UKD 550.84:519.24

Andrzej JAWORSKI

Interpretacja statystyczna w zastosowaniu do badań geochemicznych

WSTĘP

Podstawę wszelkich rozważań geochemicznych stanowi pomiar — określenie ilości pierwiastka w różnorodnych środowiskach poszczególnych geosfer Ziemi. Ogromny rozwój metod analitycznych w ostatnich latach spowodował tak duże nagromadzenie danych pomiarowych, że wszelkie klasyczne sposoby oceny tych wyników, a także wydedukowanie z nich ogólnych prawidłowości w zachowaniu się pierwiastków w przyrodzie staje się coraz trudniejsze. Jakościowa subiektywna ocena pomiarów doprowadza często do zupełnie mylnych wniosków.

W latach 1960—1966 autor wykonał badania geochemiczne stref wietrzenia skał ultrazasadowych i zasadowych występujących na obszarze Polski południowej i południowo-zachodniej (H. Fortuńska, A. Jaworski, 1966; A. Jaworski 1966, 1970*a*, 1970*b*). Do interpretacji 1680 oznaczeń zawartości pierwiastków grupy żelaza w różnego typu środowiskach geochemicznych posłużono się schematem obliczeń opartym na rachunku prawdopodobieństwa, ze szczególnym uwzględnieniem analizy korelacyjnej, pozwalającej na badanie współzmienności dwu lub kilku cech zbioru zdarzeń masowych. Schemat ten pozwala wykazać istnienie zależności (związku korelacyjnego) między zawartościami dwu pierwiastków w badanym materiale. Jest to badanie związków prostej korelacji liniowej między parą pierwiastków lub też związku między kilkoma pierwiastkami — mówimy wówczas o korelacji wielorakiej. Drugim sposobem interpretacji wyników badań geochemicznych niezmiernie istotnym dla wyjaśnienia szeregu zagadnień genetycznych asocjacji pierwiastków w różnych środowiskach jest badanie typów rozkładu liczebności tych mikroelementów. W artykule przedstawiono sposób wykonania przeliczeń matematycznych oraz konstrukcji wykresów liczebności, które nie były dotąd szerzej w polskiej literaturze opisane. Wyjątek stanowi praca W. Narębskiego (1966), który po raz pierwszy w Polsce badał związki korelacji między pierwiastkami grupy żelaza w amfibolitach spitsbergeńskich. Niniejsze rozważania stanowią niejako kontynuację oraz poszerzenie rozważań statystycznych wspomnianego badacza.

Panu Prof. A. Gawłowi, Doc. drowi hab. W. Narębskiemu oraz Doc. drowi hab. W. Żabińskiemu za cenne rady i wskazówki udzielone mi w czasie opracowywania przedstawionych tu zagadnień składam najserdeczniejsze podziękowanie.

STATYSTYCZNE METODY INTERPRETACJI WYNIKÓW

Zastosowanie statystyki matematycznej do interpretacji wyników badań geochemicznych datuje się od niedawna. Pierwsze próby statystycznej oceny wyników oznaczeń pierwiastków śladowych w skałach dokonał w latach 1939—1941 N. K. Razumowski —1941). Badacz ten wykazał, że rozkład częstości stężeń badanych mikroskładników dla zakresu oznaczeń odpowiadającym tłu geochemicznemu daje krzywą zbliżoną do rozkładu lognormalnego.

Podobne zjawisko dla mikroelementów badanych w skałach kwaśnych i zasadowych zaobserwował L. H. Ahrens (1954, 1964, 1966), którego prace wywołały szeroką, do dziś trwającą dyskusję (F. Chayes, 1954; R. J. Miller, E. D. Goldberg, 1955; K. V. Aubrey, 1956; A. W. Vistelius, 1960; H. E. Hawkes, J. S. Webb, 1962; F. Szumlas, 1963; K. J. Łukaszew, W. K. Łukaszew, 1967; A. Jaworski, 1970b).

Wykazano, że nie tylko w skałach magmowych, ale także w glebach rozkład liczebności koncentracji pierwiastków jest zbliżony do normalnego lub lognormalnego. R. Coulomb (1958) podaje, że badane przez niego krzywe częstości uranu w glebie wykazują kształty zbliżone do pierwszego lub drugiego teoretycznego typu, zdarzały się też przypadki uzyskania krzywych mieszanych.

W świetle powyższych obserwacji trudno jest podać jakieś ściślej sprecyzowane wnioski odnośnie do typów rozkładów liczebności mikroelementów w różnych środowiskach geochemicznych. Zbyt mało nagromadziło się danych z tej dziedziny, a materiał analityczny jest bardzo różnej jakości.

Z zebranych danych wynika, że w pełni wykształconą typową krzywą uzyskać można jedynie przy znacznej liczbie (rzędu kilkudziesięciu i więcej) oznaczeń o dużej rozpiętości stężeń danego pierwiastka. W przeciwnym razie skonstruowane krzywe stanowią jedynie fragmenty wykresów teoretycznych, trudnych niekiedy do sklasyfikowania. Warto zaznaczyć, że podobne trudności z wnioskowaniem statystycznym obserwuje się i w innych dziedzinach nauk przyrodniczych, o czym nader dowcipnie pisze laureat Nagrody Nobla w dziedzinie medycyny H. Selye (1967). Nasuwa się pytanie, czy celowe jest wobec tego stosowanie rozważań statystycznych w geochemii i innych dziedzinach przyrodoznawstwa oraz jakie korzyści wynikają z przeprowadzenia tych operacji matematycznych.

Zadaniem statystyki jest gromadzenie, analizowanie, interpretacja i przedstawianie danych liczbowych. Metodę tę stosuje się wyłącznie do oceny zdarzeń (zjawisk) grupowych, uzyskanych przez pomiar bądź wynikających z przeliczeń matematycznych. Metody statystyczne zastępują często niepewne, subiektywne wrażenie za pomocą obiektywnych przeliczeń matematycznych. Zadaniem prowadzącego te przeliczenia jest przede wszystkim określenie celu, jakiemu mają one służyć oraz

wybranie odpowiedniego sposobu ich wykonania, zapowiadającego uzyskanie odpowiedzi na postawione pytanie.

Rozważania statystyczne zastosowane do interpretacji wyników badań geochemicznych przedstawionych w tej pracy wykonano z zamiarem: 1) otrzymania parametrów liczbowych niezbędnych do charakterystyki różnych środowisk geochemicznych, w których przebadano zawartości pierwiastków grupy żelaza (i częściowo innych); 2) zbadania typów rozkładów liczebności oznaczonych mikroelementów; 3) wykrycia i określenia związków korelacyjnych zachodzących między nimi.

Na podstawie dostępnej autorowi literatury statystycznej opracowano poniższy schemat przeliczeń, który zastosowano do interpretacji wyników badań geochemicznych z różnych rejonów kraju, w strefach występowania skał ultrazasadowych i zasadowych.

1. ŚREDNIA ARYTMETYCZNA ZBIORU ($\bar{x}$)

Wartość tę wyliczono ze wzoru (W. J. Urbach, 1963):

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} x_j \pm S_{sr} \tag{1}$$

gdzie: $\bar{x}$ — średnia arytmetyczna zbioru;
$x_j (j = 1, 2, \ldots N)$ — poszczególne składniki w zbiorze;
S_{sr} — średnia wartość odchylenia standardowego.

2. ODCHYLENIE STANDARDOWE (S)

Odchylenie standardowe wyliczano z formuły podanej przez J. P. Szarapowa (1965).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{1} n_i (x_i - a)^2}{n} - (x - a)^2} \tag{2}$$

w której: S — odchylenie standardowe;

$$x_i = \sum_{i=1}^{1} \frac{n_i (x - a)}{n_i} + a;$$

n_i — częstość wyniku;
a — umowna wartość zerowa.

3. WARIANCJA

Jest to kwadrat odchylenia standardowego. Wielkość ta służy do oceny rozrzutu wyników analiz; im większa wariancja, tym rozrzut większy.

$$S^2 \tag{3}$$

4. WSPÓŁCZYNNIK ZMIENNOŚCI

Współczynnik zmienności określono według formuły podanej przez J. P. Szarapowa (1965)

$$V = 100 - \frac{S_x}{\bar{x}} \% \tag{4}$$

gdzie: S_x — odchylenie standardowe próbki;
$\bar{x}$ — średnia arytmetyczna próbki.

5. WSPÓŁCZYNNIK KORELACJI PROSTEJ MIĘDZY PARĄ PIERWIASTKÓW

Schemat wyliczenia tego parametru dla niewielkiej ilości oznaczeń został podany przez A. W. Visteliusa w 1948 r. W polskiej literaturze geochemicznej po raz pierwszy analizę korelacyjną zastosowano przy ustalaniu paragenez pierwiastków grupy żelaza w amfibolitach spitsbergeńskich (W. Narębski, 1966).

