

Razlikovanje apnencev s pomočjo statističnih metod

The distinction of limestone by statistical methods

SIMONA JARC

Oddelek za geologijo, NTF, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 12, Ljubljana, Slovenija;
E-mail: simona.jarc@ntfgeo.uni-lj.si

Received: October 20, 2005 **Accepted:** November 24, 2005

Izvilleček: Preiskani slovenski apnenci imajo enostavno kemično in mineralno sestavo, so razmeroma čisti; vsebujejo preko 91 mas.% CaCO_3 . Kljub majhnim razlikam v kemični sestavi in majhni vsebnosti magnezija v kalcitni rešetki (manj kot 0,6 mas.%), pa lahko apnence z natančno kemično analizo med seboj razlikujemo. Glede na rezultate t-testa in clusterske analize se preiskovani apnenci najbolj razlikujejo glede vsebnosti SiO_2 , Al_2O_3 , MgO in Sr . Na osnovi detajlne kemične analize in uporabe ustreznih statističnih metod bi tako apnencem lahko celo določili njihov izvor.

Abstract: The analysed Slovenian limestones have relatively simple chemical and mineral composition. They contain above 91 wt.% CaCO_3 , respectively. However, these small differences in composition and the very small amount of magnesium in calcite lattice (less than 0.6 wt.%) may aid in differentiating the limestone. The results of t-test and cluster analysis are in good agreement. The content of SiO_2 , Al_2O_3 , MgO and Sr have the largest influence in distinction of investigated limestones. Therefore, the use of statistical methods is very helpful in their identification.

Key words: limestone, chemical composition, t-test, cluster analysis

Ključne besede: apnec, kemična sestava, t-test, clusterska analiza

Uvod

Statistične metode nam lahko pomagajo pri identifikaciji kamnin in določanju njihovega izvora. Provenienco apnenca sem skušala določiti na osnovi njegove detajlne kemične analize in uporabo t-testa enakosti populacijskih povprečij ter clusterske analize. Vzorci so bili izbrani iz nekaterih aktivnih in občasno delujočih kamnolomov apnenca: iz Lipice (LiU1, LiU2, LiF1 in LiF2), Hotavelj (H1 do H7), Lesnega Brda (LB1 in LB2) in Drenovega Griča (DG1 in

DG2). Mineralna sestava preiskovanih apnencev je opisana v JARC & MIRTIC (v tisku). Za primerjavo sem analizirala še dva vzorca glinenih primesi v hotaveljskem apnencu (HV1 in HV2).

ANALITIKA

Kemična analiza je bila opravljena v laboratoriju ACME v Kanadi. Vsebnosti oksidov in prvin ter žarilne izgube (LOI – loss of ignition) so bile določene z metodo induktivno vezane plazme emisijske spektro-

Tabela 1. Kemična sestava vzorcev. Količine oksidov, žarilne izgube (LOI), ogljika in žvepla so v masnih odstotkih, ostalih prvin v ppm.

Table 1. Chemical composition of investigated samples. All oxides, carbon, sulfur and loss of ignition content are in weight %, other elements are in ppm.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃
LiU1	<0,02	0,12	0,07	0,35	55,63	0,02	<0,04	0,01	0,01	<0,01	0,001
LiU2	0,02	0,1	0,1	0,3	55,96	0,01	0,04	0,02	0,03	<0,01	0,01
LiF1	<0,02	0,09	0,07	0,31	55,76	0,03	<0,04	0,01	0,03	<0,01	0,004
LiF2	<0,02	0,08	0,09	0,28	56,03	0,02	<0,04	<0,01	0,02	<0,01	0,006
LB1	1,26	0,77	0,29	0,42	54,00	0,03	0,12	0,04	0,08	0,01	0,003
LB2	1,66	0,99	0,34	0,44	53,82	0,02	0,18	0,04	0,01	0,01	0,005
H1	0,21	0,17	0,05	0,91	54,91	0,03	<0,04	0,01	0,04	0,02	0,004
H1p	0,38	0,15	0,05	0,94	54,56	<0,01	<0,04	<0,01	0,02	0,02	0,004
H2	0,31	0,17	0,07	0,69	55,42	0,02	0,04	0,01	0,03	0,02	0,003
H3	1,12	0,48	0,21	0,67	53,85	0,04	0,12	0,01	0,05	0,03	0,002
H4	1,33	0,64	0,24	0,62	54,03	0,02	0,19	0,02	0,04	0,03	0,001
H5	0,58	0,31	0,59	0,52	54,24	<0,01	0,06	0,01	0,04	0,05	0,006
H6	0,84	0,42	0,75	0,45	54,08	0,04	0,12	0,01	0,03	0,05	0,006
H6p	0,95	0,42	0,72	0,46	54,16	<0,01	0,12	<0,01	0,02	0,05	0,003
H7	0,83	0,42	0,79	0,47	54,49	0,01	0,1	0,01	0,01	0,05	0,001
HV1	17,29	8,36	5,91	5,09	29,75	0,03	3,07	0,18	0,05	0,08	0,01
HV2	18,44	8,77	6,09	4,78	28,96	0,01	3,26	0,19	0,07	0,08	0,01
DG1	1,47	0,77	0,51	0,83	51,75	0,03	0,12	0,03	0,02	0,01	0,004
DG2	1,73	0,88	0,82	0,77	51,00	0,05	0,11	0,04	0,01	0,01	0,002

