

Л. И. ПЕЦ, П. А. ВАГАНОВ, С. Б. ФЕЛИЦЫН

**МНОГОМЕРНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ
ПО ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ
ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА**

В золах сжигания горючего сланца-кукерсита на Прибалтийской ГРЭС были определены содержания 50 химических элементов и методом парной корреляции установлены связи между ними [1, 2].

Для выявления ассоциаций макро- и микроэлементов и создания регрессионной модели эволюции элементного состава топочной и летучих зол сланца-кукерсита данные о концентрациях этих элементов, а также о дополнительно определенных концентрациях ртути и рения

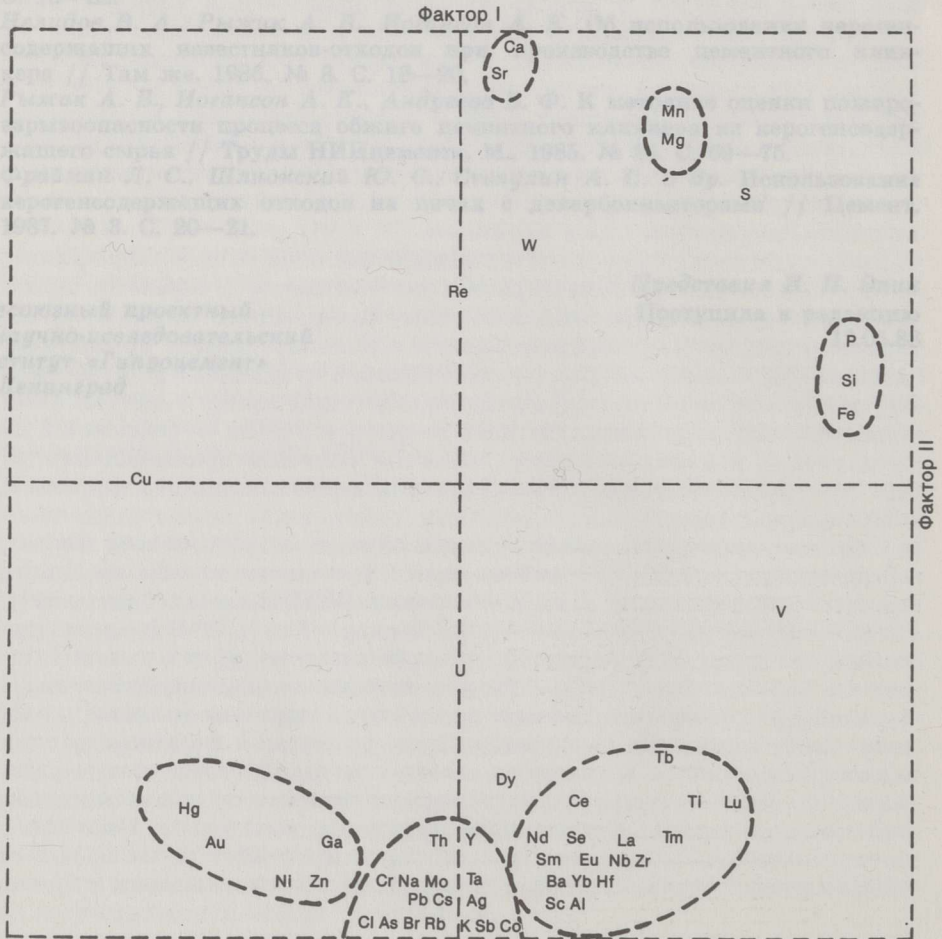


Рис. 1
Диаграмма значений факторных нагрузок элементов

были обработаны тремя методами многомерной статистики: 1) методом главных компонент R-модели факторного анализа (ГКФА) с построением диаграммы; 2) методом парагруппового кластерного анализа (ПКА) с построением дендрограммы и 3) методом пошаговой регрессии (ПР) с получением эффективных моделей тренд-поверхности. Многомерный статистический анализ осуществлен при помощи автоматизированной системы обработки геологической информации «Геология» по программе «Leader» (использованы также программы «Fasans», «Dendro» и «Trend») на ЭВМ ЕС-1035.

