

GEOLOGINEN TUTKIMUSLAITOS
GEOTEKNILLISIÄ JULKAISUJA N:o 61

GEOKEMIAALLINEN
JA BIOGEOKEMIAALLINEN
MALMINETSINTÄ

KIRJOITUKSIA

TOIMITTANUT:

VLADI MARMO

34 KUVAA JA 3 TAULUKKOA TEKSTISSÄ

HELSINKI 1958

GEOLOGINEN TUTKIMUSLAITOS
GEOTEKNILLISIÄ JULKAISUJA N:o 61

GEOKEMIAALLINEN
JA BIOGEOKEMIAALLINEN
MALMINETSINTÄ

KIRJOITUKSIA
TOIMITTANUT:
VLADI MARMO

34 KUVAA JA 3 TAULUKKOA TEKSTISSÄ

HELSINKI 1958

ALKULAUSE

Malminetsintämenetelmien ja -laitteiden jatkuvasta kehityksestä huolimatta lohkare-etsintä on edelleenkin varsin keskeisellä sijalla haettaessa malmeja maassamme, joka suurimmalta osaltaan on irtomaalajien peittämä. Tästä vanhasta menetelmästä kehitetty uusi, mikroskooppisen pienten lohkareiden etsintään perustuva malminetsintäkeino, maaperäkemiallinen malminetsintä, on kuitenkin viime aikoina otettu yhä yleisemmin käytäntöön lohkare-etsintää täydentämään. Täten voidaan nykyään jo lohka-reettomillakin tai vähälohkareisilla alueilla saada syntymään lohkareviuhka irtomaalajien hienoaineksen sisältämistä malmimineräaliliuoksista. Siirryttäessä maaperäkemialliseen malminetsintään virhe- samoin kuin tulkintamahdollisuudet luonnollisesti lisääntyvät malmilohkareiden pienentyessä. Siksi on välttämätöntä ensiksi suorittaa itse menetelmään kohdistuvia tutkimuksia ja kokeita, jotta saaduilla tuloksilla olisi malminetsinnälle todellista arvoa. Sen lisäksi on kuitenkin vielä pyrittävä jokaisessa tapauksessa erikseen selvittämään paikallisten ja hetkellisten tekijöiden vaikutus lopputulokseen.

Jokseenkin kaikki malminetsintäyritykset maassamme ovat ryhtyneet viime aikoina käyttämään myöskin maaperäkemiallista malminetsintämenetelmää ja siitä saadut kokemukset ovat yleensä olleet myönteisiä, joskin poikkeuksiakin on esiintynyt. Tähänastiset tutkimukset ovat pääosaltaan olleet menetelmien kokeilemista sekä virhe- ja tulkintamahdollisuuksien erittelyä. Eri malminetsintäyritykset ovat kamppailleet maaperäkemiallisessa tutkimuksessa varsin monenlaisten ongelmien parissa ja kehittäneet menetelmiä kukin omalla tahollaan. Jotta kuitenkin tähän mennessä saadut, koko geologikuntamme yhteisvoimin hankitut kalliit kokemukset saatiin koottua yhteen ja niiden antamia opetuksia voisi jokainen maaperäkemiallisia tutkimuksia suorittava käyttää vastaisessa työkentelyssään hyväksi, Geologiliitto järjesti jäsenilleen 10—11. 1. 1958 geokemiallisen symposiumin. Sen yhteydessä pidetyissä lyhyissä esitelmissä selvitettiin maaperäkemiallisen tutkimuksen erikoiskysymyksiä sekä esitettiin omakohtaisia tutkimustuloksia yhteisesti arvosteltaviksi. Vaikka tällöin jouduttiin osaksi esittelemään myöskin keskeneräisiä töitä ja tehtyjä virheitä, muodostui niiden johdosta syntynyt yhteinen keskustelu rakentavaksi ja antoisaksi. Se helpottaa vastaisuudessa toivottavasti monen

kohdalla pulmien ratkaisemista ja antaa varmuutta menetelmien edelleen kehittämiseksi.

Symposiumin yhteydessä todettiin yleisesti se suuri merkitys, mikä kokemusten vaihtamisella ja toisten tutkimustuloksiin tutustumisella geologeille on. Täten säästetään runsaasti aikaa ja rahaa sekä päästään tehokkaampiin tuloksiin.

Maaperäkemiallinen tutkimus on meillä vasta alullaan, eikä siinä kyetä toistaiseksi esittämään muuta kuin alustavia tuloksia. Jos näiden tulosten julkaisemisella voidaan helpottaa muiden, samojen ongelmien parissa kamppailevien geologien työtä, on Geologiliiton tavoite jo saavutettu. Jatkamalla vastaisuudessa kokemusten vaihtoa tältä pohjalta maaperäkemiallinen tutkimus muodostuu meilläkin entistä käyttökelpoisemmaksi ja luotettavammaksi keinoksi muiden malminetsintämenetelmien täydentäjänä.

Geologiliiton sihteeri

SISÄLLYSLUETTELO

ALKULAUSE	5
1. LAURI HYVÄRINEN: Lyijymalmin geokemiallisesta prospektoinnista Korsnäsissa	7
2. VLADI MARMO: Geokemiallisten keinojen soveltuvuus kiisuliuskeiden malmiutumisen selvittämiseen	23
3. MARTTI SALMI: Soiden peittämän kallioperän vaikutus turpeiden pH-arvoihin	29
4. VÄINÖ HOFFRÉN: Geokemialliseen malminetsintään soveltuvista analyettisistä menetelmistä	40
5. HEIKKI PAARMA: Röntgenfluoresenssi-analyysimenetelmän soveltuvuudesta geokemialliseen malminetsintään	45
6. VLADI MARMO: Pohjavesien ja kasvintuhkien käytöstä malminetsinnässä	55

LYIJYMALMIN GEOKEMIALLISESTA PROSPEKTOINNISTA
KORSNÄSISSÄ

LAURI HYVÄRINEN

SISÄLLYSLUETTELO

JOHDANTO	7
KORKOKUVA	8
MOREENI	9
Levinneisyys ja yleisyys	9
Kivilaskut	9
Suuntauslaskut	9
Moreenianalyysit	9
LOHKARETUTKIMUKSET	11
Tutkimusten alkuvaiheet	11
Lohkarehavainnot	11
Uurre- ja suuntaushavainnot	13
Jääntulosuunta	14
PEDOGEOKEMIALLISET TUTKIMUKSET	15
Johdanto	15
CaO-määräykset ja moreenin pH	15
Moreenin Pb ppm-pitoisuudet	16
PbS:n jauhautuminen moreenissa	19
LOPPUPÄÄTELMÄ	21
KIRJALLISUUTTA	21

JOHDANTO

Kyseessä oleva työ on tehty geologisen tutkimuslaitoksen malmiosaston toimesta ja sen tarkoituksena oli selvittää Korsnäsista tavattujen PbS-pitoisten kalkkikivi-irtolohkareiden emäkallio moreenitutkimuksia hyväksi käyttäen.

Maist. K. Kauranne aloitti moreenitutkimukset Korsnäsissa jo v. 1953 käyttäen seuraavaa työmenetelmää: Moreeniin kaivettiin n. 0.5 m:n syvyisiä kuoppia ja otettiin pohjalta näytteet, joista tehtiin sitten spektraali-analyyttiset Pb-määräykset. Hän mittasi myös kuoppiin nousseen veden pH:n.

Jo työn alkuvaiheessa alkoi näyttää ilmeiseltä, etteivät ylläkuvatulla tavalla tehdyt moreenitutkimukset riittävästi selvittäneet PbS-pitoisten kalkkikivilohkareiden kulkusuuntaa eivätkä levinneisyyttä. Tämän johdosta päätettiin työtapaa muuttaa seuraavanlaisesti (maist. Kauranteen sairastuttua sai allekirjoittanut työn tehtäväkseen): kaivettaisiin aikaisemman matalan kuopan asemasta 2.5 m:n syvyisiä, joista otettaisiin näytteet joka puolen metrin päästä. Syvemmillä kuopalla ajateltiin olevan matalampaan kuoppaan verrattuna ainakin seuraavat edut: ensinnäkin päästäisiin varmasti käsiksi muuttumattomaan moreeniin, toiseksi saataisiin selville sisältääkö moreeni useamman kuin yhden patjan ja kolmanneksi mihinkä patjaan tai syvyyteen PbS-pitoiset kalkkikivilohkareet milloinkin asettuvat.

Näytteiden oton lisäksi suoritettiin kentällä kivi- ja suuntauslaskuja sekä moreenin suhteellisia pH-mittauksia. Myöhemmin talvella tehtiin Hel-singissä kosteuden mittaukset sekä nesteanalyyttiset CaO- ja spektraali-analyyttiset Pb-määritykset.

Kaikkiaan kaivettiin Korsnäsissa 222 kuoppaa.

Yo. Tauno Piirainen oli Korsnäsissa syksyllä —55 allekirjoittaneen apuna. Myöhemmin talvella käsitteli hän yo. Eric Lindbergin kanssa kentältä kerättyä materiaalia tehden mm. kosteusmääräykset. Geologisen tutkimuslaitoksen malmilaboratoriossa on CaO-määräykset tehnyt maist. A. Heikkinen ja spektraalianalyyttiset Pb-määräykset maisterit Hoffrén ja Löfgren. Geologisen tutkimuslaitoksen maalajiosasto on tehnyt moreeni-analyysit.

KORKOKUVA

Koska korkeussuhteiden tunteminen on osoittautunut maaperätutkimuksissa sangen tärkeäksi, lienee tässäkin paikallaan selostaa hiukan Korsnäsän korkeusvaihteluja. Alueen maisemaa luonnehtii loiva nousu rannikolta sisämaata kohden ja 2—3 km:n matkalla on maa noussut 8—9 m. Paikalliset korkeuserot ovat tavallisesti niin pieniä, ettei 2—3 m suurempia korkeuseroja juuri tapaa. Maaston kohoaminen tapahtuu tällöinkin niin loivasti, ettei useinkaan huomaa juuri minkäänlaisia muutoksia maan pinnan muodoissa.

Paikalliset korkeuserot aiheutuvat pääasiallisesti kallioperän kumpuilevista muodoista. Milloin tavataan maastossa matalampia paikkoja — ne

ovat tällöin usein soita tai entisiä järven pohjia — johtuu tämä siitä, että kallioperässä on rapautumisvyöhykkeitä, joita mannerjäätikkö on voinut kulkiessaan kuluttaa syvemmälle kuin kovempaa gneissia.

MOREENI

Levinneisyys ja yleisyys. Tutkitun alueen yleisin kivennäismaalaji on moreeni. Muita maalajeja ovat alavampia paikkoja peittävät hiesu- ja saviesiintymät. Erästä kuoppaa kaivettaessa tuli esille kallion suojapuolella olevassa raossa vesisedimenttiä. Kalliopaljastumia ei kyseisillä seuduilla tavattu.

Moreenipeitteen paksuus on alueella melko pieni. Syväkairauksista saatujen tietojen sekä myös moreenitutkimusten yhteydessä kaivettujen kuoppien perusteella voidaan sanoa, että sen paksuus vaihtelee keskimäärin 2.5—3.5 m:ä. Ohuimpana näyttää moreeni esiintyvän kalliokohoumien päällä, tällöin useimmiten n. 1 m:n vahvuisena. Moreenin paksuudesta rapautumisvyöhykkeiden päällä ei ole tarkkoja tietoja, koska ei edes syväkairausten aikana voitu varmuudella sanoa, milloin moreeni muuttuu rapautuvaksi kiveksi.

Ensimmäisiä moreenikuoppia kaivettaessa näytti ilmeiseltä, että alueella olisi kaksi moreenipatjaa, alempi siniharmaa ja ehkä savesrikkaampi kuin ylempi ruskehtava patja. Se, että kysymys on vain yhdestä ja samasta patjasta selvisi kivi- ja suuntauslaskujen sekä moreenianalyysien kautta.

Kivilaskut. Kivilaskuja tehtiin kaikkiaan neljässä kuopassa. Ensinnäkin jos tarkastellaan siniharmaan moreenin petrograafista kokoomusta, huomataan sen kaikkialla olevan suunnilleen saman, vaikka äärimmäisten kuoppien väli on n. 2 km. Moreenin yleisin kivilaji on biot.-plag-gneissi, 60—70 %, joka samalla on alueen kallioperän pääkivilaji (Kulonpalo, 1954). Muita kivilajeja on suunnilleen yhtä paljon.

Ruskeassa moreenissa on jonkin verran runsaammin kauempaa tulleita lohkareita — erilaisia graniitteja ja hiekkakiviä — kuin harmaassa. Mutta tämä ei merkitse vielä sitä, että kysymyksessä olisi kaksi eri patjaa, koska on todettu, että moreenipatjan yläosaan rikastuu useinkin kauempaa tulleita lohkareita.

Suuntauslaskut. Suuntauslaskuja tehtiin moreenin kulkeutumissuuntien selville saamiseksi ja määrättiin erikseen ruskean ja harmaan moreenin tulosuunnat. Tulokset olivat kummassakin samat. Tämäkin viittaisi siis siihen, että kysymyksessä on vain yksi ja sama moreenipatja. Suuntauslaskuja käsitellään tarkemmin lohkarekuljetuksen yhteydessä.

Moreenianalyysit. Korsnäsin moreenista on tehty kaikkiaan 3 analyysiä. Tri V. Okko on analysoinut Poickelbäckin ojan seinämästä ottamansa

näytteen ja verrannut sitä Raippaluodosta otettuun näytteeseen. Tulokset olivat keskenään (sekä myös minun ottamieni näytteiden kanssa) verrattain samanlaiset (Okko, 1951).

Allekirjoittaneelle analysoitiin kaksi näytettä, nimittäin ruskeasta moreenista ja siniharmaasta. Molemmista tehtiin raesuuruus-, piilevä- ja siitepölyanalyysit.

Tutkimuksesta ilmeni seuraavaa:

— molempien näytteiden raekokoomus on toistaan vastaava ja normaalia lajittumatonta moreenityyppiä edustava. Siniharmaasta moreenista otettu näyte sisältää kuitenkin vähän enemmän savea kuin ruskeasta moreenista otettu.

— molemmat näytteet sisälsivät niukasti piileviä sekä vähän runsaammin niitten fragmentteja. Molemmissa on pääosa samoja suolaisen veden lajeja (*Coscinodiscus* spp., *Rhabdomena arcuatum* spp., *Crammatophora oceanica* ja *Navicula peregrina*), vähemmistön edustaessa suolattomassa vedessä parhaiten viihtyviä lajeja (*Pinnularia* spp., *Eunotia* spp., *Melosira islandica* subspec. *helvetica* ja *Epithomia zebra* v. *saxonica*).

— molemmat näytteet sisälsivät kohtalaisen runsaasti siitepölyjä. Niiden lajisto sekä runsaussuhteet vastaavat suunnilleen toisiaan, kuten alla olevasta taulukosta näkyy:

	rusk. moreeni	siniharmaa moreeni
leppä	18 %	8 %
koivu	72 »	85 »
kuusi	4 »	2 »
mänty	6 »	5 »
	<hr/> 100 %	<hr/> 100 %

Kuten ylläolevasta huomaa, ovat erivärisistä moreenikerroksista otettujen näytteiden analyysitulokset niin samanlaiset, että kysymyksessä ei voi olla eri ikäiset patjat, vaan ainoastaan yksi ja sama muodostuma. Tätä tukevat vielä edellä mainittujen suuntaus- ja kivilaskujen tulokset. Tri V. Okon mukaan (suullinen tieto) kuvastaisi eri väristen kerrosten raja pohjaveden pintaa.

Yhteenvetona Korsnäsin maalajista voidaan siis sanoa, että se on suhteellisen savirikasta moreenia, joka sisältää mikrofossiileja. Samanlaista moreenia on tavattu aikaisemmin Vaasan ja Kokkolan seuduilta ja sen on selitetty syntyneen jäätikön reunan edetessä merellisten sedimenttien yli (Okko 1949). Tri K. Mölder esittää asian kuitenkin toisin (suullinen tiedonanto). Hän perustelee olettamustaan sillä, että löytämäni moreenin alla olevan vesisedimentin piilevästä poikkeaa huomattavasti moreenin piilevästä. Sedimentissä on näet suolattoman veden edustajilla runsas

enemmistö (eli 9/10) kun moreenissa puolestaan on suolaisissa vesissä viihtyvää (6/10) eniten. Tämän perusteella tri Mölder olettaa, ettei moreenissa tavattu piilevästö ole joutunut sinne siten, että jää olisi sotkenut itseensä allaolevat sedimentit vaan, että jään reunaosissa olevien railojen ja halkeamien kautta on moreeniin kulkeutunut planktonia sisältävää suolaista vettä, josta sitten olisivat peräisin moreenissa tavattavat mikro-fossiilit.

LOHKARETUTKIMUKSET

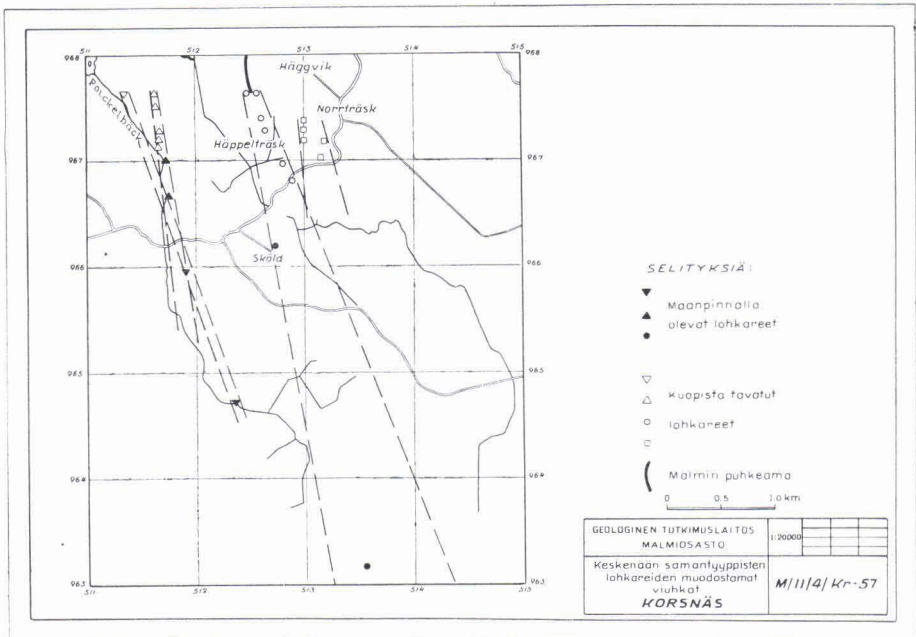
Tutkimusten alkuvaiheet. Alkusysäyksen Korsnäsän tutkimuksille antoi mv. G. Pistolin v. 1950 löytämä PbS-pit. CaCO_3 -lohkare Poickelbäckin ojan varrelta ($x = 967.00$, $y = 511.22$). Emäntä A. Sköldin ja vahtimestari S. Nykambin v. 1952 Sköldin mökin läheisyydestä löytämät erinomaiset, melkein kompaktia lyijyhohdetta sisältävät lohkareet antoivat uutta innostusta jo käynnissä oleviin tutkimuksiin. Ylläolevat, kuten kaikki muutkin hyvät lohkareet, ovat tavatut moreenista.

Geologisen tutkimuslaitoksen toimesta aloitettiin malmigeologiset työt Korsnäsissa maisteri Max Kulonpalon johdolle jo vuoden 1951 syksyllä. Tällöin suoritettiin lohkare-etsintöjä ja tehtiin muita kenttähavaintoja (Kulonpalo, 1954). Tulokseksi saatiin laajan alueen peittävä erityyppisiä kalsiittilohkareita sisältävä lohkareisto.

Tri K. Mölder on kartoittaessaan Vaasan seudun maalajeja havainnut kallioista kaksi jääntulosuuntaa, nimittäin $N 40-60^\circ W$ ja $N 15^\circ W$, jälkimmäinen on nuorempi. Myöhemmin tältä alueelta on havaittu vielä suunta $N 45^\circ E$, joka on vanhin havaittu suunta.

Koska siis Vaasan ympäristöstä oli havaittu kolme erilaista jään etenemissuuntaa, oli tietysti ratkaistava, minkä suunnan mukaisesti ovat lohkareet Korsnäsissa asettuneet nykyisille paikoilleen, vai onko kysymys kahden tai mahdollisesti kolmen liikkeen yhteisvaikutuksesta.

Lohkarehavainnot. Tietojen karttuessa Korsnäsän alueen kallioperästä syväkairausten ansiosta mm. jo niin paljon, että Sköldin lohkareiden emäkallio alkoi olla jo tiedossa (Vaasjoki ja Waldén, 1956), ja kun lisäksi useiden muidenkin irtolohkareiden alkuperä alkoi olla selvillä, järjestettiin koko aikaisemmin koottu lohkaremateriali uudelleen. Tulokset olivat yllättävän myönteisiä varsinkin mitä tulee kuljetussuunnan määräämiseen. Yrittäessäni konnektoida eri tyyppisiä irtolohkareita keskenään, sain ensinnäkin yhdistettyä 7—8 Häppelträskin tyyppistä lohkareta viuhkaan, jolla on pituutta 3—4 km:ä ja jonka tulosuunnaksi tulee $N 12^\circ W$. Toiseksi viuhkaksi asettuvat Poickelbäckin tyyppiset lohkareet. Tämän viuhkan suunnaksi tulee $N 8^\circ W$ ja pituudeksi ca 1 km. Kolmannen viuhkan muodostavat ne saman tyyppiset lohkareet, joista pohjoisin on Poickelbäckin viuh-

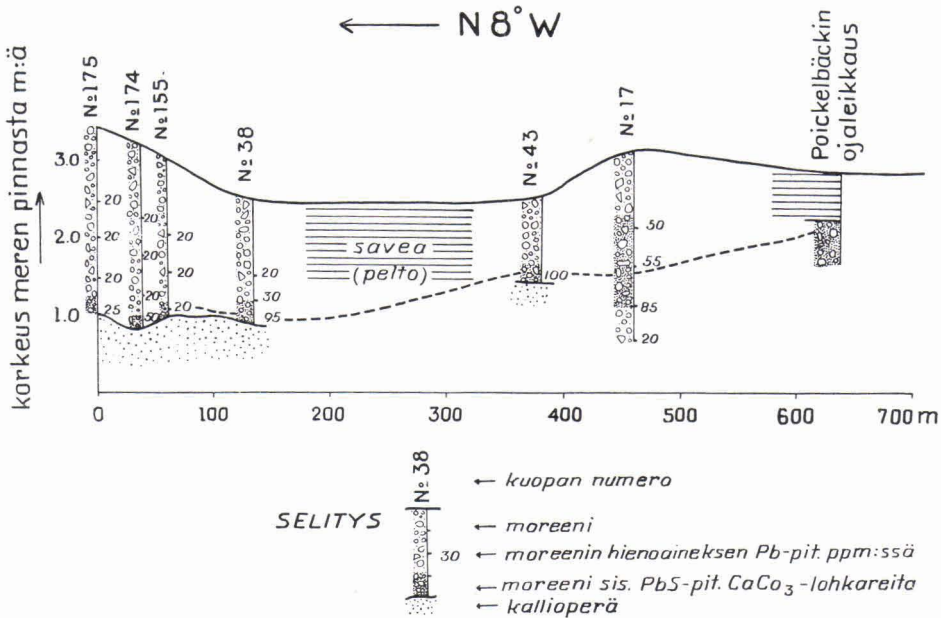


Kuva 1. Keskenään samantyyppisten lohcareiden muodostamat viuhkat.
Fig. 1. Fans composed of the boulders of equal type.

kasta 0.25 km:ä länteen, viuhkan suunnaksi tulee tässä tapauksessa N 18° W
 Kaikki ylläolevat viuhkat ovat tavattoman kapeita ja suoria ja sivut
 aukeavat vain 5–10°, läntisin ei aukea ollenkaan, kuva 1.

Poickelbäckin samoin kuin toisiakin viuhkoja muodostaessani käytin
 apunani muitakin kuin maan pinnalla olevia lohcareita. Jo kentällä olles-
 sani huomasin, että valkeita kalkkikivilohkareita on helppo seurata kuoppia
 kaivamalla. Täten saatoinkin viedä viuhkan kärkeä Poickelbäckin ojasta
 pohjoiseen aina 0.7 km:ä. Jos piirretään profiili (kuva 2) pitkin yllämainit-
 tuja lohcareviuhkan kuoppia, voidaan helposti seurata PbS-pitoisten
 karbonaattilohkareiden kulkua moreenin sisällä: aluksi kulkevat lohcareet
 n. 20 cm:n paksuisena kerroksena pitkin kallion pintaa aina kuopalle N:o 43
 saakka. Kuopassa N:o 17 huomataan lohcareiden nousseen jo moreenin
 sisään, jossa ne ovat n. 1 m:n paksuisena vyöhykkeenä. Poickelbäckin
 ojaleikkauksessa ovat lohcareet nousseet jo pintaan.

Kuten profiilista huomataan asettuvat moreenista analysoitujen Pb-
 arvojen maksimit vyöhykkeisiin, jotka sisältävät aina runsaasti PbS-pitoisia
 karsi- tai karbonaattilohkareita. Tämän vuoksi onkin melko helppo piirtää
 viuhkan sivurajat. Usein ulottuvat kuopat kallioon — kriittisissä pai-
 koissa tähän aina pyrittiinkin — joten senkin vuoksi voimme pitää viuhkan
 sivurajojen määräystä luotettavana.



Kuva 2. Pituusprofiili Poikelbäckin lohkariviuhkasta.
Fig. 2. The section along the fan of Poikelbäck.

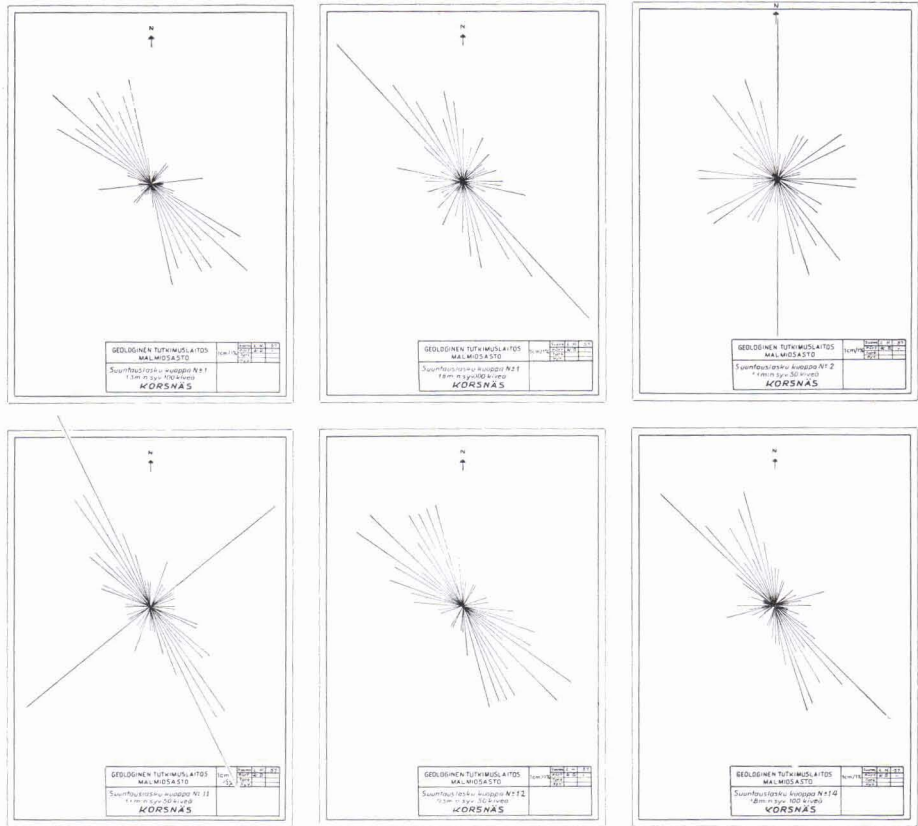
Myös uusia aiheita indikoivia lohkareita löydettiin useasta kuopasta. Ainakin toistaiseksi tärkeimmiksi ovat osoittautuneet Norrträskin puolesta löydetyt lohkareet.

Uurre- ja suuntaushavainnot. Korsnäsin kallioista on havaittu vain yksi jäänetenemissuunta, nimittäin N 12° W. Mainittu suunta on voitu tarkasti määrätä meren rannalla olevista silokallioista. Muutamien kuoppien pohjilla olevista kallioista on myös tehty uurrehavainnoja ja jäätulosuunnaksi saatiin n. N 20° W. Tulokset ovat kuitenkin hiukan epävarmoja paljastetun kallion pinta-alan pienuuden ja kaltevuuden vuoksi.

Syksyllä —55 koetettiin myös suuntauslaskujen perusteella määrätä jäätulosuuntaa, kuva 3. Suuntausdiagrammeja lähemmin tarkasteltuamme, voimme ehkä kirjoittaa seuraavanlaisen taulukon.

N:o		syv.	I maks.	II maks.
Kuoppa n:o	1	1.3 m	N 15° W	N 50° W
»	»	1.8 »	N 12° W	N 40° W
»	»	1.0 »	ei maksimia	
»	»	1.1 »	N 30° W	
»	»	0.5 »	N 22° W	N 50° W
»	»	0.8 »	N 15° W	N 45° W

Ylläolevat maksimit erottuvat selvimmin kuoppien 1 (syv. 1.8 m), 11 ja 14 suuntausdiagrammeissa, kun taas kuoppien 1 (syv. 1.3 m) ja 12 ei



Kuva 3. Korsnäsiä suoritetut suuntauslaskut.

Fig. 3. Till fabricer at Korsnäs.

niinkään helposti ole huomattavissa teräviä maksimeja, vaan kivien pituus-akselien muodostama maksimi on laaja ulottuen $N 10^{\circ}-50^{\circ} W$ levyiselle alueelle. Lohkareviuhkojen muotoja tarkastellessamme saimme vastat pitkiksi, kapeiksi ja suoriksi. Suuntausdiagrammeissa olevien maksimien leviämisen voisimme ehkä selittää siten, että jään liikkeessä on tapahtunut suunnan muutos, joskin jään eteneminen tässä suunnassa on ollut niin vähäistä, että se on pystynyt kääntämään moreenissa vain osan kivien pituusakseleista, mutta ei siirtämään koko moreenipatjaa nimeksikään.

Jääntulosuunta. Vaikkakin Vaasan ympäristöstä on havaittu kolme erilaista jääntenensuuntaa, ei Korsnäsin alueella enää ole huomattavissa muitten suuntien vaikutusta lohkarekuljetukseen kuin nuorimman, eli $N 10-15^{\circ} W$. Jään eteneminen on lisäksi ollut sangen suoraviivaista, niinkuin voitiin nähdä lohkareviuhkojen pitkistä, kapeista ja suorista muodoista. Näihin tuloksiin pääsemme ennen kaikkea tarkastelemalla

lohkareviuhkoja, mutta myös hyvänä tukena ovat olleet uurre- ja suuntaushavainnot. Lopullisia lohkareviuhkojen sivurajoja määrättäessä on vielä otettu huomioon lyijyn ppm-arvojen vaihtelut moreenin hienoaineksessa, sillä ovathan huomattavasti taustan yli nousevat ppm-luvut ikäänkuin lohkareita.

PEDOGEOKEMIAALLISET TUTKIMUKSET

Johdanto. Korsnäsin moreenitutkimusten tärkeimpiä tehtäviä oli selvittää, voitaisiinko PbS-pitoisten karbonaattilohkareiden emäkallio löytää moreenin hienoaineksen lyijypitoisuuksien vaihtelujen avulla sekä jos tulokset olisivat myönteisiä, tutkia millä tavoin työmenetelmä olisi sovellettavissa rutiinimaiseen käyttöön malminetsinnässä. Myös määrättiin moreenin CaO-pitoisuuksia ja yritettiin tällä tavoin päästä käsiksi kalkkivilohkareiden emäkallioon. Koska oli oletettavissa, että moreenin pH kasvaisi CaO-määrän lisääntyessä, mitattiin myös pH.

CaO-määräykset ja moreenin pH. Kaiken kaikkiaan tehtiin Korsnäsin moreenista 110 CaO määräystä. Tarkoitus oli aluksi tehdä jokaisesta näytteestä CaO määräys, mutta tämä osoittautui tarpeettomaksi, koska analyysituloksista kävi ilmi sangen selvästi, että suurimmat (1 % ja siitä yli) CaO-arvot asettuvat aina paikkoihin, joissa on niin runsaasti kalkkivilohkareita, että prospektausta on helppo suorittaa yksinomaan lohkareiden perusteella.

Mitatut pH-arvot ovat suhteellisia. Otettiin tulitikkulaatikollinen moreenia ja asetettiin se yöksi 10 cm³ tislattua vettä. Aamulla suoritettiin mittausta lakmuspaperilla ja pH-lukemat saatiin täten n. 0.1 yksikön tarkkuudella. Näyte pantiin kentällä plastikpussiin, joten hapettumisesta ei ollut pelkoa käsittelyn vielä alkaessa samana iltana.

Mitä tulee moreenin happamuusasteiden vaihteluihin ja sen hyväksi käyttöön malminetsinnässä, olivat tulokset sangen negatiivisia. Niin merkittävästi kuin se tuntuukin, ei voitu havaita mitään yhteyttä suurien pH-lukujen ja karbonaattipitoisten moreenikerrosten välillä. Luultavasti useinkin on moreenin pH-lukua päässyt alentamaan moreenissa yleisesti esiintyvien sulfiidipitoisten irtolohkareiden hapettuminen.

Jo kentällä ollessa alkoi näyttää ilmeiseltä, että moreenin pH- on pikeminkin riippuvainen kosteusasteesta kuin karbonaattimäärästä ja siksi määrättiinkin näytteistä myös vesipitoisuus. Kosteusmääräykset tehtiin Helsingissä, jonne näytteet oli tuotu plastikpussissa. Haihtumista on tietenkin voinut tapahtua, mutta sekin on nähtävästi ollut suhteellista, joten arvot ovat keskenään vertailukelpoisia. Työt keskeytyivät välillä n. kuu-kaudeksi. Jos otamme tämän jälkeiset kosteusarvot erikseen, niin ovat ne hiukan suuremmat kuin koko syksyn kosteusarvojen keskiarvot. Tämä

johtuu tietenkin voimakkaista syyssateista. Tulokset ovat alla olevassa taulukossa ja ovat saadut laskemalla eri syvyyksiä vastaavien näytteiden vesipitoisuuksien keskiarvot. Vertailun vuoksi on vieressä esitetty vastaavien syvyyksien pH-arvojen keskiarvot. Vasemman puoleiset luvut kuvastavat koko syksyn näytteiden keskiarvoja ja oikean puoleiset keskeytyksen jälkeisiä.

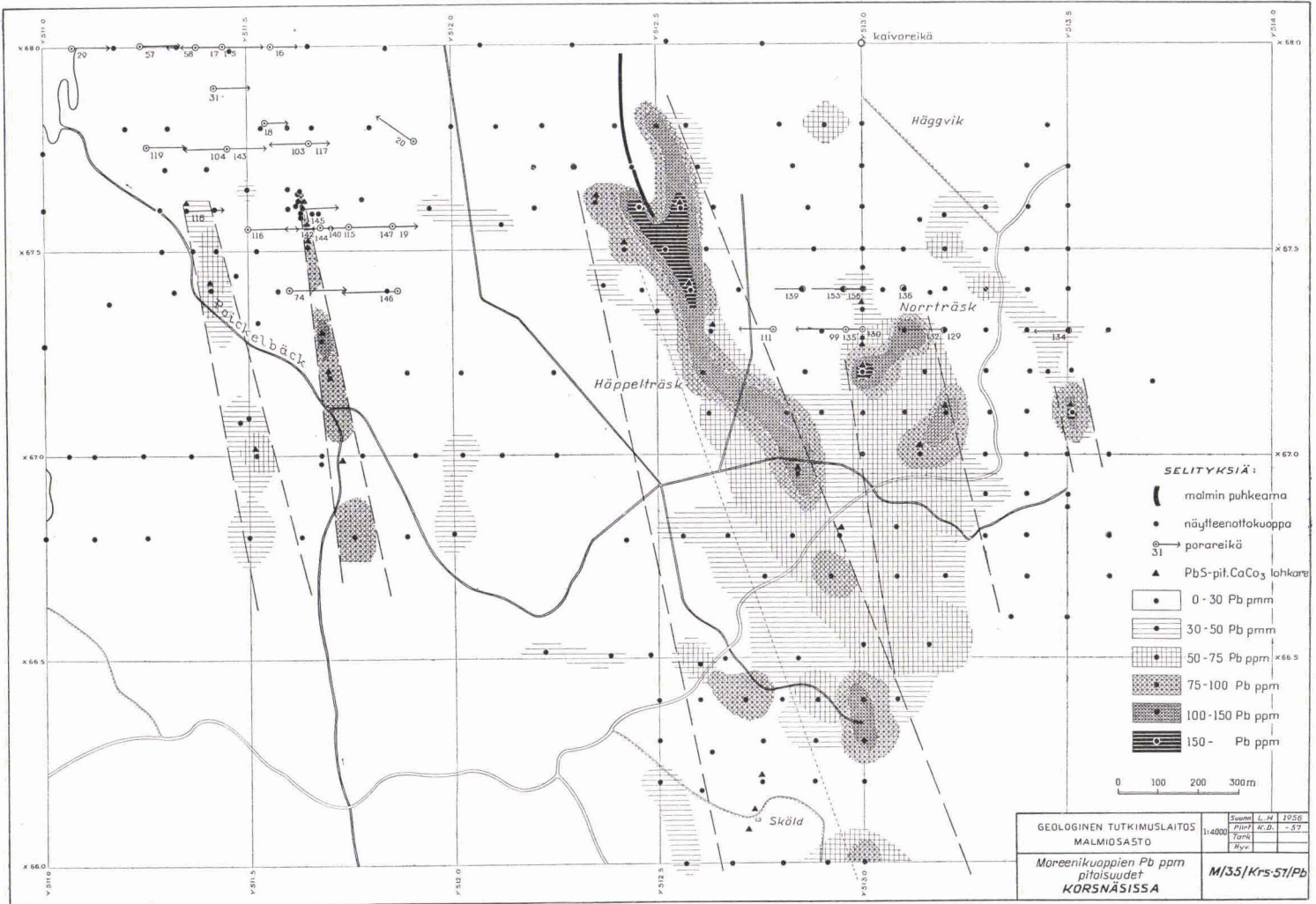
syvyys m.	näytteiden lukumäärä		H ₂ O %		pH	
0.5	10		7.7		5.4	
1.0	112	49	8.5	9.0	5.7	5.7
1.5	106	46	8.4	9.1	5.8	5.7
2.0	88	35	8.4	9.0	5.8	5.7
2.5	47	27	8.9	9.9	6.2	6.8

Tuloksia tarkasteltaessa huomaamme selvän yhtäläisyyden syvyyden, kosteuden ja pH-arvojen välillä. Moreenin tasainen kastuminen ei ole vaikuttanut pH:n. Jos vielä tarkastelemme korrelaatiota pH:n ja maaston pinnan muotojen välillä, niin huomaamme aina pienempien pH-lukujen vastaavan korkeampia paikkoja. Tämä onkin sangen luonnollista, sillä veden valuessa alemmille paikoille, tulee mäkien moreeni kuivemmaksi kuin matalamman ympäristön.

Moreenin Pb-ppm-pitoisuudet. Moreenin lyijypitoisuudet määrättiin spektraalianalyttisesti moreenin hienoaineksesta (—0.062 mm). Taustaarvona voidaan pitää 20 ppm, tämä sama luku saatiin myös porasydämen graniittisesta osueesta. Tulokset ovat esitettyinä kartalla, jossa eri vahvuisia pitoisuuksia vastaavat erilaiset viivoitukset. Eri syvyyksistä saadut arvot ovat projisoidut samalle tasolle eli maan pinnalle; tämä siksi, että kumminkin on kysymys vain yhdestä ja samasta moreenipatjasta. Myös asian esitys on tällä tavoin havainnollisempaa. Mille syvyydelle suurimmat Pb-pitoisuudet kulloinkin asettuvat, ovat nähtävinä kahdessa pituusprofiilissa (kuvat 2 ja 5).

Moreenin lyijypitoisuuksia kuvaavassa kartassa huomataan neljä selvää viuhkaa ja yksi voimakas, mutta kuitenkin vain yhdessä pisteessä havaittu maksimi. Muut siellä täällä sijaitsevat sekä heikot ja taustasta vain hiukan nousevat paikat ovat ilmeisesti satunnaisia ja eikä niillä ole malminetsinnällisesti enempää kuin muutenkaan mitään merkitystä.

Kaikista kaunein ja säännönmukaisin on Poickelbäckin viuhka. Viuhkaa tarkasteltiin jo lohkarekuljetuksen yhteydessä ja havaittiin PbS-pitoisten lohkareiden ja moreenin hienoaineksen Pb-arvojen maksimien korrelaatio, kts. kuva 2. Ainoa poikkeus on kuopan N:o 155 kalkkikivipitoisista keroksista otettu näyte, joka ei sisältänyt lyijyä yli taustan. Asian voisi selittää ehkä siten, että kun näyte jouduttiin ottamaan veden alta, niin siitä on voinut liettyä hienoainesta niin paljon pois, että tulos on negatiivinen.



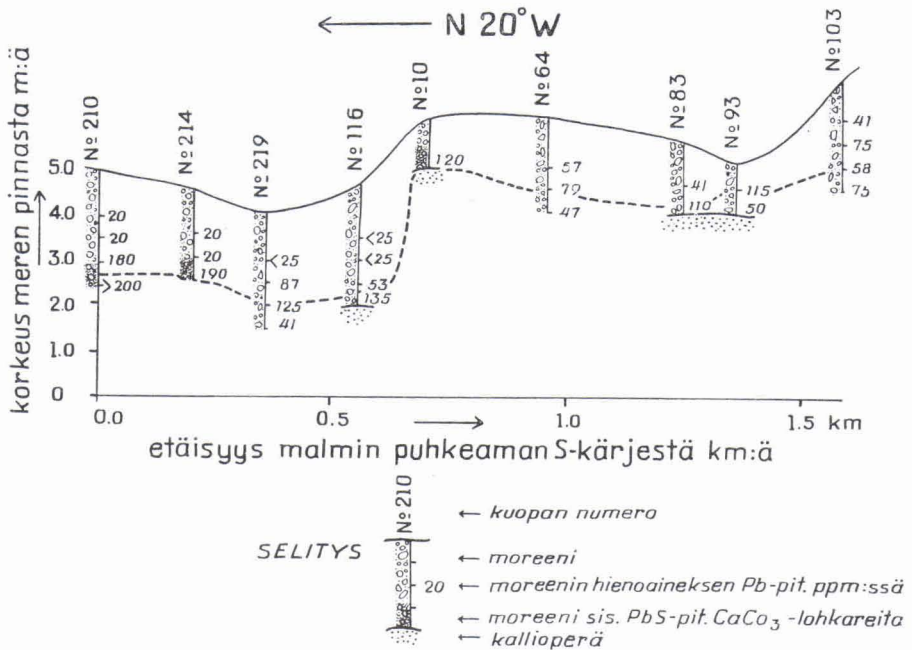
Kuva 4. Lyijyn levinneisyys moreenin hienoaineksessa Korsnäsissa. — Fig. 4. The distribution of lead in the fine material of moraine in Korsnäs.

Muotonsa puolesta on Poickelbäckin viuhkasta länteen sijaitseva viuhka hyvin samanlainen. Mitä tulee taas Pb-lukuihin ovat ne huomattavasti pienemmät kuin toisten viuhkojen alueella olevat. Kun mahdollinen malmi on jo kairaamalla melkoisestikin rajoitettu ja lisäksi huomioon ottaen sangen pienet Pb-ppm-luvut voidaan olettaa, että puhkeama, mistä lyijypitoiset lohkareet ovat kotoisin, on sangen pieni.

Ylivoimaisesti selvimmät indikaatiot antaa Häppelträskin malmi. Malmi oli jo löydetty moreenitutkimusten ollessa vielä kesken, mutta työn metodiselta kannalta oli hyvin tarpeellista selvittää malmin suojapuolella olevan moreenin kokoomus ja siksiä tutkittiinkin se niin hyvin, kuin mitä maasto antoi myöten.