Jeśli przez x i y oznaczyć dwa badane elementy (np. nikiel i kobalt), to do wyliczenia współczynnika korelacji prostej między nimi należy wykonać następujące operacje matematyczne:

a) obliczyć średnie arytmetyczne $\bar{x}$ i $\bar{y}$,

b) wyznaczyć parametr $\frac{\sum_i^n x^2}{n}$

i analogicznie $\frac{\sum_i^n y^2}{n}$ (n — ilość oznaczeń);

c) wyliczyć odchylenia standardowe zawartości obu pierwiastków — S_x oraz S_y następnie parametr

$$v_{xy} = \frac{\sum x_1 \cdot y_1 + x_2 \cdot y_2 \ldots + x_n \cdot y_n}{n},$$

a także iloczyn wartości średnich badanych składników $\bar{x}$, $\bar{y}$;

d) obliczyć kowariancję dla x i y w myśl schematu:

$$S_{xy} = v_{xy} - (\bar{x} \cdot \bar{y});$$

e) wyliczyć współczynnik korelacji prostej wg wzoru:

$$r_{xy} = \frac{S_{xy}}{S_x \cdot S_y} \tag{5}$$

Do oceny istotności współczynnika korelacji zastosowano kryterium oparte na tzw. transformacji Fischera:

$$t = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + r_{xy}}{1 - r_{xy}} : \frac{1}{\sqrt{n-3}} \tag{6}$$

O mocy badanego związku świadczy wartość bezwzględna t. Gdy $t \geqslant 3$, to wykryty związek korelacyjny jest prawdziwy. Im większa jest ta wartość, tym korelacja między badanymi mikroelementami jest silniejsza. Mówi się wówczas o dużej istotności współczynnika korelacji liniowej.

6. SUMARYCZNY WSPÓŁCZYNNIK KORELACJI WIELORAKIEJ (R)

Wzór użyty do wyliczeń opracowany został przez N. K. Razumowskiego (1941). Stosuje się go do określenia siły związku między trzema badanymi pierwiastkami.

$$R=\sqrt{\frac{r_{xz}^2-2r_{xy}\cdot r_{xz}\cdot r_{yz}+r_{yz}^2}{1-r_{xy}^2}} \tag{7}$$

przy czym: $0<R<1$

r_{xy}, r_{xz}, r_{yz} — współczynniki prostej korelacji liniowej.

Istotność związku bada się według następującego kryterium:

$$\tau=\frac{R^2(n-5)}{2(1-R^2)}\cdot\sqrt{\frac{n-7}{n-3}} \tag{8}$$

Przy silnej korelacji liniowej między badanymi składnikami $R=1$; gdy zjawiska korelacji nie ma, wówczas $R=0$; w pozostałych przypadkach (np. przy korelacji nieliniowej) $0<R<1$.

W pracy P. A. Ryżowa i W. M. Gudkowa (1966) podano i omówiono wzór wyliczenia R dla dowolnej liczby pierwiastków.

7. WSPÓŁCZYNNIK KORELACJI CZĄSTKOWEJ

Jest to niezwykle ważny parameter, który umożliwia wnioskowanie o genezie wykrytych związków korelacyjnych. W trakcie wykonywania wyliczeń napotykano przypadki, gdy sumaryczny współczynnik korelacji R był bliski 1, kryterium $\tau>5$; wydawało się, że więź korelacyjna między wszystkimi trzema pierwiastkami jest bardzo silna. Dopiero analiza współczynników korelacji cząstkowej, polegająca na zbadaniu siły związku między parami pierwiastków przy wykluczeniu wpływu trzeciego, wykazała jednoznacznie, które z nich są ze sobą silnie związane. Współczynnik ten wyliczano z wzoru podanego przez I. P. Szarapowa (1965).

Jeśli x, y, z są kolejnymi rozpatrywanymi pierwiastkami, a r_{xy}, r_{xz}, r_{zy} — współczynnikami prostej korelacji tych elementów, to współczynnik korelacji cząstkowej między x i y, przy wykluczeniu wpływu z,

$$r_{xy(z)}=\frac{r_{xy}-r_{xz}\cdot r_{yz}}{\sqrt{(1-r_{xz}^2)\cdot(1-r_{yz}^2)}}, \tag{9}$$

i odpowiednio

$$r_{xz(y)}=\frac{r_{xz}-r_{yx}\cdot r_{yz}}{\sqrt{(1-r_{xy}^2)\cdot(1-r_{yz}^2)}}, \tag{10}$$

$$r_{yz(x)} = \frac{r_{yz} - r_{xz} \cdot r_{yx}}{\sqrt{(1-r_{xz}^2)\cdot(1-r_{yz}^2)}}. \tag{11}$$

Istotność współczynników można sprawdzić zarówno przy użyciu transformacji Fischera (6), jak i kryterium τ (8). Wartości bezwzględne parametru r zamykają się w granicach od —1 do +1 i w przypadku istnienia silnej więzi korelacyjnej wynoszą +1.

8. ANALIZA RÓWNAŃ REGRESJI DLA PIERWIASTKÓW O WYSOKIEJ ISTOTNOŚCI WSPÓŁCZYNNIKÓW KORELACJI

Upewniwszy się o istnieniu silnych liniowych związków korelacyjnych między badanymi pierwiastkami, można przystąpić do ułożenia empirycznego równania regresji (I. P. Szarapow, 1965):

$$C_z - \bar{z} = A(C_x - \bar{x}) + B(C_y - \bar{y}) \tag{12}$$

gdzie:

$$A = \frac{r_{xz} - r_{yz} \cdot r_{xy}}{1 - r_{xy}^2} \cdot \frac{S_z}{S_x}, \qquad B = \frac{r_{yz} - r_{xz} \cdot r_{xy}}{1 - r_{xy}^2} \cdot \frac{S_z}{S_y};$$

przy czym: $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ — średnia arytmetyczna zawartości poszczególnych elementów x, y, z;
C_x, C_y, C_z — zawartości elementu x, y, z;
S_x, S_y, S_z — odchylenie standardowe tychże.

Po dokonaniu przeliczeń na podstawie wartości bezwzględnych przy x i y oraz ich znaków, można wnioskować o powiązaniach między elementem z oraz x i y. Znak i wartość wyrazu wolnego świadczy o stopniu uwzględnienia w rozważaniach wpływu wszystkich czynników warunkujących powstanie badanego związku korelacyjnego.

Tabela 1

Dane wyjściowe do wykonania obliczeń współczynników korelacji

lp.	Ni	Co	Cr	Ni^2	Co^2	Cr^2	Ni·Co	Ni·Cr	Co·Cr
1	90	50	240	8100	2500	57600	4500	21600	12000
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
25	50	25	140	2500	625	19600	1250	7000	3500
$\sum_{1}^{25}$	1516	940	4130	104350	36800	753500	61600	278800	163700

* * *

W celu ułatwienia praktycznego zastosowania powyższych schematów przeliczeń statystycznych zamieszczono poniżej przykład wyliczeń omawianych parametrów dla rejonu Pławnej w Górach Kaczawskich. Próbki pobierano z podglebia nad melafirami. Dane wyjściowe zebrano w tabeli 1.

Ad. 1. Średnie arytmetyczne zawartości badanych pierwiastków wynoszą w ppm: $\overline{Ni}=62{,}80$, $\overline{Co}=37{,}60$, $\overline{Cr}=165{,}20$.

Ad. 2. W celu wyliczenia odchylenia standardowego (np. dla Ni) należy uporządkować wyniki analiz z tabeli 1 w szereg rozdzielczy:

wynik analizy	35	40	50	55	60	65	70	90
częstość wyniku	1	2	4	1	5	4	4	4

Następnie należy ustalić zakres interwału częstości (podział na klasy) oraz jego środek:

Granice klas	Liczebności empiryczne	Wartości środkowe przedziałów klasowych
30—42	3	36
42—54	6	48
54—66	10	60
66—78	4	72
78—90	4	84

i posługując się redukcją rachunków znaleźć poszczególne parametry wchodzące w skład wzoru (3):

x	n_i	$x-a$	$n_i(x-a)$	$n_i(x-a)$
36	3	—24	—72	1728
48	6	—12	—72	864
60	10	0	0	0
72	4	+12	+48	864
84	4	+24	+96	1728
suma			0	5184

Wartość a przyjęto $= 60$, zatem $x_i=0+60=60$; $Ni-a=62{,}6-60=2{,}6$;

$$S^2_{Ni}=\frac{5184}{25}-(2{,}6)^2=205{,}2-6{,}8=198{,}4, \qquad S_{Ni}=\sqrt{198{,}4}=14{,}1.$$

Analogicznie wyliczono $S_{Co}=7{,}63$; $S_{Cr}=53{,}5$.

