

SLAVOMIL ĎUROVIČ

O LOGNORMÁLNO M ROZDELENÍ PRVKOV — I

ROZDELENIE KONCENTRÁCIÍ NIKLU, ZINKU, MEDI A MANGÁNU
V HELPIANSKOM PYROTÍNE

(Obr. 13—25 v texte, anglické resumé)

V práci sa overuje platnosť pravidla lognormálneho rozdelenia prvkov na väčšom množstve stanovení Ni, Zn, Cu a Mn v pyrotíne z Helpy. Uvedené pravidlo predložil A h r e n s (1954a, b) a formuloval ho ako geochemický zákon. Konštrukcia distribučných diagramov sa podrobne diskutuje. V závere sa poukazuje na niektoré perspektívy, ktoré aplikácia tohto pravidla otvára v geologických disciplínach.

1. Ú v o d

Roku 1954 publikoval A h r e n s práce *The lognormal distribution of elements I. a II.*, kde na základe početných spektrochemických analýz kanadských žúl a diabázov z Ontária, pri ktorých stanovoval viaceré vedľajšie a stopové prvky, formuloval dva základné geochemické zákony takto:

I. Koncentrácia prvku je v špecifickej vyvrelej hornine lognormálne rozdelená.¹

II. Priemerná hodnota koncentrácie prvku vo vyvrelej hornine je vždy väčšia než jeho najčastejšia koncentrácia; rozdiel môže byť nemerateľne malý alebo veľmi veľký a určuje ho jedine hodnota disperzie koncentrácií.

V článkoch sa uvádzajú početné histogramy so zakreslenými teoretickými krivkami, ktoré viacej-menej uspokojivo sledujú priebeh histogramov. V dôsledku toho, že krivky zostrojené v histogramoch rozdelenia, založeného na lineárnej stupnici, nadobúdajú transformáciou do logaritmickkej stupnice tvar známych Gaussových kriviek, usudzuje autor, že lognormálne rozdelenie je špecifickou vlastnosťou koncentrácií prvkov vo vyvrelých horninách. V ďalšom potom ukazuje autor podobné histogramy aj pre obsah stopových prvkov v jednotlivých mineráloch, z ktorých vidno, že podobné pravidlo platí aj tu. Že číselné charakteristiky rozdelení vyhovujú veľmi približne spoločnému vzťahu, vidno z grafu

¹ Rozdelenie hodnôt x je lognormálne vtedy, ak rozdelenie hodnôt $\log x$ je normálne.

(v prvom článku). Tento vzťah sa v druhom článku formuluje aj matematicky, žiaľ, bez ododenia.

Krivky získané štúdiom stopových prvkov v žulách a diabázoch prepočítava autor na spoločný interval a vynáša do spoločného grafu, na ktorom ukazuje, že celkový distribučný obraz stopových prvkov v určitom type vyvrelej horniny sa zreteľne líši od analogického obrazu platiaceho pre iný typ horniny. Tento distribučný obraz budeme v ďalšom nazývať distribučné spektrum.

Napriek tomu, že skutočne všetky histogramy majú určité spoločné znaky, možno proti Ahrensovým záverom namietat, že na spoľahlivé štatistické zhodnotenie je potrebný oveľa väčší počet meraní, než sám používa, totiž ca 20–60. Skutočne, tento fakt bol stredom kritik Ahrensových prác predovšetkým Chayesovej (1954) a Millerovej a Goldbergovej (1955). Posledne citovaní autori preverovali Ahrensove histogramy pomocou grafických testov a našli vo väčšine prípadov rozpor s teóriou lognormality. Ich záver dokonca vyznieva v tom zmysle, že je nepravdepodobné, že by sa distribúcia prvkov v rozličných typoch hornín a rozličných skupinách minerálov riadila podľa spoločného pravidla. Poznávajú ďalej, nadväzujúc aj na prácu Shawa a Bankiera (1954), že na spoľahlivú interpretáciu distribučných diagramov je predovšetkým potrebná dôkladná znalosť geologických činiteľov podmieňujúcich formovanie skúmaného objektu. Dôležití sú aj činitelia ovplyvňujúci bezprostredné hodnoty analýz, totiž analytické chyby a spôsob výberu vzoriek. O týchto činiteľoch sa Ahrens skutočne prakticky nezmienil.

Ahrensove závery podrobil dôkladnej revízii aj Aubrey (1956), ktorý logicky dokazuje, že Ahrensova formulácia prvého geochemického zákona príliš zovšeobecňuje, a preto nemôže byť správna. Ukazuje, že ak pravidlo lognormality platí pre jeden alebo viac prvkov, nemôže platiť pre všetky ostatné, podieľajúce sa na stavbe príslušného materiálu. Aubrey uvádza aj prehľadnú tabuľku, z ktorej vidno, že miera disperzie toho-ktorého prvku v širších medziach sleduje pomerné zastúpenie takého minerálu v analyzovanej hornine, ktorý môže patričný prvok obsahovať vo svojej štruktúre ako izomorfnú prímes.

Po zhrnutí všetkých uvedených pripomienok možno prísť k záveru, že Ahrensova formulácia, v ktorej sa lognormálna distribúcia koncentrácií stopových a vedľajších prvkov (trace and minor elements) v horninách považuje za základný geochemický zákon so všeobecnou platnosťou, je prenáhľená. Napriek tomu však nemožno obísť bez povšimnutia charakteristický tvar histogramov, ktoré možno transformáciou do logaritmickej stupnice previesť na tvar zodpovedajúci normálnemu rozdeleniu. Je zrejmé, že tento zjav má hlbšiu príčinu. Nepovažujeme však za najšťastnejší krok pri sledovaní tohto problému začať so skúmaním hornín, kde disperzná krivka ľubovoľného prvku je výslednicou príspevkov od jednotlivých minerálnych komponentov, v ktorých disperzia toho istého prvku môže byť rôzna, takže skutočne spoľahlivé vyšetrenie príčiny dis-

perzie môže byť veľmi obťažné. Sledovanie disperzie jednotlivých prvkov v samotných mineráloch môže pre začiatok priniesť oveľa viac.