Itse puhkeaman päällä on 5—7 m moreenia ja kallio on vielä tämänkin jälkeen niin rapautunutta, että möyheä kerros ulottuu aina 10 metriin saakka. Moreenin ja rapautuneen kallion raja on koetettu määrätä syväkairausten perusteella.

Lyijypitoisen osueen kulkua moreenissa on helppo seurata piirtämällä viuhkasta pitkittäisprofiili, kuva 5.



Kuva 5. Pituusprofiili Häppelträskin lohkareviuhkasta.

Fig. 5. The section along the fan of Häppelträsk.

Lyijypitoisen kerroksen kulku on suunnilleen samanlainen kuin Poickelbäckin viuhkassa. Aluksi se on kuopassa 210 2 m:stä alaspäin nousten kuopalle 214 mennessä 1 1/2 metriin. Tämän jälkeen kohoaa kallioperä

ylemmäksi ja moreenin vahvuus pienenee lyijypitoisen osueen noustessa samalla lähemmäksi maan pintaa, kuopat 116 ja 10. Tästä eteenpäin pysyvät korkeammat ppm-luvut jo maan pinnan läheisyydessä myötäillen kuitenkin kallioperän muotoja niin, että notkelmissa näyttäisi lyijykerros leviävän alaspäin pitoisuuksien samalla alentuessa. Viuhkan olettaisiin saavuttaneen maanpinnan kuopan 10 tienoilla. Pinnalle tuloetäisyys on samaa suuruusluokkaa, noin 700 metriä, kuin Poickelbäckissäkin, täällä noin 600 metriä. Olennainen ero Poickelbäckin viuhkaan nähden on kalkkikivilohkareiden vähäinen lukumäärä. Tosin karbonaattilohkareita on melko runsaasti noin 300 metrin matkalla puhkeaman S-kärjestä, mutta senjälkeen ovat ne melkein satunnaisia. Poikkeuksen tekee Sköldin mökin ympärillä oleva mäki, jossa tavattiin runsaasti kalkkilohkareita. Lisäksi löytyivät täältä jo mainitut kompaktit PbS-lohkareet. Samainen mäki on siinäkin erikoinen, ettei moreenin hienoaineksessa ollut taustan yli kohoavia Pb-lukuja, vaikka siihen luulisi olevan mitä parhaat edellytykset. Näyttääkin siltä, että viuhkan voisi jakaa kahteen osaan: Suurin osa jään puhkeamasta irrottamasta materiaalista on asettunut vastan itäosaan muodostaen tavaltaan oman viuhkansa, jonka muotokin on aivan Poickelbäckin viuhkan kaltainen. Länsipuolella olevien lohkaroiden (Sköld) perusteella on kuitenkin pakko — lohkaroiden voidaan konnektoida malmin kanssa (Vaasjoki ja Waldén, 1956) — laajentaa viuhkaa kartassa esitetyn suuruiseksi.

Kalkkikivilohkareiden vähyys voitaneen selittää siten, että malmin puhkeama oli jo preglasiaalisesti niin rapautunutta, että mannerjäätikön oli helppo murentaa kuohkea pintakerros melkein olemattomiin. Moreeni on puhkeaman eteläpuolella tavattoman kivistä; lohkaroidet ovat gneissia. Tämäkin voitaneen selittää preglasiaalisen rapautumisen pohjalta: kallioperään oli rapautumisen kautta tullut ikäänkuin »haava», jonka seinämistä jäätikön oli helpompi louhia kiviä kuin sileästä ja tasaisesta kallion pinnasta.

Neljäs ja itäisin on ns. Norrträskin viuhka. Tälle näyttää olevan ominaista lyhyys, varsinkin mitä tulee voimakkaampiin Pb-maksimisiin. Aivan viuhkan pohjoiskärjen kohdalla olevien porasydänten yläosa on PbS- ja karbonaattipitoista pegmatiittia. Pitoisuudet kallioperässä näytävät melko heikoilta, joten siinä voi olla selitys viuhkan lyhyteen.

Itäisin maksimi on sängen pieni. Tästä ylöspäin ulottuu kuitenkin melko pitkälle heikko anomalia. Paikassa $x = 68.0$ ja $y = 513.0$ kaivettiin lyhyt reikä kaivon, josta oli löytynyt karbonaattia ja lyijyhohdetta. Anomalia voitaneen selittää tästä johtuvaksi, mutta maksimi on kuitenkin siksi voimakas, että sen luulisi olevan lähempää kotoisin. Tietysti on sellainenkin mahdollisuus, että suurempi lyijypitoinen karbonaattilohkare on hajonnut vähän aikaisemmin ja antanut mainitut Pb-ppm-arvot.

PbS:n jauhautuminen moreenissa. Mielenkiintoista ja lisäksi tarpeellista on tietää miten PbS jauhautuu moreenissa kuljetuksen aikana. Asia voi-

tiinkin tyydyttävästi selvittää tutkimalla Häppelträskin viuhkan moreenin eri korkeusasteisia fraktioita. Pituusprofiilista valittiin ne näytteet, jotka sisälsivät eniten Pb:tä, kuva 5. Näytteet seulottiin ja otettiin seuraavat fraktiot —1.000, —0.500, —0.250, —0.125 ja —0.062 m/m. Kustakin fraktiosta määrättiin lyijy spektraalianalyttisesti. Tulokset ovat alla esitetty niin, että voidaan helposti tarkata PbS:n jakautumista eri fraktioihin matkan kasvaessa.

Kuopan n:o	210	214	116	64	93	104
Näytteen ottosyv. fraktiot	2.5 m	2.0 m	2.5 m	1.5 m	1.0 m	1.5 m
—1.000 mm	220	180	44	63	58	50
—0.500 »	280	230	195	61	51	43
—0.250 »	260	190	43	53	105	54
—0.125 »	280	280	37	59	105	64
—0.062 »	230	290	57	89	150	90
Aikaisemmin analysoitu						
—0.062 mm	200	190	135	79	115	75
	0.0		0.5		1.0	1.5 km

etäisyys malmin puhkeamasta km:ä

Kuopassa 210 on lyijy jakautunut melko tasaisesti eri fraktioiden kesken. Tämän jälkeen alkavat suuremmat pitoisuudet suosia pienempirakeisia fraktioita sitä selvemmin mitä kauemmaksi edetään malmin puhkeamasta. Poikkeuksen tekee kumminkin kuopassa 116 —0.500 mm fraktion suuri 195 ppm:n lyijypitoisuus. Tämä voi johtua esim. siitä, että suurempi lyijypitoinen lohkarie on hajonnut vasta näillä tienoin ja siksi suurempia Pb-pitoisuuksia tavataan myös moreenin karkeammassa aineksessa.

Aikaisemmin ilmoitetut lyijyn ppm-luvut saatiin, kuten alussa mainittiin, moreenin hienoaineksesta, —0.062 mm fraktiosta. Olen pannut ne analyysitulosten kontrollin vuoksi edellä mainittuun taulukkoon alimmaisiksi. Yleensä ne ovat myöhemmin saatuja tuloksia pienempiä, joskin suuruusluokka on sama. Poikkeuksena taaskin kuopan 116 ppm-luvut. Syy miksi myöhäisemmät luvut ovat suurempia voi olla esim. siinä, että lyijy ei ole tasaisesti jakautuneena moreenissa. Toisena syynä voisi olla se, että moreeni on joutunut useampia fraktioita yhtä aikaa seulottaessa olemaan pitempään seulassa ja lyijyhohde hauraana mineraalina on voinut särkymisen kautta tavallaan rikastua seulan pohjalle.

LOPPUPÄÄTELMÄ

Tutkimuksista saadut tulokset voidaan lyhyesti esittää seuraavasti:
 — malmipitoiset karbonaattilohkareet ovat kulkeneet jään mukana suunnassa N 10°—15° W ja asettuneet nykyisille paikoilleen pitkinä, kapeina ja suorina viuhkoina.

— näytteenottokuopista tehdyt lohkarehavainnot ovat sangen tärkeitä ja täydentävät erinomaisesti maanpinnalla tehtyjä lohkare-etsintöjä.

— moreeninäytteiden kemiallisesta analysoinnista osoittautuivat spektraalianalyttiset lyijymääritykset tärkeimmiksi. Yksistään jo lyijyn ppm-lukujen avulla pystyttiin konstruoimaan lohkareviuhkat. Jos vielä käytetään hyväksi lohkare-havaintoja niin ovat lohkareviuhkojen rajat täysin luotettavia. CaO-määräykset moreenin hienoaineksesta karbonaattilohkareiden etsinnässä osoittautuivat tarpeettomiksi. Moreenin pH-arvojen vaihtelujen avulla ei pystytty määrittelemään karbonaattipitoisen osueen kulkua moreenissa.

— lyijyhohde jauhaantuu melko pian hienoksi niin, että suurimmat ppm-luvut saadaan moreenin hienoaineksesta (—0.062 m/m). Vaikkakin lyijyn jauhautuminen moreenissa on epätasaista, vaikuttaa kuitenkin siltä, että tarpeeksi runsaalla näytemäärällä voidaan päästä tästä haitasta ja saada luotettava kuva lyijyn ja lyijypitoisten lohkareiden kulusta moreenissa.

SUMMARY

On the geochemical prospecting for the lead ore at Korsnäs: In 1950, PbS-bearing good boulders were discovered at Korsnäs. Next year started the exploration of area by means to find the source rock of the boulders. In this research, also the geochemical methods were applied, and particularly the geochemical investigation of till. For this purpose, 2.5 m deep pits were made. Thereby, all by digging discovered boulders were examined, and the till itself was analyzed spectrographically for Pb, at 0.5 m intervals. In such a way, despite that using the superficial investigations no boulder train was obtained, beautiful fans could be constructed on the basis of the above-mentioned investigations of the materials taken from the pits.

KIRJALLISUUTTA

- AUROLA, ERKKI, 1955, Über die Geschiebenverfrachtung in Nordkarelien. Acta Geographica 14, N:o 4.
 GRIP, E., 1953, Tracing of Glacial Boulders as an Aid to Ore Prospecting in Sweden. Econ. Geol. Vol. 48, N:o 8.
 HYYPÄ, ESA, 1948, Tracing the Source of the Pyrite Stones from Vihanti on the Basis of Glacial Geology, Bull. Comm. géol. Finl. N:o 142. S. 97.

- KAURANNE, K., 1953, Moreenitutkimukset Raution Susinevalla. Geologisen tutkimuslaitoksen arkistossa.
- » 1956, Moreenitutkimukset Ylitornion Kivilompolossa. Geol. tutk.lait.:n arkistossa.
- » 1957, Moreenin Pb-pitoisuus Korsnäsissä. Geol. tutk.lait.:n arkistossa.
- KULONPALO, MAX, 1954, Korsnäsin lyijymalmitutkimukset. Geol. tutk.lait.:n arkistossa.
- MÖLDER, KARL, 1949, Wassersedimente unter der Moräne in Süd-Pohjanmaa. Bull. Comm. géol. Finl. 144. S. 65.
- MÖLDER, K. ja SALMI M., 1954, Suomen geologinen yleiskartta. Lehti B 3, Vaasa. Maalajikartan selitys.
- OKKO, V., 1949, Suomen geologinen yleiskartta. Lehti B 4, Kokkola. Maalajikartan selitys.
- » 1951, Selostus Korsnäsin malmilohkareita koskevista kvartaärigeologisista tutkimuksista. Geol. tutk.lait.:n arkistossa.
- SAKSELA, M., 1949, Das pyroklastische Gestein von Lappajärvi und seine Verbreitung als Geschiebe. Bull. Comm. géol. Finl. N:o 144. S. 19.
- SAURAMO, M., 1924, Tracing of Glacial Boulders and its Application in Prospecting. Bull. Comm. géol. Finl. 67.
- SIMONEN, AHTI and KOUVO, O., 1955, Sandstones in Finland. Bull. Comm. géol. Finl. 168. S. 57.
- VAA SJOKI, O. ja WALDÉN, O., 1956, Selostus Korsnäsin pitäjän Häppelträskin alueella suoritetuista malminetsinnöistä. Geol. tutk.lait.:n arkisto.

GEOKEMIALLISTEN KEINOJEN SOVELTUVUUS KIIUSLIUSKEIDEN MALMIUTUMISEN SELVITTÄMISEEN

VLADI MARMO

MITÄ OVAT KIIUSLIUSKEET?

Kiisuluskeiksi olemme Aimo Mikkolan kanssa nimittäneet (Marmo ja Mikkola, 1951) sellaisia liuskeisia kivilajeja, joiden pääainesten — kvartsin ja kiilteen — lisäksi niissä on runsaasti magneettikiisua, usein lisäksi grafiittia, sekä nimenomaan karjalaisissa kiisuluskeissa myös shungiittia. Lisäksi niissä luonteenomaisesti aina esiintyy karsimaisia (merkeleistä syntyneitä) ja amfibolia sisältäviä välikerroksia, sekä usein myös karbonaattirikkaita osueita ja linssejä.

Paitsi magneettikiisua, kiisuluskeissa on lisäksi melkein aina myös pieniä määriä kuparikiisua ja sinkkivälkettä. Myöhemmin olen kuvannut näitä kiisuluskeita erikoisesti Nokialta, tällöin yhtyen Eskolan (1932) aikaisempaan käsitykseen, jonka mukaan nämä kiisuluskeet ovat muinaisista sapropeleistä eli mätäliejuista syntyneitä kivilajeja (Marmo 1956 ja 1957). Tästä alkuperästä johtuen, kiisuluskeiden voidaan aina katsoa sisältävän myös kuparia, sinkkiä, nikkeliä, kobolttia, vanadiinia ja useita muitakin raskaita metalleja.

KIIUSLIUSKEET JA MALMIT

Kiisuluskeita esiintyy eri puolilla Suomea usein hyvinkin pitkinä, mutta kapeina suikaleina. Näistä tyypillisimpiä ovat ehkä Pohjanmaan kiisuluskevyöhykkeet, joista pisin jatkuu yhtenäisenä Ullavan tienoilta Vimpeeliin Lappajärven itäpuolella, ja on siis pituudeltaan 60—70 km, mutta on silloinkin vain osa pitkästä Pohjanmaan kiisuluskevyöhykkeestä. Pitkiä kiisuluskejaksoja esiintyy edelleen Karjalassa ja Haukiputaan—Kiimingin alueella ym.

Muualla, mm. Bolidenissa Ruotsissa, Lökkenissä ja Littlebossa Norjassa ym., näihin kiisuluskeisiin myös liittyy malmeja.

Minkälaiset ovat kiisuliuskeisiin liittyvät malmit? Se seikka, että kiisuliuskeet jo sellaisenaan sisältävät usein kuparia, nikkeliä, kobolttia ja rautakiisuja, on pannut ajattelemaan, että tämä kiisuliuskeissa tavallisesti tasaisesti, mutta alhaisia pitoisuuksia muodostavana jakautunut aines voisi tektoonisesti ja lämpötila-olosuhteisiin nähden suotuisissa tapauksissa rikastua, eli siis kulkeutua yhteen, kuten ilmeisestikin on käynyt esimerkiksi Kaustisten, Teerijärven ja Vimpelin kompaktin magneettikiisun, sekä Gavelinin (1957) mukaan myös Skellefteän alueella. Tämä on luontevin syntyselitys kiisuliuskeisiin syntyville malmeille, ja tämä selitys onkin jo saanut verraten yleisen hyväksymisen. Saksela (1957) on esim. koettanut soveltaa sitä jopa Outokummunkin malmin synnyn selittämiseksi.

Tällainen kiisujen konsentroituminen joihinkin määrättyihin paikkoihin, mikäli se tapahtuu kiisuliuskeissa jo olevan, mutta alkujaan tasaisesti jakautuneen raskasmetalliaineksen kustannuksella, edellyttää kiisuliuskeiden köyhtymistä muualla. Magneettikiisun kompaktina esiintyessä pitäisi siis naapurissa olevien kiisuliuskeiden olla magnetiittikiisu-köyhempiä, kuin siellä, missä kompakteja magneettikiisumalmeja ei esiinny. Jos kupari tai sinkki ovat konsentroituneet tektoonisesti edullisiin paikkoihin, niiden ulkopuolella kiisuliuskeen pitäisi olla kupari- tai sinkkiköyhempää kuin tavallisesti jne.

Tällainen tendenssi on todellakin joskus havaittavissa, milloin kiisujen tektoonista konsentroitumista on tapahtunut. Se on ollut huomattavissa Kaustisissa kompaktin magneettikiisu-malmin yhteydessä, ja siitä on ollut merkkejä havaittavissa Nokialla kuparin rikastumisen yhteydessä ja muual-
lakin kiisuliuskeisiin liittyvien malmien yhteydessä.

Tietenkin tätä konsentroitumista ympäristön kustannuksella on tarkasteltava verraten laajana alueellisenä ilmiönä, eikä tällöin voi rajoittua vain malmion lähiympäristöön.

MINKÄLAISIA GEOKEMIAALLISIA ANOMALIOITA VOIDAAN KIISULIUSKEILTA ODOTTAA?

Seurauksena edellä hahmotellusta tavasta, millä kiisuliuskeisiin liittyvät malmit voisivat syntyä, ja todennäköisesti ainakin useimmissa tapauksissa ovat myös syntyneet, me kenties voimme hiukan arvailla, minkälaisia geokemiaallisia anomalioita kiisuliuskeilla ja niiden malmeilla voitaisiin odottaa. Yksinkertaisuuden vuoksi aloittakaamme sellaisesta tapauksesta, jolloin malmeja peittävä irtomaakerros on vain vähän liikkunut, tai on melkein liikkumatonta ainesta. Tällöinhän geokemiaallinen anomalia olisi suurella todennäköisyydellä juuri sen aiheuttajan päällä (jos vesien virtauksetkin jätetään huomioimatta). Edelleen puhutaan vain kuparista ja sinkistä.

Koska alkuperäisessä kiisuliuskeessa ovat kupari ja sinkki jokseenkin tasaisesti jakautuneet, mutta kokemuksen perusteella tiedetään kummankin verraten herkästi kulkeutuvan liuoksiin — sinkin tavallisesti paremmin kuin kuparin — tällaisten malmitumiseen liittymättömien kiisuliuskeiden geokemiallisten anomalioiden odottaisi olevan jokseenkin tasaisia ja laajoja, mutta ei kovin korkeita. Esimerkiksi Nokian geokemialliset tutkimukset (Marmo, 1953) ovat osoittaneet kumminkin myös näiden anomalioiden jo selvästi nousevan ympäristön muodostamaa »taustaa» — »back groundia» — korkeammalle. Tämäntapaisiin tuloksiin on tultu myös Pohjanmaalla eräiden hajahavaintojen perusteella. Normaalisti kiisuliuskeen päältä saadaan aina kupari- ja sinkkianomalia, joka selvästi erottuu niistä arvoista, jotka geokemiallisella tutkimuksella saadaan ympäröiviltä graniittisilta tai kiilleliuske-kivilajeilta.

Toisin sanoen: kiisuliuskeet erottuvat ympäristöstään geokemiallisissa malminetsintää tarkoittavissa tutkimuksissa, mutta niiden kenttä on odotettavasti tasa-laatuinen.

Miten käy, jos kiisuliuskeissa on päässyt tapahtumaan kuparin ja sinkin, ehkä myös nikkelin rikastumista? Tämän rikastumisen odottaisi silloin erikoisesti tapahtuvan tektoonisesti suotuisiin paikkoihin, kuten hiertymä- ja siirrosvyöhykkeisiin, poimujen harjoihin jne. Sen perusteella, mitä edellä on jo sanottu, tällainen rikastuminen ei ole mahdollista, ellei samanaikaisesti tapahdu samojen metallien suhteen köyhtymistä ympäröivässä kiisuliuskeessa. Seurauksena tästä pitäisi olla sen, että sellaisen kiisuliuskejakson yleisanomalialat olisivat ympäristöön nähden pienempiä kuin niissä tapauksissa, missä kiisuliuskeissa ei arvokkaampien metallien rikastumista ole lainkaan tapahtunut. Toiselta puolen taas, niissä osissa kiisuliusketta, joissa kuparia tai sinkkiä on rikastunut, anomalioiden pitäisi olla vielä selvästi korkeammat kuin muualla, kuparista ja sinkistä köyhtyneissä osissa samaa kiisuliuske-aluetta. Toisin sanoen: mikäli rikastuminen on noudattanut tektoniikkaa, senkin pitäisi jollakin tavalla ilmetä geokemiallisista anomaloista. Käytännössä tällainen geokemiallinen jakautuminen merkitsisi sitä, että kiisuliuskevyöhykettä kokonaisuudessaan luonnehtivan geokemiallisen anomalian sisällä olisi vielä korkeampia mutta paikallisia anomaloita. Ne merkitsevät silloin malmimineraalien konsentroitumis-kohtia ja saattavat samalla ilmentää myös alueen tektoniikkaa.

Että tällainen päättelemine ei ole pelkästään hypoteettista, on voitu todeta useammistakin maassamme suorittamistani geokemiallisista tutkimuksista. Nokialla (Marmo 1953) on suuri mutka kiisuliuskeissa, joka on tulkittu siirrosmaisena liikunnan aikaansaamaksi (Marmo, 1956). Tähän mutkaan, sen taivekohtiin, näyttää kuparikiisu rikastuneen, mikä tuli selvästi esille myös siellä suoritetuista geokemiallisista tutkimuksista. Hiirlossa (Marmo—Metzger, 1953) on kiisuliuske-vyöhyke, joka sen länsipäässä

tekee hyvin samanlaisen mutkan kuin Nokiankin kiisuliuske. Muilta osiltaan Hirola kiisuliuskeen päältä saadut geokemialliset anomaliat ovat miltei olemattomat, mutta ne kohoavat jyrkästi em. tektoonisen mutkan kohdalla. Siellä on kuparin arvoja, jotka ovat 20 ja enemmänkin kertaa muun kiisuliuskeen pohja. Vielä selvemmin tämä mutkakohta tulee Hirolassa esille lyijyn anomaliaissa. Koska aluetta ei sen koommin ole lähemmin tutkittu, on toistaiseksi epätietoista, missä määrin nuo geokemialliset anomaliat kuvastavat siellä myös rikastumisen määrää. Tässä yhteydessä on oleellista se, että ne kuvastavat alueen tektoniikkaa, ja sitähan ilmeisesti seuraa kiisuliuskeissa olevan kuparin ja sinkin rikastuminen.

Viime kesänä olen aloittanut kiisuliuskeiden tutkimukset Kaustisen, Vetelin ja Vimpelin pitäjissä. Kaustisen osalta on selvitetty aerogeofysiikaalisten tutkimusten perusteella koko joukko sikäläisissä kiisuliuskeissa ja niitä seuraavissa kiilleliuskeissa esiintyviä rakennepiirteitä. Etenkin aerosähköiset anomaliat osoittavat, että siellä on kyseessä suuri-mittakaavainen kaari, mutta se on lohkomaisesti pirstoutunut. Tätä pirstoutumista luonnehtivat toisaalta 2 tai 3 voimakasta liikuntojen suuntaa, jotka osittain näkyvät topografiassakin, mutta tulevat erikoisen selvästi näkyviin alueen aerosähköisissä kartoissa. Edelleen kenttähavaintojen perusteella näyttäisi siltä, että vaikka toistaiseksi siellä havaitut sinkki- ja kupari-malmiutumiset ovat heikot, niin nekin määräytyvät näiden liikuntosuuntien, ja erikoisesti niiden leikkauskohtien mukaan. Tämä piirre tulee siellä näkyviin myös tähän mennessä suoritetuista geokemiallisista tutkimuksista.

MALMIEN GEOKEMIALLISET ANOMALIAT

Edellä mainituissa tapauksissa ei ilmeisestikään ole ollut kysymyksessä varsinaisia malmeja, mutta kumminkin kuparin ja sinkin, tai lyijyn rikastumista. Tämä rikastuminenhan voi luonnollisesti saavuttaa kaikki mahdolliset asteet homogenisesta jakautumisesta kompakteihin malmeihin. Rinnan rikastumisen määrän kanssa köyhtyisivät edellä sanotun mukaisesti itse kiisuliuskeet ympäristössä. Näin ollen pitäisi taloudellisesti merkityksellisen rikastumisen ilmetä myös erikoisen terävänä ja selvänä anomaliana. Että näin ei käy, voi johtua osaksi irtaimen maalaji-peitteen paksuudesta, osaksi taas siitä, että malmi ei ehkä olekaan puhkeamassa kyllin rikasta, tai myös siitä, että malmi ei ole riittävästi särkynyttä, jotta vedet, jotka ensi kädessä tuovat siitä aineksia geokemiallisen tutkimuksen ulottuville, pääsisivät sitä riittävän tehokkaasti huuhtomaan. Tämä on arvailua, jonka perusteellisemmän pohtimisen esteenä on se tosiasia, että tähän mennessä minulla ei ole tiedossa geokemiallisia tutkimuksia kiisuliuskeisiin liittyvän puhkeamamalmin päältä.

GEOKEMIALLISTEN KIIISULIUSKEILTA SAATUJEN
ANOMALIOIDEN TULKINNAT

Edellä olevan perusteella voidaan jo kumminkin tehdä joitakin ehdotuksia kiisuliuskeiden päältä saatavien geokemiallisten anomalioiden tulkinnasta, sekä myös niiden käyttämisestä kiisuliuskeiden malmitumista tutkittaessa.

Kuten jo aikaisemminkin olen painostanut (Marmo, 1953) geokemialliset malminetsintäkeinot eivät ole suositeltavia kiisuliuskeillakaan yksin käytettäväksi, mutta että ne varmasti ovat hyvin käyttökelpoiset esimerkiksi geofysikaalista malminetsintää täydentävänä keinona. Kaikki kiisuliuskeethan antavat tunnusomaisesti voimakkaita geofysikaalisia anomaliaita, joiden edelleen tutkiminen on useimmiten niin suuritöinen tehtävä, että usein siitä luovutaan kokonaan. Niiden pelkästään käyttämisestä vaikeuttaa vielä se, että kiisuliuskeisiin liittyvän malmin ei — esim. Bolidenista saadun kokemuksen perusteella — tarvitsekaan välttämättä olla itse kiisuliuskevyöhykkeessä, vaan voi olla sen ulkopuolellakin, ja silloin sen aikaansaama geofysikaalinen anomalia on useimmiten paljon heikompi kuin mitä ovat kiisuliuskeiden aiheuttamat luonnolliset anomaliat.

Geokemiallisin keinoin voidaan etsiä ne geofysikaalisen anomalian osat, joihin liittyy myös toivottuja geokemiallisia anomaliaita. Tällä tavalla, siis kumpaakin tutkimusta samanaikaisesti käyttäen, voidaan luokitella eroon »lupaavat» alueet jatkotutkimuksia varten.

Erikoisesti se, mitä edellä on sanottu tektoonisten piirteiden ja malmitumisen rinnakkaisuudesta, soveltuu myös geokemiallisia keinoja käytettäessä huomioitavaksi. Etenkin milloin geokemialliset anomaliat sattuvat yhteen tektoonisten erikoispiirteiden kanssa, ja kun lisäksi saadaan tukea geofysikaalisesta tutkimuksesta, aluetta on katsottava kyllin »lupaavaksi» esimerkiksi timanttikairauksin edelleen tutkittavaksi. Kuten edellä jo sanoin, nykytiedoillahan emme voi vielä suoraan lukea geokemiallisesta anomaliasta, onko kyseessä vain malmituminen vai kunnollinen malmi. Sitä ei voida sanoa geofysikaalistenkaan anomalioiden perusteella. Uskoisin olevan edullista ottaa sen vuoksi kummankin tutkimustavan tulokset rinnan huomioon. Kaikki ne alueet, joissa ne sattuvat yhteen, olisi systemaattisesti kairattava. Tällä tavalla voidaan käsittääkseni paraiten käyttää hyväksi geokemiallista malminetsintäkeinoa työskenneltäessä kiisuliuskealueilla. Pidän erittäin tärkeänä sitä seikkaa, että edellä mainitsemistani esimerkeistä ilmenevällä tavalla, erikoisesti tektooniset piirteet ovat geokemiallisinkin keinoin esille saatavissa. Tämähän merkitsee käytännössä sitä, että ainakin teoreettisesti malmien sijoittumiselle sopivimmat paikat tällöin tulevat edes karkeasti näkyviin.

Heikki Paarma ja Matti Tavela ovat esitelmissään Geologiliiton geokemiallisessa symposiumissa (1958) kiinnittäneet huomiota siihen, että kiisuliuskeiden anomaliat ovat tavallisesti samanaikaisesti korkeat useammalle metallille. Mikäli kiisuliuskeessa tapahtuu malmin rikastumista, niin tässä pitäisi jonkun metallin kohdalle anomalian nousta selvästi muita metalleja korkeammalle. Tämä on mielestäni erittäin johdonmukainen päätelmä. Sen paikkansapitävyyttä ei toistaiseksi ole riittävästi tutkittu, mutta se on siinä määrin todennäköistä, että tähän näkökohtaan olisi kiisuliuskeilla suoritettavan geokemiallisen malminetsinnän yhteydessä kiinnitettävä aivan erikoisesti huomiota.

SUMMARY

On the application of the geochemical methods for the investigation of mineralization of sulphide schists: After a short description of the sulphide-schists, and of the ores possibly associating with them, the possibilities of the application of the geochemical methods in respect to the ore mineralization of these rocks is discussed.

The attention has been drawn to the facts, that, to some extent, the geochemical anomalies may elucidate some structural features as well. Thus, in combination with geophysical means the geochemical methods may appear as being rather usefull also in this field of survey.

KIRJALLISUUTTA

- ESKOLA, PENTTI (1932) Conditions during the earliest geological times. — Acad. Sci. Fenn., Ann., Ser. A. vol. 6. n:o 4.
- GAVELIN, SVEN (1955) Die Beziehung zwischen Sulfidvererzung und Granitbildung im Skelleftefeld, Nordschweden. — Geol. Rundschau Bd. 42, siv. 44.
- MARMO, VLADI (1953) Biogeochemical investigations in Finland. — Econ. Geol., vol. 48, siv. 211.
- (1956) Kiisuliuskeista ja elämän kehityksestä. — Terra 68, siv. 80.
- (1957) Geology of the Nokia Region, Southwest Finland. — Bull. Comm. géol. Finlande 176.
- ja METZGER, ADOLF A. TH. (1953) Geology of the Hirola District. — Bull. Comm. géol. Finlande 159, siv. 99.
- and MIKKOLA, AIMO (1951) On sulphides of the sulphide-bearing schists of Finland. — Bull. Comm. géol. Finlande 156.
- SAKSELA, MARTTI (1957) Die Entstehung der Outokumpu Erze im Lichte des tektonisch-metamorphen Stoffmobilisierung. — Neues Jb. Mineral. Abh. 91 (Festband Schneiderhöhn) siv. 278.

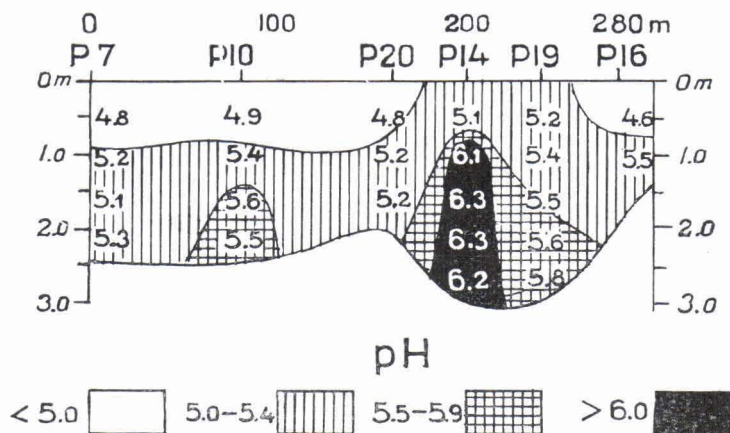
SOIDEN PEITTÄMÄN KALLIOPERÄN VAIKUTUS TURPEIDEN pH-ARVOIHIN

MARTTI SALMI

Turpeiden hivenainetutkimuksien yhteydessä tämän kirjoittaja on vuosien varrella kiinnittänyt huomiota myös turpeiden pH-arvoihin, joista osa on julkaistu (Salmi 1950, 1955, 1956). Tutkimuksissa on osoittautunut, että kivilajien vaihtelut kuvastuvat sangen paikallisesti niitä peittävän suon turvekerrostuman pH-arvon vaihteluina, joita turvelajit ja suotyypit puolestaan seurailevat. Ensimmäisen kerran tämän totesin syyskuussa 1952 Kiskon Kuljunsuon ja seuraavana vuonna Otanmäen Malmisuon (Salmi 1955) tutkimuksissa sekä myöhemmin erinäisissä muissa kohteissa. Tässä esitettävissä tapauksissa pH-mittaukset on suoritettu kenttätutkimuksien yhteydessä Sieboldin sauvamittarilla, jonka toimintaa on tarkkailtu lyhyin väliajoin. Vertailevien tutkimuksien perusteella on käynyt selville, että turpeiden pH-arvot muuttuvat nopeasti turpeiden jouduttua ilman kanssa kosketuksiin. Tämä muuttuminen vaihtelee eri turvelajien ja pH-alueiden kesken siinä määrin epämääräisesti, ettei laboratoriossa suoritettuja turpeiden pH-määrittämiä voida rinnastaa kenttämittauksissa saatujen tulosten kanssa. Erityisesti sulfideja sisältävän kallioperän yläpuolelta otetut turvenäytteet kuivahtaessaan muuttuvat happamiksi. Täten vertailevilla kenttä- ja laboratoriomittauksilla on kuitenkin oma merkityksensä.

Suomen Malmi Oy:n pyynnöstä kirjoittaja teki turvetutkimuksia Kiskon Kuljunsuolla, missä etsittiin suurimmaksi osaksi viljellyn suoalueen reunalta löydetyn, sinkkivälkettä sisältävän kalkkikivilohkareen lähtökohtaa. Paikalla suoritettiin samanaikaisesti myös timanttikairauksia.

Koska alueelta etsittiin kalkkikivessä olevaa sinkkimalmia, otaksuin suon alla mahdollisesti esiintyvän kalkkikiven näkyvän turpeiden tavallista korkeampina pH-arvoina. Kenttätutkimuksissa selvisi, että erään tutkimuslinjan pisteessä 14 (kuva 1) turpeiden pH-arvot olivat yli 6, pintanäytettä lukuunottamatta. Muualla ne olivat tavallisimmin alle 5.5:n. Sitäpaitsi mainitussa pisteessä turpeen alla olevan saviliejun pH oli 3—4 metrin syvyydellä 7.2—7.6, kun se muissa pisteissä oli vastaavasti 5.9—6.4. Mai-



Kuva 1. Kuljunsuon turveprofiili pH-arvoineen.
 Fig. 1. Profile showing peat deposits with pH-values at the Kuljunsuo bog.

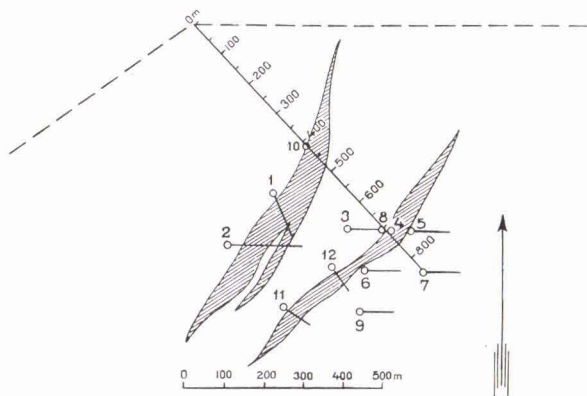
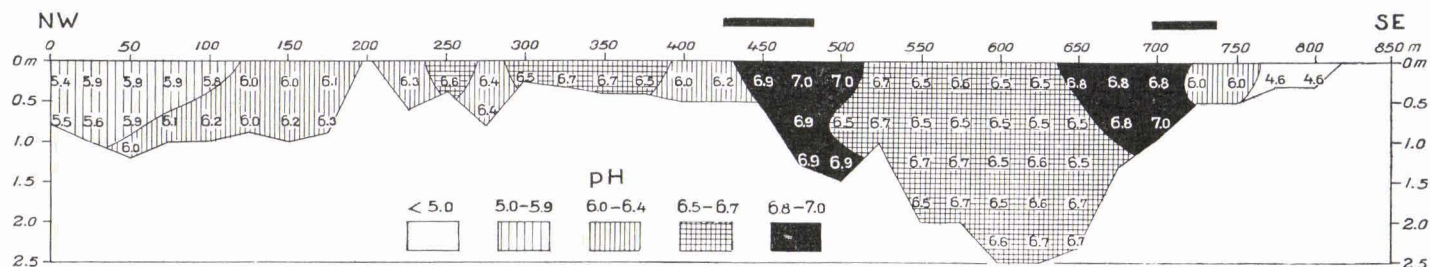
nittakoon, että arvoja yli 6 tavattiin mainitun tutkimuspisteen tienoilla vain n. 3×3 m:n laajuusella alalla.

Myöhemmin suoritettiin pisteen 14 kohdalla timanttikairaus. Tällöin tavattiin kallioperässä n. 0.5 m:n paksuinen kalkkikivijuoni. Suon alta tavattu kalkkikivi oli täten saatu selville turpeiden pH-arvojen perusteella. Arvot esiintyivät korkeimmillaan suoraan kalkkikiven yläpuolella ja sangen suppealla alalla. Tapaus on mielenkiintoinen erityisesti vielä siksi, että maalajien yhteinen paksuus on paikalla n. 30 m. Tästä nähtävästikin huomattavin osa on moreenia, mutta sen yläpuolella on savea ja saviliejuja yhteensä n. 7 m ja ylinnä 3 m turvetta.

Noin 20 hehtaarin laajuiselle Kuljunsuon alueelle tehtiin kaikkiaan 14 timanttikairan reikää, mutta kalkkikiveä ei tavattu muista kuin edellä mainitusta kohdasta. Suon alla oleva kallioperä on maist. Toivo Mikkolan ilmoituksen mukaan pääasiallisesti happamia kivilajeja kuten graniitteja ja kiillegneissejä.

Elokuussa 1957 tarjoutui tilaisuus suorittaa turpeiden pH-mittauksia Utajärven kunnan Ahmaskylän Ruostesuon kalkkikivialueella yhteistoiminnassa mainitun kunnan johtohenkilöiden kanssa. Suon alla olevan kalkkikiven sijainnin on Paraisten Kalkkivuori Oy selvittänyt 1946—47 syväkairauksin prof. A. Metzgerin johdolla. Hän on ystävällisesti antanut käyttööni kairauksissa saatuja tuloksia.

Kuvassa 2 nähdään dolomiittisen kalkkikiven esiintyminen kahtena samansuuntaisena linssinä. Ne sijaitsevat suurimmaksi osaksi suon alla. Maakerroksien paksuus eri kairauskohdissa on 5—24.7 m.



MAAKERROS OVERBURDEN			
N ^o	Syvyys DEPTH	Kaltevuus DIP OF DRILL HOLE	Paksuus THICKNESS
1	28.3 m	60°	24.7 m
2	19.0	45°	13.5
3	15.6	45°	11.8
4	13.2	90°	13.2
5	13.8	45°	9.8
6	14.4	45°	10.2
7	13.5	45°	9.6
8	5.0	90°	5.0
9	14.6	45°	10.3
10	10.0	90°	10.0
11	13.0	45°	9.2
12	12.5	45°	8.8
13	10.4	45°	7.4

Kuva 2. Ruostesuo turveprofiili pH-arvoineen. Profiilin päällä mustat viivat osoittavat kalkkivilinssien kohdat suon alla. Alhaalla vasemmalla tutkimuslinja, kalkkivilinssit ja timanttikairauksien kohdat, oikealla maalajipeitteen paksuus timanttikairauksien mukaan. Fig. 2. Profile showing peat deposits with pH-values at the Ruostesuo bog. The black lines above the profile indicate the occurrences of the limestone lenses underlying the bog. Below on the left the line studied, lenses of limestone, and sites of diamond drilling; on the right the thickness of overburden according to diamond drillings.

Tutkimuslinjani, josta tuli 820 m pitkä, kulki koko matkan suolla ja ylitti molemmat kalkkikivilinssit suunnassa NW—SE eli likimain mannerjäätikön kulkusuunnassa ja päättyi kivennäismaalle. Maasto nousee jotenkin tasaisesti linjalla niin, että sen 0-piste on n. 7 m alempana linjan kaakossa sijaitsevaa loppupistettä.

Tutkimuslinjalla tehtiin pH-mittauksia 25 m:n välimatkoin ja tulokset nähdään kuvan 2 yläosan profiilipiirroksesta. Huomio kiintyy erityisesti siihen, että profiilissa esiintyy kaksi kohtaa, missä turpeiden pH on likimain neutraalinen eli 6.8—7.0; toinen 430—510 m:n ja toinen 680—725 m:n kohdalla. Näistä luoteeseen ja kaakkoon pH-arvot laskevat selvästi, mutta mainittujen kohtien väliin muodostuu laaja yhtenäinen alue, missä pH on 6.5—6.7. Tällä kohdalla suo on syvimmillään. Viimeksi mainittuja vastaavia pH-arvoja on parissa kohdassa muuallakin. Profiilin molemmissa päissä turpeiden reaktio on happamin. Sen kaakkoispäässä pH-arvot laskevat lyhyellä matkalla neutraalista arvoon 4.6.

Profiilipiirroksen yläpuolelle on merkitty paksuilla mustilla viivoilla suon alla olevien kalkkikivilinssien paikat. Mielenkiintoista on todeta, että niiden kohdalla ovat myös turveprofiilin korkeimmat pH-alueet. Epäilemättä voidaan päätellä, että kalkkikiviesiintymät ja suoraan niiden päällä olevien turpeiden korkeat pH-arvot ovat riippuvaisuussuhteessa toisiinsa nähden. Tämä siitäkin huolimatta, vaikka kallion päällä on paksuudet maalajipeitteet. Kuten kuvan 2 alaosasta todetaan, on niiden paksuus luoteisen kalkkikivilinssin yläpuolella 10 m ja toisen kohdalla 13.2 m. Kummassakin tapauksessa turpeen osuus on vain 1 m muun maalajin ollessa hiekkaa, alinna ilmeisesti moreenia.

Maist. V. Pääkkönen on suorittanut alueella aikaisemmin lohkaritutkimuksia. Hänen suullisen ilmoituksensa mukaan kalkkivilohkareita tavataan runsaasti moreenissa kalkkivilinssien läheisyydessä, heti niiden kaakkoispuolella. Kun tämä tiedetään, on suorastaan hämmästyttävää, etteivät moreenin irtolohkareet vaikuta kohottavasti turpeiden pH-arvoihin kalkkivilinssien kaakkoispuolella eli jäätikön kuljetussuunnassa. Päinvastoin 700 m:n vaiheilla olevan linssin SE-puolella turpeet ovat hyvin happamia ja erottuvat jyrkästi lähellä olevan kalkkivilinssin kohdalla olevien turpeiden pH-arvoista. Syväkairauksissa siellä onkin todettu olevan graniittia. Ei myöskään toisen kalkkivilinssin kohdalla ole syytä epäillä moreenin kalkkivilohkareiden vaikutusta sen vähäisen pH-alueen siirtymisen aiheuttajaksi, joka täällä näyttää esiintyvän linssistä kaakkoon. Tämä siirtyminen saattaisi johtua kalkkipitoisen veden valumisesta suon syvintä allasta kohti kaakkoon päin samaten kuin toisen linssin kohdalla siirtymistä näyttäisi olevan luoteeseen. Toisaalta kuitenkin suon syvimmän altaan kohdalla pH-arvot ovat yleensä huomattavan korkeita, ja koska kairauksien mukaan vastaavalla kohdalla suon alla on emäksistä sarvi-

välkekiveä, antaa se turpeiden korkeille pH-arvoille täällä luonnollisen selityksen. Myös 250 m:n ja 300—375 m:n kohdalla turpeiden korkeahkot pH-arvot ilmeisesti johtuvat emäksisistä kivilajeista vastaavilla kohdilla.

Suotyyppi vaihtelee tutkimuslinjalla siten, että luoteesta lukien ensimmäisen 300 m:n kohdalla on lettorämettä. Tämän jälkeen on koivulettoa 625 m:n kohdalle, missä suotyyppi vähitellen muuttuu uudelleen lettorämeeksi ja tämä 750 m:n kohdalla hyvin jyrkästi isovarpuiseksi rämeeksi, jolla *Ledum palustre* on yleisin varpukasvi. Korkeimpien pH-alueiden kasveista mainittakoon tässä yhteydessä vain silmiinpistävän runsaana esiintyvä kataja. Suotyyppien vaihteluissa on täällä havaittavissa likimain samaa rytmiä kuin turpeiden pH-arvoissakin.