Ad. 4. Współczynnik prostej korelacji między Ni i Co wylicza się w oparciu o dane zgromadzone w tabeli 1:

ad. a) $\overline{Ni}=62{,}8$, $\overline{Co}=37{,}6$;

ad. b) $\frac{\sum_{i}^{n} x^2}{n} = \frac{104\,350}{25} = 4154$; $\frac{\sum_{i}^{n} y^2}{n} = \frac{36\,800}{25} = 1472$;

ad. c) odchylenia standardowe dla obydwu pierwiastków wynoszą: $S_{Ni} = 14{,}1$; $S_{Co} = 7{,}63$; a parametr $v_{Ni,Co} = \frac{61\,600}{25} = 2464$, natomiast iloczyn średnich arytmetycznych $\bar{Ni} \cdot \bar{Co} = 2362{,}3$;

ad. d) kowariancja $S_{NiCo} = 2464 - 2361{,}3 = 102{,}7$;

ad. e) współczynnik prostej korelacji Ni i Co wynosi $r_{NiCo} = \frac{102{,}7}{107{,}6} = 0{,}95$.

Sprawdzenie istotności współczynnika korelacji dokonano wg wzoru (6): $t = 2{,}345 \cdot \ln \frac{1{,}95}{0{,}05} = 8{,}58$, a więc $\geqslant 3$, co wskazuje, że w glebach nad melafirami Pławnej nikiel i kobalt wykazuje silny liniowy związek korelacyjny.

W powyższy sposób wyliczono $r_{CoCr} = 0{,}83$ oraz $r_{NiCr} = 0{,}96$, a także współczynniki dla pozostałych pierwiastków śladowych, które zestawiono w specjalnie skonstruowanej tabeli korelacyjnej (tab. 2).

Tabela 2

r \ t	Mn	Cr	Ni	Co	Cu	Zn	Pb
Mn					3,4		
Cr			9,1	6,7			
Ni		0,98		8,6			
Co		0,83	0,95				
Cu	0,62						
Zn							3,1
Pb						0,58	

Z powyższego zestawienia wynika, że w badanym środowisku geochemicznym oprócz par pierwiastków Ni—Co, Co—Cr, Ni—Cr, także Cu i Mn oraz Zn i Pb charakteryzują się silnymi związkami korelacyjnymi w środowisku glebowym, o czym świadczą zarówno wysokie wartości parametru r, jak i większe od 3 wartości t (kryterium Fischera).

Ad. 6. Sumaryczny współczynnik korelacji wielorakiej dla Ni, Co i Cr w badanym rejonie wyliczono ze wzoru (7). Jeśli $r_{xy} = r_{NiCr} = 0{,}96$; $r_{xz} = r_{NiCo} = 0{,}95$; $r_{yz} = r_{CrCo} = 0{,}83$, to

$$R = \sqrt{\frac{(0{,}95) - 2 \cdot 0{,}96 \cdot 0{,}83 + (0{,}83)}{1 - (0{,}96)^2}} = \sqrt{0{,}98} = 0{,}99.$$

Siłę związku sprawdzamy stosując kryterium τ (8):

$$\tau = \frac{(0{,}96)^2 \cdot (25-5)}{2\,(1-0{,}96)^2} \cdot \sqrt{\frac{25-7}{25-3}} = \frac{18{,}4}{0{,}1568} \cdot \sqrt{0{,}818} = 33{,}5,$$

którego wartość wskazuje na wysoką istotność wykrytej więzi między Ni, Co i Cr w badanym środowisku geochemicznym.

Ad. 7. Zbadajmy, jak wyglądają związki korelacyjne tych pierwiastków przy wykluczeniu wpływu trzeciego mikroelementu, czyli czy istnieje związek między niklem i kobaltem przy wykluczeniu obecności chromu z badanego środowiska. Stosujemy wzór (9):

$$r_{\mathrm{NiCo(Cr)}} = \frac{0{,}95 - 0{,}96 \cdot 0{,}83}{\sqrt{(1-0{,}96)^2 \cdot (1-0{,}83^2)}} = 0{,}98; \quad t = 3{,}4.$$

Z obliczenia wynika, że obecność chromu w glebie tego rejonu nie posiada wpływu na powstanie związku korelacyjnego Ni i Co; podobnie jak kobalt nie rzutuje na powstanie analogicznego związku między niklem i chromem, gdyż $r_{\mathrm{NiCr(Co)}} = 0{,}985$. Niemożliwy jest natomiast związek kobaltu z chromem bez obecności niklu w środowisku, gdyż $r_{\mathrm{CrCo(Ni)}}$ ma wartość ujemną. Należy zwrócić uwagę, że wyliczenie współczynnika korelacji cząstkowej pozwala na uściślenie wnioskowania na podstawie wyników otrzymanych z wyliczenia R (7).

Ad. 8. Powyżej wykazano, że istnieją silne związki prostej korelacji liniowej między niklem, kobaltem i chromem w podglebiu nad melafirami rejonu Pławnej. Można zatem zbadać zależności między tymi pierwiastkami na podstawie wyniku otrzymanego z ułożenia równania regresji (12).

Sprawdźmy więc czy rzeczywiście chrom jest tak silnie związany z niklem, jak to wynika z wyżej wykonanych przeliczeń. Jeśli przez C_z oznaczymy zawartość chromu, C_x — niklu i C_y — kobaltu, to równanie będzie miało następujący przebieg:

$$C_{\mathrm{Cr}} - \overline{\mathrm{Cr}} = A\,(C_{\mathrm{Ni}} - \overline{\mathrm{Ni}}) + B\,(C_{\mathrm{Co}} - \overline{\mathrm{Co}}),$$

gdzie

$$A = \frac{0{,}96 - 0{,}83 \cdot 0{,}89}{1 - 0{,}83^2} \cdot \frac{53{,}4}{12{,}3} = 2{,}08; \quad B = \frac{0{,}83 - 0{,}96 \cdot 0{,}95}{1 - 0{,}83^2} \cdot \frac{14{,}1}{7{,}63} = -1{,}91.$$

Zatem: $C_{\mathrm{Cr}} - 165 = 2{,}08\,(C_{\mathrm{Ni}} - 63) - 1{,}91\,(C_{\mathrm{Co}} - 37{,}6)$

$$C_{\mathrm{Cr}} = 2{,}08 C_{\mathrm{Ni}} - 1{,}91 C_{\mathrm{Co}} - 224{,}2.$$

Wnioskujemy z tego, że Cr jest bardzo silnie związany z Ni (duża wartość bezwzględna i dodatni znak przy C_{Ni}) oraz wykazuje brak związku z kobaltem, który stanowi niejako domieszkę w tym środowisku, co potwierdza wniosek wysnuty na podstawie wyliczenia współczynnika $r_{\mathrm{CoCr(Ni)}}$. Ujemny znak i wysoka wartość wyrazu wolnego świadczy, że przy poczynionych rozważaniach uwzględniono wszystkie czynniki wpływające na zachowanie się trzech badanych pierwiastków śladowych.

GRAFICZNE METODY PRZEDSTAWIANIA WYNIKÓW BADAŃ GEOCHEMICZNYCH

Spośród wielu sposobów graficznego przedstawiania wyników badań geochemicznych przedstawiono tu: a) krzywe rozkładu dla badanych pierwiastków; b)

histogramy liczebności; c) histogramy liczebności skumulowanych. Z wymienionych metod konstrukcja histogramów częstości skumulowanych nie była dotąd opisana w polskiej literaturze geochemicznej. W pracy I. I. Ginzburga (1957), omawiającej m.in. metody prospekcji geochemicznej i sposoby interpretacji wyników oznaczeń, podano praktyczny sposób wyznaczania tła geochemicznego i wartości anomalii na podstawie wykresu, na którym na osi y odkładano wartości liczbowe odpowiadające ilości próbek o jednakowej ilości badanego pierwiastka, na osi x — jego zawartości w próbkach. Każdej próbce o określonej zawartości badanego mikroelementu odpowiada jeden punkt na wykresie. Krzywą wykresu otrzymuje się przez uśrednienie obrazu punktowego.

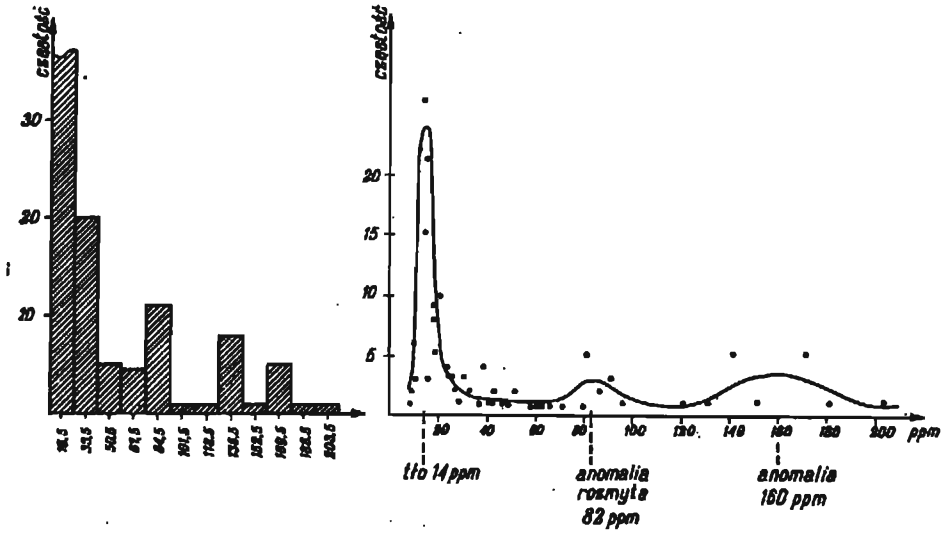


Fig. 1. Histogram oraz krzywa rozdziału (dystrybucji) kobaltu w glebie nad serpentynitami ze Szklar
Histogram and distribution curve of cobalt from soil above serpentinites at Szklary

Na fig. 1 maksimum pierwszej populacji odpowiada zawartość glebowego tła geochemicznego, drugiej — maksimum tzw. anomalii rozmytej, trzeciej natomiast — wartość anomalii właściwej. Gdy rozkłady poszczególnych populacji są symetryczne, wartości te odpowiadają średnim arytmetycznym z oznaczeń składających się na rozpatrywaną populację.

