Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLV, вып. 2, 1963 г.

О МЕТОДИКЕ АНАЛИЗА ПРОБ РАСТИТЕЛЬНОЙ ПОДСТИЛКИ ПРИ БИОХИМИЧЕСКОЙ СЪЕМКЕ

Н. Ф. Майоров

На крайнем севере в условиях моренных отложений растительная подстилка служит исходным материалом для проб при биохимической съемке в связи с поисками медно-никелевых и полиметаллических руд [4, 5]. После отбора по определенной сети (в зависимости от масштаба съемки) подстилка сушится, озоляется и зола ее (обычно по объему) поступает на спектральный анализ. По результатам анализа строят графики содержания меди, никеля и других элементов или карты изоконцентраций. По такой схеме в настоящее время осуществляется биохимическая съемка производственными организациями.

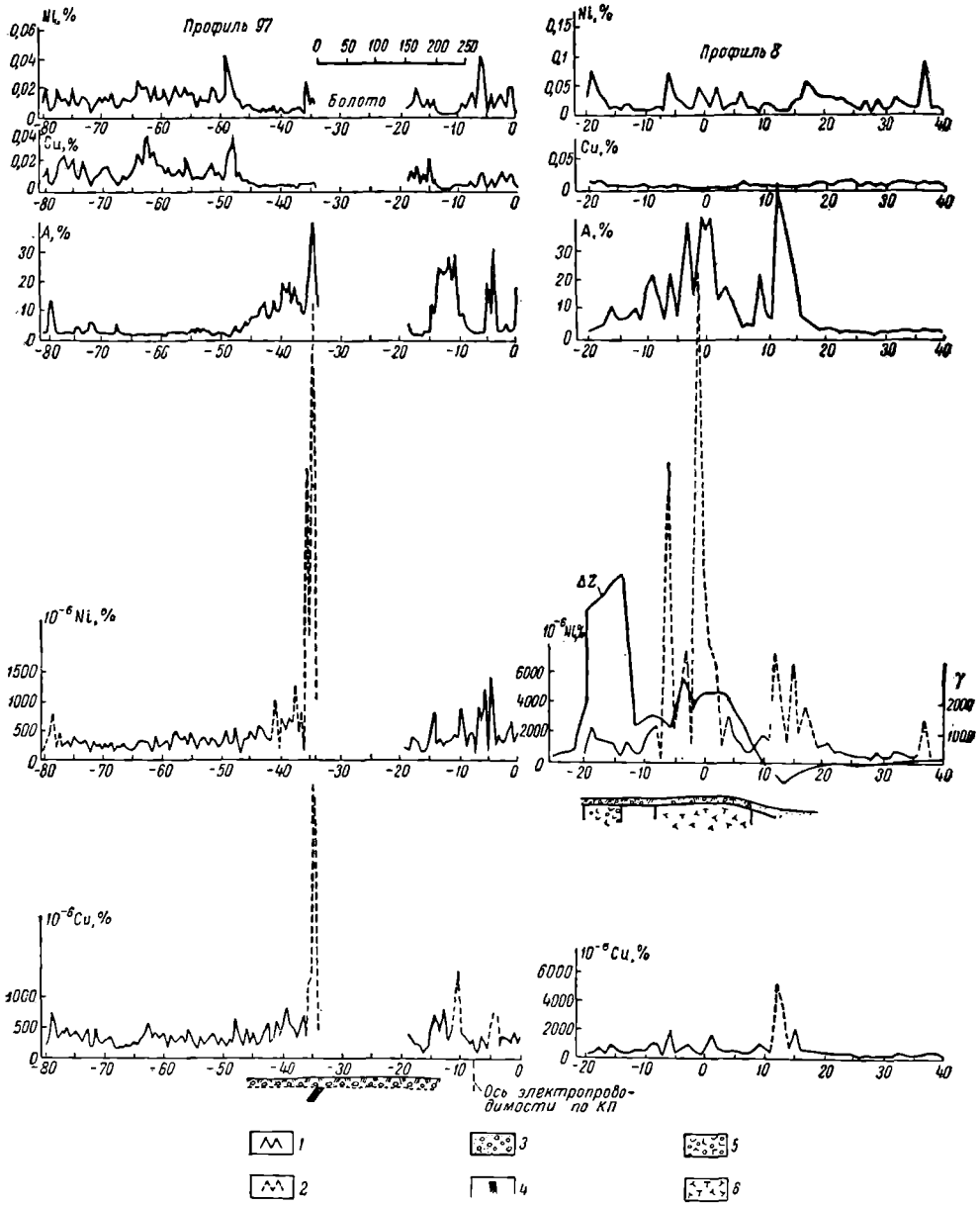
Исследования, проведенные в 1961 г. на ряде месторождений сульфидных медно-никелевых руд Кольского полуострова, показали несовершенство такой методики анализа и обработки результатов. В этом и заключается одна из основных причин малой эффективности метода. Нами установлено, что выход золы растительной подстилки от точки к точке на профилях съемки колеблется от 1—2 до 70—80%. С увеличением процента зольности возрастает и плотность золы. При слабом уплотнении (неоднократным встряхиванием мерного черпачка) плотность золы от пикета к пикету нередко изменяется в семь-десять раз. При сильном уплотнении золы (с помощью пестика) колебания становятся меньше, но и в этом случае плотность изменяется в четыре-пять раз. Следовательно, применять в этих условиях спектральный анализ в варианте сжигания проб в угольных электродах нельзя. Пробы золы необходимо перед анализом специально уплотнить или взвесить. В общем случае при анализе золы растительной подстилки необходимо пробы брать не по объему, а по весу [1].