Turvelaji on 700 m:n kohdalle saakka saravaltaista, mutta muuttuu mainituissa pisteessä ensin CS- myöhemmin ErS-turpeeksi. Vähäisiä sideriittikerroksia tavattiin 450, 475, 575 ja 600 m:n kohdalla. Turvekerrostuman alla on kaikkialla hiekkaa.

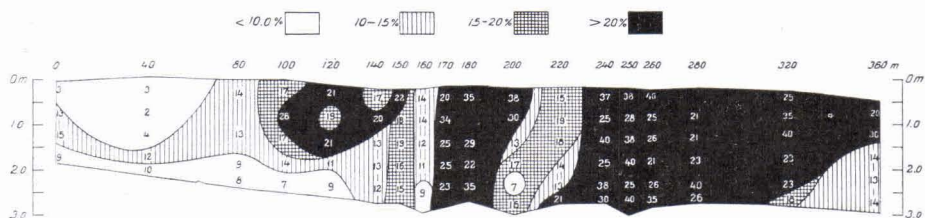
Utajärven Ruostesuon tutkimus tukee aikaisemmin Kiskon Kuljunsuolla saatua tulosta siitä, että paksujenkin maakerroksien peittämät kalkkikiviesiintymät vaikuttavat suoraan niiden yläpuolella olevien turpeiden pH-arvoihin siten, että ne kalkkikiven kohdalla ovat selvästi korkeampia kuin niitä ympäröivän kallioperän yläpuolella.

Aikaisemmin kirjoittaja on julkaissut Otanmäen alueella suoritettujen tutkimuksien tuloksia (Salmi, 1955). Kuvassa 3 esitetään siihen liittyvät Otannevan kohdetta koskevat profiilipiirroksiset raudan, titaanin ja vanadiinin pitoisuuksista, turpeiden pH-arvoista sekä maisteri H. Paarman mittauksien mukaan magneettinen indikaatiokäyrä tutkimuslinjalta. Myöhemmin Otanmäki Oy suoritti suolla syväkairauksia. Mikään kairausreiästä ei kulkenut aivan tutkimuslinjani kohdalla, mutta kuitenkin aivan sen läheisyydessä. Tällöin osoittautui, että 5—6 metrin paksuisen maapitteen alla amfiboliittisessa kalliossa oli — tosin hajanaisena — vanadiinipitoista ilmeniittirautamalmia, kokoomukseltaan samantapaista kuin Otanmäen päämalmi. Tämän alueen Malmisuon ja Vuorokkaan kohteitten perusteella on ilmeistä, että myöskin Otannevan tutkimuslinjan alla kallioperässä on mainitunlaista malmitutumista niillä kohdilla, missä sitä turvetutkimuksien sekä magneettisen käyrän perusteella näyttää olevan.

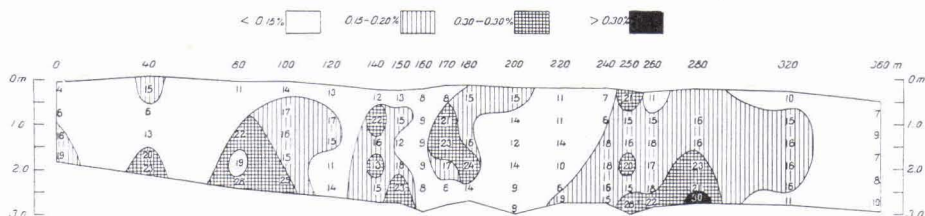
Mielenkiinto kohdistuu täällä turpeiden pH-arvoihin, jotka vaihtelevat 4.1—6.3. Alimmat arvot tavataan profiilissa vasemmalla. Korkeimmat arvot sensijaan ovat profiilin keskivaiheilla — tarkemmin sanoen niillä kohdin, missä magneettisen käyrän korkeimmat huiput sijaitsevat. Vastavilla kohdilla profiilipiirroksissa on myös raudan, titaanin ja vanadiinin suurimmat pitoisuudet. Malmitutuman yläpuolella suon turvekerrostuman pH-arvot ovat siten korkeampia kuin sitä ympäröivän amfiboliittisen kallioperän kohdalla.

OTANNEVA, VUOLIJOKI

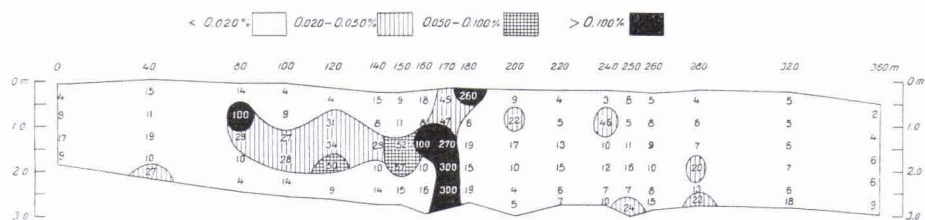
FERRUM



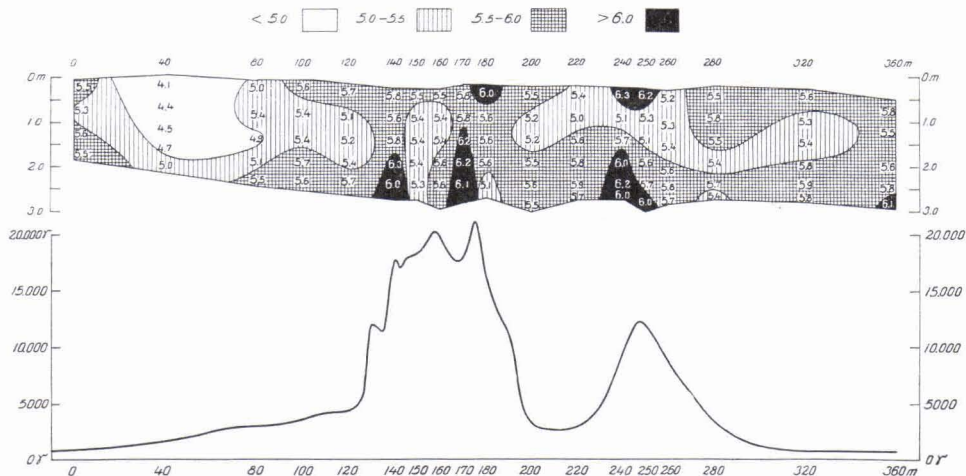
TITANIUM



VANADIUM



pH



Kuva 3. Otanneva. Raudan, titaanin ja vanadiinin pitoisuus prosentteina turpeen tuhasta. Titaanin ja vanadiinin pitoisuuksien edestä on nollat jätetty pois. Alempana turpeiden pH ja magneettinen käyrä tutkimuslinjalta (Salmi, 1955).

Fig. 3. Otanneva bog. Iron, titanium, and vanadium as per cents of the ash of peat. The zeros have been omitted in front of significant numbers. Below the pH-value of peat and the magnetic curve from the line studied (Salmi, 1955).

Mainittakoon vielä tutkimuslinjalla esiintyvistä suotyypin vaihteluista. Vasemmalta lukien on ensimmäisen 100 m:n matkalla tupasvillarämettä, 100—140 m:ssä parempaa saranevaa, 140—160 m:ssä avolettoa, 160—170 m:ssä rehevää korpea, 170—220 m:ssä avolettoa, joka muuttuu ensin lettorämeeksi ja 250 m:n kohdalla mesotrofiseksi sararämeeksi, jona suotyyppi sitten jatkuu profiilin loppuun saakka. Myös täällä suotyypin vaihtelut näyttävät noudattavan turvekerroston pH-arvojen vaihteluita, joihin edelleen kallioperän kivilajivaihteluilla on ilmeinen vaikutuksensa.

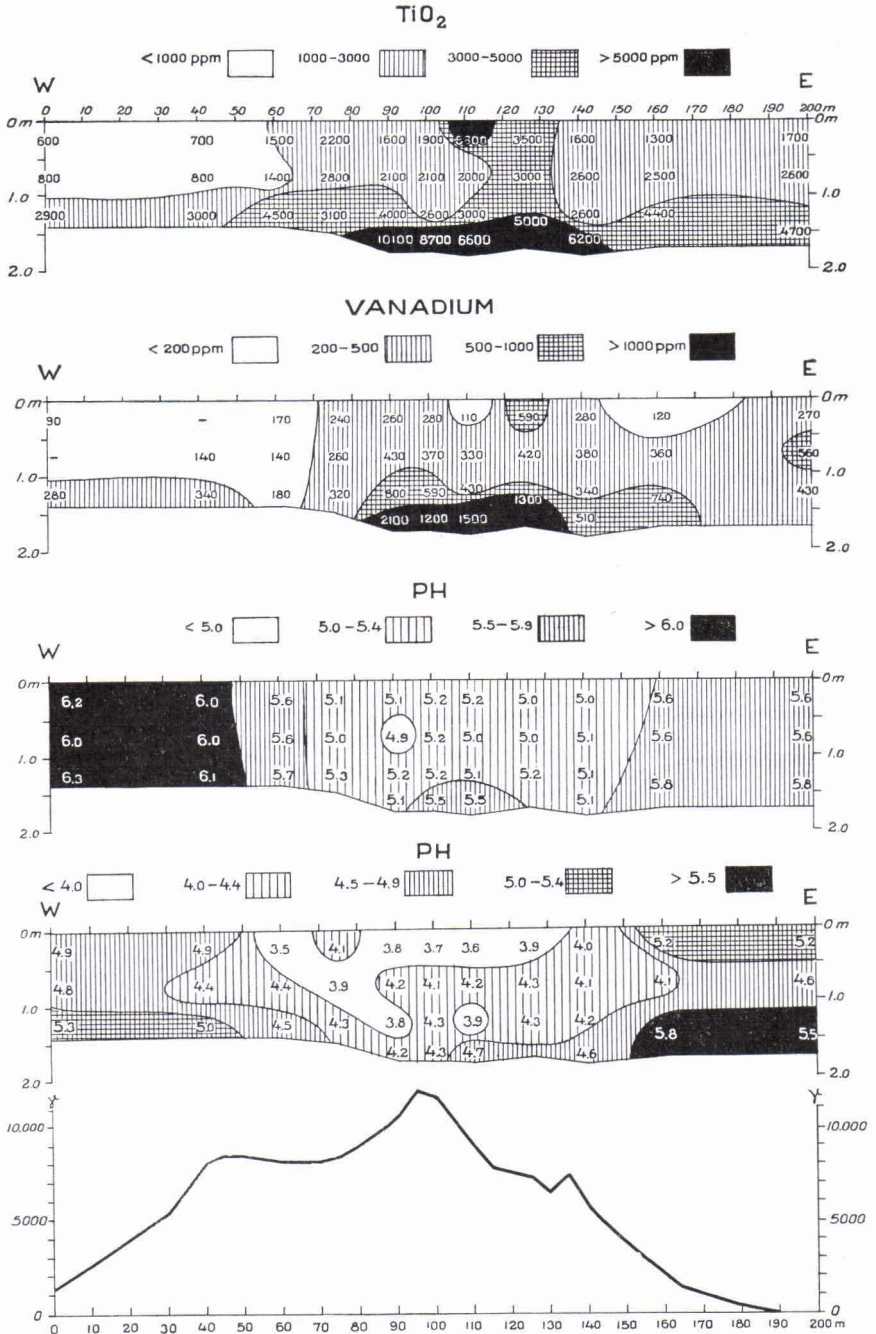
Mainittakoon lyhyesti myös Otanmäen Malmisuon kohteesta, missä malmin ja amfiboliitin yläpuolella todetut pH-arvot vastaavat Otannevan kohteesta saatuja tuloksia. Sen sijaan graniittisen kallioperän kohdalla turpeiden reaktio on täälläkin hyvin hapan vaihdellen pH 3.2—4.1:n välillä, suotyyppi on vastaavalla kohdalla isovarpuista rämettä ja turve rahkavaltaista (Salmi 1955). Laboratoriossa suoritettut pH-mittaukset antoivat graniitin kohdalla jotenkin samat arvot.

Viimeksi esitetään vielä lähemmin tutkimaton Utajärven Kärppäsuon kohde. Paikalla ei ole toistaiseksi suoritettu syväkairauksia. Tästä johtuen maalajipeitteen paksuutta ei myöskään tunneta. Sensijaan siellä on suoritettu magneettisia mittauksia ja magneettisen anomaliavyöhykkeen poikki kulkevalla, 200 m pitkällä linjalla turvekemiallisia tutkimuksia. Tulokset esitetään kuvassa 4.

Siitä todetaan, että korkeimman magneettisen huipun kohdalla tutkimuslinjan turvetuhkissa on sangen korkeina pitoisuuksina titaania ja vanadiinia eli samoja metalleja kuin edellä esitetystä Otannevan kohteesta. On ilmeistä, että vastaavalla kohdalla kallioperässä on myös näitä metalleja normaalia runsaammin. Samalla kohdalla turpeiden pH-arvot sensijaan ovat täällä alimmillaan ja ne kohoavat tutkimuslinjan kumpaankin päähän mennessä. Huomiota ansaitsee erityisesti pH-arvojen suuri ero kenttä- ja laboratoriotuloksissa nimenomaan profiiliin keskiosan kohdalla.

Suotyyppi vaihtelee tutkimuslinjalla siten, että lännessä on koivulettoa 0—40 m:iin, lettorämettä 40—60 m:iin, isovarpuista rämettä 60—160 m:iin ja linjan itäpäässä sararämettä. Suotyypit noudattavat tässäkin tapauksessa likimain turpeiden pH-arvojen mukaista vaihtelua. Turvelajit vastaavat osaltaan suotyyppejä siten, että isovarpuisen rämeen kohdalla suon pintaosassa on tupasvillarahkaturvetta (ErS) ja alempana rahkasaraturvetta (SC). Viimeksi mainittu käsittää koko turvekerrostuman myös sekä lettorämeen että sararämeen kohdalla. Koivuleton turve on jotenkin puhdasta saraturvetta (C) ja ruskosammalsaraturvetta (BC). Turvekerroston alla on kauttaaltaan hiekkaa.

Saatujen tulosten ja aikaisemmin selostettujen esimerkkien perusteella vaikuttaa ilmeiseltä, että esillä olevan tutkimuslinjan keskivaiheilla eli pisteiden 60—150 m:n välillä, missä turpeiden reaktio on selvästi hapan,



Kuva 4. Utajärven Kärppäsuo. TiO₂ ja V turpeen tuhasta ppm:nä, turpeiden pH (ylempi kenttä-, alempi laboratoriomittauksien mukaan) sekä magneettinen käyrä profiilin kohdalla.

Fig. 4. The Kärppäsuo bog. TiO₂ and V as ppm per peat ash, the pH-values of peat (according to field measurements above, laboratory measurements below), and the magnetic curve at the profile.

suon alla titaania ja vanadiinia nähtävästi normaalia enemmän sisältävä kivilaji on laadultaan toisenlaista kuin profiilin alku- ja loppupään kohdalla. Koska vastaavalla kohdalla turpeiden pH-arvot laboratoriomittauksissa muuttuvat selvästi happamemmiksi kentällä saatuihin arvoihin verrattuna, sisältää profiilin keskivaiheilla suon alla oleva kivilaji ilmeisestikin sulfideja. Turpeiden pH-arvojen perusteella selvä kivilajikontakti näyttää olevan tutkimuslinjalla 40—50 m:n paikkeilla. Siitä lähtien turpeiden reaktio on kokonaisen pH-asteen verran korkeampi kuin profiilin keskiosassa ja viittaa siten sangen emäksiseen kivilajiin vastaavalla kohdalla suon alla. Tätä käsitystä tukee myös osaltaan se, että tällä kohdalla suotyyppi on koivu-lettoa.¹⁾

Yleisesti tiedetään, että kalkkikivialueilla suotyypit ovat reheviä ja boniteetiltaan parempia kuin happamempien kivilajien alueilla. Vaasan karttalehden alueella olen suotutkimuksien yhteydessä myös todennut, että happamien graniittialueiden soissa ovat rahkaturpeet ja niitä emäksisempien kivilajien alueilla saransekaiset ja saravaltaiset turpeet vallitsevina (Mölder ja Salmi 1954).

Aikaisemmissa tutkimuksissa ei kuitenkaan ole yksityiskohtaisemmin selvitetty, kuinka paikallisesti soiden alla olevan kallioperän kivilajisuhteet saattavat vaikuttaa suohon ja sen turvekerrostoön. Suoalueilla suoritettuja kalliokairauksia on tosin ollut niukasti käytettävissä, mutta niitäkään vähäiä ei tietävästi ole käytetty suotutkimuksien apuna. Toivottavasti edellä esitetyt esimerkit antavat uusia viitteitä tässä suhteessa. Onhan tutkimuksissa selvinnyt, että soiden peittämien kivilajien vaihtelut näkyvät paksuista maakerroksista huolimatta sangen selväpiirteisesti suoraan kallioperän yläpuolella olevan turvekerroston happamuuden vaihteluina. Nämä vaihtelut esiintyvät varsin selvinä emäksisen kalkkikiven kohdalla. Täten turpeiden pH-tutkimuksilla näyttäisi olevan käytännöllistä merkitystä nimenomaan kalkkikiven etsimisessä soistuneilta alueilta.

Useimmassa tapauksessa myös malmiaineksia sisältävät kivilajit poikkeavat happamuudeltaan niitä ympäröivistä kivilajeista. Siten myös niiden kohdalla turpeiden pH-arvot näyttävät ainakin esimerkkitapauksien perusteella poikkeavan ympäristön vastaavista arvoista. Täten turvekemiallisessa prospektauksessa on syytä kiinnittää huomiota myös turpeiden

¹⁾ Sen jälkeen kun tämän käsikirjoitus oli valmis, on Otanmäki Oy suorittanut timanttikairauksen Kärppäsuolla selvyuden saamiseksi turvetutkimuksien antamille viitteille. Maist. H. Paaran suullisen ilmoituksen mukaan reiän kaltevuus oli 60° ja kohtasi kaira kalliopinnan tutkimuslinjallani 60 m:n vaiheilla. Suon alla maalaji on pääasiassa hiekkaa ja koko maakerroksen paksuus n. 9 m. Kivilaji on tutkimuslinjan puolivälin tienoilla kiisupitoista kiilleliusketta, joka sisältää niukasti oksidimineraaleja. Turpeiden pH-tutkimukset antoivat tässä tapauksessa luotettavan tuloksen suon alla olevasta kivilajista. Sensijaan turpeiden titaani- ja vanadiinipitoisuudet olivat harhaanjohtavan korkeita aikaisemmin Otanmäen alueelta saatuihin arvoihin verrattuna. Niiden runsaus turpeissa johtunee alustan helposti läpäisevästä maalajista, turvekerrostuman melkoisesta paksuudesta sekä titaanin ja vanadiinin suuresta liikkuvuudesta.

pH-arvoihin, koska ne osaltaan täydentävät tutkimuksia. Lisäksi on osoittautunut, että myöskin turvelajien ja suotyyppien vaihtelut noudattavat määrättyissä rajoissa suon alla olevan kallioperän kivilajien vaihteluita. Nämä eivät kuitenkaan näytä olevan yhtä selviä kuin kivilajien ja turpeiden pH-arvojen välinen riippuvaisuussuhde.

SUMMARY

On the pH-values of peat as affected by the underlying bedrock: In connection with his studies dealing with trace elements in peat the author has also investigated the pH-values of peat (Salmi, 1950, 1955 and 1956). These studies and subsequent ones have indicated that the variations in bedrock type are sharply reflected as variations in the pH-values of the overlying peat, resulting in changes in the types of peat and bogs. The most prominent variations are caused by limestone.

In the cases presented below the pH-measurements were made in the field using a Siebold pH-meter. It has been observed that pH-values of peat change quickly and irregularly on exposure to air. Therefore measurements made in the field and in the laboratory cannot be correlated with each other.

In 1952 the author carried out peat investigations at the peat bog Kuljunsuo in Kisko, SW Finland. In this bog area, with an extent of about 20 hectares, diamond drillings were made simultaneously with the peat studies. The work was carried out in order to trace the mother lode of a limestone erratic containing zincblende. As a result of the field work it became obvious that at point 14 (Fig. 1) the pH-value of peat was, within an area of 3×3 meters, definitely higher than elsewhere. Later diamond drilling revealed a limestone vein with a thickness of 0.5 meters in the same bedrock area. Fourteen holes were drilled, but no other signs of limestone were found, and the bedrock consisted mostly of granites and schistose gneisses. It is interesting to note that the thickness of the Quaternary deposits at point 14 was about 30 meters. Till at the base was overlain by 7 meters of clay and gyttja, and this in turn was covered by 3 m of peat.

In the summer of 1957 the peat bog Ruostesuo in Utajärvi, west of L. Oulujärvi, was studied. Previous diamond drilling had shown the presence of lenses of dolomitic limestone underlying the peat bog, as indicated in Fig. 2.

The pH-measurements of peat were made along northwest southeast striking line across the lenses mentioned above. This orientation is approximately the same as the southeastward direction of ice movement in the region. The bog slopes toward the opposite direction. Thus point 0 is at 7 m lower than the end point of the line studied (Fig. 2). At the two lenses the overburden is 10 and 13.2 meters thick, respectively. The highest pH-values of peat are above the limestone lenses. The pH-values are also high between the lenses, but in this area the bedrock consists of basic hornblende. At the SE end of the line the reaction of peat is acid and at this point the bedrock consists of granite. The bog type here is a pine-Sphagnum bog with ericaceous shrubs, containing Eriophorum-Sphagnum peat (ErS); between 300 and 625 m the bog type is a fen with birch trees and Carex dominating peat (C), elsewhere a pine bog of fen type with Carex-Sphagnum peat (CS).

A study of the Otanneva bog south of Oulujärvi has been published earlier (Salmi, 1955). In this case the highest pH-values in peat are above a vanadium-bearing ilmenite iron ore. The thickness of the overburden is 5 to 6 meters and the country rock is amphibolite.

At a section in Kärppäsuo bog, Utajärvi (Fig. 4) the thickness of the overburden and the lithology of the underlying bedrock were unknown at the time of investigation. The pH-values of peat from the central part of the line investigated gave more acid values in laboratory measurements than the values obtained in the field, when the measurements were made from fresh material. This seemed to indicate that at this site the bedrock contained sulphides. High values of V and TiO_2 indicated an ore containing oxides. Subsequent diamond drilling revealed bedrock consisting of sulphide-bearing schist which also contained oxides, with an overburden of 9 meters. At the western end of the line the bedrock is probably quite basic.

The bog type is between 0—40 m a fen with birch trees; 40—60 m a pine bog of fen type; 60—160 m a bog with ericaceous shrubs; and the rest is a pine bog with *Carex*. The kind of peat is between 60—160 m at the surface ErS-peat; at deeper parts SC-peat that occurs also in all other sections with the exception of 0—40 meters, where the kind of peat is *Carex* and *Bryales-Carex* peat.

KIRJALLISUUTTA

- MÖLDER, K. ja SALMI, M. (1954) Suomen geologinen yleiskartta. Lehti B 3. Vaasa. Maalajikartan selitys. Geologinen tutkimuslaitos.
- SALMI, M. (1950) Turpeiden hivenaineista. (With an English summary: On trace elements in peat.) Geologinen tutkimuslaitos — Geological Survey of Finland. Geotekn. julk. 51.
- (1955) Prospecting for bog-covered ore by means of peat investigations. Bull. Comm. géol. Finlande 169.
- (1956) Peat and bog plants as indicators of ore minerals in Vihanti ore field in Western Finland. *Ibidem* 175.

GEOKEMIALLISEEN MALMINETSINTÄÄN SOVELTUVISTA ANALYYTTISISTÄ MENETELMISTÄ

VÄINÖ HOFFRÉN

Geokemiallisessa malminetsinnässä kysymykseen tulevat näytetyypit voidaan jakaa analyyttisessä mielessä kolmeen ryhmään:

- 1) moreenit
- 2) turvetuhkat (humukset)
- 3) kasvituhkat

Näistä turvetuhkat ja humukset peittävät kokoomuksensa perusteella aukottomasti moreenien ja kasvituhkien välin.

Näiden näytteiden hivenainepitoisuuksien analysoimiseksi meillä on valittavana pääasiassa kaksi luonteeltaan erilaista analysoimistekniikkaa, nimittäin kolorimetriset ja spektraalianalyttiset menetelmät.

Analytiikassa mineraalien analysoimiseksi käytetyistä lukuisista kolorimetrisistä menetelmistä on mahdollista soveltaa vain muutamia geokemiallista malminetsintää palvelemaan. Kun mineraalianalyysissä yhden näytteen mahdollisimman tarkka analyysi jo antaa vastauksen on asia aivan toinen geokemialliseen malminetsintään liittyvien näytteiden ollessa kysymyksessä. Voimme sanoa, että jälkimmäisessä tapauksessa vasta 100:n tai 1 000:n näytteen analysointi antaa edelliseen verrattavan tuloksen eli siis malminetsinnän vaatimat tiedot hivenainepitoisuuksista. Tämä seikka määrää jokseenkin kokonaan sen suunnan, johon analyysitekniikka on kehitettävä. On pyrittävä sellaiseen nopeuteen yksityisen näytteen käsittelyssä, että tutkimuksen vaatima suurten sarjojen käsittely käy mahdolliseksi. Toisaalta analyysitulosten suhteen sallitaan väljemmät virherajat kuin normaalissa analytiikassa. Useimmissa tapauksissa tulosten voidaan katsoa vastaavan tarkoitustaan, jos analyysituloksen suhteellinen virhe pysyy 10—30 % rajoissa.

Näillä edellytyksillä ja tältä pohjalta on eri laboratorioissa kehitetty ja otettu käyttöön sellainen analyysitekniikka, joka vastaa e.m. vaatimuksia. Kemiallisen analytiikan kannalta on tällöin kysymyksessä äärimmillen pelkistetty analyysitekniikka. Tällöin on analyysissä yleisesti käytetyt työvälineet korvattu yhdellä tai kahdella mitoitetulla koeputkella ja pipetillä.

Ensimmäisenä työvaiheena on näytteessä olevien hivenaineiden saattaminen liuokseen. Tämä tapahtuu koeputkeen punnitun 100—500 mg:n näyte-erän osalta eri liuotusmenetelmiä käyttäen näytetyypistä riippuen. — Turvetuhkien ja kasvituhkien osalta tulee kysymykseen joko sulate (tavallisimmin K-pyrosulfaattisulatel) tai liuotus väkevään rikkihappoon, koska nämä näytteet poltettuna alle 500° C lämpötilassa sisältävät vielä hajoamattomia orgaanisia yhdisteitä. Moreenin suhteen voi tulla kysymykseen myös laimeampi happouute, mikäli näytteet ovat vapaat humuksesta. Humuksien läsnäollessa liuoksessa on niiden käyttäytyminen orgaanisten reagenssien suhteen täysin arvaamatonta — tämä niissäkin tapauksissa, joissa humuksien itsensä liuoksille antama väri on silmämääräisesti näkymätön.

Sulatteen liuettua tai happoliuotusvaiheen jälkeen täytetään koeputki mitoitettuun tilavuuteen ja sakan (liukenemattoman) laskeuduttua määrätty tilavuus pipetoidaan toiseen koeputkeen, jossa on määrätty tilavuus puskuriliuosta. Tämän pH on riippuvainen siitä, minkä ionin määräämisestä on kulloinkin kysymys. Tämän jälkeen lisätään koeputkeen vakio määrä eri faasin muodostavaa orgaanista liuotinta, joka sisältää värin muodostavaa reagenssia. Ravistelun jälkeen (koeputki erotussuppilona) on määrättävä ioni siirtynyt orgaaniseen faasiin valmiiksi kolorimetristä mitausta tai visuaalista standardien mukaista arviointia varten.

Tämän tekniikan mukaan suoritettuna analyysitulokseen liuotintilavuudesta johtuva suhteellinen virhe (koeputki-mitoitus + pipetointi) on 2—5 % suuruusluokkaa.

Kolorimetrisen värin antavan reagenssin vaatimuksena on riittävä ja yleensä hyvin suuri herkkyys, spesifisyys määrättävälle ionille ja lisäksi käyttövarmuus suurten sarjojen vakiokaavaisen analyysitehtailun ollessa kysymyksessä erikoisesti kun sarjojen näytetyypit vaihtelevat kokoomukseltaan suurissakin määrin. Kysymykseen tulevat orgaaniset reagenssit täyttävät eri ionilaatujen suhteen edellämainitut kolme vaatimusta hyvin vaihtelevasti. Muutamien ionien, esim. Cu:n suhteen voidaan valita useista kolorimetrisistä menetelmistä kuhunkin tarkoitukseen sopivin, kun taas toisten ionien osalta (esim. Pb, Zn) kaikkiin tarkoituksiin vain muutama keino on käytettävissä.

Seuraavassa lyhyesti yksittäisten ionien määrittämenetelmistä ja tarkoitukseen soveltuvista reagensseista.

Molybdeeni voidaan määrätä dithiolilla. Näytteen sulate tehdään Ni-upokkaassa ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl} + \text{KNO}_3$ 5 : 4 : 1). Sulatteen liuotuksen jälkeen butylasetaattikerrokseen ekstrahoitu Mo määrätään heikosti happamassa lioksessa dithiolilla. Wolframi reagoi samalla tavalla, mutta sen vaikutus voidaan estää sitruunahappomaskeerauksella. (Lähemmin: Sandell Colorimetric Determination of Traces of Metals, Vol. 3.)

Nikkeli voidaan määrätä alfa-furildioksiimilla bentsolialkoholiseoksessa. Koeputkessa suoritettun pyrosulfaattisulatteen tai happouutoksen jälkeen pipetoidaan kirkas liuos ammoniakaaliseen ammoniumsitraattiliuokseen ja lisätään reagenssi. Ravistelun jälkeen bentsolikerroksen väri mitataan kolorimetrisesti tai verrataan visuaalisesti standardeihin.

Molemmat edelläolevat menetelmät täyttävät verrattain hyvin edellä esitetyt kolme vaatimusta. Herkkyys on muutama ppm määrättävää ionia 100—200 mg:ssa käsiteltyä näytettä.

Kolorimetrisissä hivenainemäärytyksissä ehkä laajimmin käytetty reagenssi on dithizon. Tämä reagenssi ei kuitenkaan täytä varauksettomasti edellä mainittua kolmea vaatimusta. Herkkyytensä puolesta se kyllä täyttää vaatimukset. Metallit, jotka muodostavat sen kanssa värillisen kompleksin, ovat: Ag, Hg, Pd, Pt, Au, Cu, Bi, In, Sn, Cd, Co, Ni, Pb, Fe, Mn ja Tl. Syntyneet värilliset yhdisteet voidaan pH:ta ja maskeerausta vaihtelemalla saada erillisinä orgaanisiin liuottimiin, kuten kloroformiin ja hiilitetrakloriidiin. Tämän vuoksi reagenssi tarjoaa mahdollisuuden analyysiin käytettävien eri suolojen puhdistukseen hivenaine-epäpuhtauksista e.m. metallien osalta. Zn:n ja Pb:n suhteen on tämä reagenssi yksi niitä harvoja, joita voidaan käyttää näiden metallien hivenkonsentraatioiden kolorimetrisen määrittämiseen. Menetelmä vaatii kuitenkin erittäin huolellista ja valpasta työskentelyä käyttökelpoisten tulosten saamiseksi. Yksityiskohtaisesti sitä selostetaan melkein kaikissa kolorimetriaa käsittelevissä kirjoissa, joista mainittakoon äskettäin ilmestynyt 270 sivua käsittävä teos: Georg Iwantscheff, *Dass Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse*.

Kupari voidaan määrätä käyttämällä rubeaanivetyhappoa, joka etikka-happoisessa liuoksessa Na-asetaatilla puskuroituna (pH 3—5) antaa vihreänmustan kompleksin Cu:n kanssa (Ag, Pd). Arabikumia suojakolloidina käyttäen on liuos pysyvä. 100 mg:n alkupunnituksesta lähtien ja liuoksen lopputilavuuden ollessa 15 ml, on väri kolorimetrisesti mitattavissa, kun liuoksessa on 50—500 ppm Cu. Menetelmä, jota on käytetty mm. magnetiittien ja rautavalujen Cu-pitoisuuksien analysoimiseksi, on esitettynä mm. Langen teoksessa »Kolorimetrische Analyse».

Mahdollisuuden useampien hivenkomponenttien samanaikaiseksi määrittämiseksi tarjoaa paperikromatografian käyttö. Menetelmä Ni:n, Co:n ja Cu:n määrittämiseksi samanaikaisesti on esitetty aikakausjulkaisussa: »The Analyst», Volume 80, March 1955. Tämän mukaan edelläesitetyn keinoin liuotetusta näytteestä pipetoidaan mikropipetillä suodatinpaperikaistalle sadasosamillilitran suuruusluokkaa oleva liuosmäärä. Tämän jälkeen annetaan suolahappoisen metyl-etylketonin diffuntoitua suikaleen päästä päähän, jolloin mainitut ionit eroavat, johtuen ionien erilaisesta diffuntoitumisnopeudesta, suodatinpaperilla eri vyöhykkeiksi. Paperin kui-

vattamisen jälkeen se »kehitetään» rubeaanivetyhappoliuoksella sumuttamalla se paperille, jolloin mainittujen ionien muodostamien värillisten kompleksien intensiteetit verrataan standardeihin. Väriyöhykkeet ovat seuraavassa järjestyksessä: Ni-sininen, Co-keltainen ja Cu-vihreänmusta. Menetelmän tarkkuus jäänee kuitenkin 50—100 % suhteellisen virheen tasolle.

Spektraalianalyysi tarjoaa mahdollisuuden samanaikaiseen monimetallimääritykseen näytteistä. Spektrograafihan on tunnettu nimenomaan hivenkomponenttien määritykseen sopivana ja nopeaksi mainostettuna analyysikeinona. Tämä pitääkin paikkansa eräin varauksin. Niin nopeaa ja yksinkertaista kuin olisikin näytteiden sijoittaminen suoraan hiilen kaviteettiin ja analysoiminen sellaisenaan valokaariemissiota normaalisti käyttäen, ei tämä valitettavasti ole mahdollista kun kvantitatiivinen tulos pitäisi saada maanäytteistä. Tämä johtuu kahdesta syystä. Ensiksikin hivenkomponentteina olevien metallien spektriviivojen intensiteetti on riippuvainen, paitsi luonnollisesti näiden metallien konsentraatiosta, myös hyvin suuressa määrin näytteen pääkomponenttien laadusta. Emission laatua säätelevät näiden näytetyyppien ollessa kysymyksessä nimenomaan alkali- ja maaalkalimetallien konsentraatiot. Toinen vaikuttava seikka on se, että analyysiin tarvittava ja nimenomaan mahtuva ainemäärä on 5—10 mg. Ellei sitä ole otettu suuremmasta, analyysiä varten homogenisoidusta määrästä näytettä, on se ehdottomasti liian pieni edustamaan koko näytettä. Näytteen preparointi kuvauskelpoiseksi ja näytteitä vastaavien standardien valmistus muodostaakin huomattavimman osan työstä.

Edelläolevista seikoista johtuen muodostuu näytteiden käsittely spektraalianalyysissä seuraavanlaiseksi. 100—500 mg näytettä sekoitetaan agaattihuhmareessa saman määrän kanssa n.s. spektroskooppista puskuria, tässä tapauksessa esim. $\text{LiCO}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ -seosta, joka sisältää kvantitatiiviseen määritykseen tarvittavat n.s. sisäiset standardit. Nämä tarkoittavat sitä, että jokaiseen näytteeseen tulee sama määrä sopivasti valittuja metalleja, joiden esiintymistä näytteissä ei alkujaan ole odotettavissa. Nämä on valittu siten, että niiden käyttäytyminen valokaareissa tapahtuville emission vaihteluille on samanlainen kuin määrättävien metallien. Yleensä tullaan toimeen kahdella sellaisella metallilla, joiksi voidaan valita esim. Pd tai Rh rautaryhmän metallien ollessa kysymyksessä. Helposti haihtuville metalleille sopii sisäiseksi standardiksi esim. In. Varsinaiset standardit, jotka tehdään pääkomponenttien osalta niin tarkoin kuin mahdollista näytteiden keskikokoomusta vastaaviksi, preparoidaan samalla tavalla kuin analysoitavat näytteet. Valokaariemissiolla suoritettua kuvauksen ja spektriviivojen mittauksen jälkeen analyysin tulos luetaan standardikäyriltä, jotka on piirretty kaavan $\log \frac{I_N}{I_S} = k C$ mukaan. Siinä IN merkitsee määrättävän metallin viivan, ja Is sisäisen standardin viivan intensiteettiä. Näiden

intensiteettien suhteen logaritmi on siis suoraan verrannollinen konsentraatioon.

Seuraavassa taulukossa on esitetty edellä kuvatun menetelmän (LiCO_3 -puskurointi) herkkyysrajoja muutamille metalleille, ppm:ssä lausuttuna.

Ni	10	Zn	200	Pb	10	Cu	1
Co	10	As	500	Sn	10	Ag	1
Cr	10	Sb	500	Au	10	(U, Th 0.5—1 %)	
Mo	50	Bi	500	Pt	10		

Menetelmän tarkkuus eri metalleille vaihtelee 10—15 % suhteellisen virheen rajoissa.

Esimerkkinä edellä esitetyistä Cu:n kolorimetrisen menetelmän (rubeaanivetyhappomenetelmä) ja spektraalianalyttisen menetelmän antamien Cu-pitoisuuksien vertailusta kasvituhkista analysoituna on allaolevassa taulukossa muutama arvo:

Näyte	Kolorim.	Spektraalianal.
1	130 ppm	140 ppm
2	150 »	170 »
3	210 »	200 »
4	230 »	250 »
5	270 »	300 »
6	150 »	160 »

SUMMARY

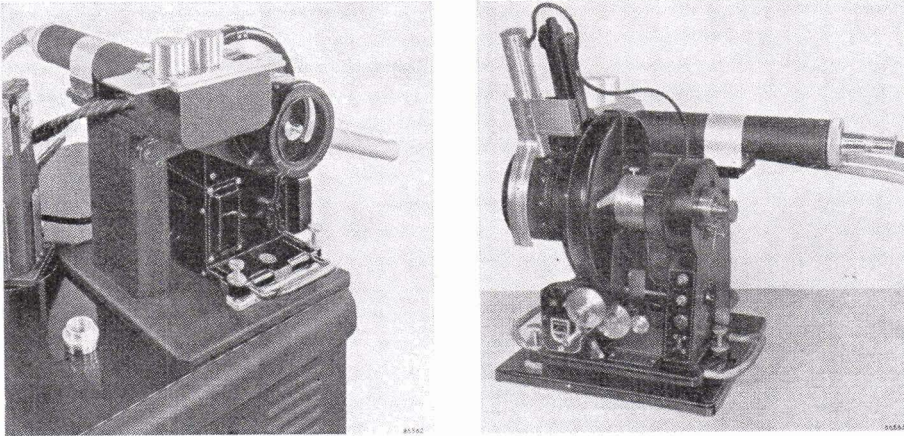
On the analytical methods appropriate for the use in the geochemical prospecting for ores: Spectrographic and colorimetric analytical methods are compared and discussed from the point of view of their use as tools of the geochemical prospecting for ores.

RÖNTGENFLUORESENSSI-ANALYYSIMENETELMÄN SOVELTUVUUDESTA GEOKEMIALLISEEN MALMINETSINTÄÄN

H. PAARMA

Paperikromatograafisten ja muiden märkäkemiallisten hivenaineanalyysimenetelmien sijasta voidaan eritoten regionaalisessa työssä käyttää viime vuosina kehitettyä röntgenfluoresenssianalyysi-keinoa.

K. o. menetelmässä ei ole senlaatuista näytteen homogenisointivaiveuksia kuin optisen spektrografian alalla. Kenttätöön kannalta on edullista, jos näytteen koko voidaan pysyttää minimissä. Kun röntgenfluoresenssianalyyseissä näyte ei kulu, riittää analyysiin pienikin näyte. Edellä sanottu tekee mahdolliseksi myös turvautumisen monimetallimäärityksiin, joilla voi olla oleellinen merkitys arvioitaessa, voiko tavattu geokemiallinen anomalia olla peräisin kiisuliuskeista tai todellisista malmi-esiintymistä. Puheenaolevan menetelmän soveltuvuutta hivenainemäärityksiin on allekirjoittaneen aloitteesta tutkinut dipl. ins. U.-M. LEVANTO Philips'in Eindhovenin tehtailla Hollannissa. Tältä matkalta saadut kokemukset esitetään seuraavilla sivuilla olevassa matkakertomuksessa.



Kuva 1. Röntgenfluoresenssispektroraafi.

MATKAKERTOMUS

dipl. ins. ULLA-MAIJA LEVANNON matkasta Eindhoveniin, Hollantiin, Philipsin röntgen-laboratorioon (Application Laboratory X-Ray Diffraction and Spectrography.)

Matka tehty 8. 4.—13. 4. 1957 Outokumpu Oy:n Säätiön stipendillä.

Matkan tarkoituksena oli tutustua röntgenfluoresenssianalyysimenetelmään ja tutkia sen soveltuvuutta ennenkaikkea geokemiallisen malminetsinnän analyyseihin, mutta myöskin muihin mineraali-, rikaste- ym. määrityksiin.

Röntgenfluoresenssianalyysin perusteet

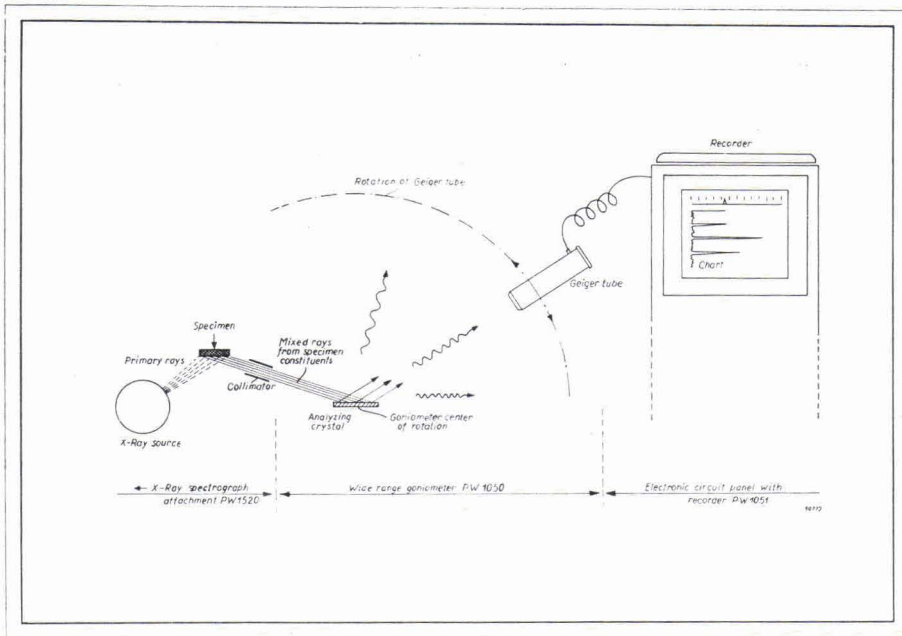
Alkuperäisessä röntgenspektrografiassa tutkittava aine pannaan röntgenputken anodiksi. Katodilta lähtevät elektronit synnyttävät anodina olevassa aineessa röntgensäteilyä, jonka aaltopituudet määräytyvät sen mukaan, mitä alkuaineita tutkittavassa aineessa on. Tämä säteily hajoitetaan kidehilan avulla spektriiksi. Heijastuskulma θ riippuu säteilyn aaltopituudesta λ Braggin yhtälön $n\lambda = 2d \sin \theta$ mukaan, jossa d on kiteen kahden hilatason välimatka. Syntyvä spektri rekisteröidään valokuvaamalla tai jollakin sopivalla laskijalaitteella.

