Известия АН Армянской ССР, Науки о Земле, № 1—2, 1967, 147—159

А. Г. АКОПЯН

О ХАРАКТЕРЕ И ВИДЕ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ В ГЛАВНЫХ СУЛЬФИДАХ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЙОЦДЗОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА

Рассматриваемые месторождения расположены в пределах Айоцдзорского синклинория, характеризующегося широким развитием палеогеновых осадочно-вулканогенных образований.

Полиметаллическое оруденение, всегда в тесном парагенезисе с гранитоидными интрузиями верхне-эоценового возраста, главным образом сконцентрировано в пределах Тексарской антиклинали и контролируется зонами интенсивного дробления и сбросо-сдвиговыми нарушениями преимущественно северо-восточного направления. Оруденение ,в основном, представлено жильным типом. Резко подчиненное значение имеют маломощные невыдержанные зоны с вкрапленной минерализацией.

Рудообразование протекало в переменных тектонических условиях и носило многостадийный характер. В отношении концентрации оруденения наиболее перспективны полиметаллическая (Газма, Каялу*), свинцово-цинковая (Газма), свинцовая (Гюмушхана), сульфоантимонитовая и антимонитовая (Каялу) стадии минерализации.

В полиметаллических рудах изученных месторождений кадмий является одним из характерных элементов-примесей, где его содержание в зависимости от вариаций количественных отношений основных рудообразующих сульфидов колеблется в значительных пределах. При этом, как правило, основным минералом-носителем кадмия является цинковая обманка. В рассматриваемых сульфидах кадмий постоянно сопровождается индием и галлием.

Данные по изучению характера распределения кадмия (индия и галлия) в основных рудообразующих сульфидах показывают, что кадмиеносность рассматриваемых руд не ограничивается изоморфизмом кадмия лишь в структуре цинковой обманки. При этом вероятность концентрации указанных элементов в различных сульфидах, в смысле изоморфного их вхождения в кристаллическую решетку минерала-носителя, вероятно, не ограничивается только таким общеизвестным критерием взаимозамещаемости, как эффективный ионный радиус.

Например, ионные радиусы таких обычных для цинковой обманки элементов-примесей как кадмий, галлий и германий от радиуса иона цинка отличаются значительно больше, чем допускается законом геохимии (В. М. Гольдшмидт, 1954). Более того, несмотря на резкое структурное различие между ZnS и FeS и отличие длины связей между ZnS и MnS (Г. Б. Бокий, 1954) и т. д., в большинстве проанализированных образцов сфалеритов установлены значительные количества железа и марганца (табл. 4). Полученные данные показывают, что в отношении

---

* Новое название Каялинского рудного поля и месторождения — Айоцдзорское.

Таблица 1

Значения среднеарифметических содержаний (M), среднеквадратичных отклонений (σ), коэффициентов вариаций (V%) и погрешностей (±m) концентраций кадмия, индия и галлия в сфалеритах

Рудные поля	Кадмий				Индий				Галлий			
	M	σ	V	±m	M	σ	V	±m	M	σ	V	±m
Каялинское	0,295	0,052	17	0,043	0,0008	0,00014	17	0,00004	0,0008	0,0004	50	0,0001
Газминское	0,245	0,026	10	0,060	0,0013	0,0002	20	0,00008	0,0009	0,0002	30	0,00009
Гюмушханское	0,240	0,080	33	0,040	0,0009	0,00022	24	0,0001	0,0006	0,00012	20	0,00007

Таблица 2

Значения среднеарифметических содержаний (M), среднеквадратичных отклонений (σ), коэффициентов (V%) и погрешностей (±m) концентраций кадмия, индия и галлия в галенитах

Рудные поля	Кадмий				Индий				Галлий			
	M	σ	V	±m	M	σ	V	±m	M	σ	V	±m
Каялинское	0,017	0,006	3	0,002	0,0006	0,0002	33	0,0001	0,0003	0,0001	33	0,00003
Газминское	0,013	0,005	4	0,0012	0,0003	0,0001	33	0,00003	0,0002	0,0001	40	0,00003
Гюмушханское	0,016	0,006	4	0,002	0,0004	0,0001	25	0,00004	0,0002	0,0001	38	0,00003

Таблица 3

Значения среднеарифметических содержаний (M), среднеквадратичных отклонений (σ), коэффициентов вариаций (V%) и погрешностей (±m) концентраций кадмия, индия и галлия в халькопиритах

Рудные поля	Кадмий				Индий				Галлий			
	M	σ	V	±m	M	σ	V	±m	M	σ	V	±m
Каялинское	0,007	0,0017	24	0,0005	0,0005	0,0002	40	0,00007	0,0002	0,0001	50	0,00003
Газминское	0,007	0,0027	38	0,0009	0,0003	0,0001	33	0,00004	0,0002	0,00005	25	0,00002
Гюмушханское	0,0055	0,0023	38	0,0012	0,0009	0,0002	31	0,0001	0,0005	0,0002	40	0,0001

Таблица 4

Содержание кадмия, железа и марганца в некоторых сфалерита из полиметаллических руд Каялинского и Газминского месторождений (в %)

Компоненты	Каялинское месторождение									Газминское месторождение						
Кадмий	0,26	0,26	0,27	0,27	0,28	0,28	0,27	0,34	0,43	0,20	0,22	0,22	0,24	0,24	0,25	0,27
Железо	3,78	4,33	3,60	5,12	4,40	4,00	4,18	4,75	5,52	4,23	4,44	3,74	4,75	5,12	4,80	5,23
Марганец	0,65	0,93	0,85	1,16	1,34	1,22	0,76	1,84	1,76	1,15	0,83	0,95	1,36	1,55	1,24	1,40

корреляционной связи между железом и кадмием изученные сфалериты более или менее определенным закономерностям не подчиняются.

