получают методом спрямленных диаграмм, изображаемых на так называемой вероятностной бумаге [Разумовский, 1941].

Иногда по одному графическому изображению, без статистической оценки критерия χ^2, бывает трудно судить о степени согласия теоретических и экспериментальных кривых.

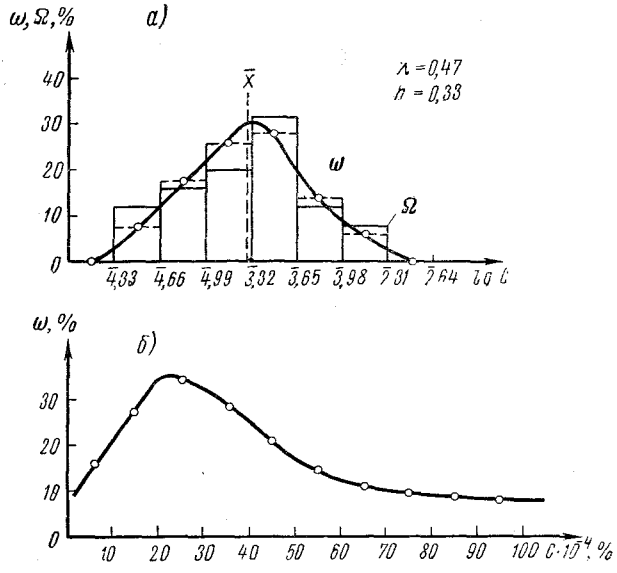


Рис. 1. Гистограммы и кривые экспериментального и теоретического ряда распределения концентраций молибдена в рудах узла III. Масштаб концентраций C:
а — логарифмический; *б* — линейный.

Предлагаемый способ статистической обработки был использован при геохимическом исследовании одной из рудоносных зон. Эта зона протягивается узкой полосой северо-восточного направления в поле развития разнообразных гранитоидов и представлена вулканогенно-осадочными, впоследствии метаморфизованными, толщами синия и кембрия. В пределах зоны расположены четыре рудных узла I—IV (с юга на север). Между узлами I—IV около 200 *км*. В рудных узлах I, III и IV исследованы рудопроявления урана, предположительно осадочно-метаморфогенного генезиса. Узел II представлен торий-урановыми рудами гидротермально-метасоматического происхождения. Для сравнения кроме того привлечен материал полуколичественных спектральных анализов урановых руд гидротермального генезиса (Западная зона).

Для главных литологических разновидностей, вмещающих синийские и кембрийские породы, статистически обработаны результаты анализов по 17 элементам: Ga, U, Ba, Sr, Yb, Co, Ni, La, V, Zr, Mn, Y, Cu, Ti, Be, Mo, Cr. Для руд узлов I, III, IV (по четырем видам руд) вычисления выполнены для четырех главных рудных элементов (U, Mo, V, Pb), для

узла II торий-урановых руд — 6 элементов (Th, U, Mo, Pb, V, Be), для урановых руд Западной зоны—13 элементов (U, Tl, Ti, Cu, Rb, V, Y, Ag, Pb, As, Ba, Nb, Mo). Проверен также характер распределения U и Pb в разнообразных гранитоидах верхнего палеозоя. Результаты обработки представлены в табл. 2 и 3, где материал расположен в порядке возрастания стандарта логнормального распределения, значение которого меняется в диапазоне от 0,20 до 0,96. Для вмещающих пород λ меняется от 0,2 для галлия в существенно кварцевых темных песчаниках кембрия до 0,44 для хрома в кембрийских олигомиктовых и существенно кварцевых песчаниках.

Любопытно, что Л. Г. Аренс [Ahrens, 1957], изучая закономерности распределения ряда элементов в изверженных породах, дал диапазон изменения λ от 0,07 для галлия в гранитах до 0,73 для хрома в диабазах.

Расхождение значений стандарта логнормального распределения для галлия в гранитах (по Аренсу) и песчаниках (по нашим данным) примерно в три раза отнюдь не отражает реальной картины разной степени рассеяния галлия в этих породах. Вероятно, действительная величина дисперсии в значительной мере объясняется аналитическими ошибками. Так, например, стандарт ошибки спектрального определения галлия лишь в 1,5 раза меньше его среднего арифметического значения концентрации.