Tämän menetelmän hankaluudet aiheutuvat siitä, että tutkittava aine on pantava röntgenputken anodille. Anodin vaihto putken evakuoimisineen on hidasta. Lisäksi tutkittava aine saattaa elektronisäteilyn vaikutuksesta höyrystyä tai sulaa ja muuttaa siten kokoomustaan. Näiden hankaluuksien välttämiseksi on kehitetty röntgenfluoresenssianalyysi, jossa primäärisen röntgensäteilyn tutkittavassa aineessa aiheuttama sekundäärisäteily (fluoresenssi) kidehilan avulla hajoitetaan spektriiksi. Aikaisemmissa menetelmissä tämä spektri on valokuvattu, nykyisin se rekisteröidään Geigerlaskijan tai scintillometrin avulla. Menetelmän kaaviota esittää kuva 2.

Menetelmän rajoitukset

Tavallisesti analyysitarkoituksiin käytettävien röntgenlaitteiden maksimijännite on 50 kV. Tämä riittää alkuaineiden 13—60 K-spektriin, raskaammilla alkuaineilla saadaan L-spektri. Alumiinin (13) K-sarjan herättämiseen tarvittava röntgenputken jännite on 1.6 kV, uraanin K-sarjalle tarvittaisiin 115 kV. Uraanin L-sarja saadaan 21.7 kV:n jännitteellä.

Alumiinia (järjestysluku 13) kevyempien alkuaineiden fluoresenssisäteily on niin pehmeätä, että niitä ei nykyisellä tekniikalla vielä pystytä



Kuva 2. Menetelmän kaavio.

saamaan esille. Myöskin alkuaineiden 13—22 määrityksissä on käytettävä He-atmosfääriä tai vakuumia, koska niiden K-säteily on niin pehmeätä, että se muuten absorboituisi ilmaan.

Laitteet

Philips'in röntgenfluoresenssispektrograafissa käytetään wolframi- tai molybdeenianodilla varustettua röntgenputkea alkuperäisen säteilyn lähteenä. Kiteenä voi olla LiF-, kvartsi-, NaCl- tai topaasikide (Einkristall). Ilmaisijana on joko Geiger-Müller laskija tai scintillometri. Tila, jossa röntgensäteet kulkevat, evakuoidaan vakuumpumpulla. Elektroninen rekisteröintilaitte piirtää spektrin paperille tai laskee säteilyn aiheuttamat impulssit halutulla aaltopituudella. Laskijan ja paperin nopeuksia voidaan säätää, niin että spektriä voidaan tarpeen vaatiessa levittää, esim. jos on erotettava kaksi toisiaan lähellä olevaa viivaa.

Näyte

Tutkittava näyte pannaan 5 cm läpimittaiseen alumiinisylinteriin, jonka pohjassa on 2×3 cm aukko. Jos näyte on jauheena tai nesteenä, tämä aukko peitetään $6 \mu\text{m}$ -vahvuisella muovikalvolla. Haihtumisen

estämiseksi liuosnäyte on myöskin peitettävä muovikalvolla. Metallinäytteen pinnan tulee olla tasainen, jauhomaisen näytteen on oltava hienoa, raesuuruudeltaan tasaista. Näytteen määrällä ei ole merkitystä. Jos jauhemaista näytettä on riittävästi, painellaan tiivis 2—3 mm paksu kerros, mutta jos näytettä on vain hyvin vähän käytettävissä, voidaan e.m. 2×3 cm aukkoa lyijylevyillä tarpeen mukaan pienentää. Näytesylinteri peitetään paikoilleen asetettuna lyijysuojuksella.

Analyysi

Kvalitatiivinen spektri saadaan halutulta kohdalta tai koko alueelta ($2 \theta 0—150^\circ$). Laskijalaite liikkuu määrättyllä nopeudella pitkin puoliympyrän kehää. Spektriviivat voidaan indetifoida kulman 2θ perusteella valmiiden taulukoiden avulla.

Kvantitatiivisesti työskennellessä laskijalaite asetetaan tutkittavan spektriviivan maksimikohtaan ja lasketaan impulssien lukumäärä määrättyssä ajassa tai määrättyyn määrään impulsseja kulunut aika. Yleensä on tästä tuloksesta vähennettävä jatkuvan säteilyn aiheuttama tausta sopivalla kohdalla analyysiviivan lähellä. Kutakin analysoitavaa alkuainetta ja eri näytetyyppejä varten on tarkkojen kemiallisten analyysien perusteella tehtävä vertailukäyrä, jolta saadun lukeman mukaan löydetään näytteen a.o. aineen pitoisuus. Näytteessä tapahtuvan fluoresenssisäteilyn absorption takia lukema on riippuvainen paitsi tutkittavan alkuaineen pitoisuudesta jossain määrin myöskin näytteen muusta kokoomuksesta. Sentähden vertailukäyrä on tehtävä erikseen erilaatuisille aineille. Myöskin voidaan käyttää n.k. sisäistä standardia: jotakin alkuainetta, jota tutkittavassa näytteessä itsessään ei ole, sekoitetaan siihen tunnetussa suhteessa ja määritettävänä olevan alkuaineen viivojen intensiteettiä verrataan tämän standardiaineen viivojen intensiteettiin. Tutkittavan alkuaineen fluoresenssiviivat absorboituvat samassa suhteessa kuin lisätyn aineenkin.

Suoritetut analyysit

Mukana viemistäni näytteistä Philips'in röntgenfluoresenssispektrograafilla, jonka käyttöön Dr. J. L. de Vries minua opasti, tekemäni analyysit ovat taulukoissa 1—2. Taulukossa 2 on kemiallisin analyysien määritetyt pitoisuudet ja näiden perusteella on piirretty vertailukäyrät. Taulukkoon 2 on vertailun vuoksi merkitty myöskin optisella spektrograafilla saadut analyysitulokset. Kvalitatiivisesta analyysistä esimerkkinä on kuvan 3 esittämä käyrä, joka on otettu Otanmäen rikkirikasteesta W-putkella ja LiF-kiteellä.

Taulukko 1. Geologisen Tutkimuslaitoksen moreeninäytteet 1—4.

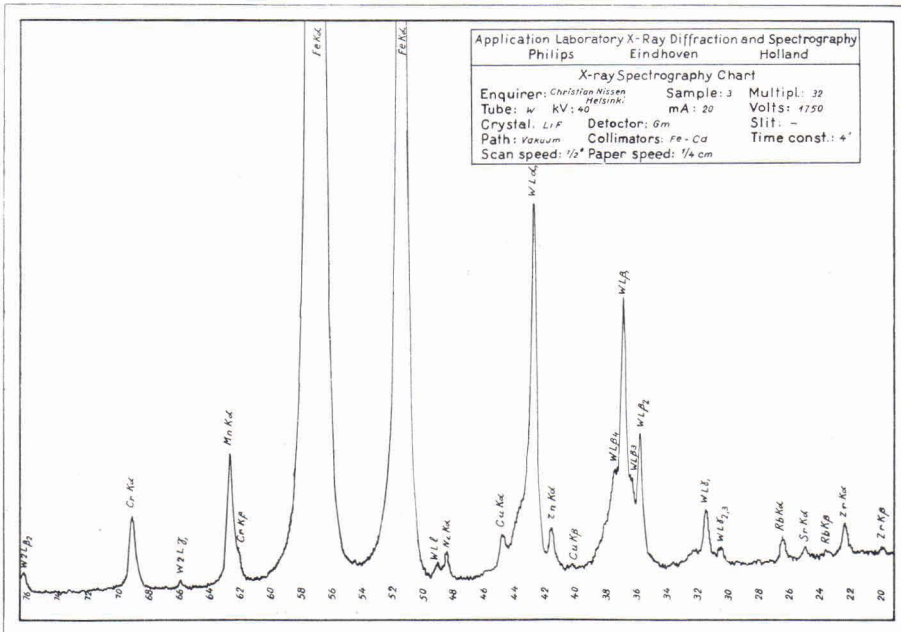
Näyte	Cu lukema	%	Zn lukema	%	Fe lukema	%
1.	60	0.004	102	0.036	775	13.6
2.	36	0.0025	100	0.025	770	13.6
3.	15	0.0016	117	0.095	786	14.0
4.	61	0.0038	99	0.024	780	13.6

Cu K α 2 = 45.02 Tausta: keskiarvo 45.7—44.5
 asteikkokerroin 32, laskenta-aika 30s.
 Zn K α 41.81 Tausta 42.1
 asteikkokerroin 32, laskenta-aika 30s.
 Fe K β 51.73 Tausta 54.5
 asteikkokerroin 256, laskenta-aika 15s.

Taulukko 2. Moreeninäytteet Puolanka—Poskivaara.

Näyte	Mn lukema	Kolorim. ppm	Optinen spektri
7/50	25	850	300
58/50	33	1 150	2 300
59/50	30	910	1 500
72/50	57	1 920	1 900
83/50	38	1 280	700
129/50	14	810	100

Mn K α 36.65 Tausta 38.00
 asteikkokerroin 128, laskenta-aika 60s.



Kuva 3.

Eräitä huomioita analyysin suorituksesta

Mittauksen reproduositavuuden tutkimiseksi mittasin moreeninäytteestä 129/50 MnK α ($2\theta = 36.65$, tausta 38.00) peräkkäin kahdesta eri erästä ja sain seuraavat lukemat (tausta vähennettynä). 1. 25—25—24 sekä 2. 24—24—24. Lukema 25 vastaa 875 ppm 24 vastaa 840 ppm. Mn. Erotus 35 ppm = 4 % virhe.

Ti—V-erotus: VK $\alpha = 76.92$ ja TiK $\beta 77.25$ peittävät toisensa (LiF-kiteellä). Topaasikiteellä viivat eroavat VK $\alpha = 134.9$ ja Tik $\beta 136.2$. Kvalitatiivinen diagrammi on ajettava $1/2^\circ/\text{min}$ nopeudella käyttäen Geiger-Müller laskijaa.

Topaasikiteellä saadaan suurin erotus (pienin viivojen intensiteetti). Muista kiteistä LiF:llä suurin erotus, sen jälkeen NaCl, kvartsikiteellä pienin. Kvartsikidettä on käytettävä, kun halutaan viivan intensiteetti suureksi, eikä häiritseviä viivoja ole lähellä. Kuvassa 3. rikastamon syötteen vuosinäytteestä —56 TiK β , VK α -viivojen kohdalta topaasi, LiF- ja kvartsikiteellä otetut käyrät.

Kidettä vaihdettaessa täytyy laite nollata standardikuparinäytteen avulla. Kide pannaan sellaiseen asentoon, että kuparin K α viiva on a.o. 2θ kulman kohdalla maksimissaan.

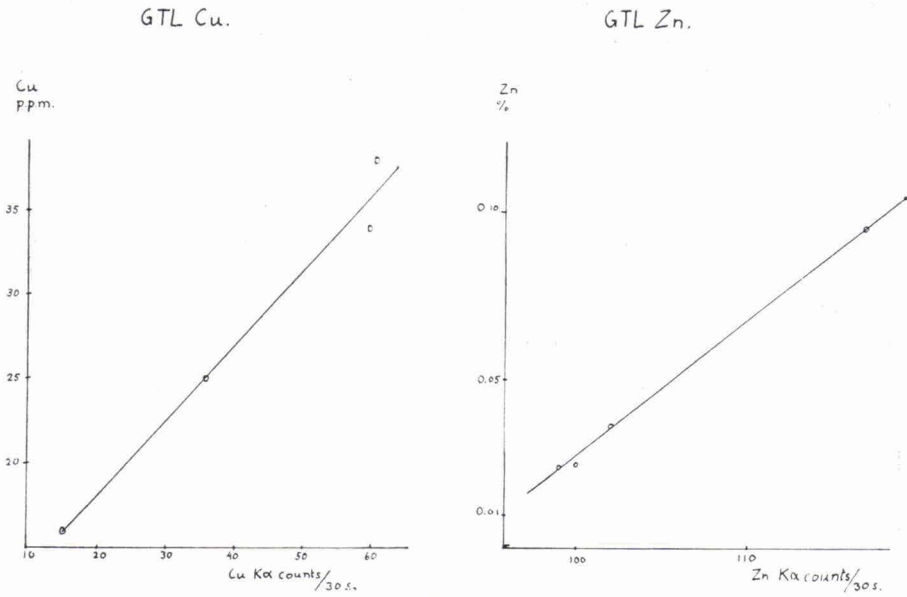
Zn-analyysi: Jos analysoitava Zn, on käytettävä W-putkea, koska Zn-viiva jää Mo-viivojen alle. (ZnK α LiF-kiteellä 41.81 Mo2K α 41.28).

Menetelmän käyttömahdollisuudet

Kvalitatiivinen analyysi kestää esim. $1^\circ/\text{min}$ nopeudella täydellisenä 1 1/2 h. Verrattuna mihin tahansa muuhun analyysimenetelmään, se on nopea. Viivojen identifioiminen on helppoa verrattuna optisen spektrin tulkitsemiseen. Compton-effekti saattaa aiheuttaa ylimääräisiä viivoja.

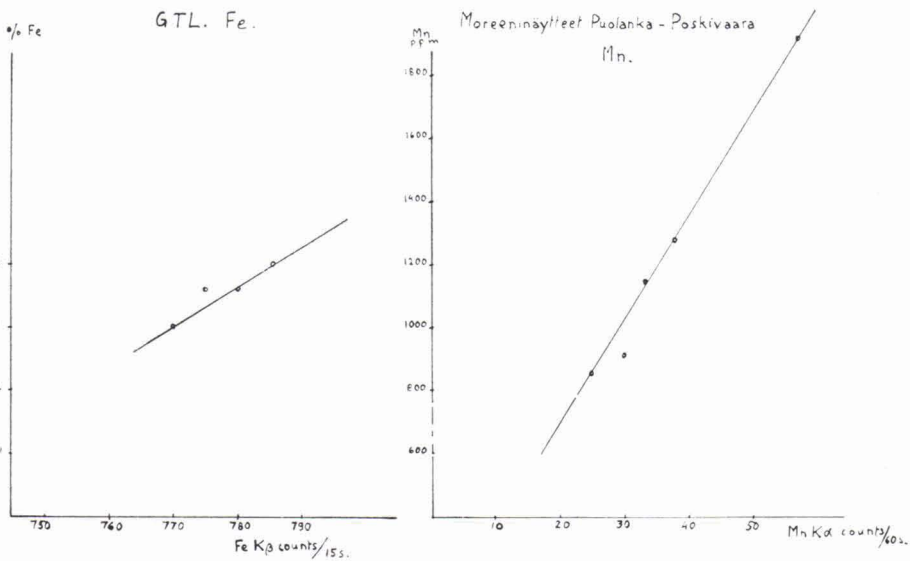
Rutiiniluontoinen kvantitatiivinen työskentely on hyvin nopeata. Näytteen vaihtoon menee aikaa jauhamisella aineella 1—2 min ja mittaus kestää 1—2 min. näytettä ja alkuainetta kohti ($2\times$ varsinainen analyysiviiva ja $2\times$ tausta). Metallinäytteiden käsittely on vielä nopeampaa, koska silloin ei näytesylinteriä tarvitse välillä puhdistaa.

Kvantitatiivisen analyysin tarkkuus riippuu ennenkaikkea kemiallisten vertailuanalyysien tarkkuudesta. Näytteen pääkomponentteja määritettäessä tarkkuus riippuu laskenta-ajasta. Mitä pitemmän ajan impulssit lasketaan, sitä tarkempaan tulokseen päästään. 1 min. laskenta-ajalla saavutetaan yli 1 % tarkkuus. Hivenkomponentteja mitattaessa tarkkuus riippuu a.o. analyysiviivan erottumisesta taustastaan. Jos tätä erotusta lisätään rikastamalla näytettä kemiallisesti tai fysikaalisesti, voidaan analysoida alkuaineita, joita on näytteessä 10^{-3} — 10^{-4} %, 10—15 %:n tarkkuudella.



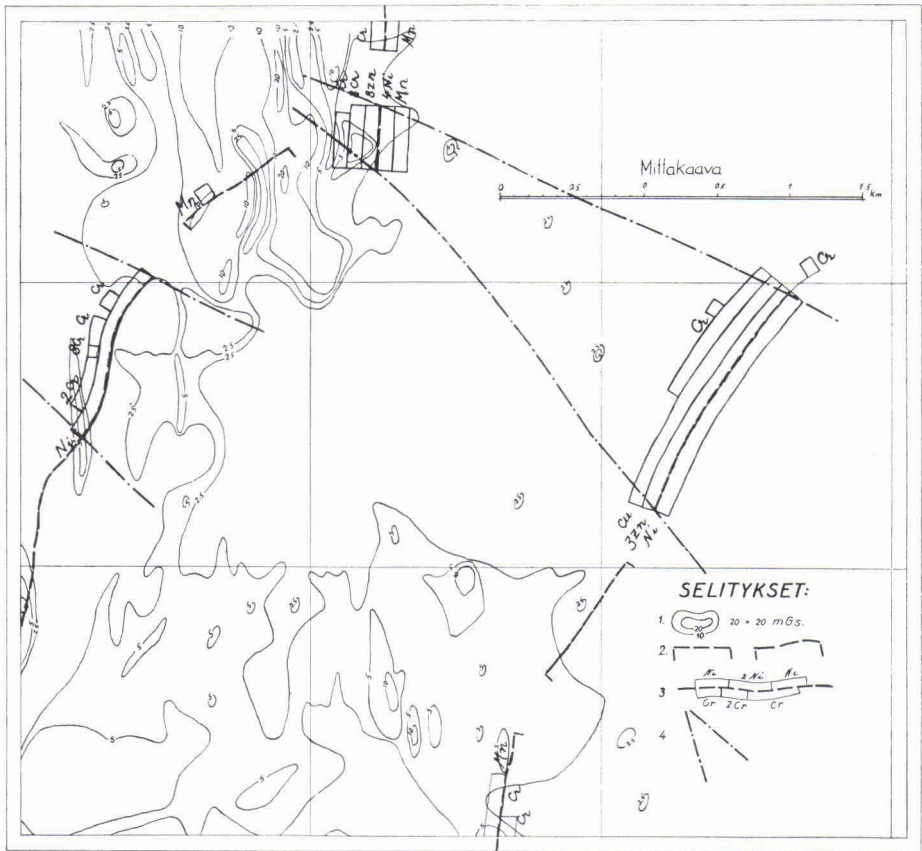
Kuva 4.

Näyte voi olla joko kiteinen tai amorfinen, jauhe tai nestemäinen, liuos tai dispersio, metalli tai lasi. Ainoa vaatimus näytteelle on, että sen yksi pinta on tasainen ja tämän pinnan koostumus on koko näytettä edustava.



Kuva 5.

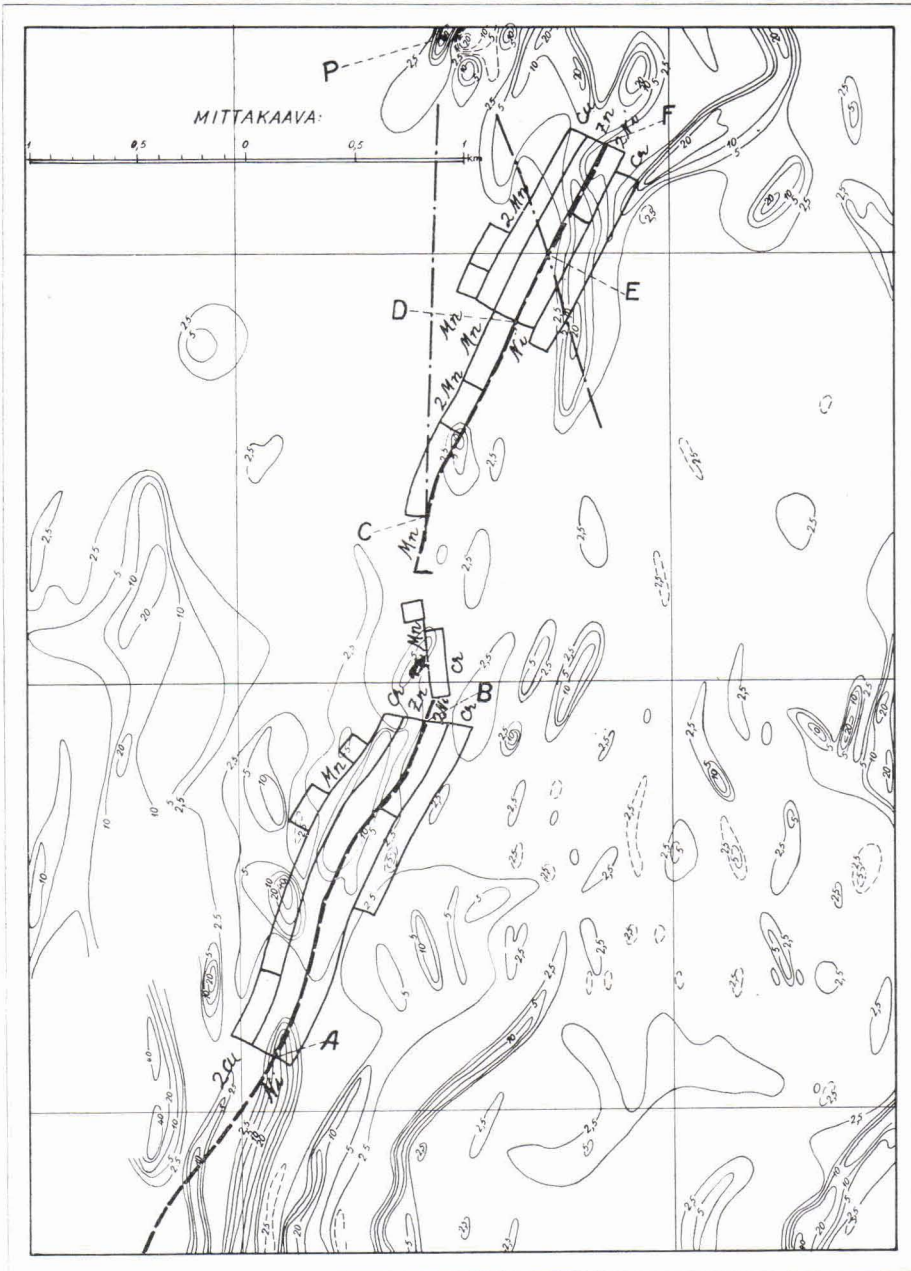
Menetelmä sopii mielestäni erinomaisen hyvin, kun on tehtävä hyvin suuresta määrästä samantapaisia näytteitä analyysit. Sillä ei hivenaine-analyyseissä päästä aivan niin pieniin pitoisuuksiin kuin optisessa spektrografiassa, mutta se on ylivoimaisesti nopeampi ja käytännössä yksinkertaisempi. Jos lasketaan 5 min. määrittystä kohti, yksi henkilö pystyy 6 t:n työpäivän aikana tekemään 70 määrittystä. Jos toinen henkilö vaihtaa näytteet, päästään 140:een määrittukseen päivässä. Esim. Otanmäen vana-diinitehtaan laboratoriossa V-määrittys jauhetusta kuulanaytteestä vie aikaa yht. 2 t. Useampia määrittäksiä tehtäessä 40 min./näyte. Geokemiallisen malminetsinnän edellytyksenä on mahdollisuus analysoida nopeasti paljon samanlaisia näytteitä, mikä kemiallisin keinoin vaatii suuret laboratorio-



Kuva 6.

1. Magneettinen anomalia; 2. moreenilinja, jossa näytteenottoväli 50 m; 3. geokemiallinen anomalia merkintä 2 Ni tarkoittaa nikkelianomaliaa, joka on suurempi kuin $2 \times$ pohja-arvo.

Tulkinta: Itäisempi anomalia sisältää kaikki analysoidut metallit: Cu, Ni, Zn, Cr ja Mn. Ilmeisesti mikään metalli ei ole konsentroitunut malmiksi, vaan kysymyksessä on luonteenomainen (joskin varsin korkea) *kisvuliuskeanomalia*. Kartan läntinen geokemiallinen anomalia johtuu serpentiineistä. Cr ja Ni esiintyvät yhdessä.



Kuva 7.

Merkinnät samat kuin kuvassa n:o 6.

Tulkinta: Väleillä AB ja DF olevat geokemialliset anomaliat johtuvat kiisuluskeista (monimetallianomalia). Mn-anomalia välillä CE johtuu kartan kohdassa P tavatusta Mn-esiintymästä. Karttaan piirretty anomaliaviuhka on selvitetty karttaan merkitsemättömän näytteenottoverkon avulla.

tilat ja paljon henkilökuntaa. Röntgenfluoresenssilaitteet mahtuvat verraten pieneen huoneeseen ja jos laitteelle halutaan mahdollisimman suuri teho, sillä voi työskennellä kaksi henkilöä. Jos on useampia alkuaineita määrittävänä samasta näytteestä, näytteen käsittelyaika suhteellisesti vähenee. Kvalitatiivisia spektrejä otettaessa laite työskentelee täysin automaattisesti eikä vaadi valvontaa tällä ajalla, joten sellainen voidaan tehdä esim. ruokaturvallisuuden aikana. Eräitä tämän menetelmän sovellutuksia on esitetty kuvissa 6 ja 7.

KIRJALLISUUS

- PARRISH, W., (1956). Spektrochemische Analyse mit Röntgenstrahlen. — Philips' Technische Rundschau 17 (12) : 393—412.
- WEBBER, G. R., (1957). Applications of X-Ray Emission Spectrometry to Rock and Ore Analysis. — Can. Min. & Met. Bull. 50 (540) : 222—227.
- REITH, A. M. and WEISERT, E. D., (1956). »Rapid Chemical Analysis with the X-Ray Spectrograph.» Met. Progr. 70 (1) : 83—87.

POHJAVESIEN JA KASVINTUHKIEN KÄYTÖSTÄ
MALMINETSINNÄSSÄ

VLADI MARMO

SISÄLLYSLUETTELO

JOHDANTO	55
KALLIOPERÄN MURENTUMINEN JA RAPAUTUMINEN	57
MAALAJIEN ANALYSOIMINEN MALMINETSINNÄN POHJANA	59
POHJAVESIEN TUTKIMUKSEEN PERUSTUVA MALMINETSINTÄ	63
KASVIEN TUTKIMUKSEEN PERUSTUVA MALMINETSINTÄ	76
JOHTOPÄÄTÖKSET	95
LIITE: ANALYYTTISET PIKAMENETELMÄT	99
LÄHDEKIRJALLISUUTTA	112

JOHDANTO

Malminetsintä on vuoriteollisuuden kasvaessa ja yhä uusien ja uusien malmivarojen tarpeen lisääntyessä joutunut uusien estintätapojen keksimisestä riippuvaiseksi. Näin on etenkin asian laita niissä maissa, joissa paksu irtaimien maalajien muodostama peite estää välittömien, kallioperään suorastaan kohdistuvien havaintojen teon. Tällä tavalla on päädytty geofysiikkaalisiin menetelmiin ja vihdoin myös geokemiallisiin ja biogeokemiallisiin malminetsintämenetelmiin, jotka perustuvat malmimineraalien (tai muiden hyödyllisten mineraalien) aiheuttamiin muutoksiin maaperän ja vesien kemiallisessa koostumuksessa (geokemiallinen) ynnä edellisistä pääasiallisesti johtuviin vaihteluihin kasvien tuhkien raskasmetallipitoisuuksissa (biogeokemiallinen).

Geo- ja biogeokemiallisten malminetsintämenetelmien käytön edellytyksenä on tieto siitä, millä tavalla kallioperän raskasmetallipitoisuudet vaikuttavat samojen metallien pitoisuuksiin maalajeissa, pohjavesissä ja kasveissa ko. raskasmetalliesiintymän päällä ja sen välittömässä läheisyydessä. Kun tarvittavat perustiedot on saatu, voidaan maalajien, vesien, kasvien y.m. mitatuista raskasmetallipitoisuuksista päätellä, minkälaisista raskasmetallipitoisuuksista itse kallioperässä voi olla kysymys.

Näin sanottuna menetelmä tuntuu varsin yksinkertaiselta ja käytännössä jopa mukavaltakin. Meidän tarvitsee vain tutkia maa, vesi ja kasvit jollakin suppealla alueella, jolla me oletamme malmeja esiintyvän, ja sillä on kysymys ratkaistu. Valitettavasti ei menetelmä ole käytännössä läheskään näin selvä ja yksinkertainen. Monissa maissa on tosin saatu tyydyttäviä tuloksia, mutta ani harvoin siellä, missä maanpeite on paksu, ja vielä harvemmin siellä, missä maapeitteen muodostaa jään kuljettama moreeni, kuten on asianlaita Suomessa.

Nimenomaan Suomen olosuhteista puhuttaessa ja olettaen, että kallioperän ja pohjaveden raskasmetallipitoisuudet ovat suoraviivaisessa suhteessa toisiinsa (mikä ei kuitenkaan ole asian laita), me sittenkin joudumme seuraavien, varsin vaikeasti voitettavien vaikeuksien eteen:

1) Maapeitteen paksuus vaihtelee suuresti, josta johtuen maapeitteen pintaosista otetut näytteet ovat vaikeasti toisiinsa verrattavia.

2) Moreeni on jään kuljettamaa ja sisältää usein malmipitoisia lohkaraita, jotka voivat antaa anomaliaita myös kaukana varsinaisesta malmista (= lohkaraiden emäkalliosta).

3) Pohjaveden virtauksista johtuen anomaliat voivat esiintyä sivussa varsinaisesta malmista.

4) Kuten alempana varsinaisessa tekstissä tulee ilmenemään (s. 68), usein jo varsin pienetkin raskasmetallipitoisuudet kallioperässä voivat aiheuttaa selviä anomaliaita pohjavesiä tai kasvien tuhkia tutkittaessa.

5) Pohjavesinäytteiden ottaminen ei useinkaan Suomen oloissa ole säännöllisin välimatkoin mahdollista, mikä vaikeus on etenkin soilla varteenotettava silloinkin, kun etsinnän pohjana käytetään kasveja.

Huolimatta mainituista vaikeuksista, geo- ja biogeokemiallisella malminetsintämenetelmällä saattaa kumminkin olla myös Suomen oloissa käyttöarvoa, mikäli ensin selvitetään riittävän hyvin ko. etsintätavan teoreettiset edellytykset. Laajoja aloja peittävänä yleismenetelmänä se ei luultavasti Suomen oloissa koskaan saavuta sitä asemaa, mikä maassamme on geofysikaalisilla malminetsintämenetelmillä, mutta suppeilla tutkimusalueilla geo- ja biogeokemiallinen menetelmä joissakin tapauksissa voi antaa hyvin hyödyllisiä vihjeitä kallioperässä piilevien malmien raskasmetallipitoisuuksien laaduista. Edelleen kun on kyseessä uraani-, beryllium-, molybdeeni- tai wolframimalmi, on hyvin mahdollista, että erikoisesti biogeokemialliselle menetelmälle löydetään sellaisia muotoja, jotka tulevat näitten malmien etsinnässä näyttelemään hyvin tärkeitä osaa. Edellytyksenä tälle on kumminkin paitsi sopivaa tutkimusmaastoa myös se, että opitaan tuntemaan sopivat kasvit, kasvien edullisimmat keruuajat ja -tavat ynnä pohjavesien liikkeet tutkittavalla alueella.

Siinä mielessä, että geo- ja biogeokemialliselle menetelmälle löydetäisiin myös Suomesta ekonomisia soveltamismahdollisuuksia, esitetään seuraavilla

sivuilla tälläisen malminetsinnän oleelliset kohdat ja erikoisesti selostetaan tekijän havaintoja ja kokemuksia pohjavesien ja kasvien tuhkan analyysiin perustuvassa malminetsinnässä. Nämä kokemukset ovat myönteisiä sikäli, että jonkinlainen korrelaatio kallioperän ja pohjavesien raskasmetallipitoisuuksien välille on saatu, mutta sikäli kielteiset, ettei ainoakaan tässä kirjoituksessa esitetyistä, tekijän suorittamista geo- ja biogeokemiallisista tutkimuksista ole johtanut taloudellisen malmin löytymiseen.

Kirjoituksen loppuun liittyvä kirjallisuusluettelo on tahallisesti paisutettu laajemmaksi, kuin mitä kirjoituksen puitteisiin otetut lainaukset edellyttävät. Näin on menetelty niiden geo- ja biogeokemialliseen malminetsintään kiinnostuneiden lukijain työn helpottamiseksi, jotka aikovat jatkaa maassamme ko. tutkimuksia.

KALLIOPERÄN MURENTUMINEN JA RAPAUTUMINEN

Kallioperän rapautuminen Suomen oloissa on monin verroin vähäisempi, kuin mitä se on kuumissa etelän maissa. Kumminkin sitä tapahtuu myös täällä, ja sitä enemmän, mitä perusteellisemmin kivi on sitä ennen murentunut. Kiven murentavista tekijöistä voimakkaimpia on meillä ollut jääkauden jää, joka lisäksi sirotteli kallion kappaleita hyvinkin kauas lohkareiden emäkalliosta. Jääkauden jään toiminnasta on saatavissa tietoja yllin kyllin varsin laajasta suomalaisesta ja ruotsalaisesta kvartäärigeologisesta kirjallisuudesta. Jään kuljettamia lohkareita on menestyksellisesti käytetty hyväksi myös malminetsinnässä (Sauramo, 1924), ja nimenomaan Suomen oloissa on sillä ollut suorastaan ratkaiseva merkitys. Eräinä lohkar-etsintöihin perustuvan malminetsinnän sovellutuksina mainittakoon Hyypän (1948) kuvaus kvartäärigeologisista malminetsinnöistä Vihannissa, ynnä Okon (1948) kuvaus Alavieskan lohkar-etsinnästä.

Paitsi varsinaisia lohkareita, irtaimet maalajit sisältävät malmiesiintymän päällä ja sen välittömässä läheisyydessä myös hienojakoista malmimineraaliainesta, joka sekin on peräisin malmista itsestään. Tällaisen aineksen kulkeutumista itse emäkalliosta on perusteellisesti tutkittu ei vain Suomessa, vaan myöskin niissä maissa, joissa irtaimet maalajit eivät ole jään kuljettamaa moreenia, vaan paikoilleen itse kallioperästä syntyneitä aineita. Tähänkin ainekseen perustuvaa malminetsintää on suoritettu hyvällä menestyksellä etenkin siellä, missä malmi sisältää vaikeasti rapautuvia mineraaleja, kuten kassiteriittia, wolframiittia, kromiittia, kultaa, platinaa jne. Periaatteena tällöin on se, että otetaan määrävälein yli koko tutkittavan alueen maalajinäytteitä, joista vaahdottamalla, gravitatiivisesti tai muulla sopivalla tavalla erotetaan mainitut mineraalit ja määrätään niiden prosenttinen määrä kussakin näytteessä. Merkitsemällä saadut

arvot kartalle saadaan »lohkareviuhka» tai konsentrationikäyrät riippuen siitä, onko kyseessä moreeni vai muunlaiset irtaimet maalajit. Tällaista malminetsintämenetelmää on käytetty mm. Venäjän Aasiassa, mutta sen tuloksiin ei olla täysin tyytyväisiä, koska Sergejev (1941) kirjoittaa siitä seuraavasti (suomennettuna): » . . . tämän menetelmän taloudellinen ja teknillinen käyttö on varsin rajoitettu. Sen mahdollisuudet eivät riitä vertailuun geofysikaalisten menetelmien kanssa. Niinpä paras kehitetty menetelmä on ollut sovellettavissa vain raskaisiin ja kestäviin mineraaleihin. Edelleen se soveltuu vain tapauksiin, jolloin separoitavien mineraalien raesuuruus on riittävän suuri ko. mineraalin tuntemiseksi. Toisin sanoen, menetelmä ei ole yleispätevä.» (Sergejevin kirjoitukseen liittyvässä kirjallisuusluettelossa on lisää tätä kysymystä valaisevia tutkimuksia lueteltu).

Samantapaista menetelmää on sovellettu käytäntöön myös molybdeenimalmien etsinnässä, jolloin kumminkin tarvittiin ohuita maapeitteitä, ja niiden alemmista osista seurattiin powelliitin levinnisyyttä. Tihomirov ja Miller (1946) kuvaavat näitä tutkimuksiaan Severnyj Pribalkashin alueella. Tällöin he erottivat näytteistä seulomalla hienempi aines (raesuuruus alle 0.8 mm), joka jauhettiin 150—200 meshin raesuuruuteen ja analysoitiin spektroskooppisesti.

Powelliitin muodostumista irtaimien maalajien alimpiin osiin on voitu havaita myös Sierra Leonessa tutkitun, köyhän molybdeenimalmin päällä.

Moreenin hienon aineksen käyttöä samassa tarkoituksessa Suomen oloissa on tutkinut Kauranne (1951), jonka tutkimuksen kohteena on ollut Outokummun malmista kulkeutunut tavara. Viime aikoina ovat Kauranne ja L. Hyvärinen jatkaneet näitä tutkimuksia geologisen tutkimuslaitoksen toimeksiannosta. Aivan erikoisen lupaavia tuloksia he ovat saaneet mm. Korsnäsin malmialueelta. Moreenin mineraalirikkoomusta alustan kivilajiin verrattuna ynnä moreenien raskasmineraalipitoisuuksia on taas selvitetty mm. Kivekäs (1946). Erittäin ansiokkaita tutkimuksia tällä alalla on suorittanut myös Matti Tavela, kuten ilmeni hänen esitelmistään Geologiliiton geokemiallisessa symposiumissa tammikuussa 1958.

Geokemiallisen malminetsinnän kannalta on kumminkin kiintoisampaa tuntea itse malmimineraalien rapautuminen ja niiden ainesten kulkeutuminen muualle, kuin pelkästään kallioperän mureneminen ja rapautuminen. Malmimineraalien rapautumisilmiöitä on tutkinut suuri joukko geologeja ja kemistejä eri puolilla maapalloa, ja aihetta käsittelevä kirjallisuus on jo varsin laaja. Mainittakoon tässä vain Morsen ja Locken (1924), Blanchardin ja Boswellin (1925), Verhoogenin (1938) sekä Garrelsin (1944) tätä kysymystä valaisevat vanhat tutkimukset. Päätekijänä malmimineraalien (ja mineraalien yleensä) rapautuessa on vesi, joka sisältää siihen liunneena hiilidioksiidia ja happea. Rapautumistuloksina saadaan tällöin kiisuista metallihydroksideja ynnä rikkihappoa; vm. puolestaan liuottaa sekä vasta-

muodostuneita hydroksideja, että samalla auttaa tuoreittenkin kiisujen rapautumista. Rapautumisreaktio ei kumminkaan ole aivan yksinkertainen, vaan siinä syntyy monenlaisia väli- ja sivutuloksia, joihin tässä ei liene syytä kajota sen lähemmin. Mainittakoon kuitenkin, että eräissä tapauksissa rapautumisen yhteydessä syntyy myös rikkivetyä, joka aiheuttaa jo liuoksiin menneiden mineraalien uudestaan saostumista ja kiteytymistä. Niinpä Marmo (1953) on Nokialla todennut liuonnoon magneettikiisun saostuvan syntyvän rikkivedyn vaikutuksesta uudestaan sulfidina, tai sitten saman rikkivedyn muuttavan rapautumistuotteena syntyvän limoniitin markasiitin kaltaiseksi raudan ja rikin yhdisteeksi.

MAALAJIEN ANALYSOIMINEN MALMINETSINNÄN POHJANA

Malmimineraalien rapautumistuotteet jäävät osittain kallion pintaan, mutta osaksi ne joutuvat liuoksiin ja kulkeutuvat kauemmaksi »emäkalliostaan». Nämä liukset sisältävät tällöin pääasiallisesti samoja katiooneja kuin malmimineraalitkin, ja milloin kiisumalmeista on kysymys, metalliset alkuaineet joutuvat liuoksiin sulfaatteina. Johtuen siitä, että kupari syrjäyttää raudan, ei kuparipitoisuus useinkaan tule näkyviin pohjavesistä; kupari asettuu raudan tilalle rautasulfidimineraaliin, jolloin rauta menee liuokseen. Tästä syystä on suurempien kuparipitoisuuksien esiintyminen kaukana kuparimalmiesiintymistä harvinaista. Osa näistä liuoksista pidättyy malmimineraaleja sisältävää kalliota peittäviin maalajeihin, tai kun on moreenista kysymys, myös malmipitoisia lohkaraita sisältävän moreenin huokosliuoksiin. Oletamus, että maalajit sisältäisivät liuoksina sitä enemmän malmimineraalien katiooneja, mitä lähempänä ne ovat näitten kationien alkulähteitä — malmia — tuntuu hyvin oikeutetulta. Kysymys on nyt siitä, miten huokosliuosten metallipitoisuudet suhtautuvat itse malmin vastaavien metallien pitoisuuteen. Tähän kysymykseen on etsinyt vastausta pohjavesien geokemiaan kohdistunut tutkimus. Hem (1950) kiinnittää tällöin huomiota mm. siihen, että paitsi suorastaan liukenemalla saatuja aineksia, pohjavedet saavat lisä-aineksia jonivaihtoreaktioiden tietä. Niinpä esim. kalimaasälvän rapautuessa veden ja hiilidioksidin vaikutuksesta syntyy kaoliinia, piidioksiidia, mutta lisäksi kaliumkarbonaattia, joka puolestaan ainoana todella helppoliukoisena rapautumistuotteena tehokkaalla tavalla osallistuu muuten liukenemattomien mineraalien liuottamiseen. Liuoksissa esiintyvä kalsiumkarbonaatti taas on sellainen, että sen kalsium helposti korvautuu muilla kationeilla veden samalla »pehmetessä». Tätä kysymystä käsitteli aikanaan jo Renick (1924). Edelleen useat maalajit pidättävät itseensä pohjavesien katiooneja saostamalla ne liuoksista, ja tällaisia maalajeihin helposti pidättyviä katiooneja ovat mm. juuri ne metallit, jotka malminetsinnän kannalta ovat kiintoisimmat (esim. Kelly 1948).

Näin ollen on katsottu voitavan ajatella sellaista mahdollisuutta, että malminetsinnän kohteena olevalta alueelta otetaan määrätäisyyksin olevia linjoja seuraten ja määräväleihin maalajinäytteitä, joista analyttisesti määrätään niiden metallien pitoisuudet, joiden malmien etsinnästä on kysymys. Analyysitulosten perusteella voidaan piirtää konsentratiokäyrät, joiden maksimien pitäisi viitata malmin sijaintipaikkaan. Epäilemättä tällainen malminetsintämenetelmä saattaa olla hyvinkin käyttökelpoinen siellä, missä maakerrokset eivät ole kovin paksut, ja jotka lisäksi synnyltään ovat paikallisia. Tällaisia tutkimuksia on suoritettu suuri joukko Yhdysvalloissa ja Venäjällä, ja osaksi myös verraten hyvin tuloksin. Viime vuosina on tämän menetelmän käyttö tullut hyvin yleiseksi myös Afrikassa ja kaikissa Englannin siirtomaissa. Erikoisesti maalajianalyysi-menetelmää on sovellettu sinkkimalmien ja kuparimalmien etsintään. Esimerkkeinä tämän menetelmän sovellutuksista mainittakoon Friends Stationin (Tennessee) sinkkivälkettä sisältävän dolomiitin päällä oleviin maalajeihin kohdistuneet tutkimukset; Hawkes ja Lakin (1949) totesivat tällöin, että viljelty maa sinkkimalmiesiintymän päällä sisälsi jopa 0.05 % sinkkiä. Holmes (1943) on tutkinut amerikkalaisten maalajien kupari- ja sinkkipitoisuuksia yleensä. Erikoisen mielenkiintoiset ovat Bischoff'in (1954) Amerikassa suorittamat tutkimukset, jotka kohdistuvat glasiaalisiin maalajeihin. Hän on huomannut, että maalajeista tarkoitukseen soveliaimmat ovat savi ja hiesu ja erikoisesti kun on kysymys 6—15 m syvyyksistä. Pinta-osissa hänen mukaansa biogeokemialliset menetelmät ovat suositeltavampia. Soita hän suosittelee vain silloin, kun niitä pohjustavista maalajeista voidaan saada näytteitä. Näissä tutkimuksissa käytetyistä, kenttäkäyttöönkin sopivista analyysimenetelmistä ovat kirjoittaneet m.m. Lakin, Stevens ja Almond (1949), Boggs ja Alben (1936), Fischer ja Leopoldi (1936), Holmes (1945), Robinson (1939), Sandell (1944), Axelrod (1946) y.m. Viimeisimmistä analyttisistä tutkimuksista mainittakoon ennen muita Bloom'in (1953—1956) useat tutkimukset sekä englantilaisten Stanton'in ja Gilbertin (1956) yhdessä suorittamat perusteelliset tutkimukset (ks. siv. 102—108).