Сфалерит в рассматриваемых рудах присутствует в нескольких разновидностях от марматита до клейофана. Кроме того, цинковая обманка встречается в нескольких генерациях и в различных сульфидных парагенезисах. Аналитическому исследованию подверглись все разности сфалеритов из различных стадий минерализации, как из одного и того же рудного поля, так и из разных рудных полей. В результате было установлено, что содержание кадмия в сфалеритах варьирует независимо от железистости последних. При этом наблюдаемые в целом незначительные вариации средних содержаний кадмия большей частью направлены в сторону повышения их в сравнительно более железистых разностях цинковых обманок. Однако и в этом случае более или менее определенной корреляции между железом и кадмием не наблюдается. Как известно, при повышении температуры закисное железо стремится к тетраэдрическому окружению, в связи с чем координационное число уменьшается от шести до четырех. К тому же (Kimball G. E., 1940), в сфалеритах связь у атомов цинка и серы имеет тетраэдрическую направленность вследствие наличия в данном случае Sp^3 гибридизации, имеющей место вт ом случае, когда число S и p^3 электронов на атом в среднем равно четырем. Таким образом, в сфалеритах сравнительно высокотемпературных разностей и соединениях типа FeS координационные числа как у цинка, так и у железа одинаковы и равны четырем.

Таблица 5

Исходные данные логарифмически-нормального распределения кадмия в сфалеритах Каялинского рудного поля

Середины границ интервалов (Xi) г/т	2600,0	2700,0	2800,0	3400,0	4300,0
Логарифмы середин границ интервалов	3,4150	3,4314	3,4472	3,5315	3,6335
Частоты (ni)	2	3	2	1	1
Теоретические частоты (Ni)	2,8	2,4	2,2	1,4	1,2
($\lg Xi - \lg \overline{X}$)	−0,0483	−0,0319	−0,0161	+0,0682	+0,1702

Условие распределения: $X^2_н = 5.0$; $X^2_{5\%} = 9{,}49$; $\overline{X} = 2950$, при четырех степенях свободы.

Следовательно, из обнаруженного в сфалеритах железа значительная часть находится не в изоморфном состоянии, а в форме сернистых соединений закисного железа в виде распада твердого раствора (как халькопирит). Кроме того, изоморфизм кадмия в решетке цинковой обманки, вероятно, не подчиняется закону компенсационного изоморфизма, при котором предполагается непосредственное участие двухвалентного железа. Роль железа в данном случае, вероятно, ограничивается тем, что имевшее место в определенных физико-химических условиях явление распада сернистых соединений закисного железа нарушает стабильность Zn и S компонентов в структуре цинковой обманки и тем самым возбуждает условия для изоморфного вхождения кадмия в решетку сфалерита.

Таблица 6

Исходные данные логарифмически-нормального распределения кадмия в сфалеритах Газминского рудного поля

Середины границ интервалов (*Xi*) в г/т	2000,0	2200,0	2400,0	2500,0	2770,0
Логарифмы середин границ интервалов	3,3010	3,3424	3,3802	3,3979	3,4325
Частоты (*ni*)	1	2	2	2	3
Теоретические частоты (*Ni*)	1,3	2,8	2,6	1,8	4,2
$(\lg Xi - \lg \bar{X})$	−0,080	−0,0386	−0,0008	+0,0169	+0,0515

Условия распределения: $X^2_{\text{н}} = 4{,}72$; $X^2_{5\%} = 9{,}49$; $\bar{X} = 2450$, при четырех степенях свободы.

В изученных нами сфалеритах характерно постоянное наличие Mn, Fe, Cd, In, Ga, среди которых обращает на себя внимание наблюдающаяся некоторая положительная зависимость между концентрациями марганца и кадмия. Наиболее высокие содержания кадмия большей частью приурочены к сравнительно обогащенным марганцем образцам цинковой обманки. Вопрос о взаимосвязанности двухвалентного марган-

Таблица 7

Исходные данные логарифмически-нормального распределения кадмия в галенитах Каялинского рудного поля

Середины границ интервалов (*Xi*) в г/т . . .	75,0	100,0	125,0	200,0	225,0	250,0
Логарифмы середин границ интервалов . . .	1,875	2,000	2,097	2,300	2,350	2,397
Частоты (*ni*)	1	1	2	3	2	1
Теоретические частоты (*Ni*)	2,2	1,2	3,8	4,4	3,2	1,06
$(\lg Xi - \lg \bar{X})$	−0,373	−0,248	−0,151	+0,052	+0,102	+0,149

Условия распределения: $X^2_{\text{н}} = 3{,}27$; $X^2_{5\%} = 11{,}0$; $\bar{X} = 177$, при пяти степенях свободы.