	Ba	Ni	Sr	Zr	Y	Nb	Sc	LOI	C/TOT	S/TOT
LiU1	<5	<20	189	<10	<10	<10	<10	43,7	11,7	0,01
LiU2	<5	<20	188	100	<10	<10	<10	43,4	11,7	0,03
LiF1	<5	<20	261	<10	<10	<10	<10	43,6	11,6	0,01
LiF2	<5	<20	220	<10	<10	<10	<10	43,4	11,7	0,04
LB1	5	<20	133	139	<10	<10	<10	42,9	11,2	0,01
LB2	9	<20	110	<10	<10	<10	<10	42,5	11,4	0,01
H1	5	<20	101	<10	<10	<10	<10	43,6	11,8	0,01
H1p	<5	<20	100	13	<10	<10	<10	43,7	11,4	0,01
H2	<5	<20	98	<10	<10	<10	<10	43,2	11,7	0,01
H3	<5	<20	96	125	<10	<10	<10	43,4	11,6	0,01
H4	5	<20	95	<10	<10	<10	<10	43	11,4	0,01
H5	8	<20	99	<10	<10	<10	<10	43,6	11,3	0,01
H6	5	<20	94	10	<10	<10	<10	43,1	11,5	0,01
H6p	7	<20	95	<10	<10	<10	<10	43,1	11,5	0,01
H7	7	<20	96	<10	<10	<10	<10	42,9	11,8	0,01
HV1	69	25	59	77	<10	<10	<10	30,2	7,61	0,01
HV2	71	24	55	95	10	<10	<10	29,4	7,07	0,03
DG1	13	<20	972	12	<10	<10	<10	44,4	13,1	0,23
DG2	13	<20	1055	29	<10	<10	<10	44,5	14,2	0,37

metrije (ICP-ES), celotni ogljik in žveplo pa z Leco (ACME, 1999). Za silikatno analizo so 0,2 g vzorca talili z 1,2 g LiBO_2 in raztopili v 100 ml 5 % HNO_3 . Žarilno izgubo so določili glede na spremembo mase vzorca po 1 uri žganja pri temperaturi 1000 °C. Rezultati kemične analize so v tabeli 1.

Rezultati kemične analize kažejo, da so količine niklja, cirkonija, itrija, niobija in skandija v vseh vzorcih pod mejo detekcije, zato ti rezultati v nadaljevanju niso upoštevani.

Pravilnost analitike je bila ugotovljena s pomočjo standardov SO-15 in CSA, natančnost ali ponovljivost izbrane metode pa z večkratnimi analizami (vzorci označeni s **p**) istega vzorca (SWAN & SANDILANDS, 1995, ZUPANČIČ, 1994). Pravilnost metode določanja kemične sestave je zelo dobra, saj odstopanja analitskih in priporočenih vrednosti niso večje od 6 %, v splošnem pa

so analitske nekoliko nižje od priporočenih vrednosti, prav tako je natančnost metode zadovoljiva (JARC, 2000). Slabšo natančnost zasledimo le pri tistih oksidih in prvinah, katerih količine so zelo majhne, še posebej, če je količina na meji detekcije. Pri višjih količinah (npr. CaO) je natančnost dane metode določanja kemične sestave dobra (JARC, 2000).

OSNOVNE STATISTIKE, NORMALNOST PORAZDELITVE IN KORELACIJE

Osnovne statistike količin oksidov in prvin 19 vzorcev (N) so podane v tabeli 2. Srednje vrednosti so podane z aritmetično sredino ($\bar{x}$), mediano (Me), geometrično sredino (x_G), razpršenost podatkov pa z razponom (razlika med najvišjo (max) in najnižjo (min) vrednostjo) ter z aritmetičnim (s) in geometrijskim (s_G) standardnim odklonom ter z aritmetično (s^2) in geometrično (s_G^2)

Tabela 2. Osnovne statistike: aritmetična ($\bar{x}$) in geometrična (x_G) sredina, mediana (Me), razpon vrednosti ($min-max$), kvartilni razpon ($Q_{25}-Q_{75}$), aritmetični (s) in geometrični (s_G) standardni odklon, aritmetična (s^2) in geometrična (s_G^2) varianca, asimetričnost ($\sqrt{b_1}$) in sploščenost (b_2) naravnih vrednosti ter asimetričnost ($\sqrt{b_{1L}}$) in sploščenost (b_{2L}) logaritmiranih vrednosti. Število vzorcev (N) je 19.