Dość duża tolerancja w prowadzeniu krzywej uśredniającej obraz punktowy utrudnia określenie typu rozkładu badanego mikroelementu. Dlatego też o wiele bardziej praktyczną i obiektywną metodą przedstawiania omawianych zależności jest konstrukcja histogramów liczebności, do której wykorzystać można tabelę sporządzoną do wyliczenia odchylenia standardowego. Podział wartości liczbowych na klasy najkorzystniej jest wykonać tak, by ich ilość równa była pierwiastkowi kwadratowemu z liczby oznaczeń, którymi dysponujemy. Na osi x odkłada się

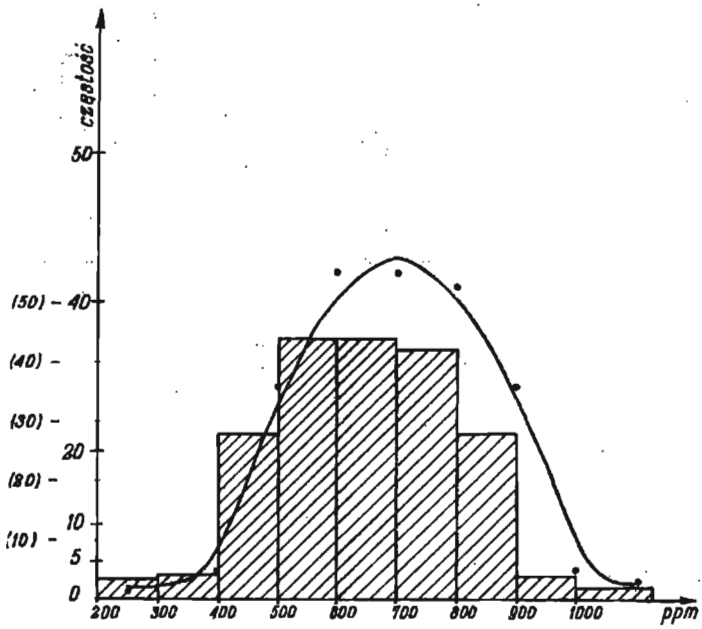


Fig. 2. Histogram oraz krzywa rozdziału (dystrybucji) manganu z podglebia nad serpentynitami ze Szklar
Histogram and distribution curve of manganese from subsoil above serpentinites at Szklary
cyfry w nawiasie — częstości do konstrukcji histogramu
figures in parentheses — frequencies for construction of histogram

środki przedziałów klasowych, na osi y — liczebności wyników w wydzielonych przedziałach klasowych rozpatrywanego zbioru (fig. 1, 2). Uśredniając wykres otrzymuje się krzywą, której wygląd świadczy o typie rozkładu. I tak np. histogram dla manganu oznaczonego w glebie nad serpentynitami Szklar świadczy o normalnym typie rozkładu, a krzywa uśredniająca ma przebieg zbliżony do krzywej gaussowskiej, będącej wykresem funkcji:

$$y=f(x_1, S)=\frac{1}{S\sqrt{2}}\cdot e-\frac{(x-a)^2}{2S^2}$$

gdzie: y — prawdopodobieństwo uzyskania danego wyniku,
e — podstawa logarytmu naturalnego,
$a(a_1 \ldots a_2)$ — kolejne wyniki analiz,
S — odchylenie standardowe,
x — wartości odchylenia poszczególnych pomiarów od średniej arytmetycznej n pomiarów.

Przykłady typów histogramów dla poszczególnych mikroelementów zestawiono na fig. 3. Nie wszystkie z nich charakteryzują się pełnym wykształceniem, niekiedy

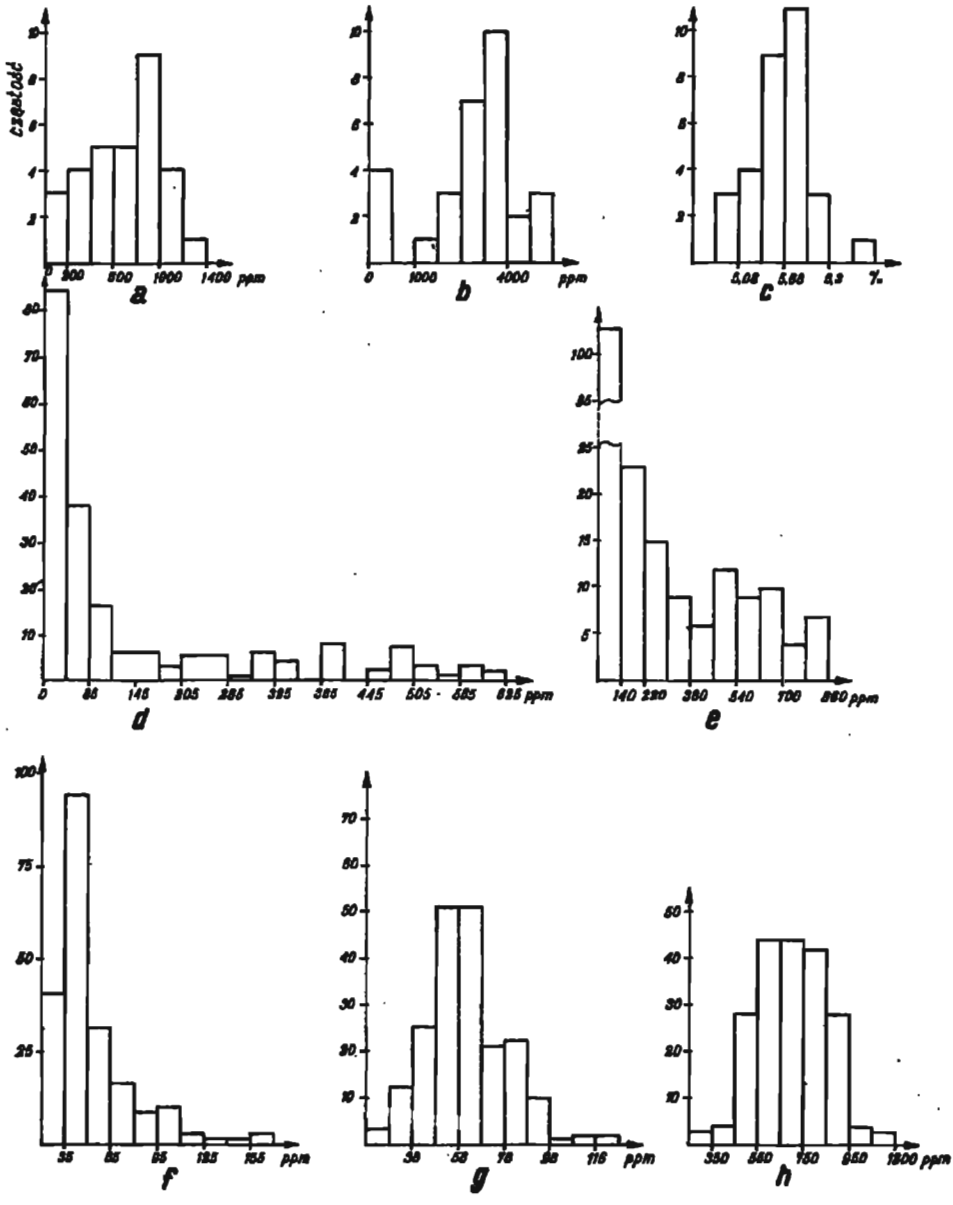
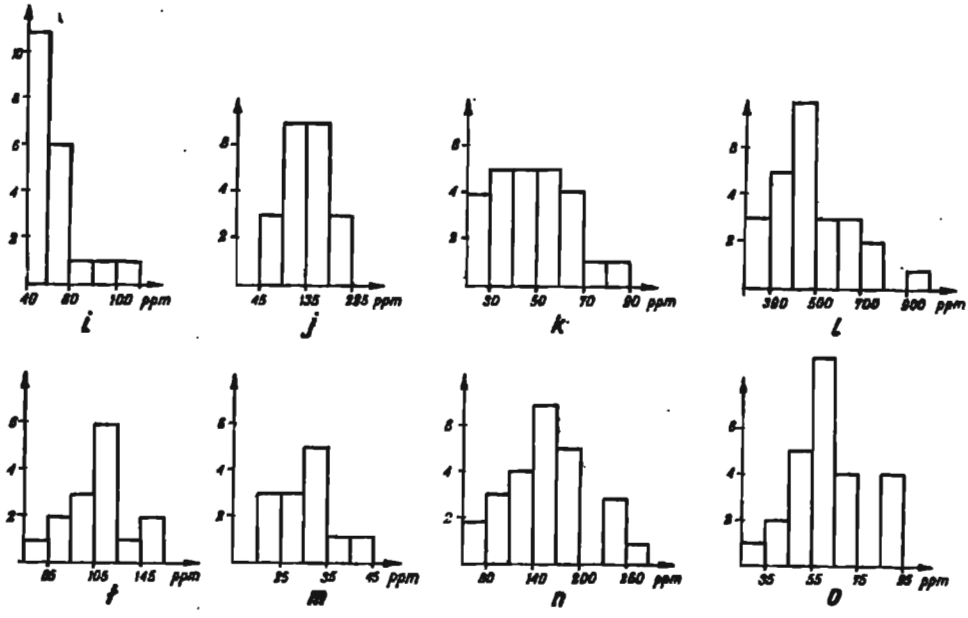