В рудах фиксируется колебание λ от 0,27 для свинца в рудном узле IV и до 0,96 для молибдена в рудных слюдистых кварцитах и амфиболовых и полосчатых сланцах рудного узла I.

При установлении соответствия экспериментальных данных теоретическому логнормальному распределению (табл. 4) вытекают следующие закономерности. Для всех 17 элементов, распределение которых изучалось в синийских и кембрийских вмещающих породах с вероятностью 0,95, установлено соответствие распределения концентраций закону Разумовского. Этой закономерностью впервые подтверждается для большого числа элементов логнормальный закон распределения концентраций в метаморфических породах. Логнормальный характер имеют также распределение урана и свинца в разнообразных гранитоидах верхнего палеозоя, как и в иных изверженных породах других регионов.

Статистический анализ данных по каждому из четырех рудопроявлений рудных узлов I, III и IV для U, Pb, Mo и V показывает, что в этих типах руд сохраняется (при том же уровне значимости 0,05) логнормальный закон распределения концентраций. Наряду с другими геологическими факторами этот вывод свидетельствует о когенетичности руд узлов I, III и IV.

На этом фоне контрастно выделяются существенно иным характером распределения торий-урановые руды рудного узла II, хотя расположены они территориально и геологически в пределах той же зоны. Гидротермально-метасоматическое происхождение этих руд, связанное со щелочными интрузиями, приводит к тому, что распределение U, Th, Pb, Mo, Be и V не случайно и резко отличается от закона Разумовского.

Как указано, для сравнения был привлечен материал по урановым рудам гидротермального происхождения западной зоны, расположенной в иной геологической и структурной позиции. Статистическому анализу подверглись данные по 13 элементам. Оказалось, что такие элементы, как U, Mo, Ti, Cu, Ba, Rb, As, Nb, имеют распределение, резко и не случайно отличное от логнормального. Распределение V, Y и Tl с вероятностью 0,95 соответствует логнормальной закономерности. Экспериментальные данные по Pb и Ag, хотя и не соответствуют логнормальному закону, но близки к нему.

Статистическая информация о характере распределения некото

Элемент	Рудный узел	Возраст	Порода
			Метаморфические породы
Ga	IV	Cm? d_1	Песчаники существенно кварцевые темные
U		Cm? d_2	Разнозернистые олигомиктовые и существенно кварцевые песчаники
Ba	III	Sn_2^2	Глинисто-известковистые сланцы и их метаморфические аналоги
Sr		Sn_1^1 b	Кварц-слюдяные сланцы
U		Sn_1^1 b	То же
Yb		Sn_2^2	Глинисто-известковистые сланцы и их метаморфические аналоги
Co		Sn_2^2	То же
La		Sn_1^1 b	Кварц-слюдяные сланцы
V		Sn_2^2	Глинисто-известковистые сланцы и их метаморфические аналоги
Zr	IV	Cm? d_1	Существенно кварцевые темные песчаники
Mn	III	Sn_2^2	Графитито-кварцевые сланцы и графититовые филлиты
Y		Sn_2^2	Глинисто-известковистые сланцы и их метаморфические аналоги
Cu		Sn_2^1	Существенно графитовые породы
Ti	IV	Cm? C	Песчаники кварцевые светлые
Be		Cm? C	Песчаники существенно кварцевые темные
Ni	III	Sn_1^1 b	Кварц-слюдяные сланцы
Mo	IV	Cm? C	Песчаники кварцевые светлые
Cr		Cm? d^2	Олигомиктовые и существенно кварцевые песчаники
			Урановые руды рудных
Pb	IV		Песчаники кварцевые светлые
U			Песчаники светлые с неясной косой слоистостью
V	III Участок 3		Рудная брекчия
U	» 4		То же
V	» 4		» »
V	IV		Песчаники светлые кварцевые
Pb	III Участок 3		Рудная брекчия
Pb	» 4		То же
U	IV		Песчаники кварцевые темные
Pb	I Участок 1		Слюдистые кварциты и амфиболовые полосчатые сланцы
U	III Участок 3		Рудная брекчия
Mo	» 3		То же
Mo	» 4		» »