Table 2. Basic statistics: arithmetic ($\bar{x}$) and geometric (x_G) mean, median (Me), range ($min-max$), quartiles ($Q_{25}-Q_{75}$), arithmetic (s) and geometric (s_G) standard deviation, arithmetic (s^2) in geometric (s_G^2) variance, skewness ($\sqrt{b_1}$), kurtosis (b_2) and skewness ($\sqrt{b_{1L}}$) and kurtosis (b_{2L}) of logarithmic values. The number of samples (N) is 19.

	$\bar{x}$	x_G	Me	$min-max$	$Q_{25}-Q_{75}$	s	s^2	s_G	s_G^2	$\sqrt{b_1}$	b_2	$\sqrt{b_{1L}}$	b_{2L}
SiO_2	2,550	0,465	0,840	0,01-18,44	0,21-1,47	5,431	29,49	9,399	88,340	2,746	6,353	0,299	1,376
Al_2O_3	1,269	0,428	0,420	0,08-8,77	0,15-0,77	2,588	6,70	3,788	14,347	2,739	6,309	10,469	10,222
Fe_2O_3	0,935	0,304	0,290	0,05-6,09	0,07-0,75	1,807	3,26	4,265	18,187	2,679	6,075	4,560	1,132
MgO	1,016	0,655	0,520	0,28-5,09	0,42-0,83	1,397	1,95	2,228	4,964	2,697	6,172	56,535	952,899
CaO	51,705	50,911	54,160	28,96-56,03	53,82-55,42	7,980	63,69	1,216	1,479	-2,669	6,030	0,002	1766453
Na_2O	0,022	0,018	0,020	0,005-0,05	0,01-0,03	0,013	0,00	2,079	4,321	0,358	0,538	0,208	4,571
K_2O	0,408	0,094	0,110	0,02-3,26	0,02-0,12	0,974	0,95	4,408	19,430	2,788	6,499	19,854	67,504
TiO_2	0,035	0,017	0,010	0,005-0,19	0,01-0,04	0,054	0,00	2,923	8,543	2,561	5,624	12,139	4,807
P_2O_5	0,032	0,027	0,030	0,01-0,08	0,02-0,04	0,020	0,00	1,920	3,685	1,002	0,689	0,641	6,499
MnO	0,028	0,012	0,020	0,0005-0,08	0,01-0,05	0,026	0,00	6,050	36,601	0,861	0,221	0,095	2,083
Cr_2O_3	0,005	0,004	0,004	0,001-0,01	0,002-0,006	0,003	0,00	2,090	4,367	0,865	0,065	0,374	3,189
Ba	12,526	6,624	5,000	3,0-71,0	3,0-9,0	20,500	420,26	2,633	6,933	2,680	6,066	39,271	148,143
Sr	216,632	141,791	100,000	55,0-1055,0	95,0-189,0	286,255	81942	2,223	4,943	2,634	5,939	44,475	294,868
LOI	41,979	41,723	43,400	29,4-44,5	42,9-43,6	4,321	18,67	1,127	1,269	-2,736	6,317	0,002	2570946
C	11,331	11,207	11,600	7,07-14,2	11,4-11,7	1,574	2,48	1,173	1,377	-1,580	4,004	0,008	79428,6
S	0,044	0,017	0,010	0,01-0,37	0,01-0,03	0,094	0,01	2,990	8,938	3,068	9,080	133,374	5490,109

primerih (n.pr. korelacija koeficienta med CaO ali MgO in Ba) je korelacijski koeficient relativno visok in je posledica posameznih nenormalno visokih ali nizkih vrednosti.