Edellä jo mainittiin (siv. 58), että kiisujen rapautuessa muodostuu myös sulfaatteja, jotka helppoliukoisina joutuvat liuoksiin, ja niiden mukana myös malmia peittäviin maalajeihin. Suomalaisessa kallioperässä ovat rautakiisut yleisiä, ja sen vuoksi kiisualueiden vesissä on rautasulfaatti yleinen, eli siis näissä vesiliuoksissa sulfaattijoni indikoi rautaa. Hieman toisin on asianlaita siellä, missä rautakiisut ovat niukat. Siellä sulfiidimalmit ovat kuparin, lyijyn, sinkin, t.m.s. malmeja, ja näin ollen vesien ja myös maaperän sulfaattijonit ovat määräsuhteessa taloudellisiin malmeihin. Niinpä esim. Venäjällä on kehitetty oma malminetsintämenetelmänsä, joka perustuu sulfaattijonikonsentraation määräämiseen maalajeista. Sergeev ja Solovjev (1937) nimittävät tätä etsintämenetelmää sähkö-

kemialliseksi etsintämenetelmäksi, ja se perustuu siihen, että huokoisliuosten kostuttama maa sisältää huokoisnesteissä elektrolyyttejä. Näin ollen elektrodin ja maan kontaktia on pidettävä metalli-elektrolyyttisenä kennona kaikkinen tällaisille kennoille kuuluvine fysikokemiallisine ominaisuuksineen. Kysymys on vain siitä, että kullekin tutkittavalle kationille on valittava mahdollisimman edullinen elektrodi. Tätä menetelmää on käytetty kohtalaisin tuloksin mm. Pohjois-Kirgisiassa Buurdun sinkki-lyijy-esiintymää tutkittaessa, edelleen itäisessä Transbaikaliassa (Khapcheranga) tinamalmeja tutkittaessa ja Inderin boraattiesiintymiä kar-toitettaessa.

Edellä selostettuja, maalajien kemialliseen analyysiin (tai niissä olevien liuosten muunlaiseen tutkimiseen) perustuvia malminetsintämenetelmiä on käytetty tai yritetty käyttää sellaisissa maissa, joissa maalajit eivät ole jääkauden aikuisten jäiden liikuttelemia, vaan usein jopa suorastaan paikoilleen rapautumalla syntyneitä. Tällöin on menetelmillä ollut todellakin merkitystä malminetsinnän kannalta. Suomen olosuhteet ovat vallan toiset. Meidän maamme maalajit ovat useissa tapauksissa muualta kulkeutuneita, eikä niiden tutkimiseen perustuvalla malminetsinnällä tunnu olevan yhtä suuria menestymisen mahdollisuuksia, kuin mitä on asianlaita eteläisemmissä maissa. Vailla mahdollisuuksia ei tämä menetelmä kuminkaan Suomessakaan ole, niinkuin ovat osoittaneet Kauranteen, Tavelan ja muiden suorittamat tutkimukset. Tällöin on suunnattu huomio myös heti multakerroksen alla olevan maannoksenkin käyttöön malminetsinnässä ja niistä saadut tulokset ovat olleet varsin rohkaisevia. Lindberg ja Lyytikäinen ovat edelleen v. 1957 tutkineet itse humuksen käyttömahdollisuutta samaan tarkoitukseen. Heidän tuloksensa ovat vielä kesken, mutta jo nyt tuntuvat ainakin lupaavilta. Tällöin on seurattava esim. seuraavantapaista tutkimustapaa: 1) Jokin täydellisesti irtomaan peittämä alue, josta tunnetaan esim. magneettisia ja sähköisiä häiriöitä, mutta ei lainkaan häiriöiden aiheuttajia selventäviä lohkareita, kaipaa lisätutkimuksia häiriöiden laadun selvittämiseksi. Tällöin turvaudutaan geokemiallisiin tutkimusmenetelmiin, ja valitaan maalajitutkimus (esim. koska alueelta ei jostakin syystä voida saada pohjavesinäytteitä eikä myöskään kasvi- tai turvenäytteitä riittävän tiheätä verkkoa käyttäen). Mikäli todetaan maapeitteen olevan moreenia, määrätään sen kulkeutumissuunta. Sen jälkeen otetaan linjoi-tukseen perustuva näytesarja maalajista siltä suunnalta häiriöihin nähden, jonne jäät ovat aikoinaan irtaimet ainekset häiriöalueelta todennäköisesti kuljettaneet.

2) Otetuista maalajinäytteistä määrätään kemiallisesti ne kationit, joiden edustamasta malmista on (tai toivotaan olevan) kysymys.

3) Piirretään konsentrationkäyrät tutkittujen näytteiden analyysitulosten perusteella ja käsitellään näitä käyriä kuten lohkareviuhkaa lohkare-etsintään perustuvassa malminetsinnässä.

Viime aikoina on sekä Kanadassa (Warren), että Suomessa ruvettu yhä enemmän uskomaan myös moreenista saatavien geokemiallisten anomalioiden voivan olla paikallisia. Tämä seikka panee suhtautumaan lohkaruviuhkan konstruointiin hiukan epäillen. Ainakin on siis moreenitutkimuksessa aina otettava huomioon se mahdollisuus, että häiriö on paikallinen, eikä liikkunut.

Salmi (1950, 1955, 1956) on tutkiessaan suomalaisten turpeiden hivenalkuainepitoisuuksia, kiinnittänyt huomiota siihen, että monin paikoin turpeiden sinkki-, kupari-, vanadiini- tai lyijypitoisuudet ovat poikkeuksellisen suuria, ja lisäksi, että näitten metallien runsaus turpeitten tuhkassa on ilmeisesti ominainen määrättyille alueille. Tästä hän päättelee myös turvetutkimusta voitavan käyttää apuna malminetsinnässä. Seuraavassa Salmen antamat rajat eräitten raskaitten metallien määrien vaihteluille turpeiden tuhkissa (eri puolilta Suomea otetuissa näytteissä):

kupari	0.01	—0.3	%,	lyijy	0.001—0.1	%,	
sinkki	0.03	—1.0	»	mangaani	0.01	—1.0	»
kadmium	0.0003—0.003	»		koboltti	0.001—0.03	»	
tina	0.003	—0.03	»	nikkeli	0.003—0.2	»	

Hänen analyysitaulukkoaan tarkasteltaessa kiintyy huomio Cu:n osalta siihen, että kupari-pitoisuudet yli 0.1 % ovat yleensä Etelä-Pohjanmaan soissa ja samaan ryhmään kuuluvat myös Outokummusta ja Norjan Jakobsbakkenista otetut näytteet, sinkin kohdalla yli 1 % sisältävät näytteet ovat Outokummun ja Leivonmäen Kivisuon turpeista, ainoat yli 0.1 % Ni sisältävät näytteet Norjan Jakobsbakkenilta, mitkä seikat tämän kirjoituksen tekijän mielestä ovat omiaan rohkaisemaan turvetutkimuksen soveltamisessa malminetsinnän apukeinona. Tässä yhteydessä lienee paikallaan huomauttaa, että Etelä-Pohjanmaalta, Salmen tutkimien soiden läheisyydessä, tunnetaan useita kiisuliuske-esiintymiä, ja näiden kiisuliuskeiden Marmo ja Mikkola (1951) ovat todenneet melkein poikkeuksetta sisältävän vähäisiä määriä myös kuparikiisua.

Erikoisen lupaavilta tuntuvat ne Salmen (1955) tutkimukset, joissa hän pyrki selvittämään vanadiinin levinneisyyttä ja erikoisesti Otanmäen malmialueella on hänen saamiensa turpeen V-anomalioiden ja tunnetun malmin välinen korrelatio sangen hyvä. Turpeet soveltuvat myös teoreettisesti varsin hyvin geo- ja biogeokemiallisen tutkimuksen kohteiksi malminetsintää ajatellen seuraavista syistä:

- 1) niiden perusaineksena ovat kasvien osat, jotka ovat kasvaessaan voineet rikastaa alustan kallioperästä peräisin olevia raskaita metalleja, ja
- 2) lisäksi niihin on kulkeutunut samoja aineksia pohjavesien ja huokosliuosten mukana.

3) Edellä mainituista syistä turpeissa yleensä saadaan korkeampia raskasmetalli-pitoisuuksia kuin vesissä ja kasveissa.

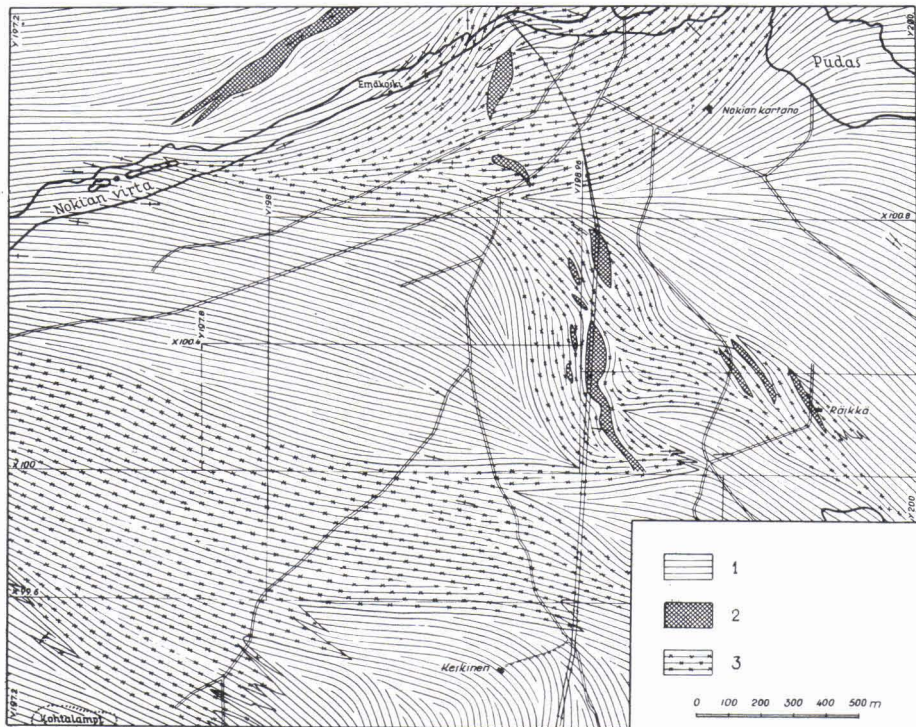
POHJAVESIEN TUTKIMUKSEEN PERUSTUVA MALMINETSINTÄ

Jo edellä on ollut puhe siitä, että malmimineraalien rapautuessa näitten kationit joutuvat pohjavesiin. Osa niistä saostuu, mutta osa pysyy edelleenkin liuoksissa ja kulkeutuu pohjavesien mukana yhä kauemmaksi ja kauemmaksi rapautumiskohdasta. Kiisumalmien ollessa kysymyksessä syntyy samalla rikkihappoa, joka osittain joutuu pohjavesiin vapaana happona, osan muodostaessa suoloja liuoksiin joutuneiden metallien kanssa. Tutkimalla pohjavesiä on oletettu voitavan päästä malmien jäljille. Useimmiten on tällöin päädytty virtaavien vesien (joki- ja purovesien) tutkimiseen (esim. Webb ja Millman 1950) ja tällöin on koetettu etsiä se kohta, missä joen tai puron veden kupari- tai sinkkipitoisuus on mahdollisimman suuri, sillä todennäköisesti myös itse malmi on etsittävä samoilta tienoilta. Myös radioaktiivisten malmien etsintää voidaan perustaa pohjavesitutkimukseen. Tällöin ei ole välttämätöntä rajoittua vain veden kemialliseen tutkimiseen, vaan voidaan myös seurata vesien radioaktiivisuutta. Tässä muodossa on keinoa paljon tutkittu Neuvostoliitossa. Sikäläisistä tämän alan tutkijoista mainittakoon Tokarev ja Schtsherbakov (1956).

Kirjoittaja on lähtenyt tässä hiukan toiselta kulmalta ruvetessaan ottamaan pohjavesinäytteitä kaivoista, ja seuraavassa tullaankin esittämään näitten tutkimusten tuloksia. Sitä ennen pari sanaa sadeveden osuudesta tähän tutkimukseen. Tuntuu hyvin luonnolliselta, että runsaat sateet laimentavat muutenkin laimeita liuoksia, jolloin sateet ratkaisevasti heikentävät malminetsintään tähtäävän pohjavesitutkimuksen tuloksia. Näin onkin todettu asianlaidan olevan, milloin joki- ja purovesistä on ollut kysymys (esim. Webb ja Millman, 1950). Luonnollisesti runsaat sadevedet ovat omiaan heikentämään kaivovesiin perustuvien tutkimusten tuloksia, mutta eivät ilmeisestikään samassa määrin. Tätä olettamusta on omiaan tukemaan myös Venkovitsin (1949) hieman yllättävä tutkimustulos. Tutkiessaan Bakonyn vuoriston alueilla sellaisia lähteitä, joiden vesitalous suurelta osalta perustuu ilmakehän vesiin, Venkovits saattoi todeta seuraavaa: näitten lähteitten vesi sisälsi paljon enemmän liuonneita aineksia, kuin mitä saattoi aiheuttaa pelkkä ilmakehän vesi siihen liuonneine hiili-dioksiideineen. Edelleen vedet, jotka olivat keskenään yhteydessä, mutta tulivat esille lähteinä erilaisista kivilajeista, olivat kemialliselta koostumukseltaan hyvin toistensa kaltaiset. Tätä asiaa ruvettiin tutkimaan laboratorioissa ja tultiin siihen tulokseen, että sadevesi yleensä pidättyy maalajien huokosiin työntäen niistä pois niissä ennestään olleen huokoisveden.

POHJAVESITUTKIMUKSET NOKIAN ALUEELLA

Nokian alue kuuluu geologisesti Tampereen liuskevyöhykkeeseen, ja sen pääasiallinen kivilaji on fylliitti. Nokian virran molemmin puolin (katso kuva 1) ja virran eteläpuolella on fylliitissä kumminkin runsaasti kiisuja sisältäviä osueita, jotka osaksi ovat kiisuliusketta (kiisuja ja grafiittia sisältävää fylliittiä), osaksi taas karren tapaisia, kalkkikerroksia sisältäviä kivilajeja. Edelleen on tässä kiisuja runsaasti sisältävässä osassa tuffinkaltaisia kivilajeja, joissa paikoin on selvästi havaittava agglomeraattirakenne. Kalkkikivi on tavallisesti grafiitin ja kiisujen mustaksi värjäämä ja sitä on tavattu ainoastaan timanttikairausten yhteydessä (Marmo, 1957). Alueen pääasiallinen kiisulaji on magneettikiisu; paikoin on myös runsaasti rikkikiisua. Kuparikiisu- ja sinkkivälke esiintyvät kiisupitoisissa kivissä tasaisena, mutta niukkana pirotteena, ja toistaiseksi suurin havaittu sinkkipitoisuus on Koskenmäellä, jonne kairattujen porareikien sydämissä on todettu olevan 0.5 % sinkkiä, ja keskimäärin on sitä Nokian kiisuliuskeissa 0.15 %. Kuparia on niissä keskimäärin 0.015 % ja nikkeliä 0.06—0.15 %.



Kuva 1. Nokian alueen geologinen kartta. 1 = fylliitti; 2 = ultraemäksinen juonikivi; 3 = kiisuliuske.

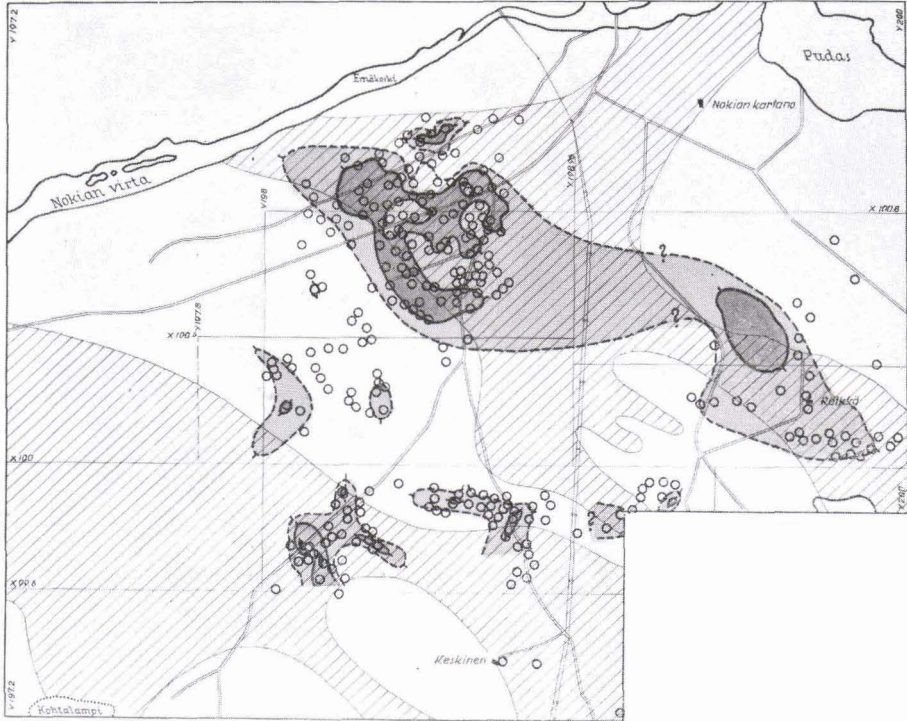
Kiisuja sisältävät kalliot ovat laajoilla alueilla paljastuneet, mutta Koskenmäen eteläpuolella ne painuvat vähitellen paksunevan maakerroksen alle, joka tutkitulla alueella paksuimmillaan lähentelee 10 metriä, mutta on tavallisesti 3—7 metriä. Koko alue on perusteellisesti tutkittu geofysikaalisesti, jolloin magneettiset ja sähköiset anomaliat jokseenkin tarkoin seuraavat toisiaan. Nämä anomaliat ovat paikoin, runsaasta magneettikiisupitoisuudesta johtuen varsin huomattavat.

Koska Nokian alue on sangen tiheään asuttu, on tutkittavalla alueella hyvin runsaasti kaivoja. Niinpä pohjavesinäytteiden ottaminen kaivoista kyllin tiheätä verkkoa käyttäen on täällä ollut mahdollista (Marmo, 1953 b).

Useimmissa alueen kaivoissa on vesi poikkeuksellisen huonoa. Rauta-astiat ruostuvat siinä nopeasti, ja vettä keitetessä siitä erottuu paksua, ruskeaa rautahydroksideja sisältävää sakkaa. Kiisuuntuneen alueen ulkopuolella kaivojen vesi on sen sijaan puhdasta ja hyvää.

Siitä, että kiisupitoisten alueiden vesi on yleensä huonoa, on jo kauan aikaa sitten tehty huomioita, ja mm. Sandelin (1936) on tutkinut eräiden meijereiden astioita turmelevan veden, todeten sen poikkeuksellisen happamaksi. Ko. meijerit sijaitsivat nekin kiisuja runsaasti sisältävällä kallioperällä. Kuten edellä (siv. 63) jo mainittiin, kiisuuntuneiden alueiden vesien täytyy olla kiisujen rapautuessa muodostuvan rikkihapon vaikutuksesta happamia. Niinpä ensimmäinen ajatus Nokian alueen geokemialliseen tutkimukseen ryhdyttäessä olikin selvittää kaivovesien happamuuden ja kallioperän kiisupitoisuuden mahdolliset riippuvaisuudet toisistaan. Koska magneettikiisu oli alueen ylivoimaisesti yleisin kiisulaji, katsoi tekijä magneettisten anomalioiden kuvastavan magneettikiisupitoisuuksia eri puolilla tutkimusaluetta. Näin ollen saattoi alueen kaivovesien happamuuksien ja magneettisten käyrien vertaaminen olla hedelmällistä. Tällöin oli otettava huomioon myös alueen topografia, koska voitiin olettaa pohjavesien kulkusuuntien olevan riippuvaisia kallion yläpinnan muodoista. Kaivojen syvyyksiä toisiinsa verrattaessa voitiin todeta peitteettömän kallion topografian ja peitteisen maan topografian seuraavan suurin piirtein toisiaan.

Alueen noin 300 kaivosta otettiin vesinäytteet (1/2 litraa kustakin) ja näiden happamuus (pH) määrättiin välittömästi kentällä, näytteiden-ottopäivän iltana, tanskalaista »Autoionometer»-pH-mittaria käyttäen. Kaikki happamuusmääräykset suoritti Aulis Heikkinen geologisesta tutkimuslaitoksesta. Kaikki tutkimukset Nokian alueella suoritettiin geologisen tutkimuslaitoksen toimesta tekijän johdolla. Tutkimuksista voitiin todeta jokseenkin suppeillakin alueilla varsin huomattavia happamuusvaihteluja. Puhtaalla fylliitillä sijaitsevien kaivojen vesi oli yleensä hyvää ja kirkasta, ja sen pH-arvo vaihteli 6.5—7.0, pysytellen useimmissa tapauk-



Kuva 2. pH-käyrät ja magneettiset anomaliat Nokian alueella. Alin piirretty pH-käyrä vastaa arvoa $\text{pH} = 6$, seuraava: $\text{pH} = 5$ ja sisin käyrä: $\text{pH} = 4$. Magneettiset häiriöt on merkitty tasaisella vinoviivituksella. Pienet ympyrät tarkoittavat kaivoja, joista näytteet on otettu.

sisä 6.8 paikkeilla, mutta lasi voimakkaasti kiisuuntuneilla alueilla (alle 5, vetyjonikonsentraation saavuttaessa maksiminsa pH arvolla, 3.8. Toisin sanoen happamimmat Nokian vedet ovat jo mietoja happoliuoksia). Kuvaan 2 piirretyt happamuuskäyrät vastaavat pH -arvoja 6.0, 5.0 ja 4.0. Magneettiset anomaliat on merkitty samaan kuvaan vinoviivituksena. Vertaamalla pH -käyriä ja viivoitettuja alueita toisiinsa, kiviperän magneettikiisupitoisuuden ja pohjavesien happamuuden välinen riippuvaisuussuhde näyttää ilmeiseltä. Tämä olikin Nokialla suoritetun pohjavesien happamuustutkimuksen tärkein tulos. Voitiin kentällä osoittaa, että happamuus vesissä pienenee kiisupitoisuuden vähetessä kallioperässä. Näin ollen saatettiin nyt olettaa, että mikäli kallioperässä on muita raskaita metalleja kuin magneettikiisun rauta, ja mikäli näitten metallien malmimineraalit rapautuvat rinnan magneettikiisun kanssa, niin näitten raskaitten metallien täytyy levitä pohjavesiin samaan tapaan kuin happamuutta määräävä rikkihappokin. Marmo ja Mikkola (1951) ovat kiisuliuskeiden kiisuja

tutkiessaan todenneet Nokian magneettikiisun sisältävän 0.06 % nikkeliä, mutta eräiden liuskeiden sisältävän 0.06—0.15 % Ni, joten osan nikkelistä täytyy olla muussa muodossa kuin magneettikiisuun liittyvänä. Koska nikkeli todennäköisesti seuraisi muita magneettikiisusta lähteneitä joneja, heräsi kysymys, missä määrin tulisi pieni nikkelpitoisuus pohjavesistä näkyviin. Kemialliset analyysit osoittivat kuitenkin nikkelimäärät pohjavesissä vaikeasti määrättäviksi, joten vastaus tähän kysymykseen saatiin vasta kasvituhkiin kohdistuneen tutkimuksen yhteydessä (siv. 82). Kumminkin muutamat Aulis Heikkisen geologisen tutkimuslaitoksen malminlaboratoriossa suorittamat hajamääräykset antoivat tukea olettamukselle, että nikkeli seuraisi pohjavesissä lisääntyvää happamuutta. Tarkkoja arvoja ei nikkelpitoisuuksista kaivovesissä tosin saatu, mutta mikäli juuri ja juuri havaittavalle nikkelpitoisuudelle annetaan arvoksi I (määräykset tehty polarograafia käyttämällä), niin suurimmat havaitut nikkelpitoisuudet vastasivat arvoja 10—16, ja nämä korkeat arvot saatiin niiden kaivojen vesistä, jotka sijaitsivat voimakkaimpien magneettisten anomalioiden alueella (huomioon ottaen pohjaveden kulkeutuminen). Tämä korkein havaittu nikkelpitoisuus vastaa suunnilleen 0.008 mg Ni 100 ml:ssa vettä.

Kuparia ja sinkkiä on mikroskooppisesti tavattu kaikissa Nokian kiisupitoisissa kivissä, mutta monin paikoin myös megaskoopisesti. Näitten raskaitten metallien ilmeneminen pohjavesissä tuntui ennakolta todennäköisemmältä kuin mitä oli ollut nikkelin laita, ja sen vuoksi Heikkinen määräsi kaikista kaivovesinäytteistä myös kuparin ja sinkin. Viime mainittu määrättiin polarografisesti, kupari taas seuraavaa menetelmää käyttäen: 250 ml Erlenmeyer pulloon otettiin 100 ml tutkittavaa kaivovettä ja siihen lisättiin 20 ml rautasulfaatti-liuosta, jonka valmistuksesta alempana. Edelleen lisättiin 15 ml natriumtiosulfaattiliuosta, minkä jälkeen sekunttikellolla mitattiin se aika, joka kului Fe^{2+} :n pelkistymiseen Fe^{3+} :ksi. Tämä natriumtiosulfaatin pelkistymisreaktio on nimittäin riippuvainen läsnäolevan Cu^{2+} jonin määrästä, joka edistää reaktiota katalyyttisesti. Saatua aika-tulosta verrattiin vertailukäyrään, joka oli saatu tunnettuja kuparisulfaattiliuoksia analysoimalla. Rautasulfaatti-liuoksen valmistus: 100 ml:aan lasiastioissa tislattua vettä liuotettiin 3.8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.8 ml väkev. H_2SO_4 ja 25 ml 2-n HCl, Fe^{2+} hapetettiin H_2O_2 :lla Fe^{3+} :ksi, ylim. H_2O_2 poistettiin keittämällä, minkä jälkeen liuos laimennettiin 1 litraksi ja siihen lisättiin 10 ml ammoniumrodanidiliuosta (95g NH_4SC ja 250 ml vettä). Natriumtiosulfaattiliuoksen valmistus: 4.14 g ja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ liuotettiin veteen ja laimennettiin 250 ml:ksi.

Kuparia tällä tavalla määrättäessä on huomattava, että tapahtuva pelkistysreaktio on valo- ja lämpöherkkä, josta syystä kummankin on oltava koko näytesarjan analysoinnin ajan mahdollisimman muuttumattoman.

Analyysien tulokset osoittivat, että kuparipitoisuus kiisuttomien alueiden kaivojen vesissä on yleensä 0, mutta kasvaa vähitellen häiriöalueita lähesyttäessä. Koskenmäellä se kasvaa suurimpaan arvoonsa (jopa poikkeuksellisesti 200 ppm) ja saadut konsentrationikäyrät näyttävät läheisesti seuraavan happamuuskäyriä (vertaa kuvia 2 ja 3). Valitettavasti Koskenmäen kallioperän kuparipitoisuudesta ei tekijällä ole tarkkoja arvoja käytettävissä, koska aluetta ei tiheästi asuttuna ole ollut mahdollista syväkairata, eivätkä saadut tulokset anna näin ollen kuvaa siitä, mikä on kaivovesien Cu-pitoisuuden ja kallioperän Cu-pitoisuuden välinen suhde. Koska Koskenmäen ympärillä olevissa kiisuluskeissa on keskimäärin vain 0.015 % Cu:ta, näyttäisi siltä, että jo varsin pienetkin Cu-pitoisuudet kallioperässä selvästi ilmenevät pohjavesissä. Koskenmäellä, edellä mainittua poikkeuksellisen korkeata arvoa lukuunottamatta, näyttävät suurimpia sähköisiä ja magneettisia häiriöitä vastaavan kaivovesien Cu-pitoisuudet 20–50 ppm. Tehtyä olettamusta vesien ja kiviperän kuparipitoisuussuhteista tukivat Nokian Tyrkkölässä, vain runsaan kilometrin päässä Koskenmäeltä suoritettut



Kuva 3. Kuparin konsentrationikäyrät (pohjavesille) Nokian Koskenmäellä, sekä magneettiset häiriöalueet (vinoviivoitettu alue). Kuparin konsentrationikäyrät vastaavat, ulkoa sisänpäin, seuraavia Cu-pitoisuuksia: 10, 20, 40, 80 ppm. Ympyrät merkitsevät näytteiden ottopaikkoja.

tutkimukset. Tyrkkölässä geofysikaaliset häiriöt ovat pienemmät kuin Koskenmäellä, mutta samoin on kaivovesien Cu-pitoisuuksien laita. Tyrkkölän kaivoissa ne harvoin nousevat yli 10 ppm:n. Kuten kuvasta 3 nähdään, seuraavat Cu-konsentrationikäyrät ja magneettiset häiriökäyrät täälläkin varsin kauniisti toisiaan. Korkeita Cu-arvoja vastaavan magneettisen häiriön poikki tehtyjen kairausreikien sydämistä on määrätty myös kivilajin Cu-pitoisuus, joka on alle 0.04 % Cu. Tietenkin on mahdollista, että lähistöllä on huomattavasti korkeampiakin kuparipitoisuuksia, joita kairaamalla ei ole tavoitettu, mutta jotka aiheuttaisivat havaitut kuparipitoisuudet pohjavesissä. Näyttää kumminkin suoritettujen tutkimusten perusteella siltä että jo sangen pienetkin kuparipitoisuudet kallioperässä ilmenevät erilaisina kaivovesien kuparipitoisuuksina. Tätä tulosta ovat omiaan tukemaan myös eräillä muilla alueilla suoritettut pohjavesitutkimukset, joista enemmän alempana.

Nokian kaivovesien sinkkipitoisuus määrättiin polarograafisesti (Heikkinen, geologinen tutkimuslaitos). Kuvassa 4 nähdään Koskenmäen kaivovesistä saadut tulokset konsentrationikäyrinä esitettyinä. Sinkki kul-

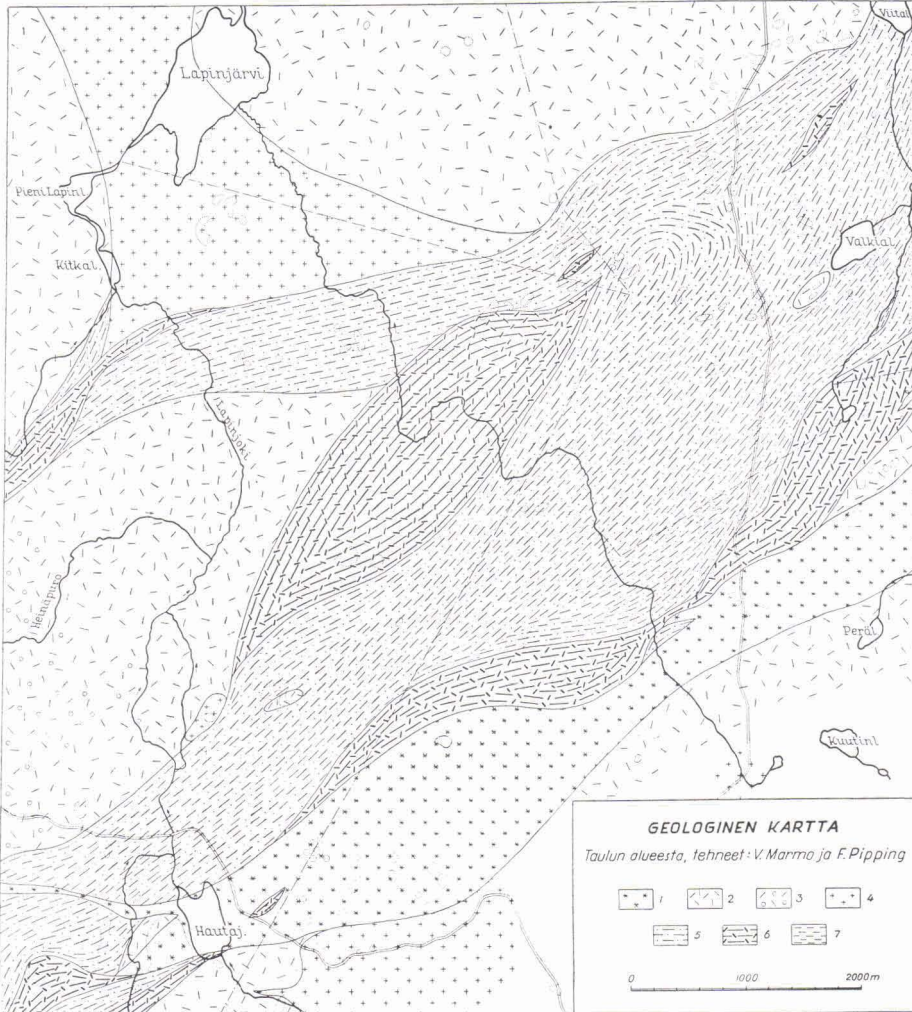


Kuva 4. Sinkin konsentrationikäyrät (pohjavesissä) ja magneettiset häiriöalueet (vinoviivoitettu alue) Nokian Koskenmäellä. Sinkin konsentrationikäyrät vastaavat, ulkoa sisänpäin, seuraavia Zn-pitoisuuksia.

keutuu pohjavesien mukana paljon kauemmaksi kuin kupari, mikä johtuu siitä, että sinkin liuoksissa pysyminen on pienemmässä määrin riippuvainen liuoksen happamuudesta kuin kuparin. Niinpä Nokian täysin kiisuttomillakin alueilla olevien kaivojen vesissä saattaa olla sinkkiä vielä 20—40 ppm. Kiisuuntuneilla alueilla sinkkipitoisuus kuitenkin nopeasti lisääntyy kasvaen yli 100 ppm:ään ja suurimmat Koskenmäeltä havaitut arvot ovat 450 ja 870 ppm Zn. Koskenmäelle on kairattu 2 lyhyttä reikää, joiden sydämistä on todettu 0.4—0.5 % sinkkipitoisuuksia. Niissä kaivovesissä, joiden voidaan olettaa huuhtoneen mainitun sinkkipitoisuuden omaavia kiviä, on havaittu olevan 70—100 ppm Zn. Em. Tyrkkölän häiriöalueeseen liittyivät myös pohjavesien ympäristöä korkeammat sinkkipitoisuudet (50—60 ppm). Vastaavasti em. kairaussydämeistä on määrätty 0.1 % sinkkiä. Nämä ovatkin ainoat kiinnkohdat kallioperän ja pohjavesien sinkkipitoisuuksia toisiinsa verrattaessa. Näin ollen tuntuisi aivan ilmeiseltä, että niissä kohdin Koskenmäkeä, missä on todettu suurimmat kaivovesien sinkkipitoisuudet, myös kallioperän sinkkipitoisuuksien täytyy olla korkeammat kuin em. 0.4—0.5 %. Ainoa sinkkitutkimuksen varma tulos on tässä tapauksessa kumminkin se, että myös sinkkipitoisuudet (kaivovesissä) näyttävät seuraavan geofysikaalisia häiriöitä ja koska mikroskooppisesti on sinkkivälkettä tavattu Koskenmäen kiisuissa yleisesti, kaivovesistä saadut tulokset selvästi kuvastavat vaihteluita kallioperän sinkkipitoisuuksissa. Malminetsinnän kannalta katsoen on kuitenkin tulosta pidettävä riittämättömänä, koska me emme tiedä, minkälaisista sinkkipitoisuuksista pitäisi kaivovesissä olla kysymys silloin, kun ne huhtovat todella taloudellisesti merkityksellistä malmia.

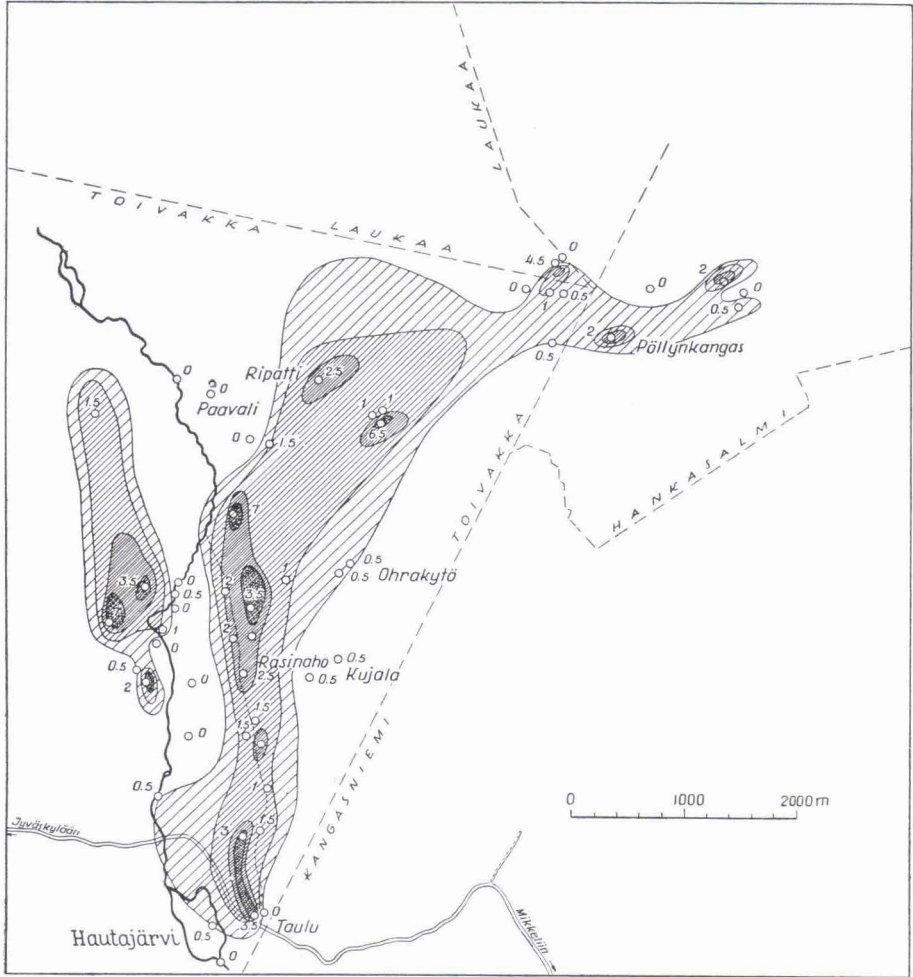
POHJAVESITUTKIMUKSET TOIVAKAN PITÄJÄN TAULUSSA

Taalu-niminen talo sijaitsee Toivakan pitäjän koilliskulmassa, Kankaisten kylässä, lähellä Kangasniemen ja Hankasalmen pitäjien sekä Toivakan pitäjän rajaa. Kankaisten kylä on suurimmaksi osaksi, samoin kuin suurin osa koko Toivakkaakin, porfyyriseen graniitin aluetta, jonka ympäröimänä on Kankaisten 16 km pitkä ja kolmisen km leveä vulkaniittien alue (Kuva 5). Nämä vulkaniitit ovat suurimmaksi osaksi uraliittiporfyriittejä, mutta rajoitetusti tavataan täältä myös happamempia vulkaniitteja. Yleensä ei näistä vulkaanisista kivilajeista ole malmimineraaleja tavattu suuremmissa määrin, mutta Taulun pohjois- ja koillispuolella on siellä täällä heikkoa magneettikiisu-, rikkikiisu- ja aivan heikkoa kupari-kiisupirotetta. Malmimineraalipitoisuus on kumminkin niin heikko, ettei aluetta sähköisesti tutkittaessa ole tavattu minkäänlaisia häiriöitä. Sitä yllättävämpää olikin se, että alueen kaivo- ja purovesiä tutkittaessa saatiin



Kuva 5. Toivakan pitäjän Taulun alueen geologinen kartta. 1 = mikrokliinigraniitti; 2 = granodioriittigneissi; 3 = porfyroblastinen graniitti; 4 = dioriitti; 5 = uraliitti-porfyyriitti; 6 = plagioklaasi-porfyyriitti; 7 = kiilleliuske.

kupari- ja sinkkipitoisuuksissa varsin selviä eroja näkyviin (kuva 6). Yleensä Taulun alueen vedet sisälsivät kuparia 0—5 ppm, mutta Hautajärveen pohjoisesta laskevan puron kahta puolta tuli esille selvästi erottuva, kapea, pohjois-eteläsuuntainen alue, jonka kaivovesissä oli kuparia yli 15 ppm ja paikoitellen jopa 65 ppm. Ainoa selitys tälle »häiriöalueelle» on etsittä-
vissä lohkareista, joita on löydetty Hautajärven pohjoispuolelta sekä Taulun talon tienoilta. Nämä lohkareet ovat samanlaisia vulkaniitteja kuin alueen kallioidenkin kivilaji, mutta eroavat niistä ennen kaikkea



Kuva 6. Pohjavesien kuparipitoisuudet Toivakan pitäjän Taulun alueella. Kaivopaikat on merkitty pienillä ympyröillä. Numerot niiden vieressä tarkoittavat kuparipitoisuuksia ppm:n kymmenesosina lausuttuna. Käyrät, ulkoa sisäänpäin vastaavat seuraavia kuparipitoisuuksia: 5, 10, 20, 30 ppm.

siinä, että niissä on usein kalsiittijuonia, jotka lisäksi sisältävät varsin runsaasti kuparikiisua. On otaksuttavaa, että tällaisia juonia on myös niissä kallioissa, joiden kautta kaivoista tutkitut, kuparipitoiset vedet ovat virranneet, ja nämä kalliot lienevät Toivakan ja Laukaan pitäjien rajan seuduilla. Se, että minkäänlaisia sähköisiä häiriöitä ei alueelta ole saatu, viittaa näiden kuparikiisukalsiittijuonien niukkuuteen ja köyhyyteen, mutta toisaalta ne ilmeisestikin ovat riittävät aiheuttamaan ko. Cu-pitoisuudet kaivovesissä. Tässä meillä on uusi osoitus siitä, että pienetkin

kuparipitoisuudet kallioperässä tulevat näkyviin pohjavesien kemiallisessa koostumuksessa.

Myös sinkkiä on tavattu samoista kaivovesistä kuin kupariakin, jolloin sinkkipitoisuus on parhaimmillaan hiukan yli 100 ppm, ja selitys sinkin esiintymiseen kaivovesissä on etsittävässä samoista kuparikiisua sisältävistä juonista, jotka oletetaan kuparipitoisuuksienkin aiheuttajiksi.

ERÄITÄ HAJA-ARVOJA KAIVOVESIEN KUPARIPITOISUUKSISTA

Jonkinlaisen vertailupohjan saamiseksi laajemmalla alueella, otettiin näytesarja kaivovesiä eri puolilta maata. Kaikista näytteistä määrättiin kupari- ja sinkkipitoisuudet saman lyhyen ajan sisällä, joten analyysituloksia on pidettävä keskenään vertailukelpoisina. Näistä hajanäytteistä saadut arvot ovat seuraavat:

Näytteen ottopaikka			Cu	Zn
1)	Petäjävesi, Pajuaho,	kaivo 1	5 ppm	—
2)	»	» 2	6 »	—
3)	»	» 3	60 »	jälkiä
4)	Ylistaro, Munakka,	» 1	5 »	»
5)	»	» 2	40 »	»
6)	Virrat, Kotala,	» 1	3 »	»
7)	»	» 2	3 »	»
8)	»	» 3	15 »	»
9)	»	» 4	15 »	»
10)	Lappajärvi, Kärnäsaari,	»	25 »	—
11)	Keuruu, kk.,	» 1	3 »	—
12)	»	» 2	3 »	—
13)	»	» 3	10 »	—
14)	Rautavaara,	» 1	5 »	—
15)	»	» 2	90 »	—
16)	Saarijärvi, Mahlu	3 »	jälkiä
17)	Salla, Aholanvaara	180 »	—

Ylläolevia tuloksia arvosteltaessa on ensinnäkin huomattava, että arvo 3 ppm vastaa likipitään sitä kuparipitoisuutta, mikä on usein epäpuhtautena tislatussa vedessä.

Näytteet 1—3 ovat otetut saman maatilän eri kaivoista, jotka sijaitsevat noin 100 metrin päässä toisistaan. Kaivosta 3 on tavattu kapea kuparikiisua sisältävä juoni granaattigneississä.