Таблица 2

рых элементов в породах региона и рудах I, III, IV узлов

Число анализов	$\bar{X}_г$ 10^{-4}%	$\bar{X}_а$ 10^{-4}%	$\frac{\bar{X}_а}{\bar{X}_г}$	$\pm\lambda$	A	K	V, %	k	χ^2	$\frac{\lvert\chi^2-k\rvert}{\sqrt{2k}}$	$P_k(\chi)$ для 0,95
синия и кембрия											
66	13	13,5	1,04	0,20	—0,03	1,35	17,2	2	1,07	0,38	5,99
131	7,0	7,1	1,02	0,20	0,33	0,50	25,0	4	2,47	2,64	9,49
46	1150	1390	1,20	0,23	—0,06	0,80	7,3	2	2,40	0,20	5,99
81	446	516	1,15	0,24	0,15	0,38	9,0	1	1,13	0,13	3,84
131	5,9	6,9	1,16	0,24	0,09	0,10	37,0	4	4,47	0,17	9,49
46	6	7	1,17	0,25	0,25	0,90	30,0	2	3,94	0,97	5,99
45	24	29	1,20	0,26	0,33	—0,07	18,1	1	1,37	0,37	3,84
80	26	31	1,19	0,26	—0,4	0,5	180	2	5,83	1,96	5,99
45	62	70	1,13	0,27	—0,17	—0,45	14,6	2	0,88	0,56	5,99
92	224	286	1,27	0,27	0,18	—0,30	11,2	2	2,47	0,24	5,99
28	1100	1410	1,27	0,28	0,14	0,08	9,0	2	0,24	0,88	5,99
50	60	72	1,20	0,29	0,12	—0,10	16,2	2	0,14	0,93	5,99
35	56	69	1,23	0,30	0,42	0,0	16,4	3	2,51	0,20	7,81
92	2600	3360	1,29	0,31	0,54	0,3	9,0	3	3,22	0,09	7,81
65	9,6	11,3	1,20	0,31	0,12	—0,4	30,5	2	0,18	0,93	5,99
81	55	68	1,24	0,32	—0,88	1,0	17,7	4	9,11	1,82	9,49
92	2,8	4,4	1,57	0,39	0,75	—0,15	76,0	3	7,08	1,66	7,81
140	21	36	1,71	0,44	0,17	—0,6	31,3	4	9,48	1,94	9,49
узлов I, III и IV											
61	12	15,4	1,27	0,27	0,14	0,8	22,8	2	5,28	1,64	5,99
46	272	370	1,36	0,28	—0,11	0,8	11,7	3	0,99	0,82	7,81
58	114	150	1,32	0,29	—0,68	0,8	13,5	2	1,46	0,27	5,99
86	574	770	1,35	0,33	0,07	—0,45	12,2	5	0,81	1,32	11,07
49	97	137	1,41	0,34	0,52	0,12	17,0	2	2,36	0,18	5,99
61	32	42	1,32	0,35	0,18	0,42	22,4	2	2,15	0,08	5,99
58	20	31	1,57	0,40	0,30	0,33	29,7	4	3,10	0,32	9,49
53	14,5	23,1	1,60	0,41	0,20	—0,11	33,2	3	2,93	0,03	7,81
33	546	930	1,69	0,42	0,35	—0,17	15,5	7	2,40	1,03	14,07
38	22	34	1,54	0,42	—0,23	0,4	29,5	3	1,80	0,49	7,81
56	510	880	1,73	0,43	0,03	0,68	15,7	6	2,60	0,98	12,59
58	82	140	1,70	0,46	0,30	0,80	23,2	5	1,55	1,09	11,07
50	17	29	1,70	0,47	—0,05	0,65	36,4	3	2,55	0,18	7,81