2. Výber vzoriek a spôsob analýz

Mali sme k dispozícii väčší počet analýz pyrotínovej rudy z Helypy (Ďurovič 1952), rozhodli sme sa preto overiť platnosť pravidla lognormality na nich. Pri tomto materiáli boli totiž splnené mnohé z podmienok, ktoré vyžaduje správna interpretácia distribučných diagramov. Ložisko totiž, podľa výskumu Zoubka a Gorka (1953) vzniklo likvidmagmatically podľa novších názorov (Kuthan 1957) sedimentárnou cestou. V každom prípade však bolo i s celým svojím okolím postihnuté regionálnou metamorfózou, takže výsledná distribúcia je dieľom tohto pochodu. Pokiaľ sa týka minerálneho zloženia ložiska, uvádzajú autori ako hlavnú zložku pyrotín sprevádzaný nepatrnými množstvami pyritu, chalkopyritu a sfaleritu. Vzhľadom na to, že účel analýz bol v zhodnotení priemernej kovnatosti ložiska s ohľadom na vzácne a farebné kovy, odoberali sa na analýzy priemerné vzorky zásekovým spôsobom, v existujúcich banských prácach. Z každého metra chodby sa takýmto spôsobom získalo ca 5–10 kg rudniny, ktorá sa drvila a viackrát kvartovala. Vo vzorkách sa polarograficky stanovilo 5 prvkov, a to železo, meď, mangán, nikel a súčet zinku s kobaltom (Ďurovič 1953 a, b). Pretože sa vzorky neprevádzali do roztoku tavením, ale rozkladom Lefortovou lúčavkou, neprešli do roztoku zložky viazané na kremičitany. Možno teda s dostatočnou presnosťou predpokladať, že analyzovaný roztok obsahoval iba ten podiel stanovovaných zložiek, ktorý bol viazaný na sulfidy, resp. ich sekundárne produkty. Vzhľadom na to, že ďaleko najprevládajúcejším minerálom je pyrotín, budeme v ďalšom, ak nebude inak povedané, považovať celý sulfidický obsah rudniny za pyrotín, bez ohľadu na prítomné malé množstvá pyritu, chalkopyritu a sfaleritu.

Analyzovalo sa 194 vzoriek. Získané výsledky sa však nepoužili priamo na zostrojenie distribučných diagramov, ale až po vypočítaní pomerov obsahu mangánu, medi, niklu a súčtu zinku s kobaltom vzhľadom na železo. Tým sa totiž zo vzoriek vylúčil vplyv hlušiny a získané pomerné hodnoty možno považovať za hodnoty zodpovedajúce čistej rude. Okrem toho možno pomer zinku s kobaltom ku železu považovať za pomer zinku ku železu, lebo podľa spektrálnych analýz bolo vo vzorkách prítomné iba tak malé množstvo kobaltu, že ho možno v súčte s obsahom zinku zanedbať.

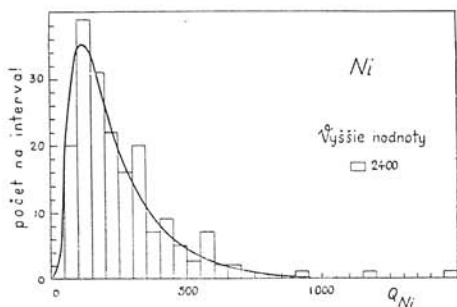
Všetky zložky sa stanovili s presnosťou $\pm 2 \%$ relatívne; tento fakt sa však v ďalšom neuvažuje, lebo vplyv analytickej chyby na disperzitu predstavuje sám osebe problém po matematickej stránke a dosiaľ nebol vyriešený.

Obsah mangánu v analyzovaných vzorkách dosahoval (poriadkove) hodnoty 10^{-2} až $10^{-1} \%$, obsah medi, niklu a zinku 10^{-3} až $10^{-2} \%$. Hodnoty príslušných

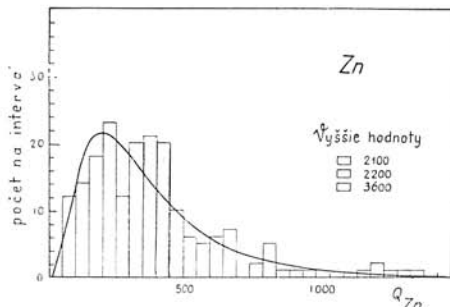
pomerov sa pre pohodlnosť vynásobili koeficientom 10^4 , resp. 10^5 , čím sa získali čísla dosahujúce (poriadkove) hodnoty 10^1 až 10^3 . Tieto sa použili na konštrukciu distribučných diagramov.² V ďalšom ich budeme označovať symbolom Q_N .

3. Distribučné diagramy

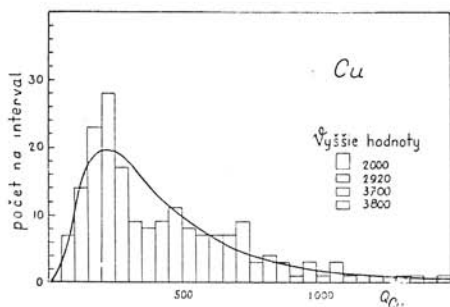
Pri konštrukcii stĺpcového diagramu, tzv. histogramu je veľmi dôležitá optimálna šírka intervalu. Vo všeobecnosti totiž platí, že čím užší je interval, tým lepšie histogram zobrazuje príslušnú distribúciu, pritom je však potrebný veľký



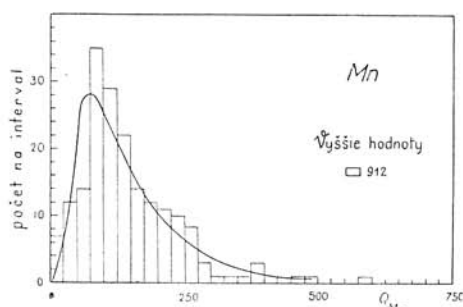
Obr. 13. Rozdelenie frekvencií pomeru $\frac{\% \text{ Ni}}{\% \text{ Fe}} \cdot 10^5$ v heľpianskom pyrotíne.



Obr. 14. Rozdelenie frekvencií pomeru $\frac{\% \text{ Zn}}{\% \text{ Fe}} \cdot 10^5$ v heľpianskom pyrotíne.



Obr. 15. Rozdelenie frekvencií pomeru $\frac{\% \text{ Cu}}{\% \text{ Fe}} \cdot 10^5$ v heľpianskom pyrotíne.