Fig. 3. Typowe histogramy zawartości pierwiastków śladowych w badanych skałach

Type histograms of content of trace elements in the rocks investigated

a, *b*, *c* — histogramy zawartości niklu (*a*), chromu (*b*) i żelaza (*c*) w serpentynicie niezwietrzałym (Szklary); *d*, *e*, *f*, *g*, *h* — histogramy zawartości niklu (*d*), chromu (*e*), miedzi (*f*), wanadu (*g*) oraz manganu (*h*) w glebie nad serpentynitami (Szklary); *i*, *j* — histogramy zawartości miedzi (*i*) oraz ołowiu (*j*) w glebie nad granitognejsami (Szklarska Poręba); *k*, *l* — histogramy zawartości miedzi (*k*) oraz cynku (*l*) w glebie nad melafirami (Pławna); *ł*, *m* — histogramy zawartości chromu (*ł*) oraz niklu (*m*) w glebie nad bazaltami (Wleń); *n*, *o* — histogramy zawartości chromu (*n*) oraz niklu (*o*) w glebie nad melafirami (Pławna)



← *a, b, c* — histograms of nickel (*a*), chromium (*b*) and iron (*c*) content in nonweathered serpentinite (Szklary); *d, e, f, g, h* — histograms of nickel (*d*), chromium (*e*), copper (*f*), vanadium (*g*) and manganese (*h*) content in soil above serpentinites (Szklary); *i, j* — histograms of copper (*i*) and lead (*j*) content in soil above granite gneisses (Szklarska Poręba); *k, l* — histograms of copper (*k*) and zinc (*l*) content in soil above melaphyres (Piawna); *ł, m* — histograms of chromium (*ł*) and nickel (*m*) content in soil above basalts (Wleń); *n, o* — histograms of chromium (*n*) and nickel (*o*) content in soil above melaphyres (Piawna)

są to to fragmenty wykresów, z których nie można ustalić czy reprezentują one normalny lub lognormalny typ rozkładu. Niektóre z krzywych są zbliżone do krzywych typu J, które wg S. I. Smirnowa (1963) nie nadają się do interpretacji. Jak wiadomo, typ J uzyskuje się często w przypadku, gdy metoda użyta do oznaczeń pierwiastków jest mało czuła, zwłaszcza w zakresie niewielkich zawartości.

Najprostszym sposobem graficznym ustalenia typu rozkładu jest zastosowanie wykresów liczebności skumulowanych na siatce Laplace'a. Warto przypomnieć, że konstrukcja jej polega na odłożeniu na osi pionowej kolejnych wartości funkcji Laplace'a, a na osi poziomej — podziałki liniowej (dla rozkładu normalnego, fig. 4—7) bądź logarytmicznej (dla lognormalnego, fig. 8). W celu sporządzenia wykresu na siatce Laplace'a należy material analityczny zestawić w następującym szeregu rozdzielczym: 1 — granice liczebności klas; 2 — liczebność skumulowana; 3 — liczebność skumulowana wyrażona w %, 4 — środek przedziału klasowego.

Na osi pionowej odkłada się wartości liczebności skumulowanych, na poziomej — środki poszczególnych przedziałów klasowych. Gdy empiryczny rozkład liczebności dla badanego pierwiastka jest zbliżony do normalnego, wówczas na siatce Laplace'a (fig. 4—7) otrzymujemy linię prostą. Wykres rozkładu częstości typu lognormalnego na tej siatce będzie w części odpowiadającej wysokim wartościom funkcji wygięty

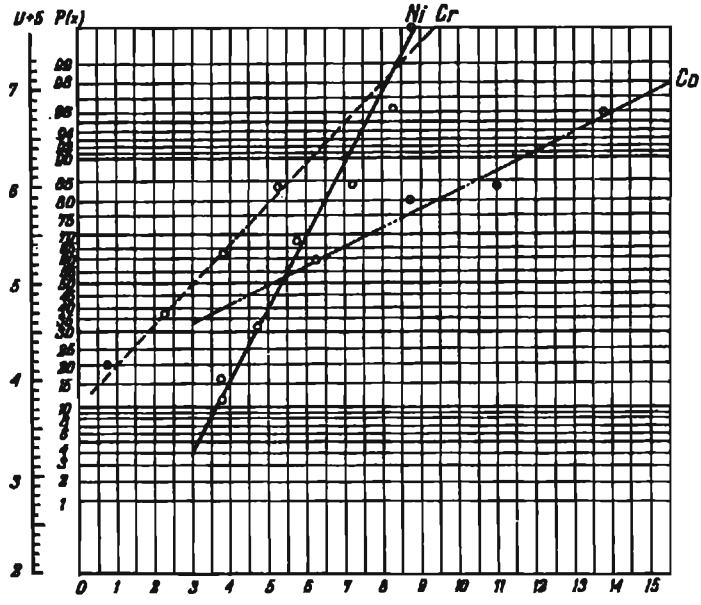
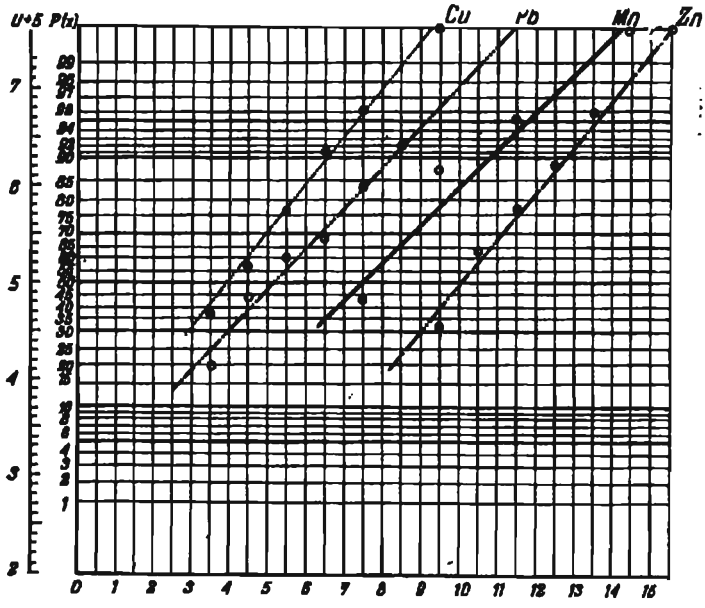


Fig. 4. Rozkład liczebności skumulowanej Ni, Co, Cr w glebie nad melafirami rejonu Pławnej

Distribution of cumulative frequency of Ni, Co and Cr in soil above melaphyres in the region of Pławna

Ni — przedział liczebności 10 ppm, środek I klasy 37,5 ppm;
Cr — przedział liczebności 30 ppm, środek I klasy 95 ppm;
Co — przedział liczebności 5 ppm, środek I klasy 27,5 ppm

Ni — frequency interval 10 ppm, centre of I class 37,5 ppm;
Cr — frequency interval 30 ppm, centre of I class 95 ppm;
Co — frequency interval 5 ppm, centre of I class 27,5 ppm