ца и кадмия в последние годы привлекает внимание многих исследователей. Экспериментальными исследованиями Covnich A. J. (1958) было установлено, что в ряду $Hg^{+2} - S^{-2} < Cd^{+2} - S^{-2} < Mn^{+2} - S^{-2}$ эффективность изоморфизма в структуре цинковой обманки постоянно повышается. К. Ф. Кузнецовым (1961), на примере изучения сфалеритов из полиметаллических руд Нерчинско-Заводской группы, отмечается прямо пропорциональная зависимость между содержаниями марганца и кадмия, при этом под микроскопом в полях цинковых обманок также были установлены мельчайшие включения алабандина в виде распада твердого раствора. Аналогичные примеры приводят А. А. Гармаш (1960) и В. В. Иванов (1961) по данным изучения полиметаллических и свинцово-цинковых месторождений Якутии и Горного Алтая. Наконец, согласно Muta (1959) в рудах ряда полиметаллических месторождений Японии наблюдается

Таблица 8

Исходные данные логарифмически-нормального распределения кадмия в галенитах Газминского рудного поля

Середины границ интервалов (Xi) в г/т . . .	60,0	80,0	100,0	130,0	147,0	200,0
Логарифмы середин интервалов	1,78	1,90	2,000	2,110	2,160	2,300
Частоты (ni)	1	4	1	2	3	4
Теоретические частоты (Ni)	1,8	3,2	1,2	2,3	2,2	5,6
$(\lg Xi - \lg \overline{X})$	−0,359	−0,239	−0,139	−0,029	+0,021	+0,161

Условия распределения: $X^2_н = 7{,}2$; $X^2_{5\%} = 11.1$; $\overline{X} = 138$, при пяти степенях свободы.

повышение концентрации кадмия в сфалеритах, сравнительно обогащенных марганцем. К тому же, как известно, среди переходных металлов с недостроенной 3d-оболочкой Mn в двухвалентном состоянии всегда стремится к моносульфидному типу с тетраэдрической координацией со сфалеритоподобной структурой, повышая эффективность изоморфизма в решетке цинковой обманки. В этом отношении существующее мнение (Г. Б. Бокий, 1954) о неэффективности взаимосвязи между MnS ($d = 2{,}42$Å) и ZnS ($d = 2{,}35$Å), вследствие наличия в данном случае разницы длины связей, вполне справедливо. Отсюда можно заключить, что установленные количества марганца в сфалеритах также находятся в виде механических примесей MnS, как продукт распада твердого раствора. Как было отмечено выше, подобное явление повышает эффективность изоморфизма кадмия в структуре цинковой обманки.

Таблица 9

Исходные данные логарифмически-нормального распределения кадмия в халькопиритах Каялинского рудного поля

Середины границ интервалов (Xi) в г/т . . .	30,0	50,0	70,0	100,0
Логарифмы середин интервалов	1,477	1,700	1,845	2,000
Частоты (ni)	2	3	3	4
Теоретические частоты (Ni)	2,2	3,9	3,7	4,8
$(\lg Xi - \lg \overline{X})$	−0,368	−0,145	—	+0,155

Условия распределения; $X^2_н = 3{,}2$; $X^2_{5\%} = 7.8$; $\overline{X} = 70$, при трех степенях свободы.

Установленные в сфалеритах в целом повышенные количества индия и галлия обусловлены изовалентным изоморфизмом между сернистыми соединениями цинка, индия и галлия по схеме $ZnS \rightleftarrows In_2S_3$ и $ZnS \rightleftarrows Ga_2S_3$ что доказано экспериментальными исследованиями (В. В. Иванов, 1964; Hahn и Fvank, 1955).

Интересно отметить, что в изученных образцах галенита, халькопирита и других сульфидов более или менее определенная зависимость

Таблица 10

Исходные данные логарифмически-нормального распределения кадмия в халькопиритах Газминского рудного поля

Середины границ интервалов (Xi) в г/т . . .	30,0	50,0	80,0	100,0
Логарифмы середин границ интервалов . . .	1,480	1,700	1,900	2,000
Частоты (ni)	2	3	2	4
Теоретические частоты (Ni)	3,4	3,8	3,2	5,3
$(\lg Xi - \lg \overline{X})$	—0,365	—0,145	+0,055	+0,155

Условия распределения: $X^2_{н} = 4.7$; $X^2_{5\%} = 7,8$; $\overline{X} = 70$, при трех степенях свободы.