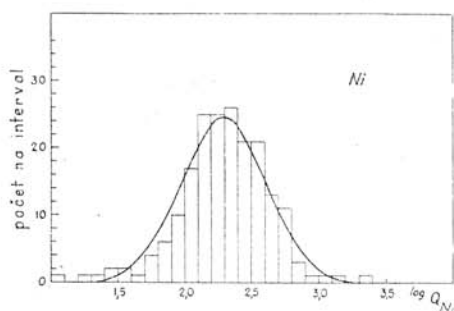
Obr. 16. Rozdelenie frekvencií pomeru $\frac{\% \text{ Mn}}{\% \text{ Fe}} \cdot 10^4$ v heľpianskom pyrotíne.

počet údajov. Pri malom počte údajov by voľba úzkeho intervalu úplne skreslila všeobecný charakter distribúcie (A h r e n s 1954b, str. 123). Treba preto urobiť kompromis a najlepšie skusmo stanoviť veľkosť intervalu. V našom prípade sa

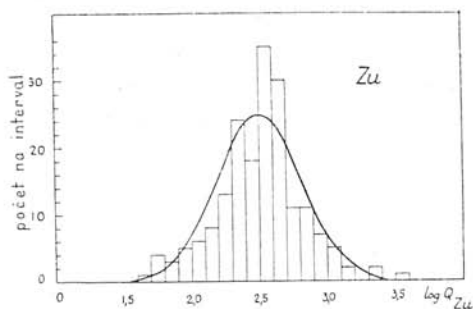
² Počet údajov týkajúcich sa mangánu sme zmenšili o 7 — vylúčili sme niektoré extrémne hodnoty.

ukázalo najvhodnejšie vziať za šírku intervalu hodnotu 50. Obr. 13–16 predstavujú jednotlivé histogramy.

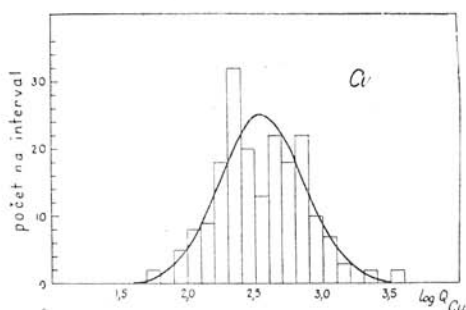
Všetky uvedené histogramy majú približne spoločný vzhľad a nápadne sa podobajú netransformovaným histogramom uvedeným v Ahrensových prácach.



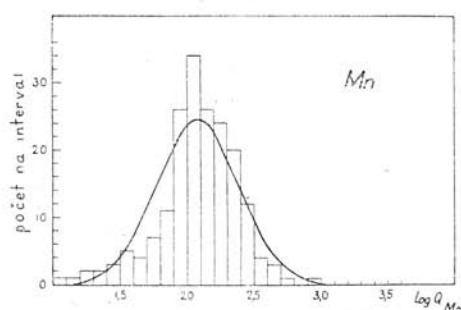
Obr. 17. Rozdelenie frekvencií $\log Q_{Ni}$ v helpianskom pyrotíne.



Obr. 18. Rozdelenie frekvencií $\log Q_{Zn}$ v helpianskom pyrotíne.



Obr. 19. Rozdelenie frekvencií $\log Q_{Cu}$ v helpianskom pyrotíne.



Obr. 20. Rozdelenie frekvencií $\log Q_{Mn}$ v helpianskom pyrotíne.

(O konštrukcii porovnávacích kriviek pozri odsek 4.) Je teda veľmi pravdepodobné, že použitie logaritmickej stupnice aj v tomto prípade zvýši súmernosť histogramov ako očakávame pri normálnom rozdelení.

Po transformácii do stupnice dekadických logaritmov za použitia hodnoty 0,100 ako šírky intervalu, nadobudnú histogramy z obr. 13–16 tvar, ktorý vidíme na obr. 17–20.

Vidíme, že histogramy skutočne nadobudli tvar približujúci sa tvaru normálneho rozdelenia. Aby sme mohli uvedené experimentálne výsledky spoľahlivo posúdiť, je potrebné:

a) vypočítať číselné charakteristiky rozdelení, totiž aritmetický priemer ($\bar{am}$), geometrický priemer ($\bar{gm}$) a disperznú konštantu λ (pre jednotnosť použijeme

Ahrensovu symboliku), a zistiť do akej miery spĺňajú rovnicu $\log \frac{am}{gm} = 1,1513 \lambda^2$, ktorá platí pre lognormálne rozdelenie;

b) pomocou získaných charakteristík zostrojiť teoretické histogramy a porovnať ich s experimentom napr. pomocou niektorého štatistického testu.

4. Konštrukcia teoretických histogramov a distribučných kriviek

Aby sme mohli skonštruovať teoretický histogram, potrebujeme poznať príslušnú distribučnú funkciu. Túto funkciu však získame veľmi ľahko, ak poznáme zodpovedajúcu funkciu „hustoty rozdelenia pravdepodobnosti“. Ak je totiž pravdepodobnosť, že hodnota nejakej veličiny ξ vyhovuje nerovnosti $x \leq \xi < x + dx$, $P\{x \leq \xi < x + dx\}$, padne v ideálnom prípade do uvedeného intervalu zo súboru N hodnôt menší počet n , daný výrazom

$$n \doteq N \cdot P\{x \leq \xi < x + dx\} = N \cdot p(x) dx = n dF(x), \quad (1)$$

kde funkcia $p(x)$ sa nazýva hustota rozdelenia pravdepodobnosti a funkcia $F(x)$ rozdelenie pravdepodobnosti (G n e d e n k o 1954). Znamienko vyjadrujúce približnú platnosť $\doteq$ sme použili preto, že pravá strana rovnice môže vo všeobecnosti nadobúdať ľubovoľné hodnoty, zatiaľ čo n na ľavej strane môže byť zrejme iba celé číslo. Diferencia medzi pravou a ľavou stranou bude tým menšia, čím bude väčšie N .

Počet hodnôt ξ pripadajúci potom na interval (x_1, x_2) bude daný integrálom

$$n_i \doteq N \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = N \cdot P\{x_1 \leq \xi < x_2\} = N[F(x_2) - F(x_1)]. \quad (2)$$

Že rovnica (2) je správna, plynie z toho, že integrál z funkcie $p(x)$ cez celý obor definície veličiny x sa musí rovnať jednej.

A. Normálne rozdelenie

Ako vieme z teórie pravdepodobnosti, udáva hustotu rozdelenia pravdepodobnosti pri normálnom rozdelení tzv. Gaussova funkcia.

$$p(x) = \frac{1}{\lambda \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\lambda^2} (x - a)^2 \right\}. \quad (3)$$

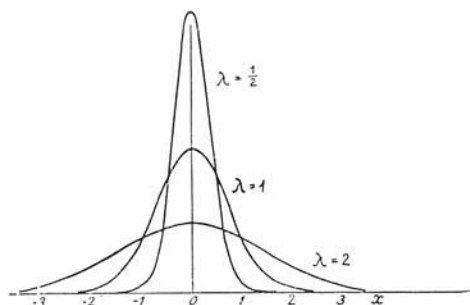
Krivka zobrazujúca túto funkciu dosahuje maximum pri hodnote argumentu $x = a$ a je symetrická podľa priamky o rovnici $x = a$. Podľa hodnoty parametra λ nadobúda krivka rozličný tvar, ako vidno na obr. 21.