Методом ГКФА получена матрица значений факторных нагрузок, графическое отображение которой — диаграмма приведена на рис. 1. В квадранте положительных значений обоих факторов группируется большая часть микроэлементов: Ca, Mg и ассоциация Si—P—Fe. Основная масса микроэлементов объединена в большую ассоциацию, в которой выделяется несколько частей. Элементы Cu, Re и U, которые располагаются точно по осям координат факторных нагрузок, тоже можно рассматривать как отдельный ассоциат. Следовательно, этот метод дает приближенную картину ассоциаций элементов в золах сланца-кукерсита.

Методом ПКА проведена иерархическая классификация элементов по их многомерным данным. Она представлена в виде дендрограммы (рис. 2), где слева расположены элементы в порядке возрастания расстояния между ними в многомерном пространстве, а справа даны количественные результаты кластеризации в условных единицах межгруппового различия или сходства. Так, если Rb—Cs объединены

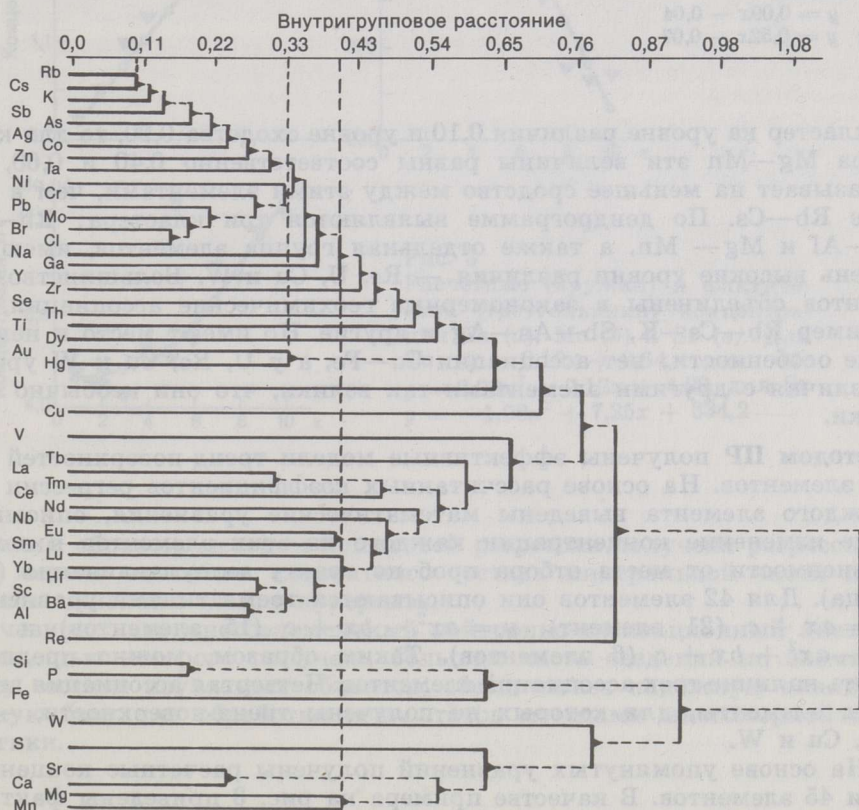


Рис. 2
Дендрограмма иерархической классификации элементов

Регрессионные уравнения, описывающие эволюцию содержания макро- и микроэлементов в топочной и летучих сланцевых золах котлоагрегатов

$$y = ax + c$$

Ti	$y = 0,02x + 0,39$
Al	$y = 0,30x + 6,2$
K	$y = 0,54x + 1,31$
Ba	$y = 9,13x + 169,24$
Y	$y = 0,51x + 11,37$
Sc	$y = 0,24x + 6,02$
Co	$y = 0,24x + 3,99$
Th	$y = 0,34x + 6,46$
Zr	$y = 6,23x + 74,40$
Hf	$y = 0,15x + 2,26$
Nb	$y = 0,42x + 7,53$
Ta	$y = 0,12x + 0,64$
La	$y = 0,78x + 17,75$
Ce	$y = 1,49x + 27,76$
Nd	$y = 0,72x + 17,04$
Eu	$y = 0,02x + 0,53$
S	$y = 0,12x + 2,89$
Tb	$y = 0,01x + 0,43$
Dy	$y = 0,05x + 2,72$
Tm	$y = 0,02x + 0,23$
Yb	$y = 0,05x + 1,01$