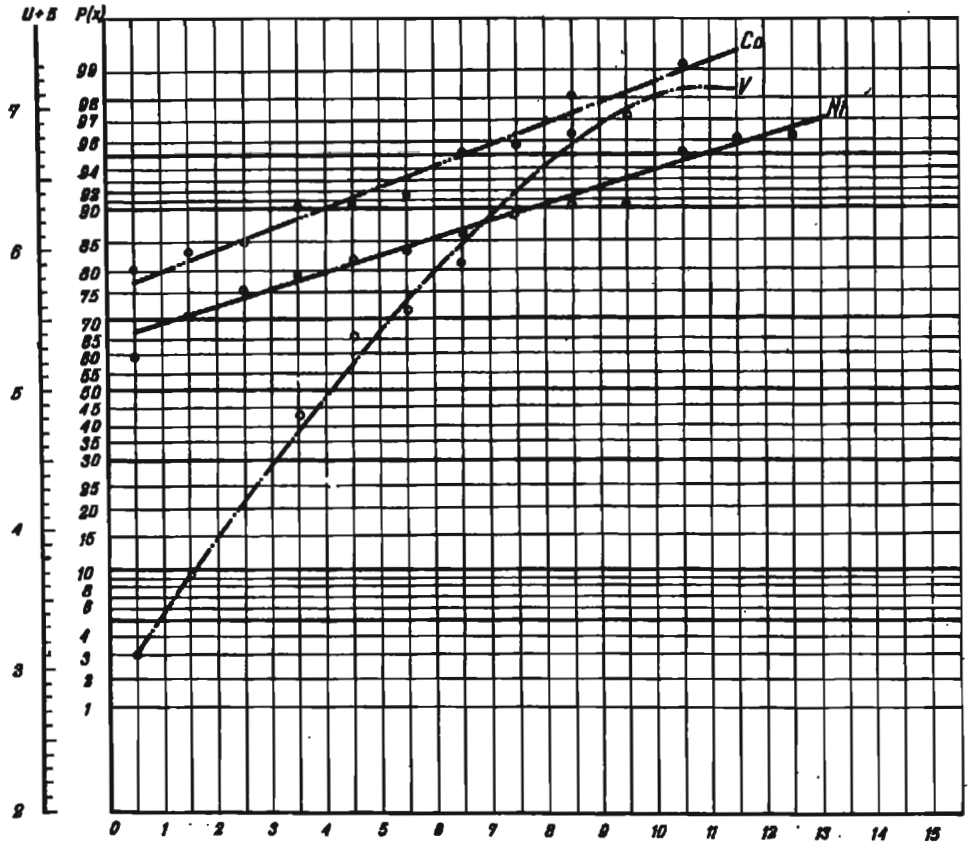


Fig. 6. Rozkład liczebności skumulowanych Co, V, Ni na siatce Laplace'a (gleby nad serpentynitami ze Szklar)

Distribution of cumulative frequencies of Co, V, and Ni on Laplace lattice (soil above serpentinites from Szklary)

Co — środek I klasy 33,5 ppm, przedział 17 ppm; V — Środek I klasy 29,25 ppm, przedział 7,5 ppm; Ni — środek I klasy 52,5 ppm, przedział 35 ppm

Co — centre of I class 35,5 ppm, interval 17 ppm; V — centre of I class 29,25 ppm, interval 7,5 ppm; Ni — centre of I class 52,5 ppm, interval 35 ppm

Fig. 5. Rozkład liczebności skumulowanych Cu, Pb, Mn, Zn w glebie nad melafirami rejonu Pławnej

Distribution of cumulative frequencies of Cu, Pb, Mn, and Zn in soil above melaphyres in the region of Pławna

Cu — przedział liczebności 10 ppm, środek I klasy 35 ppm; Pb — przedział liczebności 10 ppm, środek I klasy 30 ppm; Mn — przedział liczebności 100 ppm, środek I klasy 750 ppm; Zn — przedział liczebności 100 ppm, środek I klasy 350 ppm

Cu — frequency interval 10 ppm, centre of I class 35 ppm; Pb — frequency interval 10 ppm, centre of I class 30 ppm; Mn — frequency interval 100 ppm, centre of I class 750 ppm; Zn — frequency interval 100 ppm, centre of I class 350 ppm

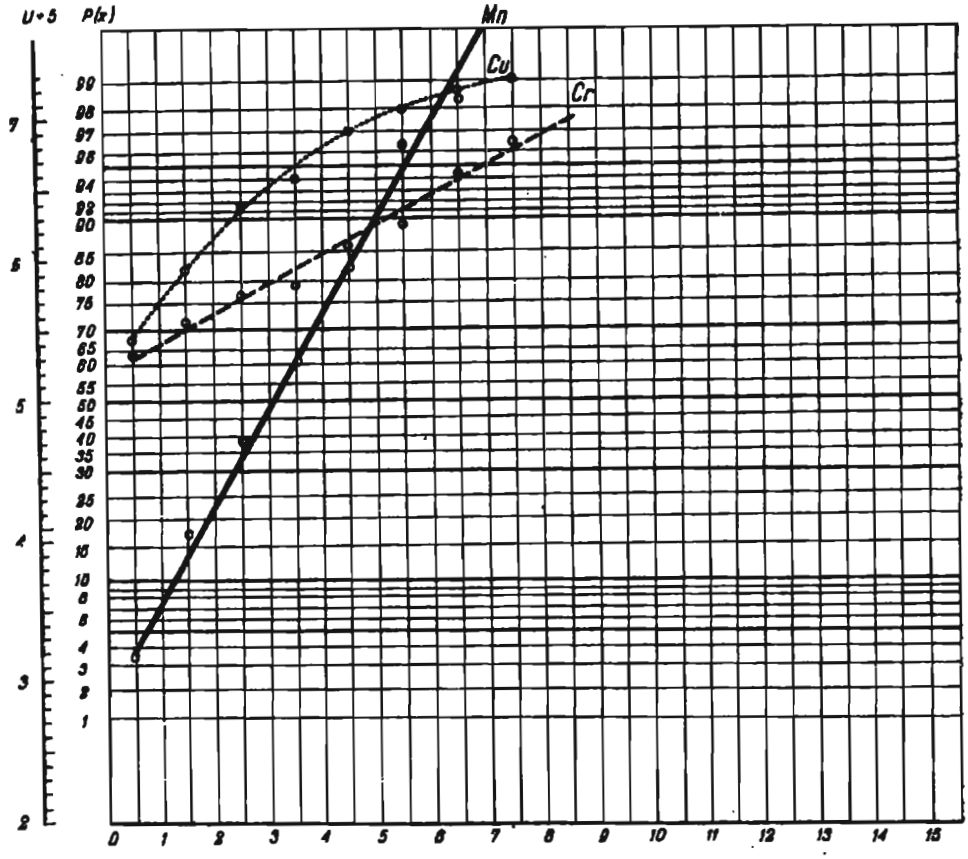


Fig. 7. Rozkład liczebności skumulowanych Mn, Cu, Cr na siatce Laplace'a (gleby nad serpentynitami ze Szklar)

Distribution of cumulative frequencies of Mn, Cu and Cr on Laplace lattice (soil above serpentinites from Szklary)

Mn — środek I klay 400 ppm, przedział 100 ppm; Cu — środek I klasy 17,5 ppm, przedział 15 ppm; Cr — środek I klasy 202,5 ppm, przedział 80 ppm

Mn — centre of I class 400 ppm, interval 100 ppm; Cu — centre of I class 17,5 ppm, interval 15 ppm; Cr — centre of I class 202,5 ppm, interval 80 ppm

w prawo (fig. 6, 7). Ten sam wykres sporządzony na siatce typu lognormalnego jest linią prostą (fig. 8).

W przypadku większego rozrzutu punktów w stosunku do prostej O. K. Miezencew, W. M. Ratnikow (1964) zalecają zastosowanie kryterium Kołmogorowa. Dla każdego punktu wykresu empirycznego wykreśla się w obydwie strony odcinek równy wartości dopuszczalnego odchylenia od wykresu teoretycznego wyliczonego z równania:

$$D_{max} = \frac{1{,}35}{\sqrt{n}} \cdot 100\%$$

gdzie: n — ilość oznaczeń.