Aby sme funkciu (3) konkretizovali pre daný štatistický výber hodnôt x , stačí

z týchto hodnôt vypočítať aritmetický priemer — tento zodpovedá konštante a — a konštantu λ , ktorá nie je nič iné, ako stredná kvadratická odchýlka jednotlivých hodnôt z nášho výberu od aritmetického priemeru.

$$\lambda = \pm \sqrt{\frac{\sum d_L^2}{n-1}}, \quad (4)$$

kde hodnoty d_L predstavujú rozdiel jednotlivých hodnôt nášho výberu od aritmetického priemeru. Pretože hodnota konštanty λ priamo závisí od veľkosti odchýlok d_L , budeme ju v ďalšom nazývať disperzná konštanta. Ak si konečne uvedo-



Obr. 21.
Priebeh Gaussovej funkcie pri rozličných hodnotách parametra λ .

míme, že pomocou funkcie (3) chceme vystihnúť priebeh rozdelenia koncentrácií nejakého prvku v danom materiáli, už v logaritmickej stupnici ľahko zistíme, že aritmetický priemer logaritmov jednotlivých hodnôt je logaritmus geometrického priemeru³ originálných hodnôt.

Ak teda má byť rozdelenie logaritmov koncentrácií prvku v danom materiáli normálne, musí byť hustota pravdepodobnosti daná výrazom

$$p(x) = \frac{1}{\lambda \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\lambda^2} (x - \log gm)^2 \right\}. \quad (5)$$

Distribučná funkcia potom bude mať tvar

$$n(x) = \frac{N}{\lambda \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\lambda^2} (x - \log gm)^2 \right\}. \quad (6)$$

Počet hodnôt x v jednotlivých intervaloch je podľa (2)

$$n_i = \frac{N}{\lambda \sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} \exp \left\{ -\frac{1}{2\lambda^2} (x - \log gm)^2 \right\} dx. \quad (7)$$

³ Geometrický priemer z hodnôt $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ je definovaný výrazom

$$gm = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot \dots \cdot x_n}.$$

Pretože však primitívnu funkciu ku Gaussovej funkcii dosiaľ nevieme vyjadriť pomocou elementárnych funkcií, upravíme výraz (7) pomocou substitúcie

$$\frac{x - \log gm}{\lambda} = w \quad (8)$$

na tvar

$$n_i = N \left[\frac{1}{\lambda \sqrt{2\pi}} \int_0^{w_2} \exp \left\{ -\frac{w^2}{2} \right\} dw - \frac{1}{\lambda \sqrt{2\pi}} \int_0^{w_1} \exp \left\{ -\frac{w^2}{2} \right\} dw \right].$$

Hodnoty integrálov v zátvorke možno vyhľadať v tabuľkách, kde sú tieto zostavené v závislosti od veľkosti hornej medze.⁴ (Např. H u f a 1956, G n e d e n k o 1954, J a k o v l e v 1953, S e g a l—S e m e n d j a j e v 1948 a i.)

Je teda

$$n_i = N[F(w_2) - F(w_1)], \quad (9)$$

pričom príslušné hodnoty w dostaneme, ak do rovnice (8) dosadíme hornú, resp. dolnú hranicu toho-ktorého intervalu.

B. Lognormálne rozdelenie

Vydeme z rovnice (7). Uvedomíme si ešte, že premenná x značí logaritmus koncentrácie, a hľadáme počet hodnôt x , ktoré vyhovujú nerovnosti $y_1 \leq x < y_2$, kde y_1 a y_2 sú hodnoty koncentrácií ohraničujúce ľubovoľný interval v *lineárnej stupnici*. Pretože

$$\log y = 0,434 \lg y = x$$

a

$$d \log y = \frac{0,434}{y} dy = dx$$

dostávame namiesto vzťahu (7)

$$n_i = \frac{0,434N}{\lambda \sqrt{2\pi}} \int_{y_1}^{y_2} \frac{1}{y} \exp \left\{ -\frac{1}{2\lambda^2} \left(\log \frac{y}{gm} \right)^2 \right\} dy. \quad (10)$$

Z tohto vzťahu vidíme, že distribučná funkcia má v prípade lognormálneho rozdelenia podstatne iný tvar

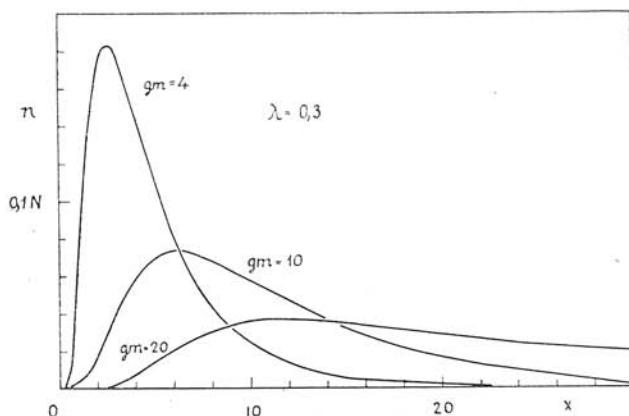
$$n(y) = \frac{0,434N}{\lambda \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{y} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2\lambda^2} \left(\log \frac{y}{gm} \right)^2 \right\}. \quad (11)$$

⁴ V niektorých z týchto tabuliek nájdeme namiesto funkcie $F(w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^w e^{-\frac{w^2}{2}} dw$ funkciu

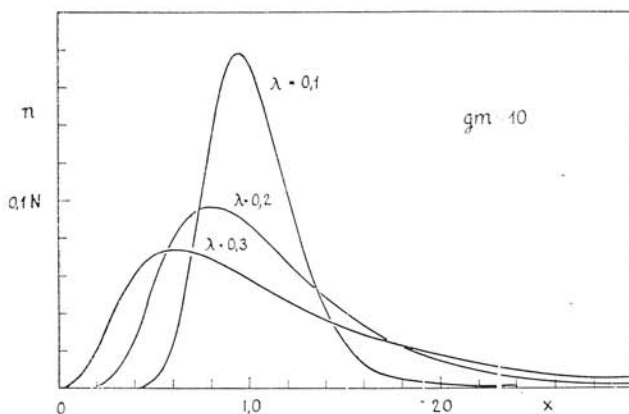
$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz. \text{ Lahko sa možno presvedčiť, že } F(w) = \frac{1}{2} \Phi \left(\frac{w}{\sqrt{2}} \right).$$

Priebeh tejto funkcie pre rozličné λ pri konštantnom gm a pre rozličné hodnoty gm pri konštantnom λ vidno na obr. 22 a 23.