TEST ENAKOSTI POPULACIJSKIH POVPREČIJ

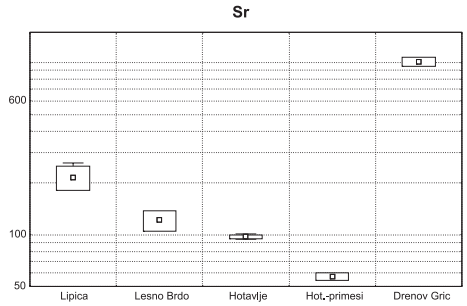
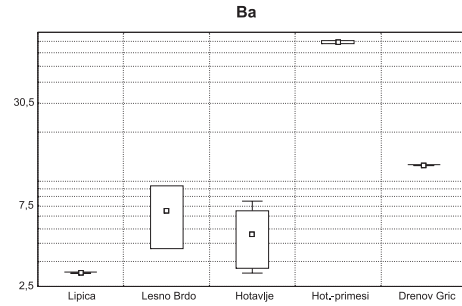
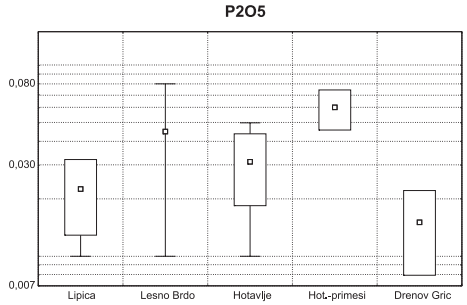
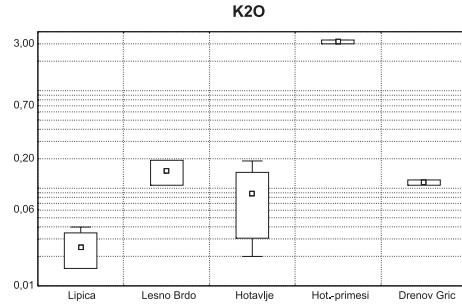
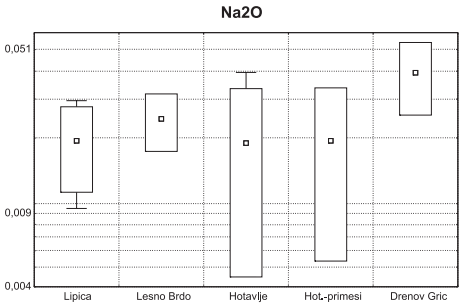
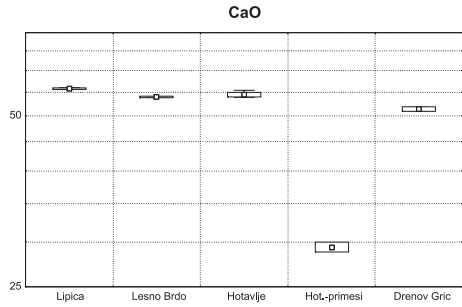
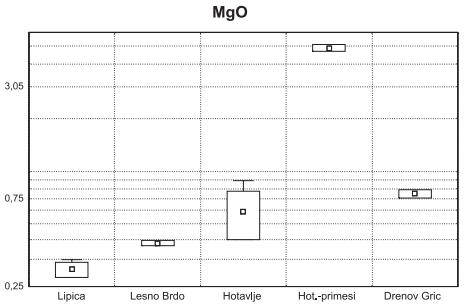
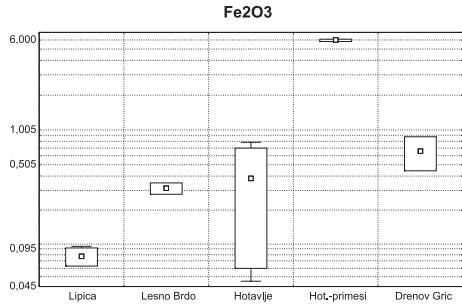
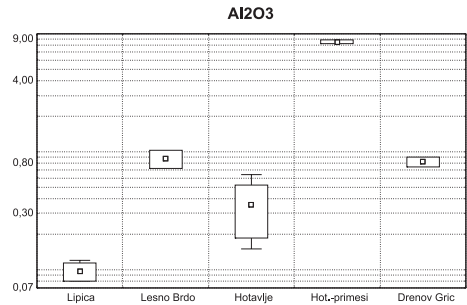
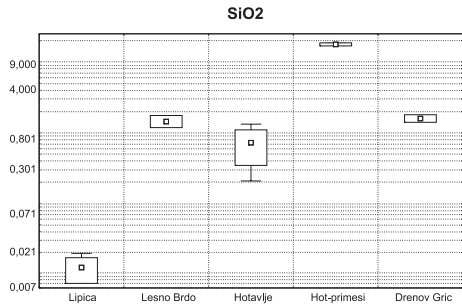
S t-testom enakosti populacijskih povprečij sem poskušala ugotoviti, ali lahko preiskovane apnenice med seboj statistično razlikujemo.

Tabela 4. t-test enakosti populacijskih povprečij. F_{x-y} – rezultat testa populacijskih varianc posameznih skupin, t_{x-y} – rezultat testa enakosti populacijskih povprečij posameznih skupin, * – skupini se na 95 % ravni zaupanja statistično razlikujeta.

Table 4. t test of equality of population means. F_{x-y} – population variance result of individual groups, t_{x-y} – t-test of equality of population means result of individual groups, * – the groups are statistically different on 95 % confidence interval.

	F_{1-2}	t_{1-2}	F_{1-3}	t_{1-3}	F_{1-4}	t_{1-4}	F_{1-5}	t_{1-5}	F_{2-3}	t_{2-3}
SiO ₂	3200,0	-11,813*	5871,78	-3,643*	26450,0	-50,698*	1352,0	-19,919*	1,835	2,509*
Al ₂ O ₃	82,971	-11,412*	95,143	-2,991*	288,170	-67,102*	20,743	-20,189*	1,147	4,073*
Fe ₂ O ₃	5,556	-12,238*	459,346	-1,839	72,000	-105,200*	213,556	-6,094*	82,682	-0,298
MgO	4,333	-5,237*	40,154	-3,401*	55,440	-47,459*	2,077	-17,060*	174,000	-1,503
CaO	2,076	13,059*	7,273	5,500*	9,280	95,199*	8,362	16,699*	15,101	-1,381
Na ₂ O	1,333	-0,730	3,135	0,071	3,000	0	3,000	-2,309	4,181	0,514
K ₂ O	18,000	-6,299*	32,444	-2,138	180,500	-53,532*	2,000	-11,110*	1,803	1,433
TiO ₂	0,000	-6,093*	2,111	0,421	1,260	-30,889*	1,263	-4,222*	0,000	9,400*
P ₂ O ₅	26,727	-0,995	1,758	-1,202	2,180	-3,974*	1,833	0,961	15,207	0,872
MnO	-	-	0,000	-4,804*	-	-	-	-	0,000	-2,435*
Cr ₂ O ₃	7,125	0,432	4,071	1,258	-	-1,678	7,125	0,777	1,750	0,467
Ba	0,000	-3,266*	0,000	-2,168	-	-109,411*	-	-	2,215	1,193
Sr	4,468	3,480*	193,394	10,807*	147,710	6,102*	2,915	-22,071*	43,282	5,287*
LOI	3,556	4,961*	3,827	1,498	14,220	50,919*	4,500	-7,934*	1,076	-2,577*
C	8,000	5,222*	13,111	1,269	58,320	25,569*	242,000	-5,828*	1,639	-1,846
S	0,000	1,111	0,000	2,655*	1,130	0,195	43,556	-6,262*	-	-