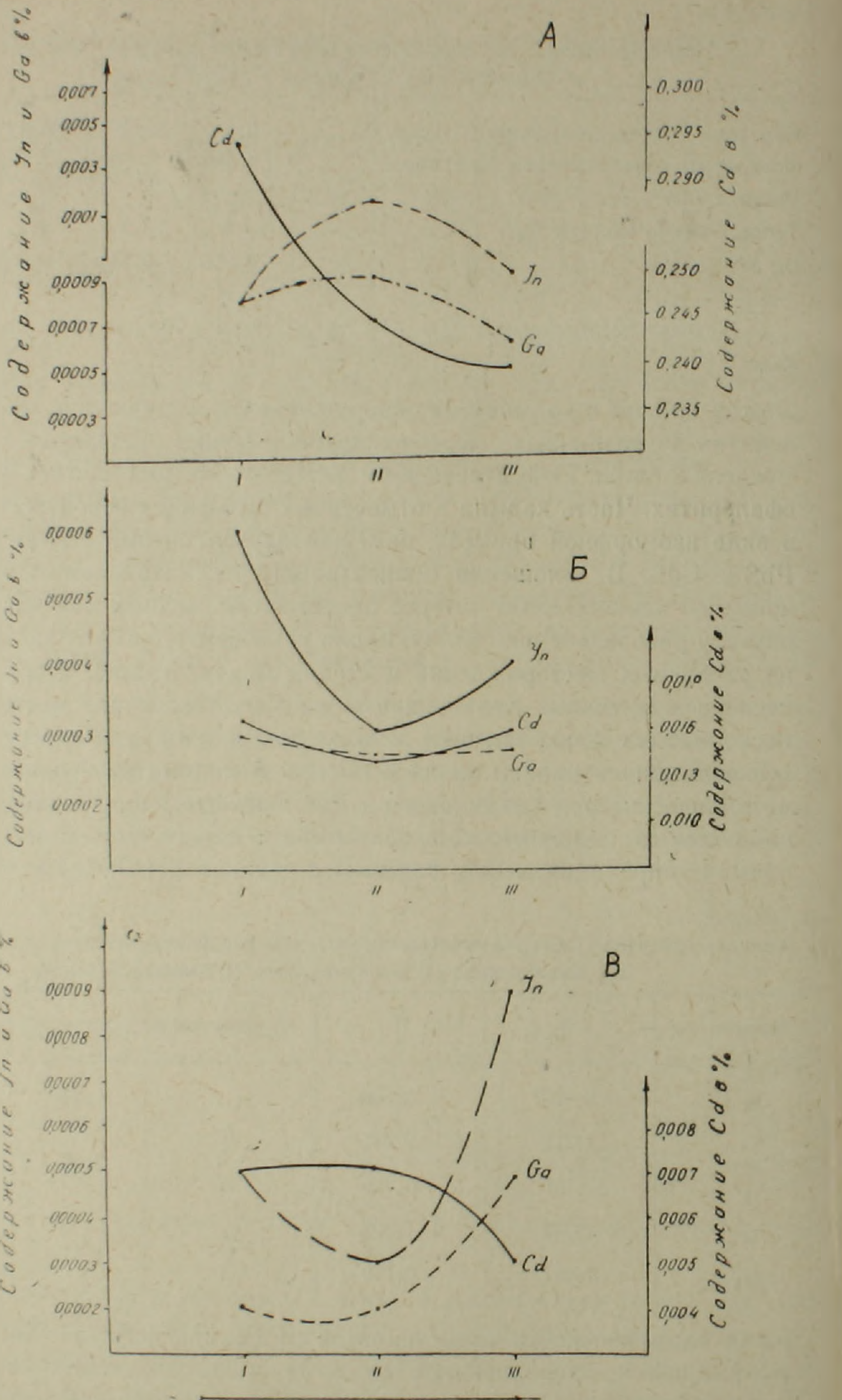
между цинком и кадмием не обнаруживается. Содержание кадмия в галенитах из различных месторождений в общем варьирует в близких пределах (табл. 2) с отношением Zn/Cd от 10 до 1 против 300—200 в сфалеритах. Часть кадмия в отмеченных сульфидах вероятно находится в виде изоморфной примеси, замещая двухвалентный свинец по схеме PbS ⇄ CdS. В отношении концентрации рассматриваемых элементов примесей значительный интерес представляет медный колчедан. По характеру распределения галлия, индия и, особенно, кадмия халькопириты из различных месторождений и стадий минерализации в значительной степени идентичны. Халькопириты из Гюмушханского месторождения несколько обеднены кадмием, в то же время они характеризуются более высокой концентрацией индия и галлия. В медных колчеданах из полиметаллических руд Газминского и Каялинского месторождений в целом наблюдается положительная зависимость между индием и галлием и прямая корреляция между кадмием и галлием [R(Cd,Ga) = —0,54]. Вы-