Pozoruhodný je fakt, že poloha maxima distribučných kriviek nikdy nesúhlasí



Obr. 22. Priebeh distribučnej funkcie lognormálneho rozdelenia pre $\lambda = 0,3$ a $gm = 4, 10, 20$.



Obr. 23. Priebeh distribučnej funkcie lognormálneho rozdelenia pre $gm = 10$ a $\lambda = 0,1; 0,2; 0,3$.

s geometrickým priemerom. Skutočne, ak rovnicu (11) derivujeme a prvú deriváciu určíme rovnú nule, dostaneme

$$\frac{dn(y)}{dy} = \frac{0,434N}{\lambda \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{y^2} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2\lambda^2} \left(\log \frac{y}{gm} \right)^2 \cdot \left(1 + \frac{0,434}{\lambda^2} [\log y - \log gm] \right) \right\} = 0$$

Z tohto vidno, že naša krivka má smernicu rovnobežnú s osou úsečiek v bodoch $y_1 = 0$, $y_2 = +\infty$ a y_3 , pre ktorý platí (Hald 1952)

$$\log y_3 = \log gm - 2,303 \lambda^2; \quad (12)$$

y_3 je teda — podľa významu distribučnej funkcie — najpočetnejšia hodnota v diskutovanom súbore. Štatistikovia ju nazývajú modus. Je zaujímavé, že Ahrens vo svojej práci (1954a, str. 68) i v ďalšom považuje geometrický priemer i modus pri lognormálnom rozdelení za totožné, zatiaľ čo rovnica (12) jasne hovorí, že toto tvrdenie je chybné.

Počet hodnôt y v jednotlivých intervaloch vypočítame tak, že integrál (10) transformujeme na pôvodný tvar, pravda, s ohľadom na nové medze

$$n_i = \frac{N}{\lambda \sqrt{2\pi}} \int_{\log y_1}^{\log y_2} \exp \left\{ -\frac{1}{2\lambda^2} (x - \log gm)^2 \right\} dx$$

a pretože $x = \log y$, použijeme substitúciu (8) v tvare

$$\frac{1}{\lambda} \log \frac{y}{gm} = t \quad (13)$$

a dostávame

$$n_i = N[F(t_2) - F(t_1)]. \quad (14)$$

Použitím rovníc (9) a (14) možno teda nájsť počet hodnôt, x , resp. y , patriacich do ľubovoľného intervalu ideálnych histogramov normálneho, resp. lognormálneho rozdelenia.

Tieto hodnoty možno s experimentálnymi porovnávať buď priamo, alebo lepšie, pomocou štatistických testov. Pre názornosť sa však často konštruujú krivky, ktoré približne vystihujú tvar teoretických histogramov. Rovnice týchto kriviek dostaneme z rovníc (6), resp. (11) použitím vety o strednej hodnote. (Pozri napr. V o j t ě c h 1946, str. 222.) Platí totiž

$$\frac{dF(x)}{dx} = f(x), \quad (15)$$

kde $F(x)$ je primitívna funkcia k funkcii $f(x)$. Z toho máme

$$dF(x) = f(x) dx$$

a približne

$$\Delta F(x) = f(x) \Delta x. \quad (16)$$

Rovnica (16) platí tým lepšie, čím viac sa priebeh funkcie $f(x)$ v danom intervale Δx blíži priamke.

Použitím rovníc (16), (6) a (11) dostávame teda

$$n(x)_{\text{aprox}} = \frac{N \Delta x}{\lambda \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\lambda^2} (x - \log gm)^2 \right\} \quad (17)$$

a

$$n(y)_{\text{aprox}} = \frac{0,434 N \Delta y}{\lambda \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{y} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2\lambda^2} \left(\log \frac{y}{gm} \right)^2 \right\}. \quad (18)$$

5. Porovnanie experimentálnych výsledkov s teóriou

Z experimentálne zistených súborov hodnôt Q_R sme vypočítali aritmetické a geometrické priemery a disperzné konštanty λ [podľa rovnice (4)]. Získané hodnoty sme dosadili do rovnice

$$\log \frac{am}{gm} = K \cdot \lambda^2 \quad (19)$$

a našli sme pre jednotlivé súbory hodnoty konštanty K , ktorá v ideálnom prípade lognormálneho rozdelenia má nadobudnúť hodnotu 1,1513. (A h r e n s 1954b). Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Prvok	Počet meraní	am	gm	λ	$K = 1,1513$
Ni	194	265	197	0,316	1,29
Zn	194	415	318	0,313	1,19
Cu	194	484	356	0,312	1,38
Mn	187	149	120	0,307	0,99

Vidíme, že vypočítané hodnoty K kolíšu okolo hodnoty 1,1513 v intervale neprevyšujúcom 20 %, čiže rovnica (19) je približne splnená.

Nájdene hodnoty am , gm a λ sme potom dosadili do rovníc (17) a (18) a narysovali do histogramov na obr. 13–16 a 17–20 zodpovedajúce distribučné krivky. Na prvý pohľad badať, že tieto krivky približne vystihujú tvar histogramov.