	F_{2-4}	t_{2-4}	F_{2-5}	t_{2-5}	F_{3-4}	t_{3-4}	F_{3-5}	t_{3-5}	F_{4-5}	t_{4-5}
SiO ₂	8,266	-26,947*	2,367	-0,587	4,505	-48,541*	4,343	3,045*	19,564	-27,591*
Al ₂ O ₃	3,473	-33,033*	4,000	0,447	3,029	-56,963*	4,587	3,790*	13,893	-36,467*
Fe ₂ O ₃	12,960	-60,862*	38,440	-2,229	6,380	-23,467*	2,151	1,147	2,966	-29,766*
MgO	240,250	-29,004*	9,000	-11,700*	1,381	-28,870*	19,333	1,184	26,694	-26,191*
CaO	19,262	60,611*	17,361	6,573*	1,276	63,845*	1,150	-7,799*	1,110	40,430*
Na ₂ O	4,000	0,447	4,000	-1,342	1,045	-0,049	1,045	1,823	1,000	1,414
K ₂ O	10,028	-30,263*	36,000	1,151	5,563	-56,295*	64,889	0,648	361,000	-32,061*
TiO ₂	0,000	-29,000*	0,000	1,000	2,667	-47,488*	2,667	6,784*	1,000	-21,213*
P ₂ O ₅	12,250	-0,412	49,000	0,849	1,241	-2,873*	3,222	-1,690	4,000	-4,025
MnO	-	-	-	-	0,000	-4,235*	0,000	-2,435*	-	-
Cr ₂ O ₃	0,000	-6,000*	1,000	0,707	0,000	-4,835*	1,750	-0,233	0,000	-7,000*
Ba	4,000	-28,175*	0,000	-3,000	1,806	-44,805*	0,000	5,632*	0,000	-57,000*
Sr	33,063	5,526*	13,023	-20,713*	1,309	20,409*	563,646	59,500*	430,563	23,022*
LOI	4,000	28,845*	16,000	-8,489*	3,716	51,537*	17,222	5,349*	64,000	36,342*
C	7,290	13,754*	30,250	-4,204	4,448	25,326*	18,458	8,631*	4,150	10,299*
S	0,000	-1,000	0,000	-4,143	0,000	-2,714*	0,000	11,242*	49,000	3,960



*

Vzorci sem razporedila v pet skupin glede na posamezna nahajališča. V prvi skupini so vzorci iz Lipice (LiU1, LiU2, LiF1 in LiF2), v drugi skupini je lesnobrski apnenec (LB1 in LB2), sledi skupina hotaveljskega apnenca (H1 – H7). Vzorec HV predstavlja svojo (četrto) skupino, ker se že po sestavi močno razlikuje od vseh ostalih; gre za glinene primesi v hotaveljskem apnencu. V peto skupino sem uvrstila črni apnenec z Drenovega Griča (DG1 in DG2). Dvostranski *t*-test sem izvajala z računalniškim programom CSS z naravnimi vrednostmi. Vrednosti *t* so izračunane na podlagi izidov testa *F*, ki ugotavlja podobnost populacijskih varianc.

Rezultati (tabela 4) so pokazali, da se skupine med seboj statistično razlikujejo po količini večine oksidov in prvin na ravni zaupanja 95 %. Torej bi lahko že z geokemično analizo apnenca določili njegov izvor oz. nahajališče. Seveda bi bilo potrebno narediti bistveno večje število kemičnih analiz vseh apnencev iz različnih nahajališč, da bi lahko postavili statistične meje količin posameznih oksidov in prvin, na osnovi katerih bi ugotavljali izvor apnenca. Nekateri vrednosti *F* so zelo visoke in nam pri tako majhnem številu vzorcev kažejo na "nestabilnost" podatkov; varianca znotraj posamezne skupine je ob tako majhnem vzorcu prevelika, zato so vrednosti nezanesljive; primer apnenca iz Hotavelj, ki ima pri večini analiziranih prvin zelo širok vrednosti (slika 1). V našem primeru je bilo