Ylistaron Munakassa (4—5) on kiisupitoisia liuskeita ja turmaliini-kvartsi-pegmatiitteja. Kiisupitoiset liuskeet sisältävät paikoin runsaasti magneetikkiisua, jonka joukosta on kuparikiisua tavattu vain mikroskooppisesti. Näyte 5 on juuri tällaiseen liuskeeseen tehdystä kaivosta, kun sen sijaan näyte 4 on sellaisesta kaivosta (n. 300 m edellisestä), jossa kiisupirote (FeS) on sangen niukka.

Näytteet 6—9 ovat kaikki jokseenkin suppealla alueella, lähellä Kotalan rautatieasemaa. Kaivot 8—9 kiinnittävät tekijän huomiota siksi, että niiden vesi jätti keitettäessä ruostesakan. Kivilaji Kotalassa on dioriittia, jota leikkaavat paikka paikoin apliitti- ja pegmatiittijuonet. Erään tällaisen pegmatiittijuonen läheisyydestä, rataleikkauksesta Kotalan asemalta 1/2 km pohjoiseen, on tavattu muutama siru kuparikiisua.

Näyte 10 on Kärnäsaarelta, jossa kiviperustan muodostaa dasiitti. Näytteet 11—12 ovat porfyyriseen granodioriittiin tehdyistä kaivoista, mutta 13, joka sijaitsee 1/2 km edellisistä, on tosin sekin samanlaisessa kivilajissa, mutta aivan lähellä gabron ja granodioriitin välistä kontaktia. Gabroon taas liittyy varsin huomattavia, mutta suppeita magneettisia häiriöitä, joiden aiheuttajana on kivessä oleva magnetiittipirote.

Näyte 14 sijaitsee kvartsiitissa, samoin 15, mutta vm. lähellä kvartsijuonien leikkaamaa liusketta. Näissä kvartsijuonissa taas on usein hyvin rikas kuparikiisupitoisuus.

Näyte 16 on peräisin sellaisesta kaivosta, joka on tehty graniittiin, mutta kaivoa ympäröiviltä pelloilta on löydetty runsaasti kiisuliuskelohkareita. Näitten kiisu on yksinomaan magneettikiisua.

Näyte 17 on peräisin malminetsintämielessä amfiboliittikallioon tehdystä montusta, jonka kivistä on tavattu hyvin runsaasti rikki- ja varteenotettavat määrät kuparikiisua. Montun vesi on osaksi kivien raoista tihkunutta, mutta huomattavalta osalta sadevettä.

Arvoja tarkasteltaessa kiintyy huomio siihen, että sinkki on yleensä niissä perin niukka, mikä verrattaessa Nokian vesien sinkkipitoisuuksiin tuntuu yllättävältä, mutta toisaalta merkinnee, että Nokian alue on kallioperältään selvästi normaalia sinkkipitoisempi.

Kupariarvojen toisiinsa vertaaminen on omiaan vahvistamaan jo edellä esitettyjä olettamuksia pohjavesien kuparipitoisuuksien kvantitatiivisesta riippuvuudesta kallioperän kuparipitoisuudesta. Havaittu kuparikiisupitoisuus on kaikissa tässä luetelluissa määräyksissä ilmennyt myös kaivovesien kemiallisessa koostumuksessa. Tässä mielessä ovat erikoisen mielenkiintoisia näytteet 3, 5, 15 ja 17. Näyte 5 on peräisin kalliokaivosta, jonka kivessä oli vain mikroskoopilla havaittavia kuparikiisumääriä, näytteen 3 kaivossa oli köyhiä, kuparikiisua kumminkin silminnähtäviä määriä sisältäviä juonia granaattigneississä, kaivossa 15 rikkaita kuparikiisu-kvartsi-juonia ja vihdoin näyte 17 on otettu kuparimalmiin tehdystä montusta. Vastaavasti ovat vesien kuparipitoisuudet 40—60—90 ja 180 ppm. Nämä hajanäytteet antavat meille toisin sanoen mahdollisuuden päätellä, mitä suuruusluokkaa pohjavesien kuparipitoisuuksien pitäisi olla, ennen kuin ne kuvastaisivat sellaisia kiven kuparipitoisuuksia, jotka merkitsisivät kuparimalmia. Kun vielä palataan Nokialla ja Toivakassa tehtyihin havaintoihin, niin voimme olettaa, että alle 50 ppm Cu ei vielä merkitse muuta kuin mikroskoopilla

havaittavia kuparikiisumääriä kallioperässä. Arvot 60—100 ppm merkitsevät jo ilmeisesti varteenotettavampia pitoisuuksia — siis sellaisia, jotka oikeuttavat kallioperän perusteellisempaan malmigeologiseen tutkimukseen. Ennenkuin taloudellisten kupari-kiisumäärien esiintymisestä voi olla kysymys, täytynee vesien kuparipitoisuuksien ilmeisesti olla ainakin 150—200 ppm.

Yllä kuvatuunlainen pohjavesitutkimus, joka siis perustuu kaivoista otettujen vesinäytteiden tutkimiseen, on riippumaton (yleensä) maapeitteen paksuudesta, mikäli kaivot ylettyvät kalliioon saakka, ja näin onkin ollut asian laita edellä kuvatuissa tapauksissa. Näin ollen se tekijän mielestä on luotettavin geokemiallinen malminetsintämenetelmä. Sillä on kuitenkin muuan erittäin vakava heikkous: kaivoja on vain asutuilla seuduilla, kun taas malminetsintää joudutaan useimmiten suorittamaan asumattomilla erämaaseuduilla.

Wilska (1952) on tutkiessaan hivenalkuaineita suomalaisissa pohja- ja kaivosvesissä tullut vähemmän rohkaiseviin tuloksiin, ja hän sanoo (op. cit. siv. 73): » — — — The result of this work give no definite corroboration of the possibilities of geochemical prospecting using trace elements in water as indicators.» Hänen tuloksensa on varsin yllättävä, sillä muualla ja tässäkin kirjoituksessa tekijän edellä esittämien tosiasiahavaintojen pohjalla on yleensä päädytty päinvastaiseen tulokseen. Sivuilla 64—65 Wilskan esittämä taulukko eräitten pohjavesien analyyseistäkin osoittaa Cu-pitoisuuksissa selviä eroja, jotka näyttäisi olevan mahdollista selittää näytepaikan geologian perusteella. Valitettavasti tekijä ei selosta sitä, minkälaisesta kivilajiympäristöstä otetut näytteet ovat, eikä sitä, minkälainen malmiutuminen vallitsi näytteenotto paikalla. Useimpien kaivosvesien emäkisyys on yllättävää, sillä yleensä kiisupitoisten alueiden vedet ovat happamia, kuten Wilskan taulukossa on asian laita Outokummun suhteen. Tähän luetteloon voitaisiin lisätä, että Ruotsin Bolidenin kaivosvedet ovat huomattavan happamia. Ruotsin Kristinebergin kiisukaivoksen kaivosveden pH on alle 3.8 (täällä aiheuttaa veden happamuus mm. sen, että kaivoksessa olevien kiskojen elinikä on vain muutama viikko). Edelleen Rio Tinton (Espanja) kaivosvedet ovat huomattavan happamia, ja samoin on asian laita eräissä Etelä-Marokon kiisukaivoksissa (esim. Tiouin).

Ilmeisesti juuri vesien emäkisyydestä johtuu, etteivät Wilskan tutkimat kaivosvedet Outokummun hyvin happamia vesiä lukuunottamatta sisältäneet sanottavammin kuparia, mikä muuten kuuluisi asiaan. Tästä opitaan se, että ei riitä vain vesien Cu- ja Zn-pitoisuuksien toteaminen, vaan prospektausmielessä pohjavesiä tutkittaessa on aina myös määrättävä pH.

Siirryttäessä pohjavesiä hyväkseen käytäviin, mutta enemmän maapeitteen paksuudesta riippuviin menetelmiin, joudutaan samalla ottamaan huomioon yhä uusia tekijöitä, joista Suomen oloissa lienee vaikuttavin se, että maapeitteemme on täällä melkein aina liikkunutta.

KASVIEN TUTKIMUKSEEN PERUSTUVA MALMINETSINTÄ

Kasvit saavat pääasiallisesti, eräitä hyvin harvoja poikkeuksia lukuun ottamatta, kivennäisravintonsa vedestä. Tällöin on niiden ravintoa tuovana liuksena pidettävä huomattavassa määrin myös pohjavettä. Niiden solukkoihin tulee veden mukana paitsi sellaisia aineksia, jotka kasvien kannalta ovat tuiki tarpeellisia, myös sellaisia, joilla kasvin fysiologian kannalta on joko vähäinen tai olematon merkitys, tai sitten aineita, joilla on kasveille profylaktinen merkitys. Tällaisia aineksia ovat mm. raskaat metallit, kuten malminetsinnän kannalta tärkeät kupari, sinkki, lyijy, nikkeli, koboltti, kulta, molybdeeni ym.

Eräät raskaista metalleista ovat kasveille myrkkyyä, toisia ne sietävät eri lailla, jolloin esim. kupari saattaa olla joillekin kasveille myrkyllinen, toisille tehoton ja kolmansille välttämätön. Eräät ainekset ovat taas kasvien kannalta käyttökeltotonta, mutta muuten vaaratonta kuonaa, joka varastoituu niiden solukkoihin, varteen ja lehtiin, jolloin viime mainittuihin joutuva osa vuosittain poistuu »kasvien ruumiista» lehtien varistessa. Joissakin tapauksissa kasvit saattavat varastoida esim. sinkkiä hyvin suuret määrät, kun taas toiset kasvit eivät siihen kykene. Erittäin ansiokkaan tutkimuksen meidän maamme kasvien hivenainepitoisuuksista on suorittanut Lounamaa (1956). Kasvien tuntemukseen perustuva malminetsintä voi näin ollen hakea useita eri teitä:

1) etsitään sellaiset kasvit, jotka suosivat aivan erityisesti kuparia, tai sinkkiä tai kalkkia tai muuta etsittäväää ainetta, ja kun sopivat kasvilajit tunnetaan, seurataan niiden levinneisyyttä ja sen perusteella etsitään itse hyödyllisiä kaivannaisia tai malmeja. Kasvikunnan koostumuksen vaihteluihin kasvialustasta riippuen on kiinnitetty huomio jo 1800-luvun alkupuoliskolla, ja tätä kysymystä koskettelevista vanhimmista töistä mainittakoon esim. Le Jolis'in (1861) tutkimukset.

Kalkin etsijöille tällaiset »indikaattorikasvit» ovat hyvin tuttuja. Australiassa käytetään *Polycarpaea spirostylis*-nimistä kasvia apuna kuparimalmien etsinnässä. Useat *calaminaria*-muunnokset (*Cerastium*, *Viola* ym.) viihtyvät mielellään sinkkirikkaalla kasvialustalla ja niitä voidaan käyttää tämän vuoksi malminetsinnässä hyväksi. Tätä soveltamistapaa on paljon käsitelty maailmankirjallisuudessa. Suomessa ovat tätä aihetta käsitelleet mm. Kotilainen (1944), Saksela (1949) ja Marmo (1950). Linstow (1929) luettelee useita eri alkuaineita suosivia kasveja ja lisäksi esittää varsin laajan ja monipuolisen kirjallisuusluettelon tästä aiheesta. Kotilainen on selvästi osoittanut, että serpentiniittikallioita luonnehtii erikoinen ja tunnusomainen kasvikunnan koostumus. Edelleen on useita malmialueita tutkittu hyvin perusteellisesti kasvitieteellisesti ennen kaikkea juuri sopivien indikaattorikasvien löytämiseksi avuksi malminetsinnälle. Tällaisista töistä

mainittakoon tässä vain norjalaisen Vogtin (1942—1943) yhdessä Braadlien, Buggen ja Anna Rosenqvistin kanssa julkaisemat tutkimustulokset Röråsin malmikentiltä Keski-Norjassa. Cannon (1952, 1956) on soveltanut tätä menetelmää Coloradon Plateaulla urani-vanadinimalmeille, jolloin on seurattu selenikasvien levinneisyyttä (malmi on paikoin runsaasti seleniä sisältävä). Hänen käyttämiään kasveja olivat mm. *Aster venusta*, *Stanleya pinnata* ja eräät *Astragalus*-lajit. Hänen saavuttamansa tulokset olivat sangen myönteiset.

Neuvostoliitossa on myös tähän keinoon kiinnitetty runsaasti huomiota, ja venäläinen Viktorov (1955) on koonnut sikäläiset tämän alan tutkimukset laajahkoksi kirjaksi, jossa hän myös käsittelee tämän keinoon teoreettisia perusteita.

Tähän perustuvaa malminetsintää voidaan nimittää geobotaaniseksi. Siihen liittyviä kysymyksiä on myös tekijällä ollut tilaisuus seurata. Epäilemättä kasvikuunta kuvastaa alustan kallioperää määrätyllä tavalla, ja eräissä tapauksissa tarjoaa mahdollisuuksia myös malminetsijälle. Mogg (1930) on tutkinut Etelä-Afrikassa kasvillisuuden ja kallioperän suhdetta, ja tällöin kyennyt osoittamaan, että erilaisten kivilajien muodostamia paljastumia luonnehtii samassa ilmastossakin erilainen kasvillisuuden koostumus, mutta maapeite heikentää tätä eroavuutta ja hävittää sen kokonaan, kun sen paksuus on yli metrin. Valkokukkaisten kasvimuotojen levinneisyys Itä-Karjalan vulkaniiteilla ja myös Vienan meren eteläpuolella (Marmo 1943) ovat silmiinpistäviä piirteitä, joilla on yhteys kasvialustan kivilajikoostumukseen. Edelleen *Centaurea scabiosan* yleisyys kiisuliuskeilla Hirollassa, mutta harvinaisuus kiisuliuskeiden ulkopuolella (Marmo 1950), karseja kuvastavan kasvikuunnan seuraaminen j.n.e. ovat kaikki tällaisia mahdollisuuksia avartavia havaintoja, mutta sittenkään ei tämä tutkimus näytä erikoisemmin soveltuvan malminetsijän apukeinoksi ainakaan Suomen oloissa. Tähän on lähinnä synnä indikaattorikasvien harvinaisuus. Niiden puuttuminenhan malminetsinnän kannalta mielenkiintoisimmilta alueilta on aivan yleistä. Yleisempiä geologisia piirteitä kasvikuunnan kokonaiskoostumus voi sen sijaan ilmentää hyvinkin silmiinpistävästi, kuten em. esimerkitkin osoittavat. Välillisesti tämä tietenkään auttaa myös malminetsintää. Edelleen useat indikaattorikasvit — muunnokset — ovat vaikeasti tunnettavia, j.n.e.

2) Toinen tapa käyttää kasveja hyväksi malminetsinnässä olisi se, että opitaan tuntemaan ne kasvit, joille esim. kupari, nikkeli tai molybdeeni ovat myrkyllisiä. Mikäli tällaisia kasveja löydetään tutkimusalueella yleisten kasvin joukosta, kävisi tutkimus nyt siten, että etsitään ne alueet, joista mainitut muuten yleiset kasvit p u u t t u v a t. Tämä sovellutus-tapa lienee kuitenkin luonteeltaan enemmän teoreettinen, jolla ei todennäköisesti ole suurta merkitystä käytännössä (elleivät sitten levät tarjoa poikkeusta).

Cannon (1956) on kumminkin ottanut tämänkin mahdollisuuden tavaltaan huomioon, sillä hänen mukaansa eräät kasvit jäävät vajaalaatuiseksi seleniä runsaasti sisältävällä alustalla. Myös on mahdollista, että eräitten metallien aiheuttamat kasvisairaudet (esim. Mo) voisivat poikkeuksellisesti antaa osviittoja malminetsijälle.

3) Parhaisiin ja luotettavimpiin tuloksiin kasvitutkimukseen perustavassa malminetsinnässä päästään siirryttäessä geobotaanisesta tutkimuksesta biogeokemialliseen. Toisin sanoen etsitään jokin, koko tutkimusalueella mahdollisimman yleinen kasvi, josta kerätään yli koko tutkimusalueen näytteitä. Näitten kasvinäytteiden tuhka analysoidaan ja analyysitulosten perusteella piirretään konsentratiokäyrät (tai merkitään tulokset muulla tavalla kartalle näkyviin). Periaatteessa eroaa tämä menetelmä pohjavesitutkimuksista siinä, että itse vesien sijasta tutkitaan kasvien solukkoihinsa vesistä konsentroidut tai varastoimat metallimäärät.

Verrattuna pohjavesien välittömään analysointiin, biogeokemiallisella menetelmällä on se etu, että meidän ei tarvitse etsiä mahdollisuuksia pohjavesinäytteiden saamiseksi, vaan otamme kasvinäytteet maanpinnasta, mikä useimmissa tapauksissa on helposti suoritettavissa. Haittana on taas se, että kasvituhkien analysointi on hitaampaa kuin pohjavesien kemiallinen tutkimus, ja niiden antamat tulokset alustan raskasmetallipitoisuuden ilmentäjinä ovat kovin paljon riippuvaiset kallioperää peittävien maakerrosten paksuudesta. Niinpä on hyvin epätietoista, voivatko kasvituhkat enää lainkaan ilmentää alustansa kallioperää 7—10 m paksuisten moreenipatjojen alta. Kasvituhkatutkimusten tuloksia ei ole syytä yliarvioida, sillä pienet kasvit usein etsivät ravintonsa suhteellisen matalalta. Metsävainio (1931) ja Kivenheimo (1947) ovat mitanneet eräitten yleisesti Suomessa levinneiden kasvien juuristoja ja havainneet esim. puolukan juurien ulottuvan vain korkeintaan 40 sm syvyyteen. Toisaalta taas eräät puulajit, kuten esim. kuusi, työntävät pääjuurensa hyvinkin syvälle. Shumilin (1957) mainitsi, että Neuvostoliitossa näillä keinoin ja puitten lehtiä tutkimalla saadaan indikaatioita sellaisistakin uraanimalmeista, joita peittää 20—25 m paksuinen maakerros.

Tärkeintä on kumminkin se, että tunnetaan riittävässä määrin etsittävien metallien, esim. kuparin ja sinkin levinneisyys malmimineraaleista hyvin köyhässä kallioperässä, ynnä vesissä, jotka virtaavat tähän kallioperään kuuluvassa ympäristössä. Pohjavesitutkimus on siis tässä oleva pohjana. Toiseksi on tunnettava, miten kasvituhkat eri kasvin osista ilmentävät pohjavesien (ja huokoisliuosten) raskasmetallipitoisuuksia.

Warren, Delavault ja Irish (1952) huomauttavat, että on tarkoin huomioitava, mistä kasvinosista määräykset milloinkin tehdään, ja erikoisesti, milloin esim. varsien tuhka on lähtökohtana, on pyrittävä samanikäisten versojen kokoamiseen. Warren, Delavault ja Fortescue (1955) suosittelevat

yleensä mieluummin toisen kuin ensimmäisen vuoden versojen käyttämistä tähän tarkoitukseen. Todellinen raskaitten metallien jakautuminen eri kasvin osiin ja kasvin tuhkiin kerääntyvän esim. kupari- ja sinkkimäärän riippuvuus ravintoliuosten vastaavien metallien pitoisuuksista, olisi biogeokemiallisen prospektauksen kannalta erittäin tärkeätä tuntea. Niinpä eräät tutkimukset ovat osoittaneet, että kasvien tuhkan kuparipitoisuus nousee vain määrättyyn rajaan saakka (ravintoliuosten kuparipitoisuuden mukaisessa suhteessa), mutta saavuttaa varsin pian maksimin, josta tuhkan kuparipitoisuus ei enää lisääny. Näin ainakin eräissä kasveissa. Molybdeenipitoisuus puolestaan näyttää paremminkin ilmentävän ravintoliuosten molybdeenipitoisuuksia. Suomen geologisen tutkimuslaitoksen toimeksiannosta Ruotsalo suoritti v. 1952 tätä kysymystä valaisevia kokeita. Hän lähti »neutraalista» kasvualustasta, johon hän lisäsi vaihtelevia määriä molybdeeni-, kupari- ja sinkkisuoloja, minkä jälkeen koalueen kasveista kerättiin kasvitieteilijäin asiantuntemuksella sato, ja tämä tutkittiin. Näiden, tätä kirjoitettaessa (1957) vielä kesken olevien kokeiden tulokset tulee Ruotsalo aikanaan itse julkaisemaan.

Että kasvien tuhkien analyysit todella ilmentävät sekä pohjavesien, että myös alustan kallioperän sinkki-, kupari-, molybdeeni- ym. raskaitten metallien pitoisuuksia, siitä on saatu lukemattomia todisteita eri puolilta maapalloa. Tätä kysymystä valaisevista töistä mainittakoon Harbaughin (1950) tutkimukset Tri-Staton malmialueella. Hän on käyttänyt mustan tammen nuoria oksia (*Quercus marilandica*), joiden tuhkasta hän määräsi kolorimetrisesti sinkin ja kuparin, sekä spektrograafisesti lyijyn, nikkelin, tinan, hopean ja koboltin. Malmi sijaitsi tutkitulla alueella alle 100 jalan syvyydessä. Malmin päällä kasvaneiden puiden tuhka sisälsi keskimäärin 29 % enemmän sinkkiä kuin ne 101 näytettä, jotka olivat kerätyt yli 300 jalan päästä mineralisoituneesta alueesta, ja 67 % enemmän kuin ne 23 näytettä, jotka olivat otetut useitten kilometrien päästä täysin sinkittömältä alustalta. Ruohokasvien tuhka sisälsi malmiutuneella alueella keskimäärin 30 % enemmän sinkkiä, kuin vastaavien kasvien tuhka sinkittömällä kasvualustalla. Tutkimustensa tulokset hän esittää konsentratiokäyrinä.

Suomessa teki biogeokemiallisen tutkimuksen malmialueella ensimmäisenä Rankama (1940 ja 1941), joka tutki Makolan nikkeli- ja Pitkäjärven sinkkiesiintymien ympäristössä kasvavien koivujen lehtien tuhkia ja totesi niiden Ni- ja Zn-pitoisuuksien ilmentävän itse malmien sijaintia.

Toinen kysymys, joka liittyy biogeokemialliseen malminetsintään, koskee sopivien kasvien valintaa. Tätä koskevista tutkimuksista mainittakoon Warrenin, Delavaultin ja Irishin (1949, 1951, 1952a, 1952b) tutkimukset eri malmialueilta: he toteavat mm. havupuiden neulasten soveltuvan sängen hyvin tähän tarkoitukseen ja edelleen Warrenin ja Delavaultin

(1948, 1949 ja 1950) tutkimukset; White (1950) on kuvannut Brittiläisen Colombian malmeilla havaittuja kasvillisia häiriöitä; Robinson, Lakin ja Reichen (1947) kuvaavat Friedensvillin sinkkimalmilta koottujen kasvien tuhkan sinkkipitoisuuksien vaihteluita, j.n.e.

Tässä yhteydessä on erikoisen mielenkiintoinen se havainto, jonka Warren ja Delavault (1955) ovat tehneet. Heidän mukaansa nimittäin, arktisilla alueilla, joissa maan jäätymisen vuoksi maalajinäytteiden ottaminen käy epäkäytännölliseksi, kasvien tuhkiin perustuva malminetsintä käy paremmin tarkoitustaan vastaavaksi. Tällöin he ovat käyttäneet tutkimuskasveinaan eräitä koivulajeja (*Betula papyrifera* ja *B. glandulosa*) sekä suopursua (*Ledum groenlandicum*), kuusia (*Picea mariana* ja *P. glauca*) ja pajun (*Salix*) eri lajeja.

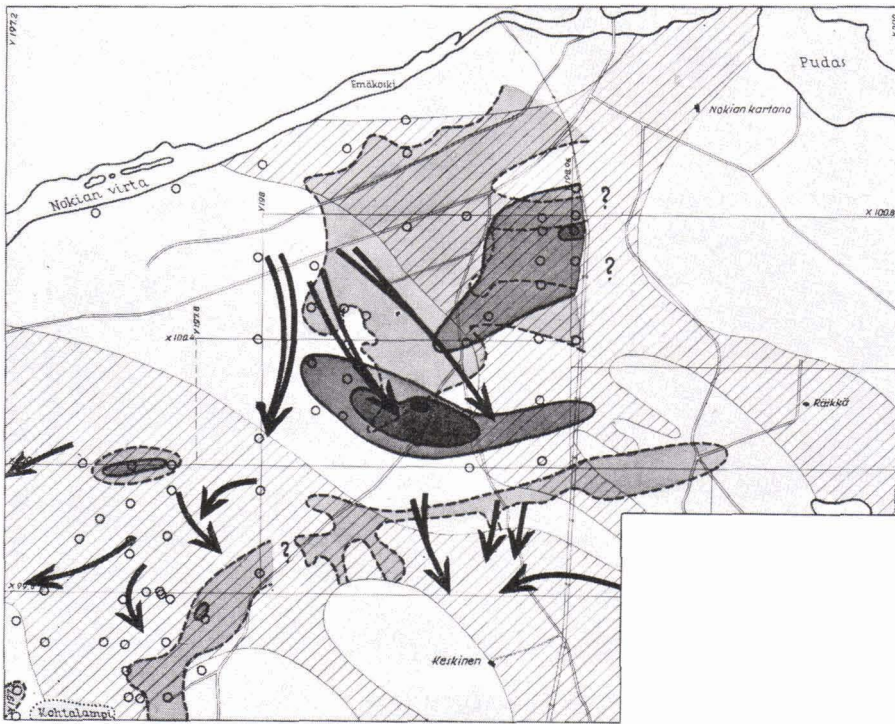
Biogeokemiallinen malminetsintä näyttää aivan erikoisen hyvin soveltuvan uraaninetsintään, johon sitä onkin menestyksellisesti sovellettu Yhdysvalloissa, Kanadassa ja Venäjällä. Tällöin on jouduttu jopa geobotaanisillekin linjoille, kuten Cannon (1956) on selvästi osoittanut (kts. siv. 77).

Allekirjoittanut on suorittanut vuosina 1948—1952 biogeokemiallisia tutkimuksia Suomen eri puolilla, ja nimenomaan sellaisilla alueilla, joilla esiintyy enemmän tai vähemmän kiisuuntuneita kivilajeja. Tällöin hän on menetellyt seuraavasti: tutkimusalueeksi on valittu geofysikaalisten häiriöitten ilmentämä maasto sekä sen lähiympäristö. Tämän jälkeen on valittu jokin varpukasvi, joka on mahdollisimman tasaisesti levinnyt yli koko tutkimusalueen. Sopiviksi kasveiksi tähän ovat osoittautuneet puolukka (*Vaccinum vitis idaea*) ja suopursu (*Ledum palustre*). Näitä kasveja on kerätty geofysikaalisten mittausten pohjana ollutta linjaverkkoa apuna käyttäen siten, että näyteottopaikkojen välimatkat ovat 50—100 metriä. Kukin näyte on kerätty aarin alalta, jolloin saatu materiaali on ollut riittävä. Näytteet poltettiin (lehdet ja varret erikseen) ja tuhka analysoitiin Oiva Joensuun toimesta Chicagon Yliopiston laboratoriossa spektrograafisesti, sekä vuodesta 1956 lähtien geologisen tutkimuslaitoksen laboratoriossa Otaniemessä.

TUTKIMUKSET NOKIAN KAUPPALAN ALUEELLA

Nokian tutkimusalue on ollut erittäin antoisa siksi, että ko. alue on varsin perusteellisesti tutkittu sekä geologisesti että geofysikaalisesti, ja lisäksi alueen pohjavesistä on tehty laajahko tutkimus, joka on aikaisemmin tässä kirjoituksessa jo esitetty (siv. 64). Kasveja ei tosin voitu koota koko Nokian alueelta, koska siihen ei tiheään asuttu seutu tarjonnut riittäviä mahdollisuuksia. Niinpä vesitutkimusten yhteydessä sangen kiintoisaksi

osoittautunut Koskenmäen alue oli tästä syystä jätettävä kokonaan kasvitutkimusten ulkopuolelle. Sen sijaan voitiin saada jokseenkin aukoton näytemateriaali Kahtalammen koillispuolisesta maastosta, jossa sielläkin on tehty erinomaisen tarkat geologiset ja geofysikaaliset tutkimukset, tutkittu alueen pohjavedet (tosin harvempaa näyteverkostoa käyttäen kuin Koskenmäellä) ja lisäksi alueella on kairattu 2 reikää, joiden ytimistä on määrätty kivilajien sinkki- ja kuparipitoisuudet. Nämä porareitit on kairattu niin, että ne samalla lävistävät suurimpia sinkki-kuparipitoisuuksia osoittaneiden kasvinäytteiden ottopaikkoja alustavan kallioperän.



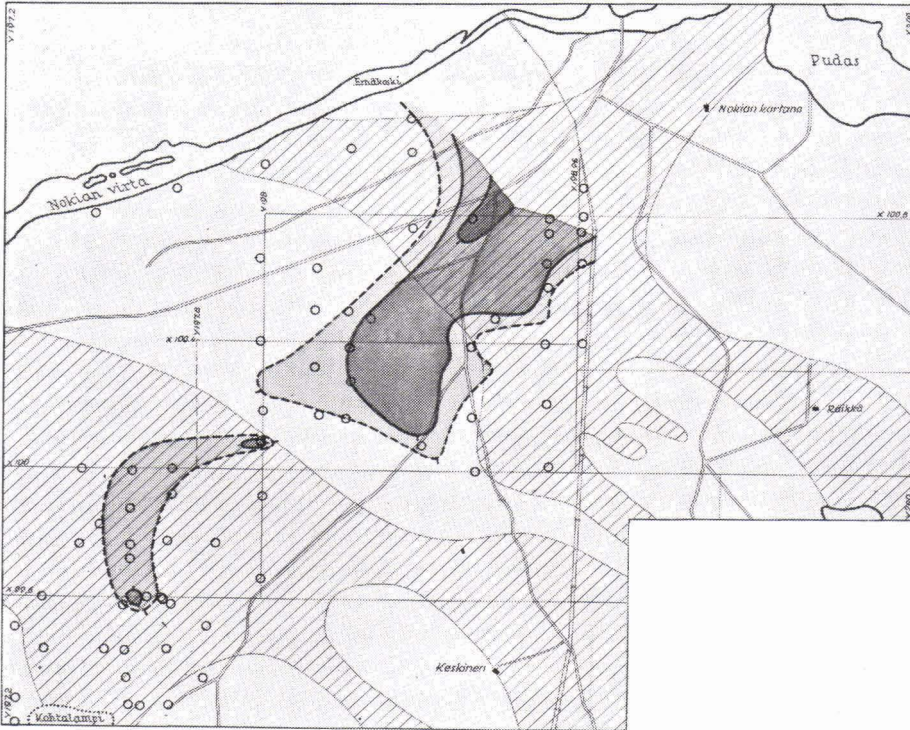
Kuva 7. Puolukan lehtituhkien kuparin konsentraatiokäyrät Nokian Kahtalammin koillispuoliselta alueelta. Magneettiset häiriöt on merkitty vinoviivituksella. Katkoviivat merkitsevät pohjavesien kuparipitoisuuskäyriä (katso kuv. 3). Näytteenottopaikat ovat merkityt pienillä ympyröillä. Paksut nuolet osoittavat pohjavesien virtaamissuuntia. Puolukanlehtien tuhkien kuparipitoisuudet on merkitty käyrillä (ehyet viivat), jotka ulkoa sisäänpäin vastaavat seuraavia Cu-pitoisuuksia: 20, 30 ppm.

Kuvassa 7 nähdään kasvituhkien kuparipitoisuuksia osoittavat konsentraatio-käyrät verrattuina saman alueen magneettisiin häiriökäyriin. Lisäksi on kuvaan merkitty nuolilla pohjavesien todennäköiset (topografian

perusteella arvioidut) virtaussuunnat. Käyrät noudattavat toisiaan varsin hyvin. Tuhkien Cu-konsentrationikäyrät on piirretty siten, että alin merkitty käyrä edustaa Cu-pitoisuutta puolukan lehdissä 20 ppm, seuraava käyrä 30 ppm ja maksimi on 34 ppm. Käyrien ulkopuolella oleva tutkimusalueen osa taas edustaa keskim. 17 ppm Cu-pitoisuutta. Edelleen Cu-arvot kasvien tuhkissa on verrattu vesistä vastaavalla alueella saatuihin Cu-konsentrationikäyriin (katkoviivat). Piirros osoittaa vesien ja kasvintuhkien Cu-pitoisuuksien vastaavan hämmästyttävän hyvin toisiaan. Tutkitun alueen kivilaji on kiisuliusketta, jossa on useita karbonaattipitoisia, karsimaisia kerroksia. Kiisut ovat pääasiallisesti magneettikiisua, mutta osaksi myös rikki-kiisua. Kuparikiisua ja sinkkivälkettä on tavattu kaikista pintahieistä, mutta siellä täällä myös paljain silmin näkyvinä pikku rakeina tai suomina. Porasydänten analyysi osoitti, että 30 ppm Cu-pitoisuus näyttää vastaavan 0.01 % Cu-pitoisuutta alustavassa kallioperässä. Tämä sanottakoon sillä varauksella, ettei ainakaan porausten aikana ole suurempia Cu-pitoisuuksia toistaiseksi (1957 mennessä) alueelta tavattu.

Kuvassa 8 nähdään puolukan lehtien tuhkien Zn-käyrät. Puolukan osalta merkitsee alin käyrä 50 ppm Zn-pitoisuutta puolukan lehtien tuhkassa. Seuraava käyrä vastaa 55 ppm pitoisuutta ja on korkein tavattu arvo 60 ppm. Tässäkin tapauksessa saadaan aikaan selvät käyrät, jotka osoittavat puolukan lehtien tuhkan Zn-pitoisuuksien kasvavan määrättyyn suuntaan. Myös Zn-käyrät vastaavat hyvin vesien Zn-konsentrationikäyriä (kuv. 8, katkoviiva), joten tässäkin näyttävät vesien ja kasvintuhkien pitoisuudet seuraavan toisiaan. Syväkairaustulosten perusteella (samoin varauksin kuin tehtiin Cu:n osalta) näyttäisi 0.15 % Zn-pitoisuus kallioperässä riittävän aiheuttamaan 55—60 ppm Zn-pitoisuuden puolukan lehtien tuhkiin.

Sivulla 67 mainittiin, että Nokian magneettikiisu sisältää pienet määrät nikkeliä, ja esitettiin kysymys, saadaanko myös nämä pienet Ni-määrät esille geo- tai biogeokemiallisesti. Pohjavesien osalta on tulosta pidettävä kielteisenä, mutta puolukan lehtien tuhkia analysoitaessa saatiin konsentrationikäyrät myös nikkeliä. Kuvassa 9 näitä käyriä on verrattu alueen magneettisiin häiriökäyriin, ja tulosta on tämänkin metallin osalta pidettävä myönteisenä. Päätellen siitä, että tutkimusalueen kivilajissa on kasvintuhkien Ni-konsentrationikäyrien maksimien luona enintään 0.15 % Ni (kts. siv. 67), merkitsee 20—30 ppm Ni puolukan lehtien tuhkassa korkeintaan samaa Ni-pitoisuutta alustavassa kallioperässä (Nokian tapauksessa). Tyrkkölän alueen kiisurikkaissa kivilajeissa on todettu olevan nikkeliä 0.06—0.09 %, mutta sieltä ei ole saatu kasvinäytteitä. Kuva 9:n alin Ni-konsentrationikäyrä vastaa 20 ppm Ni:tä, ja suurin mitattu arvo on 48 ppm Ni puolukan lehtien tuhkassa. Tyhjien alueiden (kuvassa) puolukan lehtien tuhkan nikkeli-pitoisuus on keskim. 12 ppm.

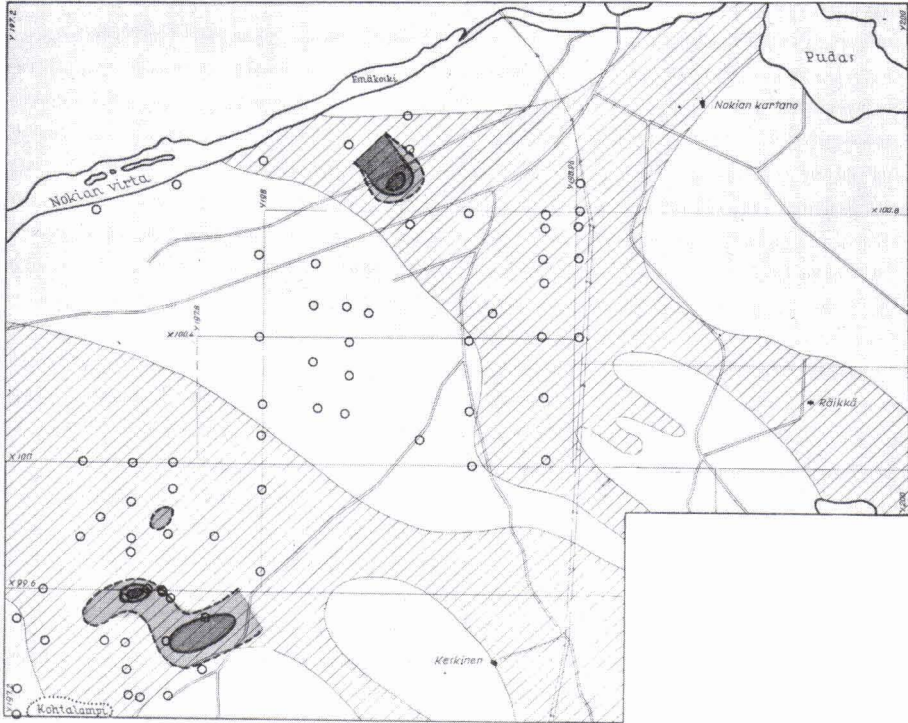


Kuva 8. Puolukan lehtituhkien sinkkikonsentraatiokäyrät (ehyet viivat) Nokian Kahtalammin koillispuolisella alueella. Käyrät vastaavat, ulkoa sisäänpäin, seuraavia Zn-pitoisuuksia: 50, 55, 60 ppm. Magneettinen häiriöalue on merkitty vinoviivoituksella. Katkoviivoilla on merkitty pohjavesistä havaittu sinkki-anomalia alue.

Samoista kasvinäytteistä saatiin arvoja myös lyijylle. Yleensä oli näytteiden tuhkassa keskim. 12–14 ppm Pb, mutta voimakkaimpien magneettisten häiriöiden kohdalla Pb-pitoisuus tuhkissa nousi 18 ppm:ään, ja suurin mitattu arvo oli 22 ppm. Pb-konsentraatiokäyriä ei tässä kuitenkaan esitetä, koska mikroskooppisessa tutkimuksessa ei lyijyä ole kivistä (Nokiolla) lainkaan tavattu, eikä Pb ole kemiallisestikaan tältä alueelta kivistä määrätty.

Kaikien kaikkiaan tutkimuksia Nokian alueella on pidettävä sangen antoisina. Tosin ne siellä eivät johtaneet taloudelliseen malmiin, mutta antoivat myönteisen vastauksen eräisiin oleellisiin biogeokemialliseen prospektaukseen liittyviin kysymyksiin. Ne osoittivat, että:

1) Cu- ja Zn-pitoisuudet pohjavesissä (siv. 70) vähenevät voimakkaimmin kiisuuntuneilta alueilta kiisuttomille kivilajeille siirryttäessä niin, että voidaan piirtää alueelle selvät konsentraatiokäyrät.



Kuva 9. Puolukan lehtien tuhkien nikkelikonsentraatiokäyrät Nokiassa. Magneettinen häiriö-alue on merkitty vinoviivituksella. Ulompi nikkelikäyrä vastaa Ni-pitoisuutta 20 ppm., sisempi pitoisuutta 40 ppm.

2) Cu- ja Zn-pitoisuudet puolukan lehtien tuhkissa näyttävät vähenevän samalla tavalla kuin vesien vastaavat pitoisuudet, ja siis seuraavan pohjavesissä havaittuja Cu- ja Zn-pitoisuuksia.

3) Selvästi havaittavat erot pohjavesien ja puolukan lehtien tuhkien Cu- ja Zn-pitoisuuksissa näyttävät voivan syntyä jo varsin alhaistenkin Cu- ja Zn-pitoisuuksien kivilajeissa ollessa kysymyksessä.

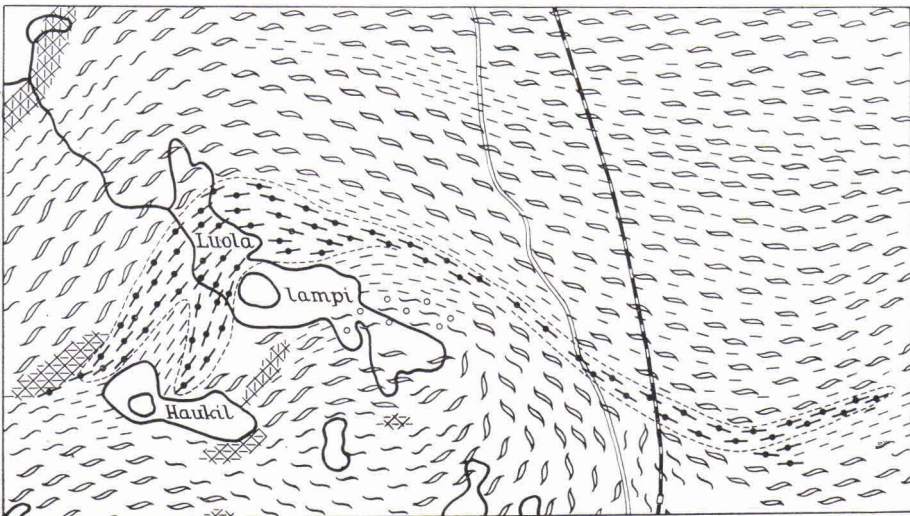
Kysymys siitä, rikastaako puolukka paremmin kuparia ja sinkkiä lehtiin vai varsiin jäi Nokiassa oikeastaan selvittämättä. Siellä on tehty vain muutamasta näytteestä rinnakkaismääräykset sekä lehdistä että varsista, ja näiden tulokset ovat seuraavat:

	Cu varressa	Cu lehdissä	Zn varressa	Zn lehdissä
1.	30 ppm	19 ppm	50 ppm	47 ppm
2.	30 »	23 »	50 »	60 »
3.	35 »	16 »	50 »	50 »
4.	28 »	15 »	50 »	48 »
5.	30 »	20 »	55 »	48 »
6.	22 »	14 »	48 »	48 »
7.	35 »	17 »	55 »	55 »

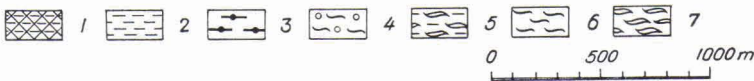
Nämä kovin niukat vertailuanalyysit näyttäisivät viittaavan siihen, että kupari rikastuu paremmin varsiin, mutta sinkin suhteen olisi yhden-
tekevää, otetaanko varret vai lehdet. Allekirjoittaneen suorittamissa tutki-
muksissa on kumminkin annettu etusija lehdille, koska silloin on pienempi
vaara saada esille pitoisuuseroja, jotka johtuvat otettujen varsinäytteiden
eri-ikäisyydestä (vert. Warren, Delavault ja Irish, 1952).