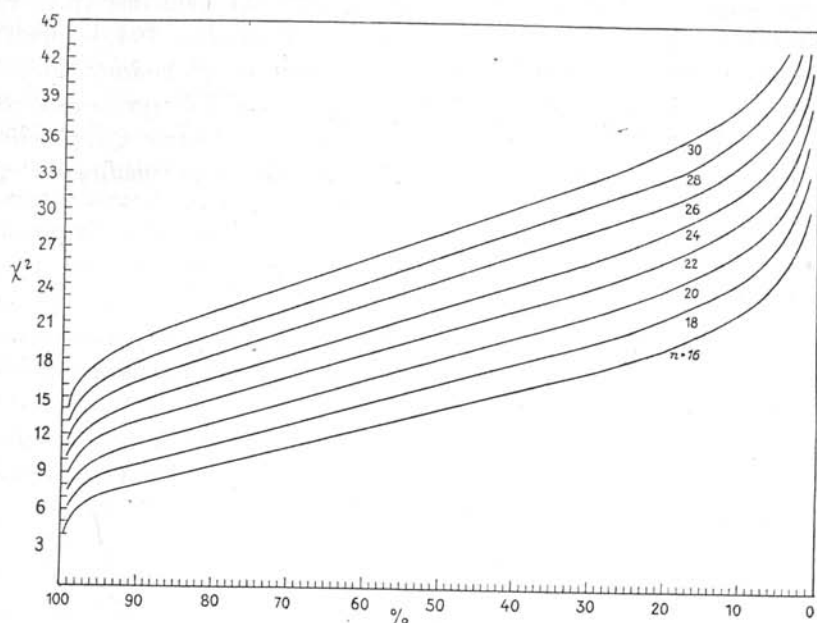
Argumenty uvedené v predošlých dvoch odstavcoch ukazujú, že koncentrácie niklu, zinku, medi a mangánu v hľpianskom pyrotíne sú približne lognormálne rozdelené. Na presné vyhodnotenie, do akej miery sa experiment zhoduje s teóriou, sme použili Pearsonov χ^2 test.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(f_i - F_i)^2}{F_i} \quad (20)$$

V rovnici (20) f_i značí experimentálne zistenú hodnotu početnosti a F_i teoretickú, vzťahujúcu sa na i tý interval histogramu (H u ť a 1956). Výrazy uvedené za sumačným znamienkom sa sčítajú cez celý odbor histogramu. Získaná hodnota χ^2 sa porovná s diagramom na obr. 24, kde sa priamo odčíta, s akou pravdepodobnosťou vyjadrenou v percentách sa diskutovaný súbor hodnôt zhoduje s teóriou.

Hodnoty F_i potrebné pre Pearsonov test sme vypočítali podľa rovníc (14). V dôsledku toho, že integračný odbor funkcie (11) je $(0, \infty)$ obmedzili sme apli-

káciu testu na odbor $(0,10^{\log_{gm} + 2\lambda})$, ktorý podľa teórie pravdepodobnosti zahrnuje 97,5 % všetkých hodnôt.



Obr. 24. Diagram pre Pearsonov χ^2 test (a k $n \neq 2k$, treba interpolovať).

Tabuľka 2

y	$\frac{y}{gm}$	$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \log\left(\frac{y}{gm}\right)$	$\phi(t)$	$\phi(t_2) - \phi(t_1)$	$n = \frac{F_i}{N} [\phi(t_2) - \phi(t_1)]$	f_i	$f_i - F_i$	$(f_i - F_i)^2$	$\frac{(f_i - F_i)^2}{F_i}$
0	0,000	$-\infty$	1,000 00						
50	0,254	-1,331	0,940 21	0,059 79	5,8	7	1,2	1,44	0,25
100	0,507	-0,660	0,649 38	0,290 83	28,2	20	-8,2	67,24	2,38
150	0,761	-0,264	0,291 11	0,358 27	34,8	39	4,2	17,64	0,51
197	1,000	0,000	0,000 00	0,291 11	$\left. \begin{matrix} 0,30882 \cdot 97 \\ = 30,6 \end{matrix} \right\}$				
200	1,016	+0,157	0,017 71	0,017 71		31	1,0	1,00	0,03
250	1,268	+0,231	0,256 09	0,238 38		22	-1,1	1,21	0,05
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

Príklad úplného výpočtu pre N_i je uvedený v tab. 2.

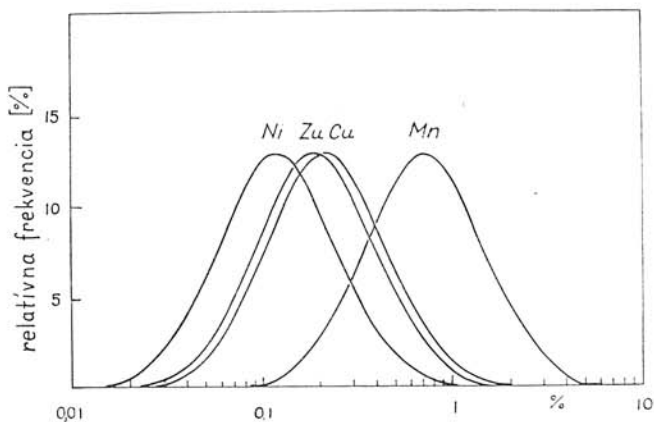
Sčítaním hodnôt posledného stĺpca tabuľky (po $y = 850$, lebo $10^{2,294 + 2 \cdot 0,316} = 10^{2,926} = 843$) získa sa hodnota $\chi^2 = 17,24$, čomu zodpovedá na obr. 24 pre krivku platiacu pre $n = 17, 38$ %. Táto pravdepodobnosť nie je veľká, pravda,

ak si všimneme hodnoty v poslednom stĺpci, vidíme, že vo väčšine prípadov sú menšie ako jedna a iba ojedinele sú vyššie (druhý riadok). To vidno aj z porovnania histogramu a distribučnej krivky na obr. 13. Ak vylúčime vplyv týchto odchýliek (ktoré sú pravdepodobne zapríčinené náhodou — 194, je pre štatistické účely ešte pomerne málo hodnôt dostaneme pre χ^2 hodnotu 7,5, čomu zodpovedá pravdepodobnosť 96 %. Takýmto spôsobom boli spracované všetky štyri súbory hodnôt Q_R . Pearsonov test ukázal, že súbor hodnôt Q_{Ni} po eliminovaní ojedinelých hrubých odchýlok vyhovuje pravidlu lognormality na 96 %, súbor Q_{Zn} na 84 %, súbor Q_{Cu} na 99 % a súbor Q_{Mn} na 66 %.

6. Diskusia výsledkov

V odseku 5 sme dokázali platnosť pravidla lognormality pre distribúciu štyroch stopových prvkov v pyrotíne z Heľpy. Obr. 25 ukazuje charakter distribúcie týchto prvkov v spoločnom grafe.

Podľa Ahrensa (1954a) sme graf konštruovali tak, že os úsečiek sme zobrazili v podobe logaritmickej stupnice okótovanej príslušnými antilogarit-



Obr. 25. Distribučné spektrum niektorých stopových prvkov v heľpianskom pyrotíne.

mami a os poradníc relatívnou početnosťou vyjadrenou v percentách. Aby distribučné spektrum podávalo podľa možnosti verný obraz distribúcie, previedli sme hodnoty Q_R na skutočné percentuálne hodnoty, pričom sme použili zjednodušujúci predpoklad, že čistý pyrotín z Heľpy obsahuje 60 % Fe.