Элемент	Рудный узел	Возраст	Порода
U	I Участок 1		Слюдистые кварциты и амфиболовые полосчатые сланцы
Mo	IV		Песчаники кварцевые светлые
Mo	I Участок 1		Слюдистые кварциты и амфиболовые полосчатые сланцы
			Интрузив
U Pb	I, II, III ,IV	Pz_3 Pz_3	Разнообразные гранитоиды » »

Примечания: $\overline{X}_г$ — среднее геометрическое значение концентраций элементов $\overline{X}_а/\overline{X}_г$ — отношение средней арифметической к среднегеометрической; $P_k(\chi)$ — значение χ^2

Таблица 3

Статистическая информация о характере распределения некоторых элементов в рудах узла II и Западной зоны

Элемент	Число анализов	$\overline{X}_г 10^{-4}$ %	$\overline{X}_а 10^{-4}$ %	$\frac{\overline{X}_а}{\overline{X}_г}$	$\pm\lambda$	A	K	V, %	k	χ^2	$\frac{\lvert\chi^2-k\rvert}{\sqrt{2k}}$	$P_k(\chi)$ для 0,95
Th-U руды гидротермально-метасоматического генезиса. Рудный узел II												
V	281	17	25	1,46	0,37	0,39	0,3	28,7	3	20,6	7,3	9,49
Mo	272	5,5	105	1.90	0,42	1,52	1,55	55,0	3	198,4	80,0	9,49
U	37	465	1 020	2,18	0,46	0,78	0,19	16,7	7	20,1	3,6	18,07
Pb	279	158	590	3,72	0,49	0,65	0,13	17,5	6	38,3	9,3	12,59
Th	39	5650	16 800	2,98	0,68	—0,21	—0,9	17,9	10	24,1	3,2	18,31
Be	317	89	454	5,1	0,76	0,12	0,03	38,0	9	22,7	3,2	16, 92
Урановые руды гидротермального генезиса. Западная зона												
Tl	82				0,28	0,4	0,22	25,8	1	1,41	0,41	3,84
Ti	85				0,29	—0,07	0,80	20,2	2	8,26	3,13	5,99
Cu	85				0,34	0,25	—0,95	19,5	2	13,97	5,99	5,99
Rb	80				0,44	0,75	0,40	16,1	4	25,1	7,5	9,49
V	86				0,48	0,11	0,52	21,7	5	9,81	2,2	4,07
Y	78				0,48	0,05	—0,4	26,7	4	1,35	0,94	9,49
Ag	85				0,55	0,54	0,50	97,0	6	14,7	2,6	12,59
Pb	84				0,56	0,19	—0,55	62,0	5	13,1	26	11,07
As	82				0,63	0,3	0,90	28,2	5	35,1	9,7	11,07
Ba	80				0,65	0,05	0,70	23,2	8	25,4	4,4	15,51
U	83				0,68	0,42	0,30	28,0	12	56,9	9,2	21,03
Nb	81				0,70	0,72	—1,31	45,0	4	39,7	12,7	9,49
Mo	84				1,03	0,21	1,27	1650	9	35,2	6,2	16,92

Продолжение табл. 2

Число анализов	$\bar{X}_г 10^{-4}$ %	$\bar{X}_а 10^{-4}$ %	$\frac{\bar{X}_а}{\bar{X}_г}$	$\pm\lambda$	A	K	V, %	k	χ^2	$\frac{\lvert\chi^2-k\rvert}{\sqrt{2k}}$	$P_k(\chi)$ для 0,95
39	518	1125	2,16	0,49	—0,13	0,19	17,7	9	2,04	1,63	16,92
67	8,8	19,0	2,18	0,54	0,45	0,5	53,6	4	4,70	0,25	9,49
38	120	977	8,10	0,96	0,07	0,77	45,0	9	6,28	0,65	16,92
ные породы											
61	3,2	4,3	1,33	0,26	0,41	—0,5	46,5	3	2,39	0,25	7,81
61	10,4	13,5	1,30	0,31	—0,37	0,12	28,0	2	5,52	1,76	5,99

в соответствующих породах; $\bar{X}_а$ — среднее арифметическое значение концентраций; при данном числе степеней свободы и уровне значимости 0,05.