vzorcev apnencev vsekakor premalo, da bi lahko točno definirali kemično sestavo apnencev iz posameznih nahajališč. Kljub temu pa je test enakosti populacijskih povprečij pokazal, da se vzorec HV, ki predstavlja glinene primesi v hotaveljskem apnencu, popolnoma razlikuje od vseh ostalih (vrednosti *t* so zelo visoke). Glede na izračunane vrednosti *t* za vse prvine v dani skupini se statistično najmanj razlikujeta apnenca z Lesnega Brda in iz Hotavelj (vrednosti *t* so malo višje od kritične vrednosti *t* na ravni zaupanja 95 %), kar je tudi razumljivo, saj sta genetsko podobna (JARC, 2000). Apnenec z Drenovega Griča se od ostalih apnencev razlikuje predvsem po povečani količini organske snovi. Posamezna nahajališča se razlikujejo predvsem po vsebnosti SiO_2 , Al_2O_3 , MgO in Sr , medtem ko se vrednosti Fe_2O_3 (kljub visokim vrednostim *t*), CaO , K_2O , P_2O_5 , Na_2O lahko prekrivajo in jih ne moremo uporabiti za identifikacijo apnencev (slika 1). Za ločevanje različnih tipov apnencev so vsekakor zanesljivejši tisti oksidi in prvine, ki nastopajo v večjih količinah, medtem ko oksidi in prvine v manjših količinah pokažejo tudi manjše statistične razlike. Kot primer lahko navedemo Na_2O , katerega vsebnost je v vseh vzorcih na meji detekcije, *t*-test pa ne da nobenih statistično značilnih razlik med izbranimi skupinami glede na njegovo količino.

*

Slika 1. Prikaz srednjih vrednosti, standardnih odklonov ter maksimalnih in minimalnih vrednosti nekaterih oksidov oz. prvin v posameznih nahajališčih. Skala je logaritemska.

Figure 1. Box-Whiskers diagrams of means, standard deviations and ranges (max-min) of some analysed oxides and elements in investigated limestone quarries. Logarithmic scale.

CLUSTERSKA ANALIZA

Cilj clusterske analize je združevanje posameznih objektov v skupine glede na podobnost med njimi. Uporabila sem clustersko analizo tipa k-mean, ki se od običajne loči po tem, da vnaprej določimo število skupin (k). Osnova izračuna te metode je "obrnjena" analiza variance. Računalniški program CSS razdeli vzorce v vnaprej določeno število skupin (k) tako, da je varianca znotraj skupine čim manjša, varianca med skupinami pa čim večja. Statistično značilnost rezultatov določi s testom F. Višja kot je vrednost F, bolj učinkovito spremenljivka vpliva na ločevanje vzorcev v skupine. Uporabljeni podatki pa morajo biti standardizirani tako, da je povprečna vrednost posamezne spremenljivke 0, standardni odklon pa 1 (ZUPANČIČ, 1994).

Ker sem poskušala ugotoviti, ali se apnenici iz posameznih nahajališč statistično razlikujejo, sem tudi clustersko analizo tipa k-mean izvedla s petimi skupinami. Rezultati so podani v tabeli 5. Čim večja je vrednost F, večji je vpliv spremenljivke na uvrstitev vzorca v določeno skupino. Na uvrstitev v posamezne skupine najbolj vplivajo spremenljivke CaO, K₂O, Sr ter SiO₂ in Al₂O₃, kar je pričakovano, saj so to oksidi in prvine, ki so vezani na karbonate in glinene minerale. Medtem ko količine Na₂O, Cr₂O₃ in P₂O₅ na uvrstitev v skupine ne vplivajo. Podobne rezultate dobimo s t-testom enakosti populacijskih povprečij, kjer so vrednosti SiO₂, Al₂O₃, MgO in Sr tiste, ki so najbolj značilne za posamezne apnenice. Rezultati obeh statističnih metod tako potrjujejo, da na obilnost prvine vpliva predvsem prisotnost minerala v kamnini oz. vsebnost "nečistoč" v kalcitni rešetki.

Tabela 5. Rezultati analize variance clusterske analize tipa k-mean za 5 skupin.

Table 5. k-mean cluster analysis results for 5 groups.

	varianca		F
	med skupinami	znotraj skupine	
SiO ₂	528,0	2,7	697,2
Al ₂ O ₃	120,0	0,7	618,9
Fe ₂ O ₃	58,0	0,9	226,6
MgO	35,0	0,4	332,6
CaO	1143,0	3,0	1347,2
Na ₂ O	0,0	0,0	1,2
K ₂ O	17,0	0,1	1144,7
TiO ₂	0,0	0,0	154,7
P ₂ O ₅	0,0	0,0	7,7
MnO	0,0	0,0	15,3
Cr ₂ O ₃	0,0	0,0	3,7
Ba	7520,0	44,5	591,5
Sr	1467763,0	7195,9	713,9
LOI	334,0	1,6	713,1
C	44,0	1,0	146,2
S	0,0	0,0	48,1