TUTKIMUKSET HIIROLASSA

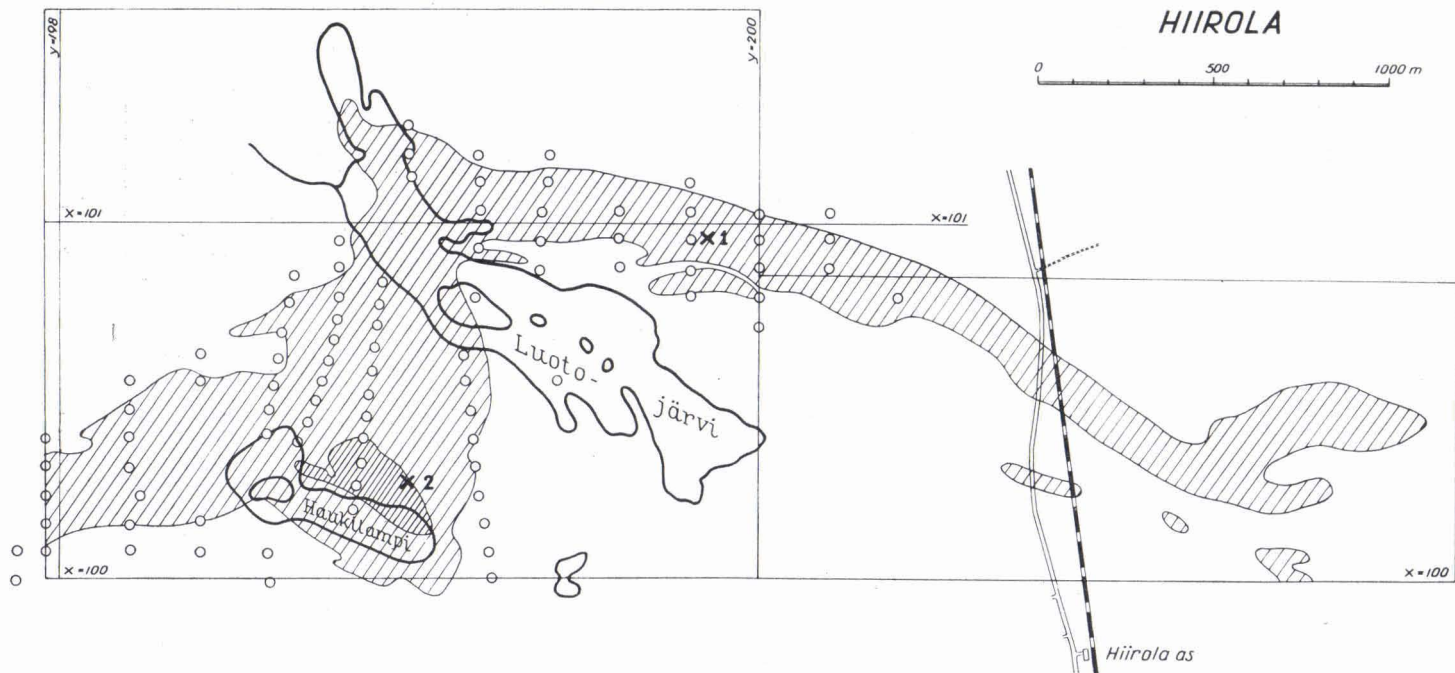
Hiirolan alueen geologinen rakenne selviää kuvasta 10, joka pohjautuu
Marmon ja Metzgerin (1953) tutkimuksiin. Alueelle on oleellista kiillegneissi,
jossa on kalkkikiveen liittyviä, kiisuja paikoin runsaasti sisältäviä karsia
ynnä alueen pohjoisosassa kiisuliuskeiden ja karsien luonnehtima, runsaasti
magneettikiisuja ja paikoin myös rikkikiisua sisältävä vyöhyke; tästä
vyöhykkeestä on saatu esiin voimakkaita magneettisia ja sähköisiä häiriöitä,
ja yli koko häiriöalueen on otettu Veikko Räsäsen toimesta ja linjoitukseen
perustuen kasvinäytteitä. Hiirolassa on käytetty tutkimuskasvina suo-
pursua (*Ledum palustre*), josta Oiva Joensuu (University of Chicago)
määrasä spektroanalyttisesti raskaat metallit. Kuvasta 11 selviää otettujen



Kivilajikartta HIIROLA Mikkelin mlk. Piirt. V. Marmo



Kuva 10. Hiirolan alueen geologinen kartta. 1 = amfiboliitti; 2 = kiilleliuske; 3 = kiisuliuske;
4 = granaattikiillegneissi; 5 = kiilleliuske, jossa on runsaasti graniittista ainesta;
6 = kiillegneissi; 7 = gneissi.

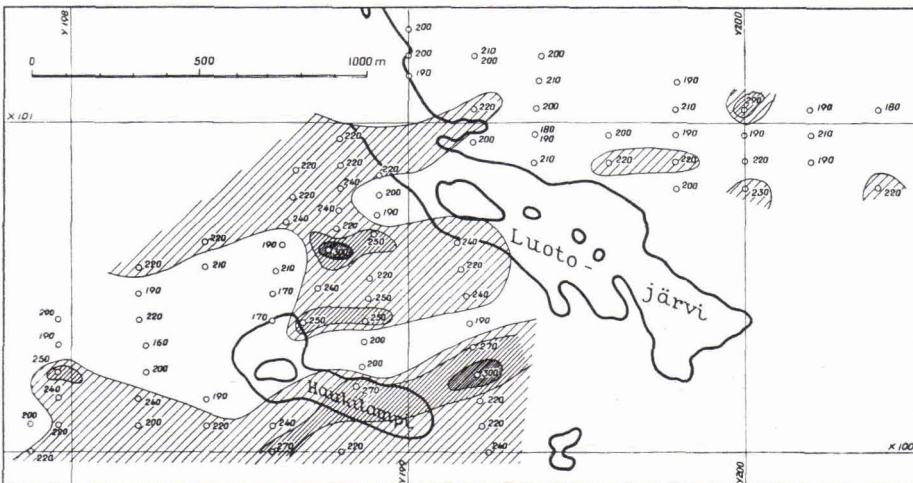


Kuva 11. Kasvinäytteiden ottopaikkojen jakaantuminen Hirolan alueella (pienet ympyrät). Viivoituksella on merkitty magneettinen häiriöalue. Vinoristit tarkoittavat tutkimuskaivantojen sijaintia.

näytteiden jakautuminen tutkimusalueella, ja samaan kuvaan on merkitty myös alueen magneettiset käyrät.

Alueen kivistä on tavattu paitsi jo mainittuja magneetti- ja rikkikiisuja, jokunen paljain silmin näkyvä suomu kuparikiisua ja sinkkivälkettä, mutta mikroskooppisesti on kumpaakin kiisulajia tavattu useimmista Hirolan karsista ja kiisuliuskeista valmistetuista pintahieistä.

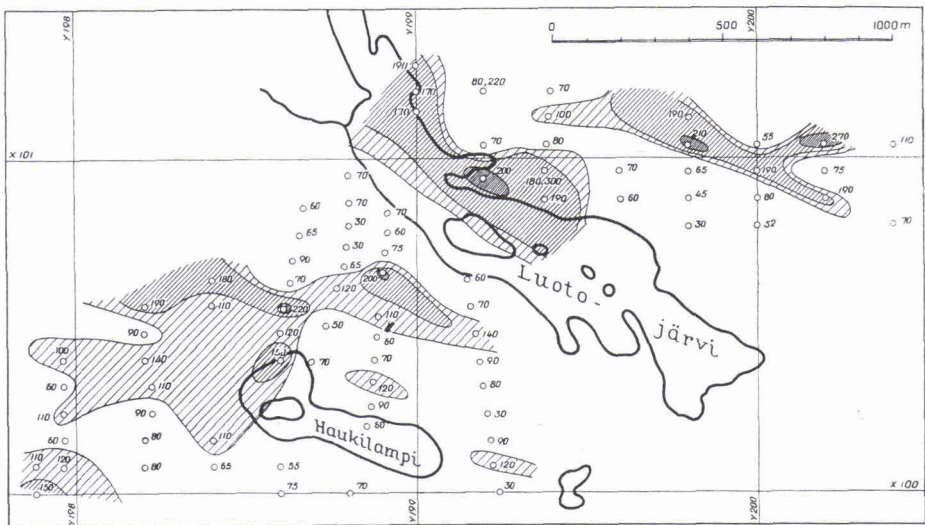
Suopursun lehtien tuhka-analyysejä tarkasteltaessa kiintyy huomio ensinnä kuparipitoisuutta kuvastaviin käyriin (kuva 12). Alin piirretty käyrä vastaa pitoisuutta tuhkassa 220 ppm ja suurin havaittu pitoisuus on 300 ppm. Huomattavinta on, että kuparikonsentraatiokäyrät sattuvat yhteen vain magneettisten (ja sähköisten) häiriöiden läntisen osan kanssa, kun taas keski- ja itäosassa ovat Cu-pitoisuudet vain paikoitellen yli 200 ppm, tavallisimmin 180—190. Häiriön ulkopuolella taas keskim. 160 ppm. Alueen kivilajit ovat malmimikroskooppisestikin jokseenkin hyvin tutkitut, vaikkei syväkairauksia alueella olekaan suoritettu. Kuvaan 11 on merkitty ne paikat, joissa Hirolan häiriön aiheuttajia on koetettu selvittää montuja kaivamalla. Montuista otetuissa kiviläytöksissä on (mikroskooppisesti tutkittuna) kuparikiisua ollut varsin niukka siellä, missä myös suopursun lehtien tuhkan Cu-pitoisuus on alhainen. Montussa 2 sen sijaan, jossa kivilajina on eräänlainen, runsaasti grafiittia sisältävä diopsidigneissi, on mikroskooppisen tutkimuksen perusteella kuparikiisua enemmän kuin itäisten osien kiisuliuskeissa. Tämä voi tietenkin olla sattuma (eröthan tuhkien kuparipitoisuuksissa ovat jokseenkin pienet), mutta ei voi olla ottamatta tätä havaintoa perusteeksi tuhkien Cu-konsentraatiokäyrien muodostumisen syitä



Kuva 12. Suopursun lehtien tuhkien kuparikonsentraatiokäyrät Hirolan alueella. Pienet ympyrät tarkoittavat näytteiden ottopaikkoja, ja numerot niiden vieressä ilmoittavat Cu-pitoisuudet (ppm).

selvitettäessä. Valitettavasti jäävät syysuhteet tuhkien Cu-pitoisuuksien ja kallioperän kuparipitoisuuden välillä Hirolan tapauksessa selvittämättä, mutta allekirjoittanut pitää merkittävänä tutkimustuloksena sitä, että magneettisia ja sähköisiä häiriöitä noudattaen, alueeseen tiukasti sitoen kerättyjen suopursunäytteiden lehtien tuhkien Cu-pitoisuudet säännöllisesti vähenevät geofysikaalisilta häiriöiltä poistuttaessa. On nimittäin joka tapauksessa todennäköistä, että niukkakin kupariikiisupitoisuus ainakin pääpiirteissään seuraa yleisen kiisuuntumisen määrää, ja jos tästä oletuksesta pidetään kiinni, niin myös kasvintuhkien kuparipitoisuuksien vaihtelut voidaan selittää geologisesti tyydyttävällä tavalla.

Hirolan suopursu-lehtien tuhkaista tavattiin myös lyijyä, ja tämän metallin vaihtelut tutkimusalueella tapahtuvat paljon väljemmissä rajoissa, kuin mitä oli ollut kuparin laita. Kuvassa 13 nähdään suopursunlehtien tuhkien lyijypitoisuuksia esittävät käyrät, jolloin lyijypitoisuudet ovat merkityt suhdeluvuilla. Nämä taas suunnilleen merkitsevät prosentin kymmenestuhannesosia. Suhdeluku 200 vastaa siis noin 0.0200 % Pb tuhkassa. Käyriä tarkasteltaessa huomio kiintyy siihen, että saadaan kolme erillistä käyrää, joissa kukin edustaa ympäristön näytteitä suurempia tuhkien lyijypitoisuuksia verraten laajalla alueella. Alin piirretty käyrä vastaa Pb-konsentraatiota 100, kun käyrien välillä on vastaava pitoisuus keskimäärin 50—80 ja magneettisten häiriöiden ulkopuolella (kuitenkin niiden läheisyydessä) vain 30. Suurimmat pitoisuudet tuhkissa ovat 150—200 ja suurin mitattu 270. Saadut konsentraatioerot lyijyköyhien ja



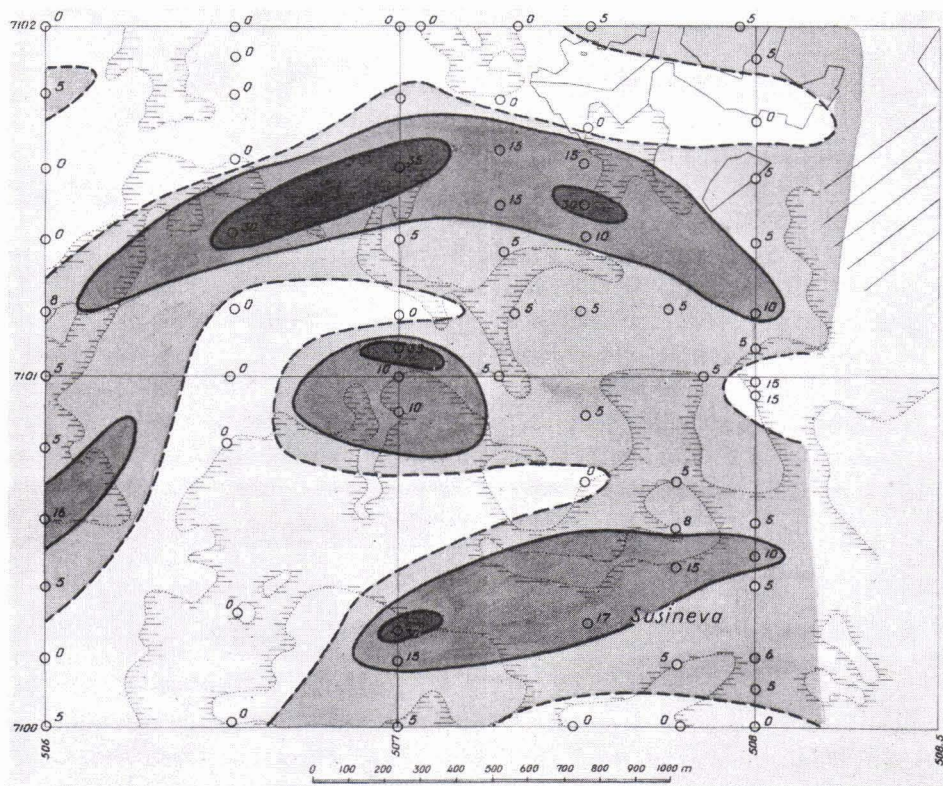
Kuva 13. Suopursun lehtien tuhkien lyijykonsentraatiokäyrät Hirolan alueella. Ympyrät ovat näytteenottopaikkoja, ja numerot niiden vieressä ilmoittavat Pb-pitoisuuksia suhdelukuina.

lyijyrikkaiden tuhkien välillä ovat yllättävän suuret: suurin mitattu arvo on 9-kertaa alin mitattu, ja ylin konsentrationkäyrä (piirretty) edustaa kaksinkertaista Pb-pitoisuutta alimpaan kuvaan 13 piirrettyyn konsentrationkäyrään verrattuna. Edelleen nämä suuret erot eivät näytä aivan satunnaisilta, koska korkeapitoisuudet yleensä keskittyvät samoille, koko tutkimusalueeseen verrattuna suppeille alueille, ja edelleen ne sattuvat yhteen voimakkaimpien sähköisten häiriöiden kanssa.

Kun lyijykonsentrationkäyrät ensi kerran piirrettiin, tuntui tulos allekirjoittaneesta sangen yllättävältä, koska lyijyhohdetta eikä muitakaan lyijymineraaleja oltu Hirolasta siihen mennessä tavattu. Asian selvittämistä vaikeutti edelleen se, että se alue, jossa korkeimmat konsentrationkäyrät ovat laajimmalla alueella, on kauttaaltaan irtaimien maalajien peittämä (soistunutta koivumetsää). Tehtyjen sähköisten syvyysmääräysten mukaan ei irtaimien maalajien muodostama peite ole täällä kumminkaan kovin paksu, ja montuilla on voitu havaita sen olevan voimakkaimpien sähköisten häiriöiden kohdalla alle metrin. Koska allekirjoittaneella ei ollut tilaisuutta selvittää kysymystä syväkairauksin, oli tyydyttävä entistä huolellisempaan, jo hänen hallussaan olevan kiisunäyttemateriaalin tutkimiseen. Tällöin kahdesta pintahieestä (otetut montusta 2, katso kuva 11) hänen todellakin onnistui löytää pari aivan pientä rautta lyijyhohdetta. Allekirjoittaneen mielestä olisi Hirolan suopursun lehtien tuhkien lyijypitoisuuteen kiinnitettävä tulevaisuudessa tutkimuksissa huomiota. Taloudellisen malmin olemassaoloa ei tietenkään saatujen konsentrationkäyrien perusteella ole oikeutta ennustaa, mutta jokseenkin varmasti kivilajissa selvästi suurempia lyijypitoisuuksia, kuin mitä tähän asti tutkituista osista Hirolan kiisuuntunutta aluetta on tavattu.

TUTKIMUKSET RAUTIOSSA

Raution pitäjän Susinevalta on tavattu suuri joukko, osittain varsin rikkaita molybdeenihohdetta sisältäviä, graniittisia irtolohkareita. Koko se alue, jolla mainittuja lohkareita esiintyy, on vetistä suota, ja paljastumat ovat siellä sangen harvassa. Paikalla suoritettujen malmitutkimusten yhteydessä on neljästä paljastumasta tavattu muutamia hippuja molybdeenihohdetta. Samoin sitä on tavattu viidestä kesän 1952 kuluessa tehdystä porareistä. Myöhemmin allakirjoittaneen jo jätettyä tämän tutkimusalueen, jatketuilla syväkairauksilla on sieltä tavattu myös pienehköjä molybdeenihohdemalmioita. Nämä eivät kumminkaan satu biogeokemiallisesti tutkitulle alueelle, vaan sen viereen, itään siitä. Kuvassa 14 nähdään Raution malmitutkimusalueen kartta, johon on merkitty suosaarekkeiden rajat sekä lisäksi suopursun lehtien tuhkien molybdeenikonsentrationkäyrät



Kuva 14. Raution alueen topograafinen kartta siihen merkittyine molybdeenin konsentraatio-käyrineen (suopursun lehtien tuhkasta). Ympyrät ovat näytteiden ottopaikkoja, ja luvut niiden vieressä ilmoittavat Mo-pitoisuuksia (ppm).

(määräykset tehnyt spektrografisesti Oiva Joensuu). Kasvinäytteet on koottu lokakuussa 1951 samojen periaatteiden mukaisesti kuin muissakin ylläselostetuissa tutkimuskohteissa.

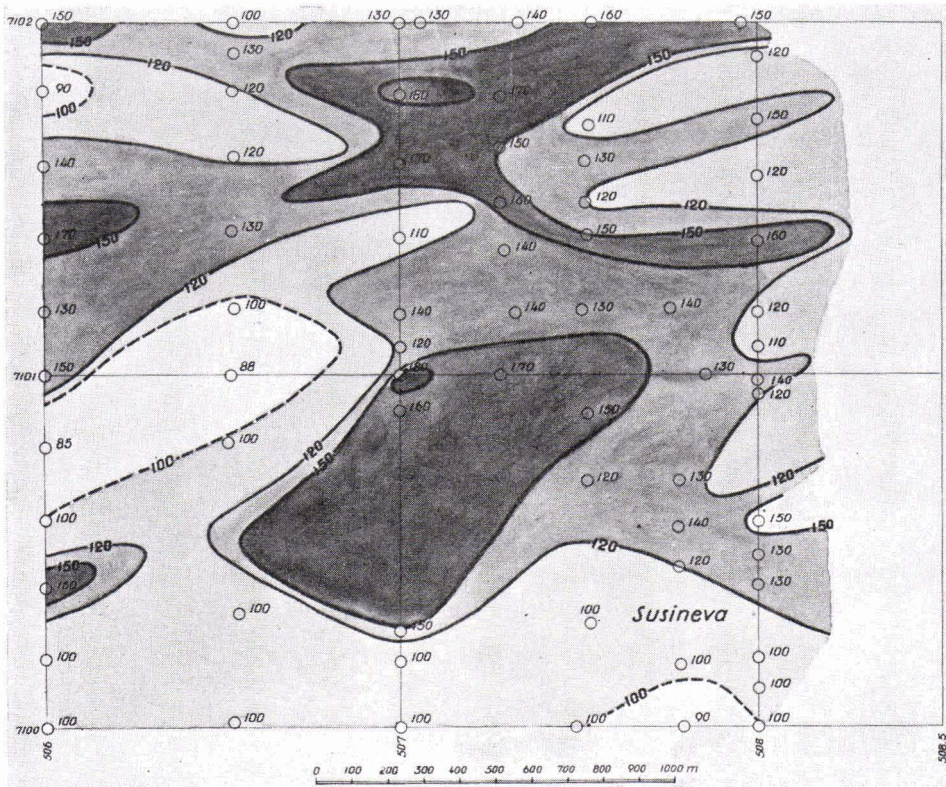
Näistä tutkimuksista ilmeni, että:

1) Eri paikoista otettujen kasvinäytteiden tuhkien molybdeenipitoisuuksissa esiintyy eroja — tosin varsin pieniä — jotka lisäksi tekevät käyrien piirtämisen mahdolliseksi. Toisin sanoen korkeammat Mo-pitoisuudet sattuivat suunnilleen samalta alueelta otettujen näytteiden kohdalle, kun taas muualla (suurimmalla osalla aluetta) Mo-pitoisuudet ovat selvästi pienemmät.

2) Mo-rikkaammat kasvinäytteet voidaan malmigeologisesti selittää alustan suuremmasta Mo-pitoisuudesta johtuviksi, mutta toisaalta emme tunne riittävän hyvin niiden paikkojen Mo-pitoisuutta, josta köyhät kasvinäytteet ovat peräisin.

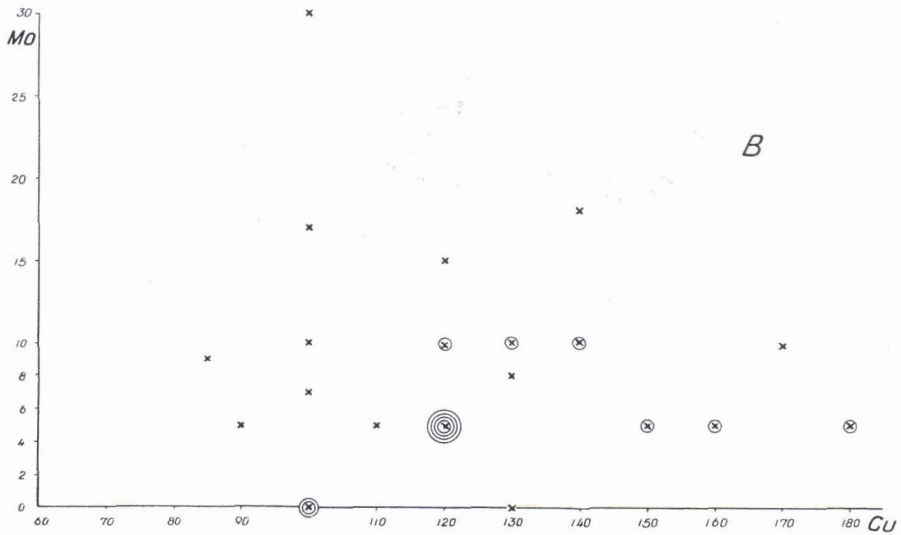
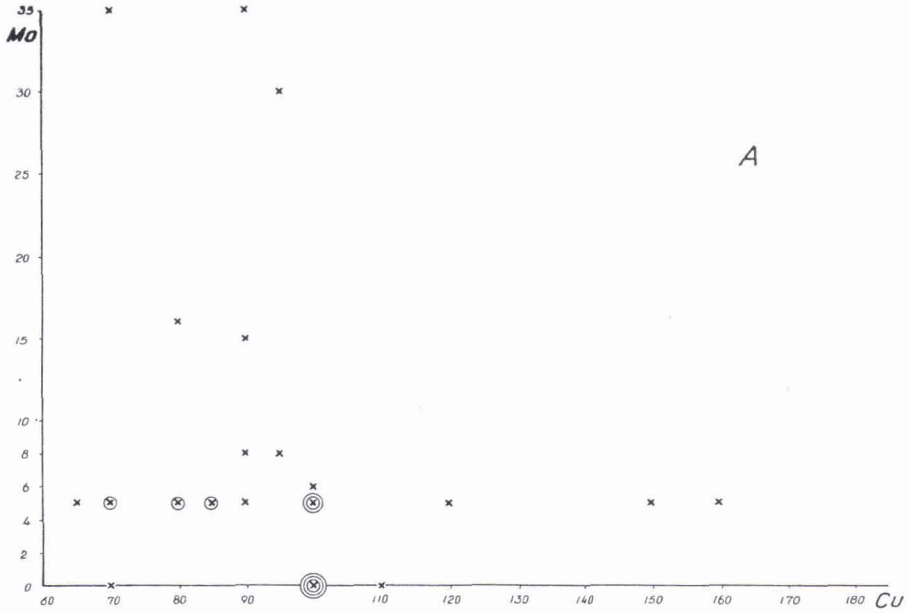
Raution kasvinäytetutkimuksen heikkoutena on vielä mainittava se, ettei kasvinäytteitä ole otettu riittävän laajalta alueelta, koska näyttää siltä, että Mo-pitoisuus on kyllin laajalle alueelle levinnyt aikaansaamaan normaalia suurempia tuhkan Mo-pitoisuuksia. Toisin sanoen Raution alueelta puuttuvat sellaiset näytteet, jotka olisivat otetut sellaisilta soilta, jotka ovat riittävän kaukana molybdeenipitoisista kivilajeista. On vielä mainittava, että Salmi (1956) on suorittanut myöhemmin samalla alueella myös turpeisiin perustuvia geokemiallisia tutkimuksia. Hänen tuloksensa ovat verraten hyvin sopusoinnussa edelläselostettujen biogeokemiallisten tulosten kanssa. Kauranne (1958) on taas saanut kauniita tuloksia moreenin hivenaineita tutkimalla tässä kuvatusta alueesta itään.

Raution Susinevalta koottujen suopursunäytteiden tuhkista määrättiin myös niiden kuparipitoisuudet. Koska kallioperä on tutkimusalueella graniittia ja granodioriittia, oli otaksuttavaa, ettei sanottavia pitoisuuseroja syntyisi. Sitä yllättävämpi oli päinvastainen havainto. Kuvassa 15



Kuva 15. Suopursun lehtien tuhkan kuparikonsentraatiokäyrät Rautiossa, Susinevalla. Ympyröillä on merkitty näytteiden ottoapaikat, ja numerot niiden vieressä tarkoittavat Cu-pitoisuuksia (ppm).

nähdään Susinevan suopursujen kuparin konsentrationikäyrät ja merkityt näytteen ottopaikat. Niistä nähdään, että 100 ppm pitoisuutta vastaava käyrä peittää huomattavan alueen, alimpien havaittujen arvojen ollessa 70—75 ppm. Ylimmät arvot ovat 150—160 ja maksimi 180, eli 80 %

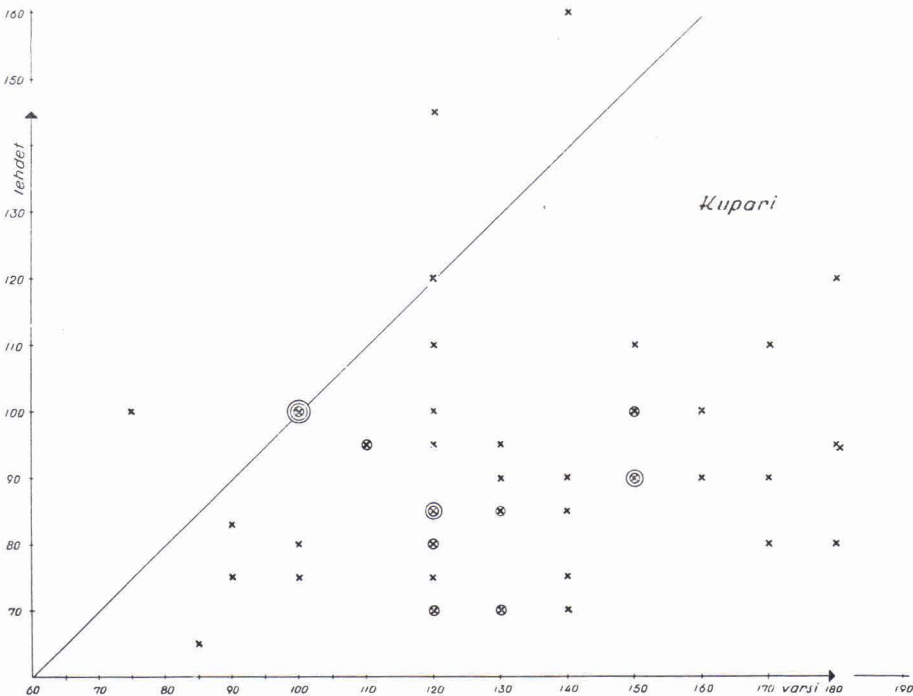


Kuva 16. Suopursun tuhkien Mo- ja Cu-pitoisuuksien vertailua lehissä (A) ja varsissa (B).

suurempi kuin alinta käyrää osoittava arvo. Vastauksen kysymykseen kuparipitoisuusvaihteluiden aiheuttajasta antoivat syväkairaukset, joiden aikana todettiin Raution graniitin ja granodioriitin paikoin sisältävän paljain silmin selvästi havaittavaa kuparikiisupirotetta. Useissa tapauksissa näyttävät kivien molybdeeni- ja kuparipitoisuudet olevan riippumattomat toisistaan, vaikka toisaalta, milloin molybdeenipirotetta on tavattu, on siinä usein ollut myös kuparikiisua. Sen vuoksi on mielenkiintoista verrata kasvintuhkien Cu- ja Mo-pitoisuuksia toisiinsa. Kuvassa 16 on esitetty suopursun lehtien (A) ja varsien (B) tuhkien Cu- ja Mo-pitoisuudet toisiinsa verrattuina. Korkeimpia molybdeenipitoisuuksia näyttävät vastaavan alhaiset Cu-arvot ja päinvastoin.

Raution Susinevan kasvinäytteistä tehtiin suurelta osalta rinnakkaismääräykset saman kasvin lehdistä ja varsista (Marmo, 1955). Koska k.o. aineisto on huomattavasti laajempi kuin vastaavasti Nokialta, on hyödyllistä tarkastella Raution yhteydessä myös tähän liittyviä kysymyksiä, vaikkakin havaintojen määrä on Rautionkin osalta ilmeisesti riittämätön kauaskantoisempien johtopäätösten tekoon.

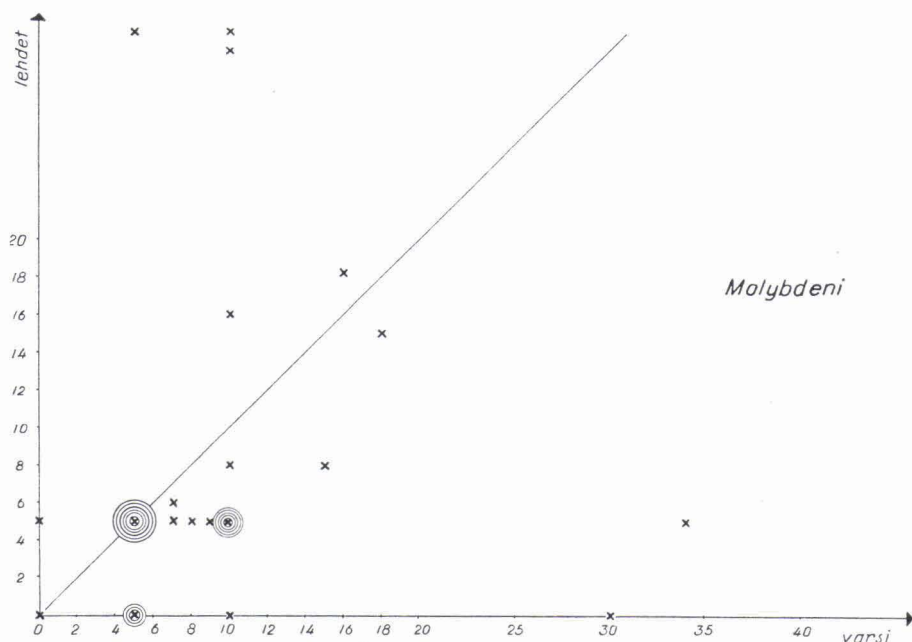
Kuvassa 17 on graafinen esitys Cu:n esiintymisestä suopursun lehtien ja varsien tuhkassa. Piiretty säde osoittaa aluetta, jolloin Cu olisi samalla



Kuva 17. Kuparin jakautuminen suopursun tuhkissa varsien ja lehtien kesken.

tavalla rikastunut niin lehtiin kuin varsinkin, ja nimenomaan Cu-pitoisuuden ollessa 100 ppm, varsin monet näytteet sattuvat tälle säteelle, mutta suurin osa näytteistä viittaa jokseenkin selvästi rikastumisen olevan voimakkaamman varsissa kuin lehdissä. Näin oli asianlaita 42 tapauksessa 51:stä. 6:ssa tapauksessa oli jakautuminen yhtäläinen ja vain 3:ssa tapauksessa oli Cu-pitoisuus lehdissä suurempi kuin varsissa. Prosenteissa laskien on suurimpien Cu-pitoisuuksien kohdalta varsissa lisäys lehtiin verrattuna 3:ssa tapauksessa 100 % tai enemmän (suurin 125 %). 75—99 % lisäys on 7:ssä tapauksessa, 50—74 % lisäys 14:ssä tapauksessa ja 25—49 % lisäys 10:ssä tapauksessa, joten huomioonottaen em. varaus materiaalin niukkuudesta, ainakin Raution Susinevan suopursujen suhteen on Cu:n voimakkaampi rikastuminen varsiin kuin lehtiin ilmeistä, mihin tulokseen viittasivat myös Nokialla tehdyt havainnot (siv. 84).

Kuvassa 18 on vastaavanlainen esitys Mo:n esiintymisestä suopursujen lehdissä ja varsissa. Varsin huomattava määrä keskittyy tasamäärää osoittavalle säteelle ja useimmat muut näytteet sen kahta puolta niin, että hienokseltaan tuntuu konsentroituminen painuvan varsien puolelle. 30:sta molybdeenä sisältäneestä näytteestä oli 7:ssä tapauksessa lehtien ja varsien molybdeenipitoisuus sama. 14:ssä tapauksessa varret sisälsivät molybdeenä enemmän kuin lehdet ja 9:ssä tapauksessa oli lehtien Mo-pitoisuus suurempi kuin varsien.



Kuva 18. Molybdeenin jakautuminen suopursun tuhkissa varsien ja lehtien kesken.

Sinkkipitoisuuksia ei Rautiosta määrätty. Nokialla oli ylen niukka materiaali antanut vihjeitä siihen suuntaan, että ainakin puolukassa on varsien ja lehtien rikastaminen samaa suuruusluokkaa. Mainittakoon tässä yhteydessä, että Harbough (1950) totesi Tri-Statessa *Quercus marilandican* lehtien sisältäneen keskim. 38 % enemmän sinkkiä malmilta otetuissa, kuin sinkittömiltä alueilta otetuissa näytteissä, kun taas varsissa oli vastaava luku 25 %. Näin ollen hänen tutkimuksensa viittaavat *Q. marilandican* rikastavan sinkkiä paremmin lehtiin kuin varsisiin.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Edellä esitetyt tulokset allekirjoittaneen omista tutkimuksista ovat osoittaneet, että kiisuuntuneilla alueilla, missä kiisuuntumisen määrää on voitu seurata magneettisten ja sähköisten tutkimusten avulla, ja joissa kiisujen kokoomus (niissä olevan kuparikiisun määrä) on voitu arvioida osaksi mikroskooppisesti, osaksi syväkairaussydänten analyysejä hyväksi käyttämällä, pohjavesien kupari- ja sinkkipitoisuudet näyttävät olevan riippuvaiset niiden huuhtoman kallioperän vastaavasta pitoisuudesta. Toiseksi on voitu osoittaa, että kun samalta alueelta (Nokia siv. 82) kootaan sekä vesi että kasvinäytteet, niin vm.jen (puolukanlehdet) tuhkien kupari- ja sinkkipitoisuudet alueellisesti jakaantuvat samalla tavalla kuin vastaavat pitoisuudet samalla alueella pohjavesissä. Toisin sanoen sekä pohjavedet että kasvinosien (lehtien ja varsien) tuhkat ilmentävät alustan kallioperän kupari- ja sinkkipitoisuuksia.

Kvantitatiivisesti ei kallioperän Cu-, Zn-pitoisuuksien osuutta pohjavesien ja kasvintuhkien vastaaviin pitoisuuksiin ole tosin voitu määrätä, mutta näyttäisi siltä, että jo varsin pienetkin kupari- ja sinkkipitoisuudet kallioperässä olisivat riittävät aiheuttamaan havaittavia eroja myös pohjavesien ja kasvintuhkien kupari- ja sinkkipitoisuuksissa, milloin irtaimien maalajien muodostama peite pysyttelee kohtuullisen paksuisena (alle 5 metriä).

Ostle (1954) kiinnittää huomiota siihen, että uraanimalmeissa on kaksi dispersioaluetta. Toinen primäärinen, joka on samanaikainen malmin kanssa ja ilmenee sivukivessä, ja toinen sekundäärinen, joka ilmenee maalajeissa, vesissä ja kasveissa. Kumpikin aiheuttaa geokemiallisia anomalioita.

Lyijyn ja molybdeenin määriä pohjavesissä ei ole tutkittu, mutta sen sijaan kasvinlehtien (suopursun) tuhkiassa (Hirola ja Rautio). Lyijyn suhteen ovat erot Hirolassa eri alueilta kerätyissä näytteissä siksi suuret, että voidaan täydellä syyllä olettaa alustan kallioperän vaikuttavan kasvintuhkien lyijypitoisuuksiin, mutta myös tässä tapauksessa saattavat jo varsin

pienet erot kallioperän lyijypitoisuuksissa ilmetä selvästi kasvintuhkien konsentrationkäyrissä. Raution tutkimukset viittaavat samanlaiseen syy-suhteeseen myös molybdeenin suhteen, mutta vm. ja tutkimuksia on pidettävä keskeneräisinä johtopäätöksien tekoon.

Geokemiallisten ja biogeokemiallisen menetelmien soveltuvuutta malminetsintään arvosteltaessa on muistettava, että edellä selostettujen tutkimusten kallioperän kupari-, sinkki-, nikkeli- ja lyijypitoisuudet eivät ole merkinneet ekonomisten malmien pitoisuuksia. Näin ollen on suhtauduttava varovasti menetelmien arvoon todellisia malmeja etsittäessä.

Eri tutkijat ovat yleensä antaneet jyrkästi toisistaan poikkeavia lausuntoja ko. menetelmien käyttökelpoisuudesta malminetsinnän apuvälineenä. Yleensä on ekologisiin ilmiöihin eli siis määrättyjen kasvilaatujen esiintymiseen malmialustalla suhtauduttu epäilyksellä, mutta viimeisimmistä tutkimuksista mainittakoon Loveringin, Huffin ja Almondin (1950) tutkimus, jossa he toteavat San Manuelin kuparimalmilla (Pinal County, Arizona) juuri kasvilajien levinneisyyden hyvin kuvastavan malmiutunutta aluetta. He tulivat edelleen varsin kielteiseen tulokseen pohjavesien ja kasvintuhka-analyysien käytön suhteen, mutta sen sijaan mainitsevat maalajianalyysien voivan antaa hyvinkin hyviä tuloksia malminetsinnässä. Fulton (1950) (Austinvillen sinkkimalmi Virginiassa) myös pitää maalajianalyysihin perustuvaa malminetsintää hedelmällisenä, eikä kiellä pohjavesienkään käyttöarvoa tässä mielessä. Pohjavesitutkimuksille erikoisen suuren arvon antavat Webb ja Millman (1950), jotka ovat soveltaneet sitä Belgian Kongossa lyijy- ja sinkkimalmeja etsiessään. Venäläinen Konovalov (1941) on Hawkesin (1948) lainauksen mukaan tutkinut vesianalyysien käyttömahdollisuuksia kullan etsinnässä (käyttäen jokivesianalyysejä hyväksi) päätyen kielteiseen tulokseen kyllin herkkien analyysimenetelmien puutteessa. Rankama (1940) suhtautuu kasvintuhkien käyttöön malminetsinnässä myönteisesti, ja samoin venäläinen Maljugin (1947), joka ilmoittaa saaneensa koboltti- ja nikkeliesiintymiltä kootuista kasvinäytteistä 10—100 kertaa suurempia Co- ja Ni-pitoisuuksia kuin samojen kasvien tuhista malmialueen ulkopuolelta. Erittäin hyviä tuloksia sekä jokien vesi- (Holman, 1956), että maalaji- (Jacobsen, 1956) analyyseistä alustavan malmiutumisen ilmentäjinä on saatu Ugandasta (Kilemba Area). Sokoloff (1951) löysi Australiassa geokemiallisin keinoin kuparimalmin, olkoonkin, että tämä sisälsi vain 0.5 % Cu:a.

Luultavasti yhtenä syynä eriäviin mielipiteisiin on se, että olosuhteet, joissa malmeja joudutaan etsimään, ovat kovin erilaiset eri puolilla maapalloa ja erilaisten malmiesiintymien ollessa kyseessä.

Allekirjoittaneen omien tutkimustensa valossa voitaneen geo- ja biogeokemiallisten menetelmien käytöstä malminetsinnän apukeinona Suomen olosuhteissa lausua seuraavaa:

1) Käyttömahdollisuudet ovat Suomessa tietenkin olemassa. Meillä on mahdollista tutkia sekä maalajeja, pohjavesiä että kasveja. Kysymys on siitä, missä määrin tulkinta on mahdollinen. Sovellettaessa maalajitutkimusta on otettava huomioon moreenin liikunnot (kun tutkimus kohdistuu moreeniin), jolloin periaatteessa on meneteltävä »häiriöstä» malmiin siirryttäessä samalla tavalla kuin lohkareen etsinnässäkin tehdään, toisin sanoen moreenianalyysit käsitellään lohkarevastan yksityisten lohkareiden tapaan. Edelleen on otettava huomioon pohjavesien virtaussuunnat (milloin kyseessä on rapautunut maa tai turve tai savi), jolloin taaskin pohjaksi on otettava sama menettelytapa kuin lohkareita tutkittaessa, mutta tässä tutkimuksessa korvataan jään kulkusuunnat pohjavesien virtaussuunnilla. Samoin on meneteltävä pohjavesiä tai kasvien tuhkia lähtökohtana pidettäessä. Tutkimukset Nokialla ja Hiirolassa ovat osoittaneet, että konsentratiokäyrien maksimit ja geofysikaalisten käyrien maksimit asettuvat lähekkäin. Näin ei kuitenkaan asianlaidan tarvitse aina olla.

2) Tässä selostettujen biogeokemiallisten tutkimusmenetelmien rajoituksena on pidettävä ennen kaikkea menetelmän kalleutta ja hitautta, sekä lisäksi jo moneen kertaan painostettua epävarmuutta siitä, minkälaisiin konsentratiiovaihteluihin on kiinnitettävä huomio todellista malmin etsittäessä. Ensiksimainittu haitta, menetelmän hitaus ja kalleus, ei nykyisin ole enää, nopeitten kenttä-analyyttisten menetelmien nopeasta kehitymisestä johtuen, vaarallinen, eikä sitä enää esiinny, jos tutkimuksen kohteina ovat vedet ja maalajit. Jälkimmäiseen haittaan voidaan huomauttaa, ettei geofysikaalisistakaan tutkimuksista nähdä esiintymän laatua käyristä, vaan jokainen häiriöalue on silloinkin kairattava oikean kuvan saamiseksi malmista.

3) Käyttöarvo. Sehän riippuu siitä, minkälaisiin tuloksiin malminetsintämielessä jollakin menetelmällä voidaan päästä. Allekirjoittaneen mielestä geo- ja biogeokemiallinen menetelmä voi olla oikein käytettynä ja oikeisiin tapauksiin sovellettuna hyvinkin hyvä malminetsinnän auttaja. Seuraavassa yritetään valaista tätä kysymystä muutamilla sovellutusehdotuksilla.

4) Oletetaan, että täysin maapeitteisellä alueella tavataan voimakkaita sähköisiä ja magneettisia häiriöitä (esim. aeroprospektauksen yhteydessä) mutta alueelta ei tavata lainkaan häiriön aiheuttajaa ilmentäviä lohkaraita. Koko alueelta kerätään mahdollisimman tiheätä verkkoa käyttäen vesi- tai kasvinäytteet, jotka tutkitaan ja piirretään niiden perusteella konsentratiokäyrät. Mikäli ne osoittavat hyvin selviä vaihteluita esim. kuparipitoisuuksissa, voidaan niiden perusteella olettaa, että kallioperä sisältää kuparia. Konsentratiokäyrät osoittavat edelleen, miten laajalle normaalia suurempi kuparipitoisuus on levinnyt, ja nämä tutkimukset ovat silloin omiaan helpottamaan syväkairausten suunnittelua. Jos suurim-

man konsentrationmaksimin mukaan sähköisen häiriön läpi kairattu reikä osoittaa vain hyvin alhaista kuparipitoisuutta kallioperässä, on tutkimusten keskeyttäminen alueella täysin puolustettavissa.