Таблица 4

Характер распределения некоторых элементов в породах и рудах

Элемент	Порода зоны	Руды узлов I, III, IV	Руды узла II	Руды Западной зоны	Гранитоиды
U	+	+	—	—	+
Th			—		
Pb		+	—	±	+
Mo	+	+	—	—	
V	+	+	—	+	
Be	+		—		
Ti	+			—	
Cu	+			—	
Ba	+			—	
Y	+			+	
Ga	+				
Sr	+				
Yb	+				
Co	+				
Ni	+				
La	+				
Zr	+				
Mn	+				
Cr	+				
Rb				—	
As				—	
Nb				—	
Ag				±	
Tl				+	

Примечания: «+» — эмпирические данные с вероятностью 0,95, соответствующие закону Разумовского; «—» — эмпирические данные с вероятностью 0,95, резко и не случайно отличающиеся от закона Разумовского; «±» — эмпирические данные, не соответствующие закону Разумовского, но близкие к нему.

Наличие элементов, выпадающих из общей закономерности распределения при гидротермальных процессах (например, V, Tl, Y в рудах Западной зоны), может свидетельствовать либо об ином их геохимическом поведении, либо, возможно, о другой генерации минералов, в которых элементы имели иной характер распределения. Так, например, для руд Западной зоны установлено, что таллий не имеет прямой регрессии с ураном и возможно занимает иное место в рудном процессе. Подтверждает это предположение резко различный характер их распределения.

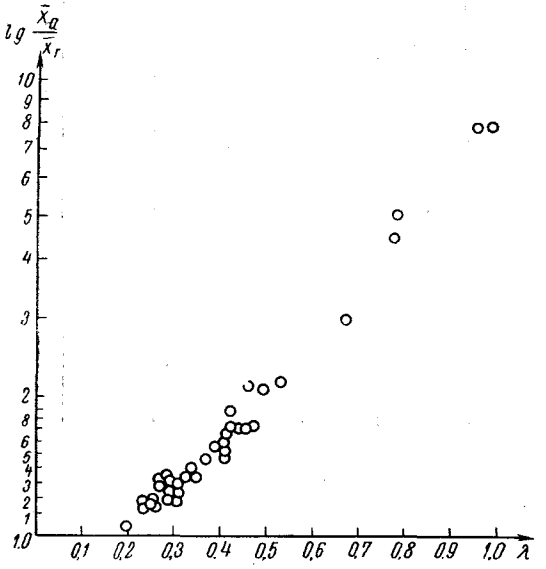


Рис. 2. Зависимость отношений среднего арифметического и среднего геометрического значения концентраций от стандарта логнормального распределения. Экспериментальные данные. Модуль 10 *см*.

Изучение экспериментально полученных закономерностей изменения отношений среднего арифметического $\overline{X}_a$ и среднего геометрического $\overline{X}_г$ значения концентраций элементов, а также модального $\overline{\overline{X}}$ и среднего геометрического значения концентраций от стандарта логнормального распределения, приводит к следующему заключению.

Отношение $\frac{\overline{\overline{X}}}{\overline{X}_г} \approx 1$ при $\lambda = 0{,}2$. Увеличение λ вызывает закономерный рост значений отношения (рис. 2). При логарифмическом масштабе отношение $\frac{\overline{X}_a}{\overline{X}_г}$ будет увеличиваться примерно по прямой, воздымающейся над осью λ под углом, близким к 45°.

Совсем иной вид имеет зависимость отношений модального и среднего геометрического значения концентраций элементов от среднего квадратичного отклонения логарифмов концентраций.

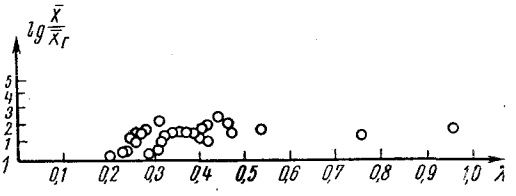


Рис. 3. Зависимость отношений модального и среднего геометрического значения концентраций элементов от стандарта логнормального распределения. Экспериментальные данные. Модуль 10 *см*.