Таблица 11

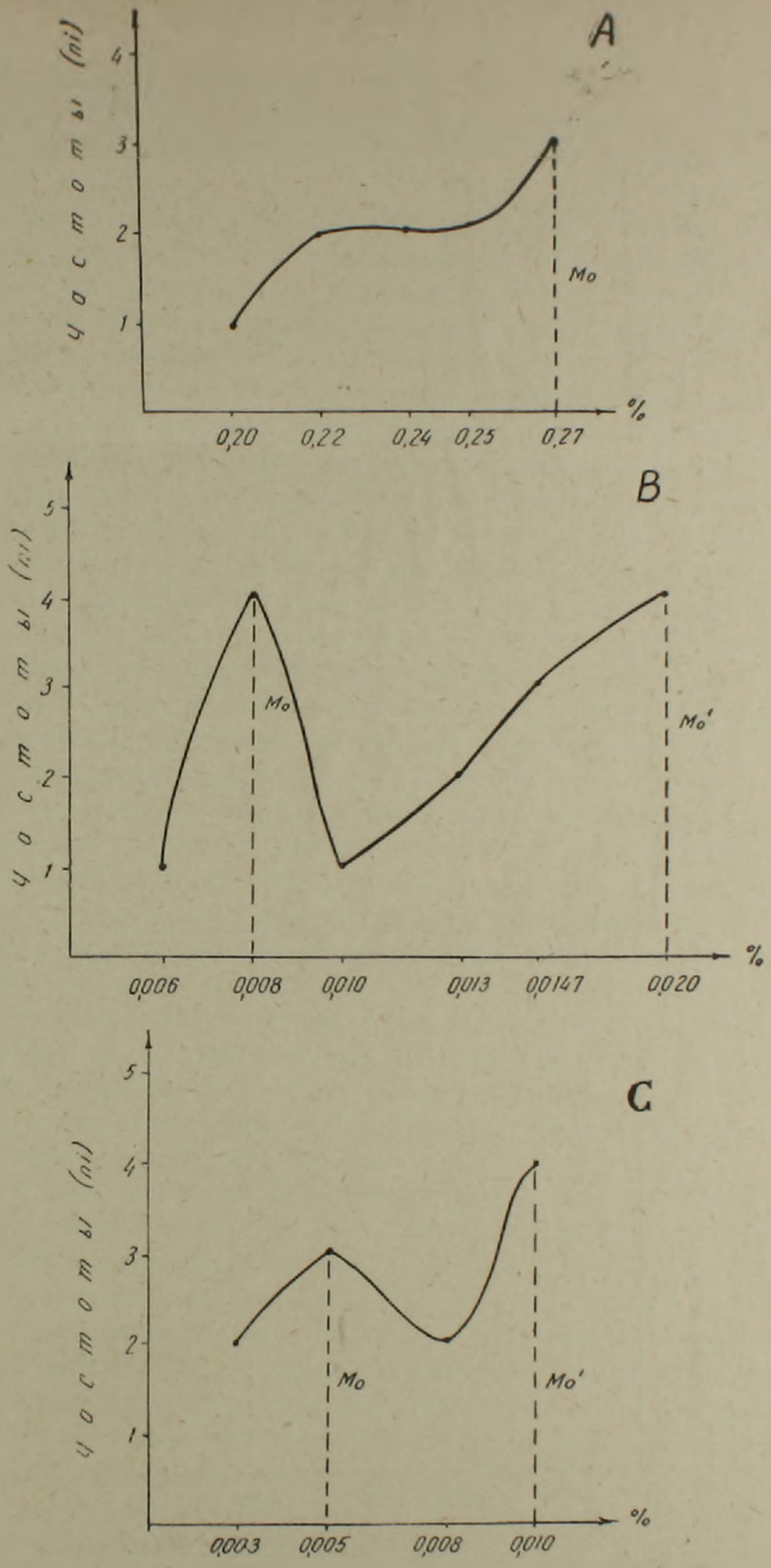
Данные проверки логарифмически-нормального распределения кадмия в сфелеритах Каялинского (I) и Газминского (II) месторождений

Параметры	I	II	Параметры	I	II
$\lg \overline{X}$	3,463	3,390	$\sigma\gamma_1$	1,813	1,550
σ	2,716	2,415	$\frac{\gamma_1}{\sigma\gamma_1}$	2,10	—0,96
γ_1	—1,716	—0,720			
γ_2	—25,42	—1,823	$\frac{\gamma_2}{\sigma\gamma_2}$	1,41	—1,16
$\sigma\gamma_1$	0,821	0,750			

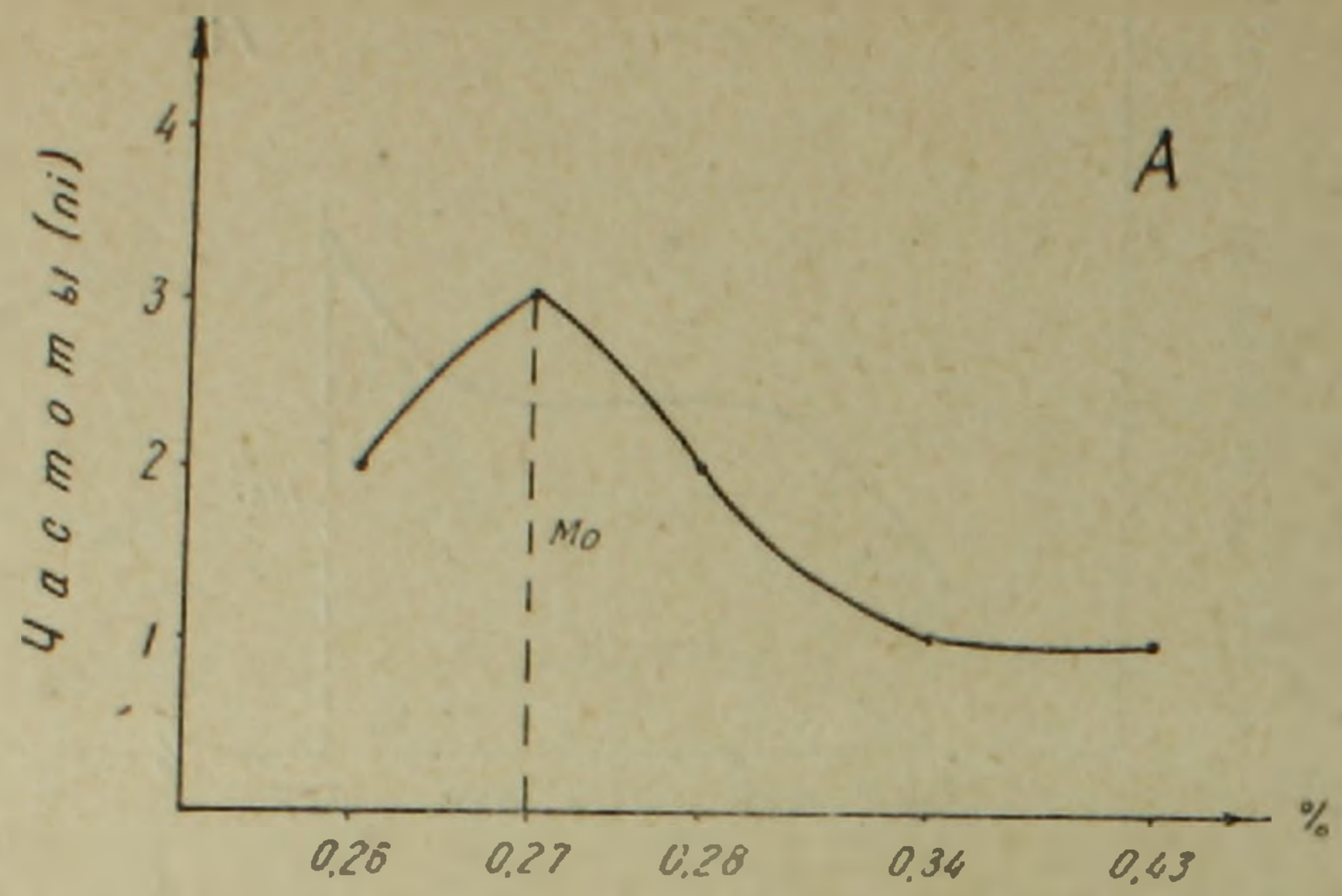
сокая кадмиеносность халькопиритов из Газминского и Каялинского рудных полей, по сравнению с таковыми из Гюмушханского месторождения, вероятно, можно объяснить тем, что, как известно, при более высоких температурах минералообразования в тетраэдрических структурах атомные связи (по Н. В. Белову—донорно-акцепторные связи) усиливаются, повышая эффективность изоморфизма кадмия.