Treba ešte poznamenať, že pre konštrukciu distribučného spektra je oveľa výhodnejšie použiť normálne krivky než lognormálne. Prvé z nich sa totiž pri konštantnom λ a rôznom gm líšia iba svojou polohou v grafe a nie aj tvarom, ako je to pri lognormálnych krivkách (pozri obr. 22).

Úlohou tejto práce nie je hľadať príčinu rôzneho obsahu štyroch uvedených

stopových prvkov, lež skôr vysvetliť príčinu distribúcie na ložisku. Je pochopiteľné, že exaktné vyriešenie tejto úlohy bude vyžadovať množstvo ďalších pozorovaní sprevádzaných pokusmi, čím by sa umožnila matematická formulácia problému. Jedno však možno považovať za isté — a v tom treba vidieť závažný prínos pravidla lognormality — totiž že distribúcia stopových prvkov môže byť výsledkom *jediného a definovateľného procesu*, ako sa napr. ukazuje na helpianskom pyrotíne.

Príčinou distribúcie je zrejme proces rekryštalizácie, vyvolaný regionálnou metamorfózou. Z minerálneho zloženia uvedeného v predošlých partiách vidno, že materiál pred rekryštalizáciou obsahoval podstatné podiely železa a síry a okrem toho pomerne veľmi malé podiely spomínaných stopových prvkov, ako vidno z obr. 25. Všetky tieto prvky môžu železo izomorfne zastupovať. Pod vplyvom fyzikálne-chemických podmienok panujúcich na začiatku rekryštalizácie začal kryštalizovať pyrotín. Je zrejmé, že jeho prvé podiely boli veľmi čisté, pretože bol k dispozícii dostatok železa. S postupujúcou rekryštalizáciou sa zvyšok relatívne obohacoval o stopové prvky, takže aj ich koncentrácia v ďalších podieloch pyrotínu bola stále vyššia. Konečne mohla nastať taká situácia, že v posledných zvyškoch ich koncentrácia bola taká vysoká, že vyvolala vznik samostatných minerálov, teda v našom prípade chalkopyritu a sfaleritu.

Na obr. 25, ako aj v tab. 1 je nápadná okolnosť, že disperzná konštanta λ je pri všetkých štyroch prvkoch veľmi približne rovnaká. To nasvedčuje fakt, že počas rekryštalizácie sa tieto prvky správali približne rovnako. Toto tvrdenie podporujú aj grafy geochemických profilov (D u r o v i č 1952), ktoré zreteľne ukazujú, že krivky, vyjadrujúce obsah štyroch stopových prvkov v závislosti od polohy na ložisku sú zhruba konformné, pričom ich vzájomná konformnosť je lepšia, než ich priemerný priebeh vzhľadom na priebeh krivky, patriacej železu. Existuje teda do určitej miery priamy vzťah medzi koncentraciami stopových prvkov navzájom, pričom táto zákonitosť už neplatí tak dobre medzi nimi a koncentraciou železa. Z toho opäť vidno, že nositeľom štyroch diskutovaných stopových prvkov je pyrotín v širšom slova zmysle, pravda, s ich nerovnomerným rozložením.

Z predstavy o príčine lognormálneho rozdelenia stopových prvkov je jasné, že distribučné diagramy možno spoľahlivo interpretovať iba vtedy, ak máme zaručené, že toto rozdelenie v skúmanom geologickom objekte prebehlo v dôsledku jediného procesu. Takýmto objektom bolo v našom prípade celé ložisko aj so svojím okolím, no môže ním byť vo všeobecnosti napr. prínosová perióda, sediment a pod. V tom prípade však takéto štatistické vyhodnotenie obsahu stopových prvkov je kvantitatívne a poskytuje hneď dve charakteristické konštanty. Z nich prvá — geometrický priemer — dáva informácie o chemickom zložení a druhá — disperzná konštanta — o mechanizme distribúcie (či už v dôsledku kryštalizácie, sedimentácie alebo iných procesov).

Aby sa pravidlo lognormality mohlo v geologických disciplínach úspešne používať, musí nadobudnúť platnosť geochemického zákona. Na to je potrebné:

- a) početnými experimentami stanoviť dosah jeho platnosti,
- b) teoreticky — na základe fyzikálno-chemických predstáv — zdôvodniť jeho platnosť.

Uvedené dva smery zhruba určujú systém ďalších prác v tomto odvetví. Po ich vyriešení sa otvárajú široké možnosti použitia tohto pravidla. Jednak je to možnosť reprodukcie fyzikálno-chemických podmienok, panujúcich počas rozličných prínosových období, jednak možnosť spoľahlivého rozlíšenia dvoch útvarov, kde iné známe metódy zlyhávajú. Aj v petrografii môže táto metóda priniesť pozitívne výsledky. Za najcennejší prínos možno však v každom prípade považovať možnosť štúdia migrácie prvkov matematicko-fyzikálnymi metódami, čo dáva aj ďalším geologickým disciplinám predpoklad na zaradenie sa medzi exaktné vedy.

7. Z á v e r

V práci sa uviedli histogramy, znázorňujúce rozdelenie koncentrácií niklu, zinku, medi a mangánu v helpianskom pyrotíne. Transformácia týchto histogramov do logaritmickej stupnice ukázala, že pôvodné distribúcie sú lognormálne, čo sa potvrdilo pomocou Pearsonovho χ^2 testu, v porovnaní s teoretickými hodnotami, vypočítanými na základe odvodených vzťahov. Výsledky sa diskutovali s ohľadom na genézu helpianskeho ložiska a naznačil sa smer ďalších prác v tomto odbore, ako aj perspektívy vyplývajúce pre geologické disciplíny z pravidla lognormality.

*Katedra mineralógie a petrografie
Fakulty geologicko-geografických vied
Univerzity Komenského,
Bratislava*

Autor považuje za milú povinnosť poďakovať doc. Dr. A. Huťovi, prednostovi Katedry aplikovanej matematiky PFUK, inž. I. Kľuvánkovi, odb. asistentovi Katedry matematiky SVŠT, M. Koděrovi, kand. vied, a inž. M. Mathernymu, odborným asistentom Katedry mineralógie a petrografie FGGV UK v Bratislave, za cenné pripomienky, ako aj za pozornosť, s ktorou sledovali vznik tejto práce.