Наблюдаемое резкое различие зольности указывает на неоднородность состава проб, подвергаемых озолению. Чем ниже выход золы, тем при прочих равных условиях относительно больше органических веществ содержалось в пробах до озоления и меньше было минеральных примесей. При съемке по результатам капельного анализа [2] установлено, что с понижением зольности содержание никеля и меди в пробах заметно возрастает. В пробах с высокой зольностью содержание их за пределами рудных тел и никеленосных пород ничтожно мало (см. рисунок). Эта закономерность отмечается на всех исследованных участках. Она подчеркивает ведущую роль органических веществ при формировании солевых ореолов рассматриваемого типа. В связи с этим

[1] Спектральный анализ можно применять в указанном варианте, но необходимо предварительно определить плотность золы при том же уплотнении, что и при набивке угольных электродов. Полученный результат анализа делят в этом случае на плотность золы.

[2] Пробы золы брались по весу.

нельзя подходить к оценке результатов биохимической съемки по анализам золы растительной подстилки без учета органической части проб.



Графики содержания:

1 — Ni и Cu в золе растительной подстилки и золы; *2* — Ni и Cu в органической составляющей, приходящейся на 1 *г* сухой безминеральной органической массы растительной подстилки; *3* — четвертичные отложения (морена); *4* — рудное тело; *5* — габбро-нориты; *6* — оливиновые пироксениты

В первом приближении органическую часть проб можно определять по потерям при озолении растительной подстилки.

Растительная подстилка как органически-минеральный комплекс образовалась из отмершей наземной растительности. По сравнению с живым веществом, она претерпела ряд изменений и по составу может иметь сходство с ним лишь в грубом приближении.

Живое вещество — лесная и травянистая растительность — в среднем состоит из 70% кислорода, 18% углерода, 10,5% водорода, 0,3% азота, 0,07% фосфора, 0,05% серы, 0,02% хлора, 0,5% кальция, 0,2% кремния и т. д. [1]. Первые четыре так называемые органогенные элементы в общем балансе живого вещества составляют 98,8%. При озолении эти элементы, превращаясь в углекислоту, азот и пары воды, улетучиваются. Только незначительная часть кислорода и углерода в форме соединений с отдельными элементами минеральной группы задерживается при этом и входит в состав золы. При озолении улетучивается, по-видимому, и значительная часть фосфора, серы и хлора, но они в сумме составляют лишь 0,14%.