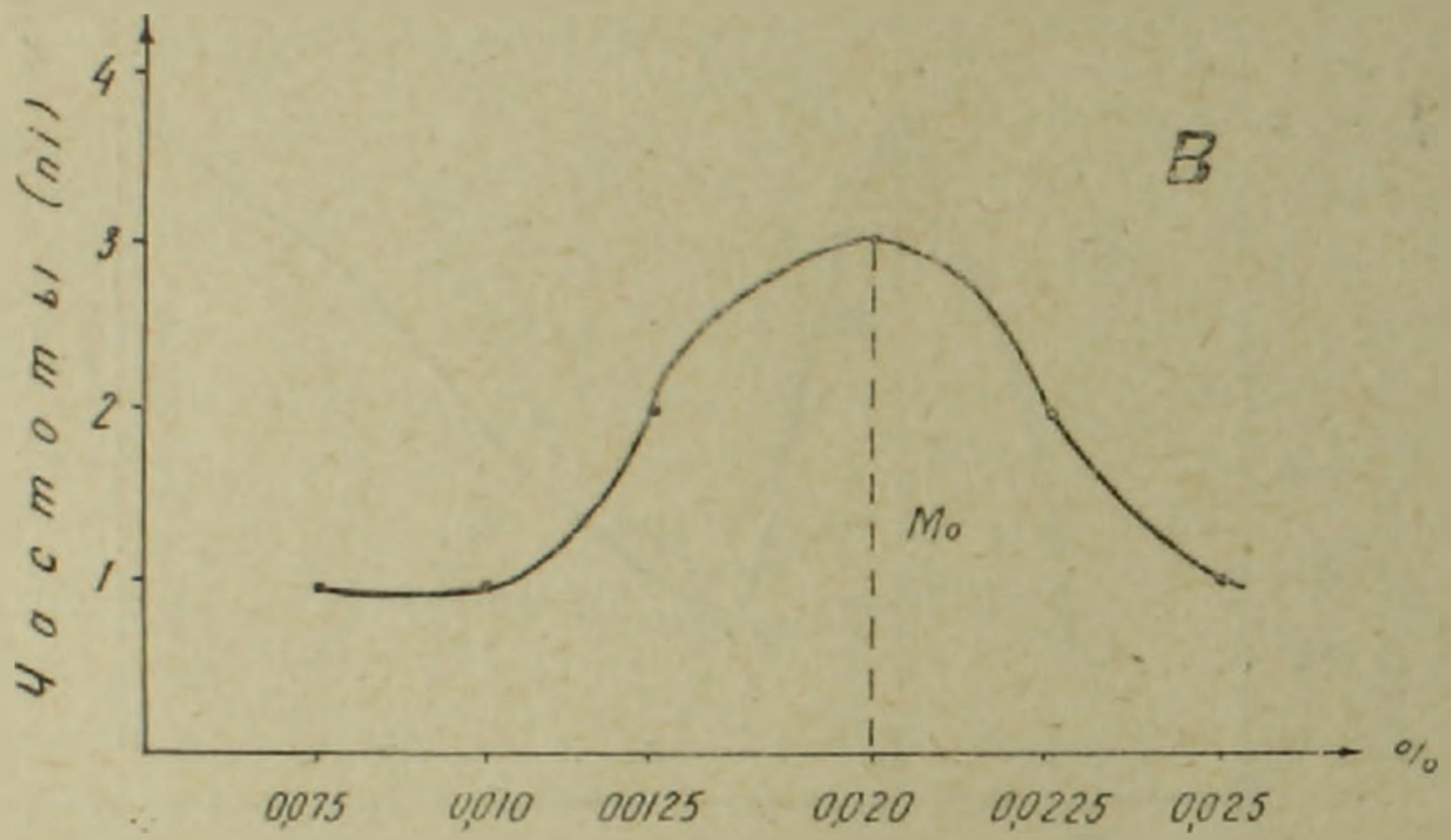


Фиг. 1. Вариационные кривые средних содержаний кадмия, индия и галлия в сфалеритах (А), галенитах (Б) и халькопиритах (В) Каялинского (I), Газминского (II) и Гюмушханского (III) месторождений.



Фиг. 2. Вариационные кривые логарифмически-нормального распределения кадмия в сфалеритах (A), галенитах (B) и халькопиритах (C) Каялинского месторождения при неравенстве: A — $\bar{X} > Mo$; B — $\bar{X} > Mo$; C — $\bar{X} < Mo$.





Фиг. 3. Вариационные кривые логарифмически-нормального распределения кадмия в сфалеритах (A), галенитах (B) и халькопиритах (C) Газминского месторождения при неравенстве: A — $\bar{X} < Mo$; B — $\bar{X} > Mo$ и $\bar{X} < Mo$; C — $\bar{X} > Mo$ и $\bar{X} < Mo$.

Следует отметить, что вопрос изоморфизма кадмия и, особенно, индия в структуре халькопирита и других сульфидов привлекает внимание многих исследователей (Бадалов С. Т., Еникеев М. Р., Мейтув Г. М., Иванов В. В. и др.).

Экспериментальными исследованиями (Эряметс, Клингер, Франк, Шролл и др.) установлено, что изоморфизм индия и кадмия в структуре медного колчедана происходит по схеме $(2Cu^{+}) \cdot Fe^{+3} \rightleftarrows In^{+3} \cdot Cd^{+2}$ и обусловлен тем, что подобные изолированные тетраэдры проявляют большую склонность к взаимозамещению.

Таким образом, одним из наиболее важных критериев изоморфизма кадмия в сфалеритоподобных соединениях является тетраэдрическая структура с близко-одинаковой координацией. При этом, в отношении изоморфизма кадмия в сравнительно высокотемпературных разностях цинковой обманки, вероятно, определенное значение имеет явление распада сернистых соединений двухвалентного железа, марганца и др. компонентов. При достаточной обогащенности минерализованных растворов кадмием и наличии отмеченных выше факторов, последний может изоморфно входить в решетку сфалерита, независимо от его железистости.