V prvo skupino so uvrščeni vsi vzorci iz Lipice (LiU1, LiU2, LiF1 in LiF2), v drugo oba vzorca z Drenovega Griča (DG1 in DG2), sledi samostojen vzorec iz Lesnega Brda (LB1), četrta skupina je najbolj številčna in združuje en vzorec iz Lesnega Brda in vse vzorce apnenca iz Hotavelj (LB2, H1, H1p, H2, H3, H4, H5, H6, H6p, H7), svojo skupino pa predstavljata tudi vzorca glinenih vložkov iz Hotavelj (HV1 in HV2). Rezultati clusterske analize se ujemajo z rezultati t-testa enakosti populacijskih povprečij, kjer sem skupine definirala sama. Izjema je le vzorec lesnobrdskega apnenca (LB2), ki ga je clusterska analiza uvrstila v skupino apnencev iz Hotavelj. Oba tipa apnenca (iz Hotavelj in z Lesnega Brda) sta genetsko podobna (JARC, 2000) in torej glede na kemično sestavo podobna. Tudi rezultati t-testa enakosti populacijskih povprečij pokažejo najmanjšo statistično razliko med tema razredoma apnencev.

REZULTATI IN RAZPRAVA

Število vzorcev je za statistično obdelavo majhno, kljub temu pa sem poskušala dobiti ocene količin oksidov in prvin, ki bi mi pomagale pri identifikaciji apnencev. Pri določanju provenience apnenca sem uporabila dve neodvisni statistični metodi: clustersko analizo in *t*-test enakosti populacijskih povprečij.

Preiskovani slovenski apnenci, z izjemo vzorca glinenih primesi v hotavelskem apnencu, so kemično relativno čisti CaCO_3 . Z izjemo apnenca z Drenovega Griča (91 mas.% CaCO_3) vsebujejo preko 95 mas.% CaCO_3 . Po sestavi so si zelo podobni, delež primesnih prvin je relativno majhen. Kljub majhnim razlikam v sestavi, pa apnence z natančno kemično analizo in statistično obdelavo podatkov med seboj lahko razlikujemo, predvsem po vsebnosti SiO_2 , Al_2O_3 , MgO in Sr . Korelacija med analiziranimi oksidi in prvinami pokaže, da je CaO vezan predvsem na mineral kalcit, ki je kemično relativno čist (negativna korelacija z ostalimi oksidi in prvinami). Ostale prvine so vezane predvsem na druge minerale, gre za minerale smektitove in kloritove skupine ter na muskovit (JARC & MIRTČ, v tisku).

S pomočjo *t*-testa enakosti populacijskih povprečij sem preverila uvrščanje vzorcev v "geokemične" skupine, glede na posamezna nahajališča: Lipica, Lesno Brdo, Hotavlje - apnenci, Hotavlje - glinene primesi, Drenov Grič. Rezultati *t*-testa so pokazali, da se skupine med seboj statistično razlikujejo glede na količine večine analiziranih oksidov in prvin na 95 % ravni zaupanja. Glede na izračunane vrednosti *t* za vse prvine v dani

skupini se statistično najmanj razlikujeta apnenca z Lesnega Brda in iz Hotavelj, ki sta tudi genetsko podobna. Vzorec glinenih vključkov iz Hotavelj pa se, po pričakovanjih, popolnoma razlikuje od vseh ostalih. Apnenec z Drenovega Griča se od ostalih apnencev razlikuje predvsem po povečani količini organske snovi; ta mu daje tudi značilno, črno barvo. Tudi clustersko analizo sem izvedla s petimi skupinami. V tem primeru se na podlagi uporabljenega računalniškega programa vzorci razporedijo v skupine na osnovi podobnosti med njimi. Rezultati clusterske analize se dobro ujemajo z rezultati *t*-testa enakosti populacijskih povprečij.

Apnenci se, kljub majhnim razlikam v kemični sestavi, statistično razlikujejo. Nahajališče apnenca bi torej lahko določali z detajlno kemično analizo.

SKLEPI

Preiskovani apnenci so razmeroma čisti, vsebujejo preko 91 mas.% CaCO_3 , izjema je le vzorec glinenih primesi iz Hotavelj, kjer vsebnost karbonata znatno nižja (približno 52 mas.% CaCO_3). CaO je z večino oksidov in prvin negativno koreliran, kar kaže na relativno čist kalcit. Dobra korelacija med SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 in K_2O torej kaže na prisotnost drugih mineralov, predvsem gre za glinene minerale.

Rezultati *t*-testa enakosti populacijskih povprečij apnencev iz 4 nahajališč so pokazali, da se apnenci med seboj statistično razlikujejo na 95 % ravni zaupanja. Največje razlike so v vsebnosti SiO_2 , Al_2O_3 , MgO in Sr , torej tistih prvin, ki so vezane na

prisotnost glinenih mineralov, sljud in čistost kalcita. Statistično se najmanj razlikujeta apnenca iz Hotavelj in Lesnega Brda, ki sta tudi genetsko podobna. Vzorec glinenih primesi iz Hotavelj pa se, po pričakovanjih, popolnoma razlikuje od vseh ostalih.