$$y = -ax + c$$

$$\text{Mg } y = -0,09x + 3,44$$

$$y = ax - c$$

Se	$y = 0,09x - 0,04$
Ag	$y = 0,52x - 0,07$

$$y = ax^2 - bx + c$$

Na	$y = 0,02x^2 - 0,008x + 0,1$
As	$y = 0,64x^2 - 2,73x + 10,48$
Sb	$y = 0,02x^2 - 0,04x + 0,40$
Cl	$y = 77,39x^2 - 101,02x + 421,35$
Br	$y = 12,30x^2 - 27,36x + 23,08$
Rb	$y = 1,73x^2 - 4,82x + 52,90$
Cs	$y = 0,12x^2 - 0,22x + 2,16$
Pb	$y = 1,39x^2 - 0,74x + 24,68$
Zn	$y = 2,87x^2 - 20,13x + 99,84$
Ni	$y = 0,41x^2 - 2,29x + 31,93$
Ga	$y = 0,47x^2 - 3,8x + 13,78$
Cr	$y = 0,82x^2 - 3,96x + 48,48$
Mo	$y = 0,09x^2 - 0,12x + 4,99$
Hg	$y = 0,02x^2 - 0,14x + 0,21$
Au	$y = 0,004x^2 - 0,003x + 0,01$

$$y = -ax^2 + bx + c$$

S	$y = -0,07x^2 + 0,68x + 0,61$
Fe	$y = -0,05x^2 + 0,61x + 3,86$
Mn	$y = -0,001x^2 + 0,005x + 0,08$
Ca	$y = -0,22x^2 + 0,68x + 45,19$
Sr	$y = -1,66x^2 + 7,25x + 334,23$
Lu	$y = -0,01x^2 + 0,09x + 0,23$

в кластер на уровне различия 0,10 и уровне сходства 0,90, то для кластера Mg—Mn эти величины равны соответственно 0,40 и 0,60, что указывает на меньшее сродство между этими элементами, чем в случае Rb—Cs. По дендрограмме выявляются три кластера: Rb—Hg, V—Al и Mg—Mn, а также отдельная группа элементов, имеющих очень высокие уровни различия — Re, U, Cu и W. Большинство элементов объединены в закономерные геохимические ассоциации, например Rb—Cs—K, Sb—As—Ag и другие. Но имеют место и некоторые особенности: нет ассоциации Co—Fe, а у U, Re, Cu и W уровни различия с другими элементами так велики, что они необычно одиноки.

Методом ПР получены эффективные модели тренд-поверхностей для 45 элементов. На основе рассчитанных коэффициентов регрессии для каждого элемента выведены математические уравнения, описывающие изменение концентрации каждого из этих элементов в золе в зависимости от места отбора проб по тракту золоулавливания (таблица). Для 42 элементов они описываются тремя типами уравнений: $y = ax + c$ (21 элемент), $y = ax^2 - bx + c$ (15 элементов) и $y = -ax^2 + bx + c$ (6 элементов). Таким образом, можно предположить наличие трех ассоциаций элементов. Четвертая ассоциация включает элементы, для которых не получены тренд-поверхности, — U, Re, Cu и W.

На основе упомянутых уравнений получены расчетные концентрации 45 элементов. В качестве примера на рис. 3 приведены фактические и расчетные концентрации для трех элементов (Ta, Mo, Sr). При расчетах переменная x для топочной золы принимает значение, равное 1, для золы пароперегревателей — 2 и 3, золы циклонов — 4 и 5,

золы I—IV электрофильтров — 6, 7, 8 и 9 соответственно, золы дымовой трубы — 10.