LITERATÚRA — BIBLIOGRAPHIE

Ahrens L. H., 1954a: The lognormal distribution of the elements. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 5. — 1954b: The lognormal distribution of the elements (2). *Geochim. et Cosmochim. Acta* 6. — Aubrey K. V., 1956: Frequency-distributions of elements in igneous rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 9. — Ďurovič S., 1952: Diplomová práca. ČVUT Praha, nepublikované. — 1953a: Polarografická analýza pyrotínu I. *Chem. listy* 47. — 1953b: Polarografická analýza pyrotínu II. *Chem. listy* 47. — Gnedenko B. V., 1954: Kurs teorii verojatnostej.

Moskva. — Hald A., 1952: Statistical theory with engineering applications. New York—London (ruský překlad, Moskva 1956, 140—152). — Huťa A., 1956: Matematická statistika vo výskum-nictve. Bratislava. — Chayes F., 1954: The lognormal distributions of the elements: a discus-sion. Geochim. et Cosmochim. Acta 6. — Jakovlev K. P., 1953: Matematičeskaja obrabotka rezul'tatov izmerenij. Moskva. — Kuthan M., 1957: Súkromné oznámenie. — Miller R. L., Goldberg E. D., 1955: The normal distribution in geochemistry. Geochim. et Cosmochim. Acta 8. — Segal B. I., Semendjajev K. A., 1948: Pjatiznačnyje matematiceskije tablicy. Moskva—Leningrad. — Shaw D. M., Bankier J. D., 1954: Statistical methods applied to geochemistry. Geochim. et Cosmochim. Acta 5. — Vojtěch J., 1946: Základy matematiky ke studiu věd technických a přírodních, Praha. — Zoubek V., Gorek A., 1953: Předběžná zpráva o geologické stavbě oblasti kyzových ložisek u Heřpy. Věstník ústř. úst. geolog. 28.

SLAVOMIL ĎUROVIČ

ON THE LOGNORMAL DISTRIBUTION OF ELEMENTS — I

THE DISTRIBUTION OF CONCENTRATIONS OF Ni, Zn, Cu AND Mn
IN THE HELPIAN PYRRHOTINE

(13—25 Figures reported in the text)

In the year 1954, Ahrens published two communications wherein, under the form of a geochemical rule, he quoted a sentence according to which the concentration of a certain element should be lognormally distributed in a specific eruptive rock. Numerous later works proved Ahrens's formulation to be much too general as to be able to claim validity of a rule, though in some cases the concentrations of several trace elements in rocks and minerals are subject to the rule of lognormal distribution.

The present paper proceeds to the verification of the validity of the said lognormality rule on about two hundreds of determinations of Nickel, Zinc, Copper, and Manganese in the Helpiian pyrrhotine. The Helpiian deposit is known to bear original sulfidic material subject to recrystallisation owing to a regional metamorphosis. For analytical purposes average samples from ore material in all accessible parts of the deposit were taken. The analyses were made by means of a polarograph and the values of the trace-elements concentration were divided by the respective values of iron concentration. By that way the influence of false rock was eliminated. After some slight modification, the ratios Q were used for the construction of histograms (viz. fig. 13, 14, 15, 16). After the conversion of the latter to the scale of decadic logarithms, they got the form of normal distribution. In order to be able to state to what degree the experiment complies with the theory, the distributional function of the lognormal distribution (viz. equation No. 11) was discussed, and it was by means of the former, that the values for a theoretical histogram of such a distribution were calculated.

The comparison of the assay with the theory was made on one hand — approximately — by means of distribution curves — (viz equations „17” and „18”) and by inserting the numeric characteristics of the experimentally stated distributions into equation „19” and on the other hand — exactly — by using Pearson's χ^2 -Test. It was shown that the distribution of nickel, zinc, copper and manganese concentrations complied with the rule of lognormality to 96, 84, 99 and 66 percent.

It has been furthermore stated that the dispersion constant of all the four distributions is approximately the same, equalling 0.3. From this fact another supposition was made, that these trace elements behaved in the same way during the whole process of distribution. Furthermore

it has been supposed that irregular distribution was provoked by recrystallisation. Before the recrystallisation the sulfidic contents of the deposit corresponded by its composition to a pyrotenite with a little of trace elements. The first ratios of crystallized pyrrhotine were very pure, but with progressing recrystallisation, the remaining part enriched itself in trace-elements in a relatively higher degree. In consequence, every further part contained pyrrhotine in a higher concentration, so that on some spots, the enrichment became so excessive, that even some other minerals, e. g. chalkopyrite and sfalerite were found.

The rule of lognormal distribution has to be followed, controlled and revised, in order to determine the extent of its validity. Theoretical works should give the rule and its validity a scientific basis. Only then the method of statistical evaluation of geological objects, based just on the rule of lognormality, may become a precious instrument for use in geochemistry, mineralogy and petrography.

*From the Chair of Mineralogy and Petrography
of the Faculty of Geological and Geographical Sciences
J. A. Comenius University,
Bratislava*

Translated by H. Schick

Explanatory text to illustrations inserted into the text

Fig. 13. Distribution of frequencies of the ratio $\frac{\% \text{ Ni}}{\% \text{ Fe}} \cdot 10^5$ in the Helpian pyrrhotine.

Fig. 14. Distribution of frequencies of the ratio $\frac{\% \text{ Zn}}{\% \text{ Fe}} \cdot 10^5$ in the Helpian pyrrhotine.

Fig. 15. Distribution of frequencies of the ratio $\frac{\% \text{ Cu}}{\% \text{ Fe}} \cdot 10^5$ in the Helpian pyrrhotine.

Fig. 16. Distribution of frequencies of the ratio $\frac{\% \text{ Mn}}{\% \text{ Fe}} \cdot 10^4$ in the Helpian pyrrhotine.

Fig. 17. Distribution of the frequencies $\log Q_{\text{Ni}}$ in the Helpian pyrrhotine. — Fig. 18. Distribution of the frequencies $\log Q_{\text{Zn}}$ in the Helpian pyrrhotine. — Fig. 19. Distribution of the frequencies $\log Q_{\text{Cu}}$ in the Helpian pyrrhotine. — Fig. 20. Distribution of the frequencies $\log Q_{\text{Mn}}$ in the Helpian pyrrhotine. — Fig. 21. Course of the Gaussian function with different values of the parameter λ . — Fig. 22. Course of the distributional function of a lognormal distribution for $\lambda = 0,3$ and $gm = 4, 10, 20$. — Fig. 23. Course of the distributional function of the lognormal distribution for $gm = 10$, and $\lambda = 0,1, 0,2, 0,3$. — Fig. 24. Diagram for the Pearson's Test (χ^2), if $n \neq 2k$, it is necessary to interpolate. — Fig. 25. The distribution-spectrum of several elements in the Helpian pyrrhotine.