В изучении характера распределения кадмия (индия и галлия) в различных сульфидах полиметаллических руд рассматриваемого района нами были применены известные в теории вероятностей методы вариационной статистики. При этом правильный выбор вида функции распределения позволил получить наиболее точное представление о возможном характере рассеяния изученных элементов-примесей. Применение методов математической статистики в обработке аналитического материала и проверка результатов распределения кадмия в различных сульфидах показала хорошую их сходимость с логарифмически-нормальным законом. При этом выяснилось, что отношение ассиметрии и эксцесса к их стандартным отклонениям во всех случаях оценивается величиной значительно меньше трех. Последнее, согласно центральному предельному закону теории вероятностей (Г. Крамер, 1948), имеет место при логарифмически-нормальном распределении.

О правильном выборе функции распределения свидетельствует также тот факт, что полученные величины критерии Пирсона ($X^2_{\text{п}}$) при заданном уровне значимости и степеней свободы всегда характеризуются более низким значением по сравнению с $X^2_{\text{т}}$ (табл. 5, 6, 7, 8 и др.). Приведенные вариационные кривые показывают, что несмотря на довольно близкий вид функции распределения, характер концентрации кадмия в аналогичных сульфидах из разных месторождений в целом не одинаков. Полученные одно- и двухвершинные вариационные кривые с различным отношением $\overline{X}$ и Mo позволяют предполагать о более сложных физико-химических условиях распределения кадмия в рассматриваемых сульфидных рудах в целом. Не исключается вероятность того, что при этом вид фиикции распределения будет стремиться к нормальному.

Институт геологических наук
АН АрмССР

Поступила 24.1.1967.

Ա. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՏԵՂԱԲԱՇԽՄԱՆ ՖՈՒՆԿՑԻԱՅԻ ՏԵՍՔԻ ԵՎ ԲՆՈՒՅԹԻ ՄԱՍԻՆ ՀԱՅՈՑՁՈՐԻ ՀԱՆՔԱՅԻՆ ՇՐՋԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԲԱԶՄԱՄԵՏԱՂԱՅԻՆ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԵՐԻ ԳԼԽԱՎՈՐ ՍՈՒԼՖԻԴՆԵՐՈՒՄ

Ամփոփում

Դիտարկվող բազմամետաղային հանքանյութերի սուլֆիդային միացություններում կադմիումը հանդիսանում է բնորոշ խառնուրդ-տարրերից մեկը։ Ինչպես միշտ, այս դեպքում ևս կադմիումը առավել բարձր կուտակումներ է առաջացնում սֆալերիտներում։ Կադմիումի տեղաբաշխումը սֆալերիտների տարբերակներում հավանաբար պայմանավորված չէ երկաթի քանակությամբ։ Այդ մասին են վկայում ինչպես ստացված անալիտիկ տվյալները, այնպես էլ ստորև բերվող առանձնահատկությունները։