Обработка данных о концентрациях 52 элементов минеральной части сланца-кукерсита позволила условно классифицировать их на четыре ассоциации:

1. Si, P, Fe, S, Ca, Sr, Mg, Mn.
2. Ti, V, Zr, Hf, Nb, Ta, Ln, Y, Ba, Sc, Al.
3. Rb, Cs, K, Sb, As, Ag, Co, Zn, Ni, Cr, Pb, Mo, Br, Cl, Na, Ga, Se, Th, Au, Hg.
4. U, Cu, Re, W.

Первую группу составили большинство макроэлементов и микроэлемент Sr, по свойствам близкий к Ca. Во вторую группу вошли элементы, которые нелетучи в атомарном состоянии и в виде оксидов. Третью группу образовали высоколетучие, легковогоняющиеся в атомарном и оксидном состоянии элементы. Четвертую группу составили четыре элемента. Из них Re и W имеют наивысшие точки плавления. Наличие в ассоциации Cu и U требует дополнительных исследований.

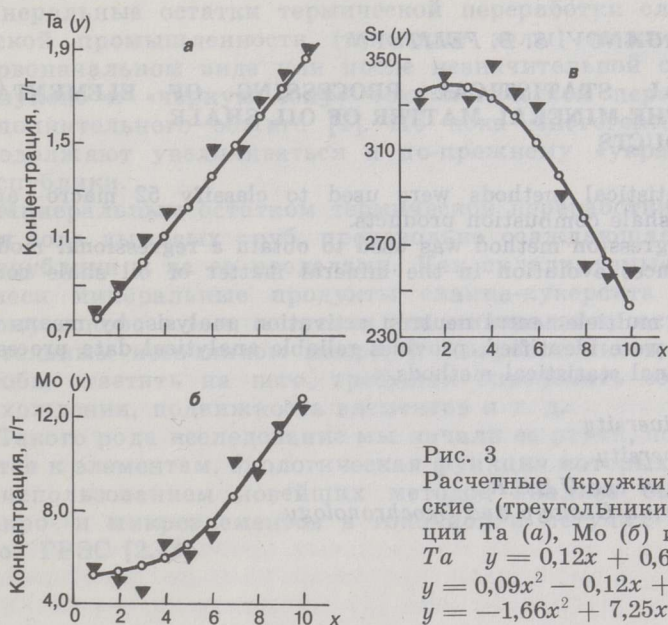


Рис. 3
 Расчетные (кружки) и фактические (треугольники) концентрации Ta (а), Mo (б) и Sr (в). Для Ta $y = 0,12x + 0,64$, для Mo $y = 0,09x^2 - 0,12x + 4,99$, для Sr $y = -1,66x^2 + 7,25x + 334,2$

Таким образом, методом пошаговой регрессии получена регрессионная модель эволюции элементного состава минеральной части продуктов сжигания сланца-кукерсита.

Очевидно, что многоэлементный нейтронно-активационный анализ, с помощью которого получена большая часть сведений по элементному составу изучаемых объектов, обеспечивает надежную аналитическую базу для обработки результатов методами многомерной статистики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пец Л. И., Ваганов П. А., Кнот И. и др. Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 4. С. 379—390.
2. Пец Л. И., Ваганов П. А., Шнир К. Лантаноиды в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Там же. 1986. Т. 3, № 4. С. 419—425.

Представил А. Я. Аарна
Поступила в редакцию
20.10.88

Таллинский технический
университет
Ленинградский государственный
университет
Институт геологии
и геохронологии докембрия
Академии наук СССР
г. Ленинград

L. I. PETS, P. A. VAGANOV, S. B. FELITSYN

MULTIDIMENSIONAL STATISTICAL PROCESSING OF ELEMENTAL ABUNDANCES IN THE MINERAL MATTER OF OIL SHALE COMBUSTION PRODUCTS

Multidimensional statistical methods were used to classify 52 macro- and microelements of oil shale combustion products.

The step-by-step regression method was used to obtain a regressional model of elemental abundances evolution in the mineral matter of oil shale combustion products.

It was shown that multielemental neutron activation analysis, by means of which most elements were identified, provides reliable analytical data processing by multidimensional statistical methods.

Tallinn Technical University
Leningrad State University
Academy of Sciences of the U.S.S.R.,
Institute of Precambrian Geology and Geochronology
Leningrad