Таким образом, потери при озолении живого вещества в основном вызваны органогенными элементами, составляющими его органическую часть. Минеральная часть живого вещества слагается главным образом из таких элементов как Ca, K, Si, Mg, Na, Fe, Al, входящих в состав так называемой группы макроэлементов [2]. В сумме на их долю приходится немногим более 1%. Эти элементы в растениях находятся обычно в виде солей. Кальций и магний, например, чаще находятся в виде углекислых солей, встречаются также в виде фосфатов, сульфатов, хлоридов, оксалатов, натрий — в виде хлоридов и т. д. Вследствие этих особенностей и учитывая, что многие соединения не разрушаются при принятой температуре озоления (600—700°), доля указанных выше элементов, входящих в состав золы, в пределе может повыситься примерно до 2% или немногим больше в основном за счет присоединения к ним органогенных элементов. На все остальные элементы периодической системы Д. И. Менделеева, включая и интересующие нас элементы-индикаторы при поисках разнообразных руд, приходится около 0,01%. По классификации А. П. Виноградова [2], они относятся к группам микроэлементов (с содержаниями 10^{-3}—10^{-5}%) и ультрамикроэлементов (ниже 10^{-5}%). Кларк меди, например, равен $2 \cdot 10^{-4}$%, никеля $5 \cdot 10^{-5}$%.

Встречаемые изменения в содержании элементов последних двух групп в различных видах растительности даже в десятки раз практически не могут сказаться на выходах золы. Различия зольности порой значительные по величине между отдельными растительными организмами обусловлены в основном накоплением иногда до целых процентов элементов первой группы (Ca, Si, Mg и некоторых других).

Таким образом, в составе наземной растительности преобладает органическая часть. На долю минеральной части в среднем приходится до 2% или немного более. Для отдельных организмов-концентратов эта часть подвержена значительным колебаниям в основном за счет изменения содержания элементов макрогруппы и прежде всего кальция и кремния. По отношению к сухому состоянию, если принять среднее содержание воды в живых организмах 70—80% [3], минеральная часть повысится примерно до 8%.

Практически полученные нами минимальные выходы золы из сухой растительной подстилки на отдельных участках съемки колеблются около 1—3%, т. е. в несколько раз меньше, чем можно было бы ожидать, исходя из среднего состава живого вещества в пересчете на сухое состояние. Эти отклонения могли быть вызваны, с одной стороны, спецификой состава растительного сообщества исследуемого района в прошлом и, с другой, — выщелачиванием некоторых элементов минеральной части организмов после отмирания. Изучение наиболее распространенной в местах съемки флоры показывает, что зольность встречаемых мхов, различной травяной и лесной растительности колеблется в основном от 1 до 3,5%, чаще 1,5—2%. Только отдельные виды растений (из 30 исследованных 2) имеют резко повышенную зольность

(до 10—13%). Любопытно, что содержание в них никеля и меди в пять-десять раз ниже, чем в растениях с зольностью 1,5—2%. В условиях Кольского полуострова широко развиты кислые почвы (pH грунтовых вод нередко снижается до 5—6), в которых хлориды, сульфаты, карбонаты и ряд других соединений могут интенсивно растворяться и затем выноситься из растительных тканей. В золе растительной подстилки на одном из участков исследуемого района нам удалось только местами зафиксировать присутствие карбонатов в виде кальцита. На заболоченных участках с повышенной обводненностью растительная подстилка обычно содержит мало золы. Все это лишний раз подтверждает, что низкая зольность растительной подстилки является следствием обеих указанных выше причин.

В изучаемом районе часто встречается растительная подстилка с резко повышенной зольностью, превосходящей зольность организмов со средним минеральным составом в восемь-десять раз. Некоторое повышение зольности, естественно, может быть обусловлено видовыми различиями организмов, из которых образована растительная подстилка. Однако, как показывает определение зольности современной флоры, это не могло вызвать столь больших отклонений. Увеличение зольности должно бы резко сказаться на повышении содержания в золе карбоната кальция, так как именно за счет этого соединения возможно такое увеличение минеральной части. В действительности карбонаты встречаются лишь местами и нередко в пробах с зольностью 60—80% они полностью отсутствуют.