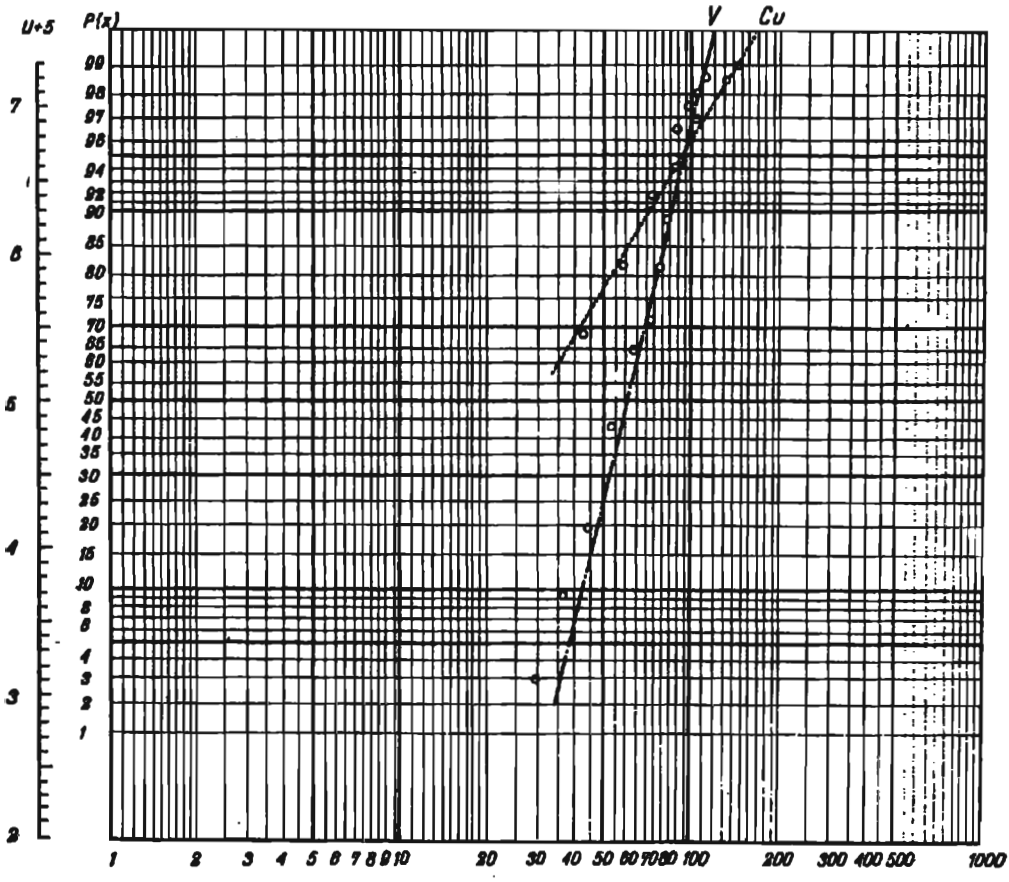


Fig. 8. Rozkład liczebności skumulowanych V oraz Cu na siatce logarytmicznej (gleby nad serpentynitami ze Szklar)

Distribution of cumulative frequencies of V and Cu on logarithmic chart (soil above serpentinite at Szklary)

V — środek I klasy 29,25 ppm, przedział 7,5 ppm; Cu — środek I klasy 17,5 ppm, przedział 15 ppm

V — centre of I class 29,25 ppm, interval 7,5 ppm; Cu — centre of I class 17,5 ppm, interval 15 ppm

Łącząc skrajne punkty odcinków otrzymujemy pole (fig. 9), którego oś symetrii stanowi wykres liczebności najbardziej zbliżony do rozkładu teoretycznego.

Przecięcie prostej wykresu z linią odpowiadającą 50% daje średnią arytmetyczną zawartości pierwiastka (przy rozkładzie normalnym). Dla wykresu lognormalnego oprócz średniej arytmetycznej wyznaczyć można odchylenie standardowe dokonując szeregu dodatkowych przeliczeń (O. K. Miezencew, W. M. Ratnikow, 1964). Mając wartości $\bar{x}$ i S_x, można wyliczyć dolny próg wartości anomalnych, będących sumą średniej arytmetycznej i potrojonej wartości odchylenia standardowego.

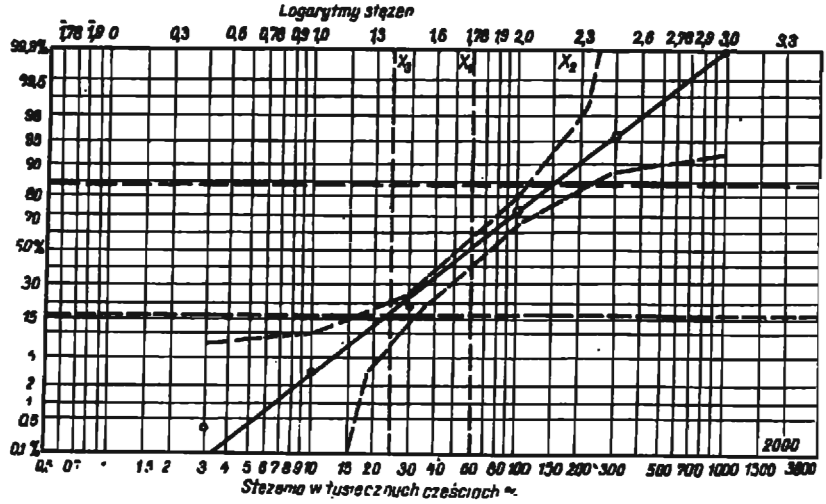


Fig. 9. Graficzne sprawdzenie hipotezy o lognormalnym rozkładzie Ti w aluwiach (wg K. I. Łukaszewa, W. K. Łukaszewa, 1967)
Graphical verification of the hypothesis on lognormal distribution of Ti in alluvial deposits (according to K. I. Lukashev, V. K. Lukashev, 1967)

WNIOSKI I UWAGI

Zastosowanie wyżej przedstawionych metod statystycznej interpretacji wyników badań geochemicznych pozwoliło na ustalenie z dużym prawdopodobieństwem bardzo istotnych dla geochemii prawidłowości w zachowaniu się pierwiastków w badanym środowisku geochemicznym.

1. Omówiony schemat przeliczeń umożliwia w sposób obiektywny określenie związków korelacyjnych między dwoma, trzema i większą ilością pierwiastków, których współwystępowanie w określonym środowisku jest wynikiem ich własności geochemicznych.

2. Badania współczynników korelacji cząstkowej umożliwiają ściślejsze sprecyzowanie, które z badanych elementów są najsilniej z sobą związane, co ma istotne znaczenie dla określenia asocjacji pierwiastków typowych dla różnych elementów składowych krajobrazów geochemicznych.

3. Z przedstawionych tu rozważań wynika, że w glebach nad melafirami rejonu Pławnej, podobnie jak i w innych częściach składowych krajobrazów geochemicznych ze stref występowania bazytów (A. Jaworski, 1970*b*), nikiel, kobalt i chrom stanowią asocjację pierwiastków ściśle z sobą współwystępujących niezależnie od rodzaju badanego środowiska (skała magmowa — jej zwietrzelina — gleby — rośliny itp.).

Odnośnie do skał magmowych powyższa prawidłowość ma swoje uzasadnienie w świetle teorii pola krystalicznego. Wyjaśnienie tych związków dla omawianych

pierwiastków w strefie hipergenezy wymaga dalszych, zakrojonych na szerszą skalę badań polowych, eksperymentalnych i teoretycznych. Szczególnie trudne do zbadania jest wielofazowe środowisko glebowe, stanowiące ogromnie zmienną w czasie strefę graniczną kilku geosfer.

4. Badania rozkładów zawartości poszczególnych pierwiastków grupy żelaza oraz Cu, Zn i Pb udowodniły, że większość z nich w strefie hipergenezy wykazuje normalny typ rozkładu, niezależnie od środowiska geochemicznego, w jakim te pierwiastki występują. Ma to istotne znaczenie, gdyż umożliwia stosowanie prostych metod analizy korelacyjnej do badań pokrewieństwa geochemicznego tych pierwiastków oraz do wyjaśnienia sposobów zachowania się wymienionych składników w strefie hipergenezy.

Zdaniem badaczy omawianego zagadnienia (Z. V. Jizba, 1959; D. M. Shaw, 1961; D. A. Rodionow, 1964; W. I. Bondarenko, 1967) charakter rozkładu danego pierwiastka w badanym środowisku geochemicznym zależy od następujących czynników: 1 — stężenia (u pierwiastków śladowych wyraźna jest tendencja do dodatniej skośności krzywych rozkładu); 2 — stopnia podziału między poszczególne fazy — przy koncentracji w jednym minerale charakterystyczny jest rozkład lognormalny, a przy równomiernym rozkładzie między kilka faz — normalny; 3—jedno- lub wielostadialności genezy badanego środowiska, tzn. im prostszy i uwarunkowany mniejszą ilością czynników genetycznych jest proces powstania danego utworu, tym większe jest prawdopodobieństwo lognormalnego rozkładu zawartości jego składników.

W związku z tym w skałach magmowych głębinowych dominującym typem rozkładu zarówno pierwiastków głównych, jak i śladowych jest typ lognormalny (D. A. Rodionow, 1964). W skałach wulkanicznych natomiast, krystalizujących w mniej spokojnych warunkach, ten typ rozkładu charakterystyczny jest tylko dla pierwiastków śladowych (W. I. Bondarenko, 1967).

Jak wynika z przedstawionych wyżej badań typów rozkładu pierwiastków (fig. 1—8), w tak złożonych układach jak strefy hipergenezy skał magmowych, większość pierwiastków wykazuje tu normalny typ rozkładu zawartości, który jest charakterystyczny dla tych środowisk, gdzie zachodzi wzajemne nakładanie się różnych procesów geochemicznych.