1. Սֆալերիտներում երկաթի գերակշռող մասը գտնվում է տրոհված երկարժեք ծծմբային միացության մեխանիկական ներփակումների ձևով։

2. Կադմիումի իզոմորֆիզմը սֆալերիտներում հավանաբար իրականացվում է ոչ թե կոմպենսացիոն իզոմորֆիզմի ձևով, որի դեպքում ենթադրվում է երկարժեք երկաթի մասնակցությունը, այլ համարժեք ցինկի և կադմիումի ծծմբային միացությունների փոխադարձ տեղակալմամբ։ Վերջինիս օգտին է խոսում ինչպես նրանց միատեսակ տետրաէդրային կառուցվածքը, այնպես էլ տարբեր հեղինակների կողմից կատարված փորձնական ուսումնասիրությունները։

3. Դիտարկվող գալենիտներում և խալկոպիրիտներում հանդիպող կադմիումի և ցինկի պարունակությունների միջև որոշակի փոխհարաբերությունն չի նկատվում։ Այդ միացություններում ցինկ-կադմիումի հարաբերությունը մի քանի տասնյակ անգամ զիջում է սֆալերիտներում նկատվող հարաբերությանը։ Նշված սուլֆիդներում կադմիումը հավանաբար գտնվում է նաև իզոմորֆ խառնուրդի ձևով՝ տեղակալելով մի դեպքում երկարժեք ծծմբային միացության ձևով՝ $Pb^{+2}S^{-2} \rightleftarrows Cd^{+2}S^{-2}$ *մյուս դեպքում-եռարժեք ինդիումի միացության ձևով՝* $(2Cu^{+})Fe^{+3} \rightleftarrows In^{+3}Cd^{2+}$, *Նշված օրինակները տարբեր հեղինակների կողմից առաջարկվել են փորձնական ուսումնասիրությունների հիման վրա և պայմանավորված են նրանով, որ այդպիսի մեկուսացված տետրաէդրաներն ունեն միմյանց տեղակալելու մեծ հակում։*

4. Վերը նշված սուլֆիդներում կադմիումը տեղաբաշխվում է լոգարիթմական-նորմալ օրենքի համաձայն։ Այդ մասին են վկայում ինչպես ասիմետրիայի ու էքսցեսի և նրանց ստանդարտ շեղումների հարաբերություններից ստացված երկուից փոքր արժեքները, այնպես էլ X^2_q *մեծության նկատմամբ Պիրսոնի ցուցանիշի* ($X^2_{п}$) *զիջող դերը։*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белов Н. Н.*—Очерки по структурной минералогии. Минер. сб. Львовского ГО, 1959.
2. *Бокий Г. Б.*—Введение в кристаллохимию, М., 1954.
3. *Вин Дер Варден Б. Л.*—Математическая статистика. ИЛ, 1960.

4. *Вершковская О. В., Краснова В. С., Родионов Д. А.*—О распределении галлия в сфалеритах из флюоритово-сульфидных месторождений. Тр. ИМГРЭ, вып. 6, 1961.
5. *Гармаш А. А.*—Особенности распределения редких элементов в полиметаллических месторождениях Змеиногорского района Рудного Алтая. Тр. ИМГРЭ, вып. 4, 1960.
6. *Иванов В. В.*—К геохимии кадмия в месторождениях Депутатской группы. Геохимия, № 2, 1961.
7. *Крамер Г.*—Математические методы статистики. ИЛ, М., 1948.
8. *Кузнецов К. Ф.*—Редкие и рассеянные элементы в рудах некоторых полиметаллических месторождений Нерчинско-Заводской группы. Тр. ИМГРЭ, вып. 2, 1959.
9. *Солевьев В. Г.*—Методы математической вариационной статистики. М.—Л., 1939.
10. *Цинцадзе Г. В., Швелашвили А. Э.*—О кристаллохимической природе кадмия в сфалеритах Грузии. Сб. АН Груз. ССР, № 1, 1959.
11. *Черукури-Боррешвара*—Геохимия кадмия, индия, железа и марганца в сульфидных месторождениях Садонского типа. М., 1961.
12. *Чупров А. А.*—Основные проблемы теории корреляции. Госстатиздат, 1960.
13. *Ahrens L. H.* The lognormal oistribution of elements. Geochim. et Cosmochim Acta. 1964.
14. *Cochran W. G.* The X^2 test oi goodness of fit. Ann. Math. Stat. 23, 1948.
15. *Goldschmidt V. M.* Geochemistry. Oxford, 1954.
16. *Muta K.* The variation of FeS solubility in sphalerite from Kyushu and its relation with minor elements. Mem. Fac. Sci., 1958.
17. *Hahn H., Klingler W.* Über die kristall-strukturen bes In_2S_3 und In_3Se_3—Z. anorgan. shem. 1949.
18. *Hahn H., Frank G.* Zur struktur des Ga_2S_3.—Z. anolgan. ung allgem. chem 1955.
19. *Schroll E.* Über Unterschiede im spurengepalt bei Wurtziten, Schalenblanden und Zinkblanden. Sitzungsber, 1953.