Clusterska analiza je potrdila rezultate *t*-testa. Največja je podobnost med apnencema iz Hotavelj in Lesnega Brda. Kljub temu da so preiskovani apnenci zelo čisti (preko 95 mas.% CaCO_3 , apnenec z Drenovega Griča pa vsebuje le 91 mas.% CaCO_3) in tudi po sestavi zelo podobni, bi jih z natančno kemično analizo lahko ločevali. V tem primeru gre le za pilotske vzorce, s pomočjo katerih sem poskušala samo pokazati, da se apnenci, kljub majhnim razlikam v kemični sestavi, statistično razlikujejo.

Seveda bi bilo potrebno narediti bistveno večje število kemičnih analiz vseh apnencev iz različnih nahajališč, da bi lahko postavili statistične meje količin posameznih oksidov in prvin, na osnovi katerih bi ugotavljali provenienco apnenca.

SUMMARY

The distinction of limestone by statistical methods

The identification of limestone by two independent statistical analysis, *t*-test and cluster analysis was tested on some Slovenian samples from Lipica, Hotavlje, Lesno Brdo and Drenov Grič. The results of detailed chemical analysis are in Table 1. The accuracy and precision of the analytical technique are satisfactory (JARC, 2000). The

mineral composition of investigated samples is described in JARC & MIRTIC (in press).

The composition of the investigated limestones is very similar. The limestone from Drenov Grič contains the lowest amount of CaCO_3 – above 91 wt.%, whereas the others contain above 95 wt.% of CaCO_3 . The analysis of clay layer in Hotavlje limestone (sample HV) was made for the comparison. Mineral calcite is relatively pure, as seen in the negative correlations between CaO and other oxides (Table 3). Therefore, the other elements are due to minerals like smectite or chlorite and muscovite (JARC & MIRTIC, in press).

The *t*-test is used in testing the difference between two population means based on differences found between sample means and considering variance and number of observations. The tested groups were determined accordingly to the limestone quarry: in first group are samples from Lipica quarry (LiU1, LiU2, LiF1 and LiF2), in second group are samples from Lesno Brdo (LB1 and LB2), in third group is limestone from Hotavlje (H1 – H7), the claylayer from Hotavlje quarry (HV1 and HV2) represents the fourth group and in fifth group are samples from Drenov Grič (DG1 and DG2). Two-way *t* test was calculated by programme CSS Statistica. The results are in Table 4. The defined groups are statistically different as to almost all analysed oxides and elements on 95 % confidence interval, but the greatest differences are in content of SiO_2 , Al_2O_3 , MgO and Sr. Therefore, *t*-test is very helpful in the identification of the limestone regardless of their very similar chemical compositions.

Cluster analysis is a useful technique for grouping objects into unknown groups. The k-mean cluster analysis was used, where the characteristics of the groups are to be derived from the data on the basis of the smallest variance in the same group and the largest variance between the groups. For the cooperation with t-test the cluster analysis with five groups were performed. The largest influence on the classification of investigated samples (Table 5) have SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , K_2O and Sr , whereas the content of Na_2O , Cr_2O_3 and P_2O_5 have no influence on grouping. First group represent the samples from Lipica (LiU1, LiU2, LiF1 and LiF2), in second group are samples from Drenov Grič (DG1 and DG2), in third group is the sample LB1, fourth group represent samples from Hotavlje (H1 – H2) and sample LB2

and in fifth group are both samples of clayish layer from Hotavlje (HV1 and HV2). The results of cluster analysis are in good agreement with t-test analysis. The only exception is sample LB2, which was classified into Hotavlje limestone group. Nevertheless, the Hotavlje and Lesno Brdo limestones are of the same origin and very similar chemical composition, which explain the result of cluster analysis and the smallest difference in t-test.

The origin of limestone can be determined by thorough chemical analysis and statistical analysis of the data. Limestones differ statistically significantly despite of their similar chemical composition, so the statistical methods could be useful in their identification.

VIRI

- ACME (1999): ACME analytical laboratories brochure. *Acme Analytical Laboratories*, Ltd., Vancouver; 18 p.
- JARC, S. (2000): Vrednotenje kemične in mineralne sestave apnencev kot naravnega kamna. *Magistrsko delo*. Ljubljana: Univerza v Ljubljani; 88 p.
- JARC, S. & MIRTIC, B. (v tisku): Vpliv mineralne sestave na obstojnost apnencev kot naravnega kamna. *RMZ- Materials and Geoenvironment*, Ljubljana.
- KOCH, G.S. & LINK, R.F. (1970): Statistical analysis of geological data. *Wiley & Sons*, New York; 375 p.
- Petz, B. (1985): Osnovne statističke metode za nematematičare. *SNL*, Zagreb; 409 p.
- SWAN, A.R.H. & SANDILANDS, M. (1995): Introduction to geological data analysis. *Blackwell Science*, Oxford; 446 p.
- Računalniški program CSS Statistica.
- ZUPANČIČ, N. (1994): Petrološke in geokemične značilnosti pohorskih magmatskih kamnin. *Doktorska disertacija*. Ljubljana: Univerza v Ljubljani; 178 p.