Обогащение растительной подстилки элементами минеральной части могло идти в данных условиях как за счет относительно более интенсивного выноса продуктов разложения растительных тканей, так и привноса элементов минеральной группы. На относительно возвышенных местах, где в почвенном слое имеются условия водно-воздушного режима, благоприятного для жизнедеятельности микроорганизмов, происходит интенсивное разложение растительных тканей. Значительная часть образовавшихся при этом веществ растворяется и вместе с легкорастворимыми солями выносится водами. Остающиеся на месте труднорастворимые органически-минеральные комплексы обычно обогащены в этих случаях элементами минеральной группы. Обогащение растительной подстилки породообразующими элементами возможно также за счет миграции их с глубины к поверхности в растворенном состоянии или в виде коллоидов с последующей сорбцией или коагуляцией этих элементов органическим веществом. Перенос поверхностными водами и ветром мелких минеральных частиц приводит к частичной высадке их на растительной подстилке, что также увеличивает ее зольность. Повышается выход золы и в результате загрязнения растительной подстилки частицами морены в момент отбора проб.

В процессе разложения растительных тканей образуются коллоидальные вещества с большой сорбционной способностью. Часть из них, как отмечено выше, растворяется и выносится водами, часть же, сорбируя те или иные мигрирующие элементы, образует воднонерастворимые комплексы. Чем больше органических веществ приходится на единицу золы, тем при прочих равных условиях большее количество таких элементов может задерживаться, поглощаться растительной подстилкой.

Итак, растительная подстилка, сходная до некоторой степени по составу с живым веществом, из которого она образовалась после отмирания организмов, представляет в то же время и отличный от него органически-минеральный комплекс с присущими ему особенностями развития. В образовании солевых (сорбционных) ореолов, несомненно,

участвовали растительные организмы как в период жизнедеятельности, так и после отмирания.

Минеральная часть различных видов растений колеблется, как отмечено выше, в сравнительно небольших пределах. Между органогенными элементами и минеральной частью растительных организмов устанавливается более или менее определенное соотношение. Исключением являются редко встречающиеся в районе организмы-концентраторы, в которых это соответствие нарушается. По органогенным элементам, как правило, в первом приближении можно составить представление о количестве минеральной части в растительных организмах.

После отмирания живых организмов органогенные элементы приобретают особенно большое значение в формировании указанных выше ореолов. Образующиеся коллоиды в процессе превращений целлюлозной и лигнинной частей организмов, соприкасаясь с теми или иными элементами, интенсивно поглощают их. При этом возникают, по-видимому, не только обратимые, но и химически необратимые органически-минеральные комплексы.

Минеральную часть растительной подстилки, сохранившуюся от живых организмов, и элементы минеральной группы, поглощенные после их отмирания с образованием новых органически-минеральных комплексов, отнесем к органической составляющей растительной подстилки, а минеральные примеси — к минеральной составляющей. Минеральная часть, входящая в состав органически-минеральных комплексов, в отличие от минеральных примесей, резко обогащена элементами-индикаторами (в десятки раз).

Содержание никеля и меди в моренных образованиях низкое как за пределами рудных тел, так и над рудными объектами, перекрытыми мореной даже небольшой мощности (несколько метров). Так, например, в моренных образованиях по вертикальным разрезам одного из месторождений содержание никеля и меди во фракции $\leqslant 0{,}1$ *мм* колеблется около 0,002—0,003%, в классе $\leqslant 0{,}25$ *мм* снижается до 0,001—0,002%. В верхнем слое морены до глубины 0,5 *м*, где моренные отложения попадают в сферу процессов почвообразования, содержание этих элементов падает до 0,0004%. Поэтому при определении минерального фона при биохимической съемке необходимо морену отбирать из верхнего слоя, находящегося непосредственно под растительной подстилкой. В морене, взятой с глубины более 0,5 *м*, фон минеральной составляющей будет в несколько раз завышен. Величина фракции должна быть однотипна той, которая исследуется и при анализах золы растительной подстилки [1]: $\leqslant 0{,}25$ или $\leqslant 0{,}1$ *мм*.

Низкое содержание никеля и меди в морене обусловлено прежде всего ее гранулометрическим составом. Как показал гранулометрический анализ на двух исследованных участках, морена в основном сложена песчанистыми и гравелистыми частицами с малой относительной поверхностью. Фракция $\leqslant 0{,}01$ *мм*, включающая пылеватые и глинистые частицы, т. е. те, которые характеризуются относительно высокой сорбционной способностью, не превышает здесь 1—2%.