Отношение $\frac{\overline{\overline{X}}}{\overline{X}_г}$ (рис. 3) в широком диапазоне λ (от 0,20 до 0,96) меняется незначительно (1,0—1,2). В первом приближении можно считать, что значения $\frac{\overline{\overline{X}}}{\overline{X}_г}$ располагаются параллельно оси λ, и среднее геометрическое весьма близко модальному значению.

Рассмотренные эмпирические закономерности вытекают из закона Разумовского и служат косвенным подтверждением соответствия распределения концентраций указанных элементов закону Разумовского.

Выводы

1. Статистическая обработка большого числа полуколичественных спектральных анализов для 17 элементов (Ga, U, Ba, Sr, Yb, Co, La, V, Zr, Mn, Y, Cu, Ti, Be, Ni, Mo, Cr) впервые доказала неслучайное соответствие распределения их концентраций в метаморфических породах синия и кембрия закону Н. К. Разумовского. В рудах рудных узлов I, III, IV, относящихся предположительно к осадочно-метаморфогенному типу, логнормальное распределение таких элементов как U, Pb, Mo и V сохраняется.

2. Гидротермально-метасоматические процессы в исследованном районе приводят к резкому и не случайному нарушению логнормального закона для целого ряда элементов. Так, например, в торий-урановых рудах узла II, являющихся гидротермальными метасоматическими образованиями, распределение U, Th, Mo, Pb, V и Be резко и не случайно отличается от логнормального. В урановых гидротермальных рудах западной зоны из 13 исследованных элементов восемь (U, Mo, Ti, Cu, Ba, Rb, As, Nb) распределены резко несогласно с логнормальным. Для Pb и Ag экспериментальные данные, хотя и не соответствуют теоретическому распределению, близки к нему. Для V, Yи Th логнормальное распределение сохраняется.

3. Результаты полуколичественного спектрального анализа, представленные в виде равно интервального ряда концентраций, можно статистически обработать, используя математическую модель логнормального распределения.

4. Теоретическая кривая распределения рассчитывается с помощью дифференциальной функции с использованием параметров эмпирического ряда $\overline{X}$, λ, n. Степень различия теоретических и эмпирических рядов частот при этом оценивается с помощью критерия согласия χ^2 Пирсона.

Предлагается схема обработки для одновременного вычисления показателей распределения, теоретической кривой и критерия χ^2.

ЛИТЕРАТУРА

Беус А. А. Распределение бериллия в гранитах. Геохимия, № 5, 1961.

Блинов В. А., Квятковский Е. М. Геохимические особенности гранитоидов Хапчерангинского района. Зап. ЛГИ, т. XLV, вып. 2, 1963.

Длин А. М. Математическая статистика в технике. Советская наука, 1958.

Квятковский Е. М. Первичные ореолы рассеяния кварц-золоторудных жил Любавинского рудного поля (Восточное Забайкалье). Зап. ЛГИ, т. XLV, вып. 2, 1963.

Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.

Разумовский Н. К. О значении логнормального распределения частот в петрологии и геохимии. ДАН СССР, т. 33, № 1, 1941.

Разумовский Н. К. Логарифмически-нормальный закон распределения вещества и его свойства. Зап. ЛГИ, т. XX, 1948.

Родионов Д. А. К вопросу о логнормальном распределении содержания элементов в изверженных породах. Геохимия, № 4, 1961.

Родионов Д. А. Функции распределения содержаний элементов и минералов в изверженных горных породах. Наука, 1964.

Романовский В. И. Применение математической статистики в опытном деле. Гостехиздат, 1947.

Сафронов Н. И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. Изд. ВИТР, 1962.

Ahrens L. H. Geochim. et cosmochim. acta, v. 3, 5, 6, 1954; v. 11, 1957.

Miller R. L., Goldberg E. D. Geochim. et cosmochim. acta, v. 8, 1955.