5. Należy zwrócić uwagę na sugerowane przez L. J. Borownikowa, J. K. Kurkowa i J. K. Burkowa (A. I. Tiuleniew, 1969) wykorzystanie współczynników korelacji do konstrukcji szeregów ruchliwości pierwiastków i ich asocjacji w różnych środowiskach geochemicznych. Oprócz pierwiastków śladowych powinno się oznaczać także pierwiastki główne. Badania związków korelacyjnych między nimi pozwolą na ułożenie szeregów pierwiastków o wzrastającej zdolności migracyjnej w badanych strefach krajobrazu geochemicznego.

6. Zastosowanie podanego schematu przeliczeń statystycznych może mieć bardzo szerokie zastosowanie także w innych dziedzinach nauk geologicznych, a więc w geofizyce (np. do badania związków ciężarów objętościowych skał i ich

porowatości, natężenia promieniowania gamma i porowatości skał zbiornikowych dla węglowodorów czy oporności właściwej skały i stopnia jej nasycenia wodą itp. — A. Jaworski, 1972), w mineralogii, w szczególności w badaniach minerałów ciężkich w skałach sypkich i zwięzłych, w badaniach chemizmu skał i minerałów. Istotną sprawą jest dysponowanie odpowiednią ilością oznaczeń, których liczba nie może być mniejsza niż piętnaście.

Przedsiębiorstwo Poszukiwań Geofizycznych
Warszawa, ul. Stalingradzka 34
Nadesłano dnia 20 lutego 1971 r.

PIŚMIENNICTWO

AHRENS L. H. (1954) — Lognormal distribution of the elements. Geochim. Cosmochim. Acta, 5, p. 49—73, 6, p. 121—131. London.

AHRENS L. H. (1964) — The significance of the chemical bond for controlling the geochemical distribution of the elements. Pt. 1, Phys. Chem. Earth., 5, p. 1—54. Amsterdam.

AHRENS L. H. (1966) — Element distributions in specyfic igneous rocks — VIII. Geochim. Cosmochim. Acta, 30, p. 109—122. London.

AUBREY K. V. (1956) — Fregency distribution of elements in igneous rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 9, p. 83—89. London.

CHAYES F. (1954) — The lognormal distribution of the element (a discusion). Geochim. Cosmochim. Acta, 6, p. 119—120. London.

COULOMB R. (1958) — Statistical study of the geochemical dispersion of uranium in soils. W: Int. Geol. Congr. XX Session., p. 312—315, Mexica.

FORTUŃSKA H., JAWORSKI A. (1966) — Wstępne wyniki badań geochemicznych wykonanych w rejonie Ząbkowic Śląskich. Prz. geol., 14, p. 449—451, nr 10. Warszawa.

HAWKES H. E., WEBB J. S. (1962) — Geochemistry in mineral eksploration. Harper and Bow. Publ. New York, Ewanston.

JAWORSKI A. (1966) — Geochemiczna metoda kartowania żył lamprofirowych w Górach Świętokrzyskich. Tech. Poszuk. nr 10, p. 45—48. Warszawa.

JAWORSKI A. (1970*a*) — Przyczynek do znajomości geochemii strefy wietrzenia krakowskich skał magmowych. Prz. geol., 19, p. 12—20, nr 1. Warszawa.

JAWORSKI A. (1970*b*) — Geochemia pierwiastków grupy żelaza w strefie wietrzenia skał zasadowych i ultrazasadowych południowo-zachodniej i południowej Polski. Maszynopis rozprawy doktorskiej w Katedrze Mineralogii UJ. Kraków.

JAWORSKI A. (1972) — Zastosowanie kompleksowych metod geofizycznych do poszukiwań i rozpoznawania masywów skał ultrazasadowych i zasadowych w Sudetach. Tech. Poszuk., nr 39. Warszawa.

JIZBA Z. V. (1959) — Freguency distribution of elements in rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 16, p. 79—82, nr 1—2. London.

MILLER R. J., GOLDBERG E. D. (1955) — The normal distribution in geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta, 8, p. 53—62. London.

NAREBSKI W. (1966) — Geochemia pierwiastków grupy żelaza w amfibolitach formacji Hecla-Hoek Ziemi Wedel — Jalsberga (Spitsbergen Zachodni). Arch. Miner., 26, p. 167—214, nr 1—2. Warszawa.

SELYE H. (1967) — Od marzenia do odkrycia naukowego. PZWL. Warszawa.

SHAW D. M. (1961) — Element distribution laws in geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta, 23, p. 116—134. London.

SZUMLAS F. (1963) — Nikiel, kobalt i chrom w serpentynitach Sobótki na Dolnym Śląsku. Arch. Miner., 24, p. 5—116, nr 1. Warszawa.

БОНДАРЕНКО В. И. (1967) — Статистические методы изучения вулканогенных комплексов. Изд. Наука. Москва.

ВИСТЕЛЮС А. В. (1960) — Мера связи между членами парагенезиса и методы ее изучения. Зап. В. М. О., 77, стр. 147—158, № 2. Москва.

ГИНЗБУРГ И. И. (1957) — Опыт розработки теоретических основ геохимических методов поисков. Госгеолтехиздат. Москва.

ЛУКАШЕВ К. И., ЛУКАШЕВ В. К. (1967) — Теоретические основы геохимических поисков. Изд. Наука и Техника. Минск.

МЕЗЕНЦЕВ О. К., РАТНИКОВ В. М. (1964) — Статистическая обработка данных геохимических поисков. Разв. и Охр. Недр, № 10, стр. 10—75. Москва.

РАЗУМОВСКИЙ Н. К. (1941) — О значении логарифмически-нормальном законе распределения частиц при дроблении. Докл. АН СССР, 31, стр. 112—118, № 2. Москва.

РОДИОНОВ Д. А. (1964) — Функции распределения содержания элементов и минералов в изверженных горных породах. Изд. Наука. Москва.

РЫЖОВ П. А., ГУДКОВ В. М. (1966) — Применение математической статистики при разведке недр. Изд. Недра. Москва.

СМИРНОВ С. И. (1963) — Вероятно-статистическая оценка геохимического фона при поисках месторождений полезных ископаемых. Геохимия, № 3, стр. 333—344. Москва.

ТЮЛЕНЕВ А. И. (1969) — Ассоциации химических элементов в корах выветривания по данным корреляционного анализа. Докл. АН СССР, 187, стр. 436—439, № 2. Москва.

УРБАХ В. Ю. (1963) — Математическая статистика для биологов и медиков. Изд. АН СССР, Москва.

ШАРАПОВ И. П. (1965) — Применение математической статистики в геологии. Изд. Недра. Москва.

Анджей ЯВОРСКИ

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Резюме

В статье представлен метод статистической интерпретации результатов геохимических исследований, позволяющий делать объективные выводы о корреляционных связях между микроэлементами, имеющими место в любой геохимической среде.

Особенно ценную информацию о геохимической родстве элементов, а также о их сближенных способностях к миграции можно получить при применении формул: (5), (7), (9—14) и (12).

Установлено, что Ni, Co, Cr, а также Zn и Pb составляют ассоциацию элементов, характеризующуюся сильными связями прямой линейной корреляции в различных типах пород зоны гипергенезиса, а также в растениях, имеющихся на исследуемой территории.

Особенное внимание обращено на исследования типов размещения содержания микроэлементов в зоне гипергенезиса основных и ультраосновных пород. Оказалось, что большинство элементов группы железа, а также Cu, Zn и Pb характеризуются нормальным типом размещения в почвах, продуктах выветривания и в растениях. Это явление следует связывать со сложными физико-химическими процессами, происходящими в зоне гипергенезиса, с многостадийностью генезиса отложений этой зоны, а также с наличием описываемых элементов в многочисленных минералах и химических соединениях, растворимых в водах исследуемой геохимической среды.

Представленные статистические методы с успехом могут применяться и в других областях геологических наук.

Andrzej JAWORSKI

STATISTICAL INTERPRETATION IN GEOCHEMICAL RESEARCH

Summary

The paper presents a statistical method in the interpretation of the results of geochemical research, which allows us to draw objective conclusions as to the interrelation between trace elements in any geochemical environment.

Of particular importance are here data concerning both geochemical affinity of chemical elements and their migration ability, obtained due to the introduction of the formulae (5), (7), (9—11), and (12).

It has been ascertained that Ni, Co, Cr as well as Zn and Pb make an association of chemical elements, characterized by the strong connections of the simple linear correlation in various types of rocks from the zone of hypergenesis, as well as in plants growing in the areas considered.

In the research particular attention was paid to the distribution types of trace elements within the zone of hypergenesis of basic and ultrabasic rocks. It appears that most chemical elements of Fe group, as well as Cu, Zn and Pb, are characterized by normal type of distribution in soils, in weathered rock materials, and in plants. This phenomena should be related to the complex physical and chemical processes that take place in the zone of hypergenesis, to the multiphase genesis of the formations of this zone, and to the occurrence of these chemical elements in numerous mineral and chemical compounds, dissolved in water of the given geochemical environment. The statistical methods presented in this paper may satisfactorily be introduced into different domains of geological sciences.