Вследствие очень низкого содержания элементов-индикаторов в верхнем слое моренного покрова, независимо от наличия оруденения на глубине, минеральную составляющую при биохимической съемке

---

[1] Золу при очевидных примесях моренного материала рекомендуется просеивать, например, через сито с отверстиями 0,25 *мм*, чтобы очистить от крупных частиц морены. При определении зольности в этом случае учитывается выход той золы, которая прошла через сито. Ее относят к весу сухой растительной подстилки за вычетом частиц $>0{,}25$ *мм*. Зола без примесей моренного материала состоит из мельчайших частиц.

можно брать одинаковой по величине на значительных площадях, сходных по рельефу.

Результаты анализа нельзя относить к общей золе растительной подстилки, так как, во-первых, органическая и минеральная составляющие резко отличны по обогатимости элементами-индикаторами, во-вторых, соотношение этих составляющих в пробах изменяется от точки к точке, на профилях съемки. Их следовало бы относить к единице веса органической составляющей. Определить ее практически очень трудно, поэтому результаты анализа отнесем к ее произвольной — безминеральной органической массе на сухое ее состояние. Определять органогенные элементы, как отмечено выше, можно довольно точно по потерям при озолении биохимических проб.

Фиксируемые элементы-индикаторы (никель, медь) из-за чрезвычайно низких содержаний практически не оказывают никакого влияния на выход золы растительной подстилки. Это дает возможность снимать минеральный фон (минеральную составляющую) со всей анализируемой пробы золы.

Данные анализа можно пересчитать по уравнению

$$C_{ор} = \frac{(C_{общ} - Ф_{мин})\,A}{p_{ор}}, \qquad (1)$$

где $C_{ор}$ — содержание элемента-индикатора в органической составляющей золы на 1 *г* сухой безминеральной органической массы растительной подстилки, %;

$C_{общ}$ — содержание элемента-индикатора в общей золе, %;

$Ф_{мин}$ — фоновые содержания элемента-индикатора в минеральной составляющей, %;

A — вес золы в 100 *г* сухой растительной подстилки;

$p_{ор}$ — вес сухой безминеральной органической массы в 100 *г* пробы, *г*;

$$p_{ор} = (100 - A) - \frac{\beta A\,(1 + 0{,}01\beta)}{100} \qquad (2)$$

Коэффициент β (в процентах) характеризует потери минеральной части пробы в момент озоления. При 600—700°, поддерживающихся при озолении, теряется вся кристаллизационная вода в минералах-кристаллогидратах; некоторые минералы отдают при этом и конституционную воду или, разлагаясь, как например углекислый магний, выделяют летучие компоненты. Коэффициент практически определяется прокаливанием в режиме озоления предварительно просушенных проб рыхлых образований (в данном случае морены), отобранных ниже горизонта почвообразования (примерно с глубины 0,7—1 *м*). В условиях исследованных районов этот коэффициент оказался равным всего 1,5—2%, поэтому практически в расчетах может здесь не учитываться.

Результаты анализа после пересчета представляют в виде графиков содержания элементов-индикаторов в органической составляющей растительной подстилки (см. рисунок), графиков отношений, например никеля к меди, и карт изоконцентраций тех или иных элементов.

Как показали исследования на ряде месторождений медно-никелевых руд Кольского полуострова, рекомендуемая методика анализа проб растительной подстилки и обработки результатов анализа при биогеохимической съемке дает возможность значительно повысить эффективность метода для поисков оруденения в условиях моренного покрова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В. И. Избранные сочинения. Т. I. Изд-во АН СССР, 1954.
2. Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. Изд-во АН СССР, 1932.
3. Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов и периодическая система Д. И. Менделеева. Тр. Биогеохимической лаборатории, 1935, т. III.
4. Полферов Д. В., Уша А. М., Полферова В. М. и др. Предварительные указания по методике отбора металлометрических проб при поисках Cu- Ni-месторождений в областях развития ледниковых месторождений. ВИТР. «Обмен опытом», 1959, вып. 12.
5. Сафронов Н. И. К вопросу о возможностях геохимических поисков в условиях моренных отложений. Сб. «Геохимические поиски рудных месторождений». Госгеолтехиздат, 1957.