Toinen esim.: Joltakin alueelta on löydetty yksinäinen, mutta sangen hyvä malmilohkare. Tällainen lohkarahan voi olla lähtöisin todella hyvästä malmista, mutta aivan yhtä hyvin mitättömästä juonesta tai tasaisen, taloudellisesti merkityksettömän pirtteen poikkeuksellisen rikkaasta kohdasta. Uusia lohkarkeitä ei löydetä, eikä geologinen kartoitukseen anna vastausta kysymykseen mainitun lohkarkeen emäkallion sijainnista. Arvioidaan, mistäpäin lohkare on jäiden mukana kulkeutunut. Jos sillä suunnalla on alueita, joihin lohkarkeen emäkallio voisi liittyä, mutta jos edelleen nämä alueet ovat liian laajat geofysikaalisesti tutkittaviksi, otetaan pohjavesi- tai kasvinäytteet koko alueella jokseenkin harvaa verkkoa käyttäen (vaikkapa 1/2 km välein), ja jos jossakin kohtaa huomataan vaikkapa pieniäkin poikkeamia näytteiden kupari- (tai sinkki-, tai lyijy- j.n.e.) pitoisuuksissa, otetaan siltä kohtaa uusi näytesarja ja tällä kertaa pienemmin välein. Jos nyt konsentrationkäyrät osoittaisivat selvää konsentrationmaksimia, voidaan tähän perustaa jatkotutkimukset. Ellei päästä heti geofysikaalisiin häiriöihin käsiksi, on arvioitava moreenin kulkeutumisesta ja pohjavesien virtaussuunnista tiedossa olevien tosiasioiden pohjalta, minnepäin biogeokemiallisesta häiriöalueesta geofysikaaliset tutkimukset on suunnattava. Juuri tämän tapaista geokemiallisen ja biogeokemiallisen malminetsintätavan soveltamista pitävät mieleissään myös Warren ja Delavault (1954) sanoessaan (siv. 74): »Geochemical techniques generally may be particularly useful in sorting out geophysical anomalies caused by magnetite and/or pyrrhotite alone . . .». Tätä ehdotti Marmo (1953) jo aikaisemmin Suomessa saamiensa kokemustensa perusteella. Samaa mieltä ovat myös White ja Allen (1954), jotka lisäksi huomauttavat, että geokemialliset anomaliat ovat usein huomattavasti siirtyneet malmin luota.

Ja vielä kolmaskin esimerkki: Kartoituksen yhteydessä tavataan sellainen kasvillisuus, joka viittaa ilmeisen hyvään kasvualustaan, mahdollisesti kalkkikiveen tai karteeseen (esim.: Marmo, 1957). Mikäli vm:sta on kysymys, on malmien liittyminen siihen mahdollinen. Alueelta otetaan määrävälimatkoin pohjavesi- tai kasvinäytteitä, jotka analysoidaan. Mikäli ne osoittavat vaihteluita esim. kupari- tai sinkkipitoisuuksissa, täydennetään tutkimusta uudella, edellistä tiheämmin välein otetulla näytesarjalla. Poikkeuksellisen hyvät konsentrationkäyrät oikeuttavat alueen geofysikaaliseen tutkimukseen.

Oleellista pohjavesien ja kasvien tuhkien analysointiin perustuvalla tutkimuksella on se, että näytteitä otetaan kyllin suurelta alueelta ja riittävän pienin välein, ehkä sopivimmin 80—100 metrin verkkoa käyttäen. Bischoff (1954) suosittelee muutaman unssin painoisten maalajinäytteiden

ottamista n. 20 m etäisyyksin 90 m välein tehtäviä linjoja pitkin. Vain tällainen, alueen tasaisesti peittävä näytesarja kykenee antamaan kyllin selvän ja riittävän käyttökelpoisen kuvan jonkun metallin jakautumisesta tutkimusalueella.

Sitten vielä kysymys siitä, minkälaiset pitoisuudet merkitsevät geokemiallista anomaliaa. Omat kokemukseni vesien ja kasvien suhteen on esitetty edellä (siv. 75). Maalajien suhteen on tästä asiasta esitetty erilaisia arveluita. Cooper ja Huff (1951) tutkivat Arizonassa aluetta, jonka pohja-arvot olivat 20 ppm Zn:iä, 10 ppm Cu. Malmin päällä olivat vastaavat pitoisuudet 1 760 ppm (88×pohja) Zn ja 1 280 ppm (128×pohja) Cu. Siellä edelleen maalajit sisälsivät näitä metalleja enemmän kuin kalkkikivi, josta niiden luullaan olevan peräisin. White ja Allen (1954) esittävät tutkimuksensa British Columbiasta, jossa he havaitsivat pohja-arvojen olevan keskim. 27 ppm Cu, ja anomaliat yli 100 ppm Cu. Harbough (1950) pitää anomaliana sellaisia pitoisuuksia, jotka ovat ainakin 30 % pohja-arvoja suuremmat.

Huff (1953) kuvaa mielenkiintoisen ilmiön, jossa prekambrista malmia peittää kambrinen hiekkakivi. Siinä esiintyy »fossiilisia häiriöitä» (yli 100 ppm Cu) yli 3 km päässä malmista. Siellä on pohja-arvo noin 20 ppm Cu.

LIITE: ANALYYTTISET PIKAMENETELMÄT

Kuten edellä olevasta tekstistä onkin jo ilmennyt, geokemiallisen malminetsinnän eräs tärkeimpiä ydinkysymyksiä on nopeitten ja halpojen kemiallisten analyysimenetelmien kehittäminen. Tällä alalla onkin työskennelty kuumeisesti maapallon kaikilla puolilla, mutta ennenkaikkea Yhdysvalloissa, Neuvostoliitossa ja Englannissa.

Kysymykseen tulevat sellaiset analytyttiset menetelmät, joilla voidaan kenttäoloissakin määrätä hyvinkin pieniä raskasmetallipitoisuuksia vesissä, maalajeissa ja kasvien tuhkissa.

Eräs käyttökelpoisimpia reagensseja kenttäkäyttöä varten on *ditizooni*, jolla on taipumus muodostaa raskasmetalli-ionien kanssa värillisiä kompleksiyhdisteitä. Vertaamalla värien voimakkuutta standarttiliuskakokoelmaan, voidaan arvioida joltisellakin varmuudella ko. metallipitoisuus liuoksessa.

Myöhemmin on otettu useita muitakin orgaanisia reagensseja samassa tarkoituksessa ja aivan viime aikoina, etenkin Englannissa, kromatografian tarjoamia mahdollisuuksia on ryhdytty soveltamaan myös geokemialliseen malminetsintään liittyvässä analytiikassa.

Yksityiskohtaisia ohjeita kuparin, lyijyn ja sinkin kemiallisista määräystavoista kenttäolosuhteissa ovat esittäneet mm. McCarthy ja Lakin (Robertson, 1956).

Vesien analysoiminen on verraten yksinkertaista, koska siinä ovat kationit jo valmiina liuoksena. Kun kysymyksessä ovat maalajit tai sedimentit, silloin näiden kationit on ensin saatettava liuoksiin. Kasvien osat on sitä ennen poltettava. Niinpä nämä vaiheet käsitelläänkin seuraavassa ensin.

KASVINÄYTTEIDEN POLTTAMINEN

Tämä on biogeokemiallisen malminetsinnän kaikkein hankalin pulma. Näytteiden poltto on hidas, eikä sen nopeuttamista ole kyetty sanottavasti ratkaisemaan. Yhä edelleenkin on turvaututtava sähköuunipolttoon, johon liittyy useitakin haittoja: 1) Suurten näytemäärien polttaminen kerrallaan vaatisi niin suuria uuneja, ettei niiden hankkimista voida pitää tarkoitustaan vastaavana. Tavallisessa laboratoriuunissa voidaan tuskin polttaa useampia kuin 10 näytettä kerrallaan. Polttamista savuavalla rikkihapolla on kokeiltu, mutta menetelmää ei ole vielä voitu tyydyttävästi ratkaista. 2) Useat raskasmetallit ovat sellaiset, kuten esim. sinkki, että ne haihtuvat verraten alhaisessa lämpötilassa, mikä pakottaa suorittamaan myös poltot verraten alhaisessa lämpötilassa (600° C), jolloin palaminen on hidasta, ja polton suorittamiseen menee suhteettomasti aikaa.

MAALAJINÄYTTEIDEN ALKUKÄSITTELY

Otettu maalajinäyte on ensin saatettava ilmakeiväksi, minkä jälkeen se hienonnetaan esim. huhmaessa niin, että kaikki rakeet irtoavat toisistaan kumminkaan särkymättä. Näin saatu tuote seulotaan. Tällöin Staton ja Gilbert (1956, n:o 1) suosittelevat sellaisten seulojen käyttöä, jotka on valmistettu perspex-silkistä (perspex tubing and bolting sile — esim. William R. Dell, 15, Seething Lane, London E. C. 3.) He suosittelevat alle 80 meshin fraktion käyttämistä analyyysiin. Stanton ja Gilbert antavat e.m. julkaisussaan muutenkin yksityiskohtaisen tarvikeluettelon tässä selostettua näytteen alkukäsittelyä varten. Näin saatu näyte saatetaan analyyseiksi riippuen määrättävistä kationeista, jollakin seuraavista tavoista: 1) Hajoittaminen typpihapolla; 2) hehkutus kaliumbisulfaatin kanssa; 3) hehkutus natriumkarbonaatin, -kloridin ja kaliumnitraatin kanssa; 4) hehkutus kaliumbisulfaatin kanssa (kromatografista määräystä varten); 5) hehkutus kaliumhydroksiidin kanssa; 6) hehkutus natriumhydroksidin ja -peroksidin kanssa.

Orgaanisen aineen poistamiseksi voidaan suositella esim. seuraavaa menetelmää (Semb, Dishington, Ender, 1956): 0.5 grammaa maalajinäytettä pannaan punnittuun Kjeldahlpulloon, kuivataan vakiopainoon 100°:ssa,

lisätään 10 ml väkevöityä typpihappoa ja 3 ml 60 %:sta perklorihappoa, joiden annetaan hajoittaa näyte. Nostetaan varovaisesti (räjähdysvaara) lämpötilaa. Nesteen haihtuessa lisätään typpihappoa. Lämmitystä jatketaan kunnes liuos käy värittömäksi. Lisätään 20 ml tislattua vettä ja keitetään 2 min. Erottunut piihappo suodatetaan pois ja sakka pestään perklorihappopitoisella vedellä.

Liuos haihdutetaan pieneen tilavuuteen, lisätään 1 ml rikkihappoa ja haihdutetaan kuiviin. Valkea jäännös liuotetaan tislattuun veteen, suodatetaan ja analysoidaan.

Mainittujen hajoitustoimenpiteiden jälkeen kationit otetaan tislattuun veteen liuokseksi.

Eri kationien määrittämiseksi voidaan suositella ainakin alempana tarkemmin selostettavia pikamenetelmiä, ja niiden yhteydessä on myös ilmoitettu se tarkkuus, johon näillä menetelmillä voidaan päästä, ja myös kunkin menetelmän nopeus.

Hawkes ja Bloom (1956) suosittelevat vähemmän tarkkojen analyttisten arvojen käyttöä geokemiallisen prospektauksen analytiikassa. He lähtevät siitä, että vaikka tuoreen malmimineraalin analysoiminen vaatiikin kuumien happojen tai sulatteiden käyttöä, sedimenteissä saadaan riittävä tulos ottamalla raskasmetalli-kationit liuokseen joko kylmällä typpihapolla tai sinkin, lyijyn ja kuparin ollessa kysymyksessä, usein riittää voimakas ravistaminen kylmän ammoniumsitraattiliuoksen kanssa (tai jonkun muun elektrolyttiliuoksen kanssa). Ravistamalla saatu liuos analysoidaan sitten ditizoni-xyloli menetelmää käyttäen. He edelleen ehdottavat, että tällöin (ainakin kenttäoloissa) näytteen metallipitoisuus voitaisiin ilmoittaa myös sinä määränä (ml:ssa) 0.001 %:sta ditizoni-liuosta, mitä on käytetty analyysissä. Tämä määrähän taas voidaan tarvittaessa helposti muuttaa mikrogrammoiksi metallia. Kun on kysymyksessä esim. sinkki, saadaan näytteen sinkkipitoisuus (mikrogrammoissa lausuttuna) kertomalla ditizonikulutuksen määrä (ml) 0.34:llä.

Kun on kysymyksessä esim. kaivoksen suorittama malminetsintä, ei useinkaan tarvita kaikkien näytteiden tarkkoja raskasmetallipitoisuuksia, vaan riittää tieto siitä, missä näytteissä on havaittu poikkeuksellisen korkeita raskasmetallipitoisuuksia. Niinpä saadaan tällöin tutkimustyö nopeammaksi ja halvemmaksi siten, että valmistetaan vain yksi ainoa standartti (kolorimetrisiä keinoja käytettäessä), joka vastaa sellaista raskasmetallipitoisuutta, jota ko. alueella on pidettävä selvästi anomaalisena. Siihen verrataan näyttemateriaali, ja kaikki ne näytteet, joiden metallipitoisuus on alhaisempi kuin standartin, ilman muuta hyljätään ja vain standarttia rikkaammat näytteet huomioidaan. Nämä taas voidaan edelleen luokitella käyttämällä toista, vielä korkeampaa raskasmetallipitoisuutta vastaavaa standarttia.

I. *Arsenikki*

Stanton ja Gilbert (1956, n:o 3) suosittelevat Gutzeit-kokeen muunnosta.

Koeputkeen otetaan 2 ml tutkittavaa liuosta, joka laimennetaan 10 ml:ksi 0.625 %:lla stannokloridiliuoksella (HCl). Lisätään 2—4 g Zn ja koeputki kytketään Gutzeit-putkeen. Jätetään seisomaan 1 t:ksi. Poistetaan elohopeakloridipaperi ja täplää verrataan välittömästi standarttiin.

Teho: 70 määräystä, kun työskennellään 10 näytteen erissä. Tarkkuus ± 25 %, kun 10—5 000 g/ton As.

11. *Koboltti*

Katso (2) nikkelin yhteydessä.

III. *Kromi*

Stanton ja Gilbert (1956, n:o 5). Koeputkeen otetaan 2 ml tutkittavaa liuosta. Kiehautetaan muutaman sek. ajan. Liuos tehdään juuri ja juuri happameksi N—HCl:llä. Lisätään 2 ml 0.5 %:sta etylendiamintetra-etikka-happoliuosta (2N—HCl:ssä) ja sitten 1 ml 0.2 %:sta difenylkarbazidiliuosta (valm. 0.2 g difenylkarbazidia 10 ml. etikkahappoon ja 90 ml asetonia). Laimennetaan 10 ml:lla vettä. Syntynyt väri verrataan standarttiin.

Teho: 50 määräystä päivässä.

Tarkkuus: ± 25 %, kun liuoksessa on 5—5 000 g/ton Cr.

IV. *Kupari*

1) Eräs menetelmä, jota on käytetty allekirjoittaneen tutkimuksissa Suomessa (Marmo, 1953) on selostettu tämän kirjoituksen sivulla 67, ja se perustuu kupari-ionin katalyyttiseen vaikutukseen.

2) Warren, Delavault ja Irish (1953) suosittelevat ditizonin asetoni-liuoksen käyttämistä. Menetelmä on hyvä, ellei rautaa ole paljon läsnä. Samoin sinkin läsnäolo on huomioitava. Heidän suosittelemansa menetelmä, vesiä varten, on seuraava (op. cit. siv. 309): 100 ml:aan vettä lisätään 0.25 ml HCl-liuosta, tai riittävästi saattamaan pH:n noin 3:een. Sitten lisätään ditizoniliuosta (valmistus katso alla) muutamasta pisarasta 1 ml:aan Cu-määrästä riippuen. Tämän jälkeen lisätään 1 ml xyloli-emulsiota (katso alla) ja ravistetaan voimakkaasti minuutin ajan. Tämän jälkeen verrataan väriä vertailuliuoksiin.

Tarvittava *ditizoni-liuos* valmistetaan seuraavasti:

60 mg ditizonia liuotetaan litraan kemiallisesti puhdasta (ei välttämättä täysin kuivaa) asetonia. Saatu liuos on vihreä. Pienikin jälki myös kevyen metallin suolaa muuttaa liuoksen värin oranssin ruskeaksi. Oranssinruskeata

liuosta voidaan käyttää lyhyen aikaa sen valmistamisen jälkeen. Se on käyttökelpoista niin kauan kuin siihen lisätty väkevä happo kykenee palauttamaan sen vihreäksi. Tällainen liuos kestää käyttökelpoisena korkeintaan päivän.

Kiinteän ditizonin sijasta voidaan pienten liuosmäärien valmistamiseen myös käyttää ditizonin kloroformiliuosta. Jos kloroformiliuos sisältää 1 200 mg ditizonia litrassa kloroformia, 1 osa tätä liuosta sekoitetaan 19 osaan asetonia. Näin saatu liuos vastaa ominaisuuksiltaan kuivaa ditizonia käyttämällä valmistettua liuosta.

Xyloli-emulsion valmistus:

Tislattuun veteen liuotetaan (saadaan oik. pseudo-liuos) 1 % natrium laurylsulfonaattia (= Duponal C), joka ei saa sisältää raskaita metalleja. Tätä liuosta otetaan 10 ml 250 ml pyroxpulloon ja siihen lisätään 5 ml kemiallisesti puhdasta ksyloliä (joka ei saa muuttaa ditizonin vihreätä asetoniliuosta kellertäväksi edes muutaman päivänkään seisottamisen jälkeen). Pullon sisältöä ravistetaan, kunnes saadaan emulsio. Lisätään vielä 10 ml ksyloliä ja jälleen ravistetaan emulsioksi. Näin jatketaan, kunnes kaikkiaan on lisätty 90 ml ksyloliä. Ksyloliä ei saa koskaan lisätä kerrallaan enemmän kuin mitä pullossa on liuosta ennestään. Kun koko ksyloli-määrä on lisätty, jatketaan ravistamista 5—10 min. eli kunnes emulsio jää pysyväksi. Kun 1 ml:aan emulsiota lisätään 100 ml heikosti hapanta vettä ja ravistetaan, emulsion on pysyttävä maitomaisena ainakin 10—15 sek, mutta ei mielellään kauemmin kuin 1/2 min.

3) Bloom ja Growe (1953) sekä Stanton ja Gilbert (1956, n:o 2) käyttävät ditizonin hiilitetrakloridiliuosta. He käyttävät puskurina seuraavaa liuosta: 50 g ammoniumsitraattia ja 50 g hydroxylaminihydrokloridia liuotetaan 500 ml:aan vettä ja ekstrahoidaan 50 ml erillä 0.01 % ditizonin hiilitetrakloridiliuosta, kunnes ditizoni jää vihreäksi. Ylimäärä ditizonia ekstrahoidaan hiilitetrakloridiililla, kunnes orgaaninen faasi on väritön. Lisätään 5 ml 0.04 %:sta tynolisinisen (Ni-suola) vesiliuosta.

Itse kem. määräys käy näin: otetaan 1 ml tutkittavaa liuosta koeputkeen ja siihen lisätään 1 ml em. puskuria. Lisätään 1.-n HCl-liuosta, kunnes väri juuri ja juuri muuttuu punaiseksi. Lisätään 5 ml 0.001 % ditizoni-liuosta, ravistetaan voimakkaasti 2 min. ja väri verrataan standarttiliuoksista valmistettuihin vastaaviin ekstrakteihin.

Stanton ja Gilbert'in mukaan tällä menetelmällä voi 1 analyytikko tehdä 90 määräystä 8 t:n työpäivänä, mikäli hehkutukset (kts. edellä) suoritetaan 80—100 näytteen erissä, sekä ditizoniravistelut 10 näytteen erissä. Tarkkuus on 30 %, kun näytteen Cu-pitoisuus on 25—4 500 g/ton. Holman (1956, n:o 8) käytti alkoholia ditizonin liuottimena.

4) Stanton ja Gilbert (1956, n:o 4) esittävät myös kromatografisen kuparin pikamääräystavan. Tämä menetelmä perustuu siihen menetelmään, jonka E. C. Hunt, A. A. North ja R. A. Wells (Analyst, 1955, 80, siv. 172) ovat julkaisseet. Näihin töihin viitataan tässäkin yksityiskohtaisten työohjeiden saamiseksi. Periaatteessa tämä tapahtuu siten, että koeliuokseen kastettu suodatinpaperisuikale pidetään ensin HCl—HNO₃-liuoksen yllä, sitten ammoniakkihöyryssä ja vihdoin kehitetään sivelemällä suikale 0.1 % rubeaanihapolla, kuivatetaan ja syntyvä väri verrataan standarttikromatogrammeihin.

Tällä menetelmällä kyetään tekemään 80 määräystä miestä ja päivää kohden, kun näytteiden hehkus tapahtuu 80 näytteen erissä ja kromatogrammien valmistus 10 liuskan erissä. Tarkkuus ± 40 %, kun Cu-pit. on 20—10 000 g/ton.

Kuparin osoittaminen katalyyttisesti (G. A. Bot-Tomley, Analyst (Lond.) 75.501 (1950); 134, 202):

Kupari II ja Rauta III-ionit voidaan määrätä 10⁻⁵—10⁻⁷-moolisissa vesiliuoksissa, niitten katalyyttisen vaikutuksen avulla reaktiossa kaliumbiftalaatin ja vetyperoksidin välillä. Kehittyy hiilidioksiidia ja syntyy tummanruskeaksi värjäytynyt kolloidinen liuos. Väriin esiintymisestä voidaan jäljet Cu⁺²:sta ja Fe⁺³:sta osoittaa. Mitkään muut metallit eivät aiheuta tätä. Ruskea aine on ftaalihapon hapetustuote vetyperoksidilla, joka vain syntyy katalyysaattorin läsnäollessa. CO₂-hajoamisnopeus ja kolloidinen ruskeaksi värjäytyminen enenee kasvavan metallikonsentraation mukaan.

Kuumennetaan 100 ml analyysiliuosta 10 ml:n kanssa kaliumbiftalaattiliuosta, ja 10 ml:n kanssa 20 % H₂O₂ 97—99° C.

10 ⁻⁵	moolinen	liuos	ant.	selvän	väriin	2	min.
10 ⁻⁶	»	»	»	»	»	10	»
10 ⁻⁷	»	»	»	»	»	1	t.

F- ja PO₄⁻³ estävät väriin muodostumisen Fe⁺³:lla, kun taas Cu⁺² reaktiota ne eivät häiritse.

V. Lyijy

1) Stanton ja Gilbert (1956, n:o 2):

Puskuri: 250 g ammoniumsitraattia, 50 g KCN ja 40 g hydroksylaminihydrokloridia liuotetaan 900 ml:aan vettä. Lisätään 15 ml 0.04 % tymoli-

sinisen liuosta ja sitten 2N-ammoniakkia, kunnes saadaan sinivihreä väri. Lisätään vielä 35 ml 0.04 %:n tymolisinisen liuosta ja ekstrahoidaan 50 ml erillä 0.01 % ditizoni-liuosta, kunnes ditizoni pysyy vihreänä. Ylimäärä ditizonia poistetaan ekstrahoimalla kloroformilla, kunnes org. faasi on väritön. Jäljelle jäävä kloroformi poistetaan ekstrahoimalla kolmasti, 25 ml erillä CCl_4 . Vesiosa laimennetaan vedellä 5 litraksi.

Määräys: 125 ml erotussuppiloon otetaan 10 ml puskuria ja lisätään 2 ml tutkittavaa liuosta. Lisätään 2N-amm., kunnes väri käy sinivihreäksi. Lisätään 5 ml 0.001 % ditizonia, ravistetaan kevyesti 12 sek.

Koeputkeen otetaan 10 ml vettä ja 2 pisaraa 10 % KCN-liuosta. Siihen kaadetaan erotussuppilosta orgaaninen osa. Ravistetaan voimakkaasti 10 sek. ja väri verrataan standarttiin.

Roberts (1953) antaa erikoisohjeet lyijyn ja sinkin määrittämiseksi ditizonilla kasvien lehtien tuhkaista.

VI. *Mangaani*

McCarthy ja Lakin (Robertson, 1956) suosittelevat seuraavaa mangaanin määräämistapaa:

Näyte sulatetaan kaliumpyrosulfaatin kanssa, ja liuotetaan happoon. Tällöin näytteen mangaani muodostaa kaliumpermanganaattia, jonka värin syvyys on verrannollinen näytteen mangaanipitoisuuteen. Kokeen suoritus: 16×150 mm putkessa sekoitetaan 0.1 g hienoksi jauhettua näytettä ja 0.5 g kaliumpyrosulfaattia (hyvin jauhettuna) hyvin, ja sen jälkeen kuumennetaan noin kolme minuuttia sen jälkeen kun kaikki aine on sulanut (mikäli sulaminen vaikeutuu, lisätään vielä 0.5 g kaliumpyrosulfaattia). Kun kuumennus on lopetettu, kierretään putkea niin, että sula aine jähmettyy ohuena kalvona putken reunoille. Kun putki on jäähtynyt, siihen lisätään 3 ml typpihappoa (1 : 3). Pannaan vesihauteelle kunnes sulate on hajonnut jauheeksi. Poistetaan vesihauteelta ja lisätään vettä 10 ml tilavuuteen saakka. Täysin jäähtynyt aines suljetaan korkilla ja ravistetaan voimakkaasti. Annetaan seistä 1/2 tuntia. Otetaan toiseen yhtä suureen putkeen 2 ml kirkasta näyteliuosta ja lisätään 2 ml typpihappoa (1 : 3) sekä ravistetaan. Sen jälkeen lisätään 0.2 ml rikkihappoa, ravistetaan, sekä vielä lisätään 0.5 ml fosforihappoa (eliminoidakseen raudan, joka fosforihapon kanssa muodostaa värittömän kompleksin). Lisätään 0.2 ml kaliumperjodaattia, ja putki pannaan 15 min.ksi vesihauteelle, ja tänä aikana putkea vähän väliä ravistellaan. Laimennetaan vedellä 10 ml.ksi, annetaan seistä puoli tuntia ja sen jälkeen väriä verrataan standartteihin. Standardtien valmistuksessa on meneteltävä kaikkia yksityiskohtia myöten samalla tavalla kuin itse näytettä käsiteltäessä (lukuunottamatta tietysti sulatevaihetta).

VII. *Molybdeeni*

Stanton ja Gilbert (1956, n:o 10) suosittelevat ditiolin käyttöä reagenssina.

Koeputkeen otetaan 2 ml tutkittavaa liuosta ja siihen lisätään 2 ml 2.5 %:sta hydroksylaminin suolahappoliuosta. Ravistellaan putkea CO₂:n ylimäärän poistamiseksi ja annetaan jäähtyä. Lisätään 0.5 ml 1 %:sta ditioli-liuosta (1 g ditioli-ampulli upotetaan 40°:een veteen, kunnes reagenssi on sulanut. Avataan ampulli ja ditioli liuotetaan 100 ml:aan amyliasetaat-tia). Ravistellaan kevyesti usein toistaen 20 min:n aikana. Verrataan amyliasetaatiosan väriä standarttiekstraatteihin.

Teho: 60 määr. \pm 40 %, kun 1—2 000 g/ton Mo.

Kuroda & Sandell (1954) antavat seuraavan analyysiohjeen: 0.5 g näytettä hehkutetaan yhdessä 3g Na₂CO₃ kanssa platinaupokkaassa. Sulate liuotetaan kuumaan veteen ja suodatetaan. Kylmä suodos käsitellään ylimäärällä suolahappoa. Liuokseen, jota nyt on 75 ml, lisätään 1 ml 10 % ferro-ammoniumsulfaattia, 3 ml 10 % kaliumtiosyanaattia ja 1.5 ml 10 % stannokloridia (1—N suolahapossa). Seos ekstrahoidaan 5 ml:lla puhdasta isopropyleetteriä, jota ennen käyttöä on ravisteltu stannokloridiliuoksen kanssa. Eetteriosa tutkitaan fotometrisesti. Tarkkuus \pm 10 %, herkkyys 0.1—0.2 ppm Mo.

VIII. *Nikkeli*

1) Bloom (1956) suosittelee dimetylglyoximin ammoniakaalisen sitraattiliuoksen käyttämistä. Liuokseen lisätään lisäksi hydroksylaminihydrokloridia ja Acquet-puhdistajaa. Syntyvä nikkolidimetylglyoximi ekstrahoidaan ksyloliin ja väri verrataan standarttiin. Nopeus on 70 määräystä päivässä, kun Ni-pit. on 100—10 000 g/ton.

2) Stanton ja Gilbert (1956) suosittelevat kromatograafista nikkelin määräämistä, joka on selostettu kuparin yhteydessä.

IX. *Seleeni*

(Lakin, 1956): 1 gramma »tavaraa» pannaan tislaukolviin, sen päälle 1 ml H₂SO₄ ja 3—4 g 48 %:sta HBr:ää, johon on liuotettu 3 % Br₂. Kolvin suuhun pannaan lasivillatuppo estämään osia näytteestä mekaanisesti joutumasta tisleeseen. Kolvia kuumennetaan spriilampulla ja 1—3 ml tislataan 10 ml:n Erlenmeyer-pulloon. Kuumaan tisleeseen lisätään pieniä kiteitä hydroksylamin-hydrokloridia ja natriumsulfiittia. Punainen presipitaatti muodostuu välittömästi, kun tutkittava aine sisältää 50 g/ton Se. Seisottamalla saadaan esille jopa 10 g/ton pitoisuudet. Vertaamalla sakan muodostumista standartteihin, Se-määrä voidaan arvioida —50, +100 %:n tarkkuudella.

X. Sinkki

Stanton ja Gilbert (1956, n:o 2) käyttävät puskurina Na-tiosulfaattiliuosta (250 g Na-tiosulfaattia 500 ml:aan vettä), jota ekstrahoidaan 50 ml erillä 0.01 % ditizonin hiilitetrakloridiliuosta, kuten Cu:n yhteydessä on selostettu. Senjälkeen liuotetaan 612 g Na-asetaattia 700 ml:aan vettä ja lisätään 120 ml jäätikkoa. Kumpikin vesiliuos yhdistetään ja laimennetaan 4 l:ksi.

Itse määräys suoritetaan koeputkessa, johon pannaan 8 ml puskuriliuosta ja siihen lisätään 1 ml tutkittavaa liuosta. Lisätään 5 ml 0.001 % ditizoniliuosta ja ravistetaan voimakkaasti 1 min. Orgaanisen osan väri verrataan standartteihin.

Menetelmän nopeus on 100 määräystä miestä ja päivää kohti ja tarkkuus on $\pm 25\%$, kun Zn-pit. on 25—3 500 g/ton.

XI. Tina

Wood (1956) suosittelee tinan määräämistä maalajeista kolorimetrisesti. Näytettä (0.2 g) ensin kuumennetaan koeputkessa yhdessä ammoniumjodidin (0.5 g) kanssa 500°:ssa kunnes kaikki ammoniumjodidi on haihtunut. Tällöin koeputken yläosa pidetään mahdollisimman kylmänä ja siihen härmistyy ammoniumjodidin ja jodin seosta, jonka mukaan menee myös näytteessä ollut tina. Kun tavara on jäähtynyt, siihen lisätään 5 ml 1N-suolahappoa ja lievästi kuumennetaan, kunnes kaikki härmistynyt aines on liuonnut siihen. Annetaan seistä vähintään 15 min. Otetaan varovasti pipetoimalla liuososa 15×150 mm koeputkeen, joka on kalibroitu 1 ml. välein. Lisätään 4-kertainen määrä puskuriliuosta, jotta pH ei missään tapauksessa olisi yli 2.5. Liuosta lämmitetään, kunnes jodin väri häviää, laimennetaan vedellä 10 ml:ksi, lisätään 1 ml 0.005 %:sta galleini-liuosta. Annetaan seistä 10 min. ja sitten väri (punainen) verrataan standarttisarjaan (tämä on käyttökelpoinen yhden päivän ajan).

Puskuriliuos: 50 g kloorietikkahappoa, 50 g saman hapon Na-suolaa ja 25 g hydroxylamini-hydrokloridia liuotetaan 50 ml:aan vettä.

Galleini-liuos. 10 mg galleinia liuotetaan 100 ml:aan etyylialkoholia. Suodatetaan ja laimennetaan etyylialkoholilla 200 ml:ksi.

Titani ja molybdeeni ovat häiritseviä, mutta ne huomataan, koska ne muuttavat tinalle ominaisen värisävyn.

Työskentelemällä 40 näytteen erissä päästään 80 määräykseen päivässä (8 t.).

XII. Uraani

1) Marrazino (1956) ehdottaa kromatografista menetelmää U:n määräämiseksi kasvintuhkasta. Tuhka liuotetaan mietoon typpihappoon. pH sää-

detään etylendiamintetraetikkahapon dinatriumsuolalla ja dinatriumfosfaatilla. Suodatetaan, jolloin U jää suodatinpaperiin. Tämä poltetaan ja liuotetaan mietoon typpihappoon. U separoidaan paperikromatografiaa käyttäen ja määrätään ferrosyanidilla. Herkkyys: 1—100 g/ton U tuhassa. Nopeus 30 määr. tarkk. $\pm 30\%$.

2) Ostle (1954) käyttää hyväkseen uraaniyhdisteitten fluoressenssi-ilmiötä. Hän suosittelee sulatetta Na_2CO_3 :n, K_2CO_3 :n ja NaF :n kanssa. Tuotteen fluoressenssia verrataan standartin fluoressenssiin ja siitä päätellään U-pitoisuus.

Tässä määräyksessä Fe^{+3} , Co, Cr, Ni, Mn ja Pt ovat haitallisia. Niiden vaikutus voidaan eliminoida tekemällä koenäytteestä rinnakkaismääräys lisäämällä siihen tunnettu määrä U-suolaa.

XIII. *Volframi*

Stanton ja Gilbert (1956, n:o 10):

Otetaan 0.5 ml tutkittavaa liuosta koeputkeen. Lisätään 5 ml 2 % stannokloridi-liuosta ja kuumennetaan vesihauteella 4 min. Lisätään 0.5 ml 1 %:sta ditioli-liuosta (kts. molybdeni). Jatketaan kuumentamista 30 min., aika ajoin ravistetaan. Kun esteriosa on supistunut pieneksi palloksi, otetaan vesihauteelta ja annetaan jäähtyä. Ravistetaan kevyesti esteripisaran liuottamiseksi. Orgaanisen osan väriä verrataan standarteihin. Teho: 40 määr. päivässä.

Tarkk. $\pm 40\%$, kun 4—2 000 g/ton W.

SUMMARY:

ON THE USE OF GROUND WATERS AND ASHES OF PLANTS AS THE AIM OF ORE PROSPECTING:

INTRODUCTION

Geo- and biogeochemical methods have at present, in many countries, an outstanding position in the ore prospecting.

These methods are based on the fact, that the contents in heavy metals of the rock may be reflected by the corresponding contents in disintegration products of this rock, and, furthermore, in groundwaters and in plants growing there upon. Particularly in the conditions of Finland, there are several factors limiting the use of these methods and making them less reliable. Among these factors, the most important ones are the following:

1. The thickness of the overburden is variable. Therefore, it is not always possible to correlate results from different sampling areas.

2. The overburden in Finland is mostly of morainic origin. Thus it is not in situ, but already transported.

3. The flow of ground waters may shift the anomalies away from the actual cause of the anomaly.

4. Often, rather small contents in heavy metals may cause geochemical anomalies of considerable magnitude.

5. The sampling of equivalent material is in many cases difficult, as for instance, if the area to be surveyed consists of swamps, eskers, forest, etc.

In the present paper, especially methods using ground waters and plants have been discussed, and also the hampering factors mentioned above.

The list of references, at the end of this paper, is amplified to contain also many such papers of importance, which have not been referred to in this paper.

DISINTEGRATION OF ROCKS

The disintegration of rocks due to the processes of weathering is in Finland much less conspicuous than it is in many humid countries. In Finland, the most important disintegrating agent has been the glaciation, which also produced large amounts of erratic boulders. These may have derived from the ore bodies, and such boulders have been successfully used in the prospecting for ores in Scandinavia and Finland (e. g. Hyyppä, 1948; Okko, 1948; etc.).

Excepting the boulders, also the finer products of disintegration of rock can be used in the ore prospecting. Such methods, in moraine terrains, are based on the variation of amounts of the heavy-metal-minerals in the drift. Very encouraging results, in this field, have obtained in Finland K. Kauranne and L. Hyvärinen. Their investigations will be published in due time.

In Russia, especially for the prospecting of molybdenite and tungsten, similar methods have been much employed (Sergejev, 1941).

From the point of view of the geochemical prospecting, however, not only the disintegration of the rock, but especially the transfer of the heavy metal cations into solutions is of importance. In these processes, that is the water containing dissolved carbon dioxide and oxygen, which is of outmost importance.

If a sulphide ore is in question, the weathering of sulphides will result in formation of sulphuric acid, which is rapidly increasing the solubility of still untatched sulphides. Thus, the sulphide ores can be traced both controlling the distribution of the sulphate anion, and of respective cations.

THE ORE PROSPECTING AS BASED ON THE ANALYSES OF SOILS

The soil investigation as an aim of prospecting has not been used by the writer of this paper, but this chapter is to be considered as a compilation of the work sofar done elsewhere in this field.

In this connection, also the peat investigations are considered, the use of which in the ore prospecting has been introduced by Salmi (1950, 1955, 1956). Especially for vanadium and molybdenite it seems to work very well. There is also an evidence, that the peats may be succesfully used for any other base metals as well, and especially in such terrains which are mainly covered by march, swamp and bog. In the interpretation of geochemical anomalies of peats, one must take in account, that the cations present in peats may be derived from several sources: 1) from growing plants forming the peat; 2) from solutions circulating in the peat; 3) from the soil particles intermixed with the organic matter.

THE ROLE OF THE GROUND WATERS IN THE PROSPECTING FOR ORES

This method has been much used by the writer in Finland. He used it especially in densely inhabited areas, and obtained his samples from wells. In this chapter, the investigations at Nokia and at Toivakka are described. There was no economic ore, but comparatively low Cu- and Zn- concentrations (resp. less than 0.25 % and less than 0.5 %) in the rock, but still these concentrations were well reflected by the respective metal contents in the ground waters.

In this connection, the acidity of the waters is of importance. Sulphide ores produce usually rather acid waters. At Nokia the lowest pH-value measured was 3.8. In such environment, almost all cations are soluble. If, on the contrary, limestones occur together with ore, the acidity may drop to such an extent that Cu does not longer remain in solution but it precipitates. Therefore, at Nokia, the pH-determinations have been carried out parallel to the chemical analyses.

GEBOTANICAL AND BIOGEOCHEMICAL METHODS

The geobotanical methods, which are based on the assumption that certain plants prefer such growing place where some particular elements are more abundant than elsewhere. Examples of such plants are those characteristic for selenium-rich soils (Cannon, 1952, 1956), some typical of serpentinite rocks (Kotilainen, 1944), etc.

Biogeochemical method uses any plants growing within the area to be prospected. The most suitable plants are those which are as common as possible, and which produce as deep-reaching roots as possible. All kinds of trees could be very suitable (Rankama, 1940), but, unfortunately, it is not always possible to get an uniform sampling using trees.

In Finland, the present author carried out biogeochemical prospecting at Nokia (Cu, Zn, Ni), at Hirola (Cu, Pb), and at Rautio (Mo, Cu). He used there two plants: *Vaccinium vitis idaea* and *Ledum palustre*. Both gave very good results, and especially at Nokia, where also ground waters were examined, the comparison between geochemical and biogeochemical methods was very useful. There, the biogeochemical anomalies are, in general, more shifted away from the actual mineralisation than are the geochemical anomalies.

At Rautio, also the comparison between twigs and leaves of the same plant (*Ledum palustre*) was made. Thereby it revealed, that the copper mainly concentrates into the twings, but for molybdenum there does not appear any difference between twigs and leaves (Marmo, 1955).

CONCLUSIONS

In the conditions of Finland, both geo- and biogeochemical methods reliably reflect the heavy-metal-contents of the underlying rocks. There are, however, so far no means to discriminate the anomalies caused by economic ores and those related to poor dissemination of ore-forming minerals. The geo- and biogeochemical methods are, however, undoubtedly very useful in certain particular cases. For instance: in Finland, the sulphide schists are widely spread. They contain much laminated pyrrhotite causing strong magnetic, and often also very strong electric anomalies. The latter may also be caused by graphite, which is commonly rather abundant in these sulphide schists (Marmo and Mikkola, 1951). Classification of such anomalies may be much facilitated by using, in addition to the geophysical methods, also geo- or biogeochemical methods.

Concerning the biogeochemical methods, there appears one additional limiting factor: The plant samples must be burned before they can be analyzed, which a fact makes the use of biogeochemical methods slow and expensive, and particularly before a suitable oven for field use can possibly be constructed. The same factor is obviously limiting the use of peat in the geochemical prospecting.

In any case, if either geo- or biogeochemical methods are used in such countries where the glaciation has once played an important role in the formation of overburden, the interpretation of all these methods must take into consideration also the facts known from the glacial geology.

APPENDIX: RAPID ANALYTICAL METHODS

In this chapter, a selection of rapid chemical methods, supposed to be useful in the conditions of Finland, is compiled.

LÄHDEKIRJALLISUUTTA

Tähän luetteloon on sisällytetty myös sellaista kirjallisuutta, jota ei tekstissä ole mainittu, mutta jolla saattaa olla merkitystä geo- ja biogeokemiallisiin tutkimuksiin syvennyttäessä.

- ALMOND, HY. (1953) A field method for the determination of manganese in soils. — U. S. Geol. Survey, Open file Rept. 1953.
- ALMOND, HY, ja MORRIS, H. T. (1951) Geochemical technique as applied in recent investigations in the Tintic District. Utah.—Econ. Geol., vol. 46, s. 608—625. 1951.
- AXELROD, J. M. (1946) A field test for vanadium. — Contributions to Geochemistry 1942—1945, U. S. Geol. Surv. Bull. 950, siv. 19—23.
- BABICKA, J., KOMÁREK, J. ja NÉMEC, B. (1945) Gold in animal bodies. — Acta tscheque sci. Bull. internat. 45, siv. 131—137.
- BACH, A. (1899) Formaldoxime as reagent for detecting the presence of very small amounts of copper. — Compt. Rend. des séances de l'Acad. Sci. Tome 128, siv. 363—365.
- BEATH, O. R., GOLBERT, C. S., EPPSON, H. F. (1939) The use of indicator plants in locating seleniferous areas in western United States. — Am. Jour. Botany vol. 26, siv. 259—269 ja 296—315.
- BERGH, H. (1947) On plant available zinc in soil. — Konigl. Videnskap. Selskab Forh. Bd. XX, Nr. 11, siv. 41—44.
- BILLINGS, W. D. (1950) Vegetation and plant growth as affected by chemically altered rocks in the western Great Basin. — Ecology, vol. 31, siv. 62—74.
- BISCHOFF, C. T. (1954) Testing for copper and zinc in Canadian glacial soils. — Mining Eng., vol. 6, Nr. 1, siv. 57—61.
- BLANCHARD, ROLAND ja BOSWELL, P. F. (1925) Notes on the oxidation products derived from chalcopyrite. — Econ. Geol., vol. 20, siv. 613—638.
- BLOOM, H. (1953) Methods used in geochemical prospecting analytical laboratory. (Abstract). — Econ. Geol., vol. 48, siv. 322—323.
- (1955) A field method for the determination of ammonium citrate-soluble heavy metals in soils and alluvium. — Econ. Geol., vol. 50, siv. 533—541.
- (1956) Rapid field method for the colorimetric determination of nickel in geochemical prospecting. — Res. Trabajos presentados. XX Congr. Geol. Int. Mexico, siv. 357—358.
- BLOOM, H. ja GROWE, H. E. (1953) Determination of readily soluble copper, zinc, and lead in soils and rocks; nitric acid digestion. — In: Additional field methods used in geochemical prospecting, US Geol. Surv. Open-File Report released Sept. 16, 1953, siv. 16—24.
- BOGGS, H. M. ja ALBEN, A. O. (1936) Determination of zinc in soils. — Ind. and Eng. Chemistry, Anal. ed., vol. 8 siv. 97—99.
- CANNON, HELEN L. (1952) The effect of uranium-vanadium deposits on the vegetation of the Colorado Plateau. — Am. Jour. Sci., vol. 250, siv. 735—770.
- (1954) Botanical methods of prospecting for uranium — Mining Eng., Febr. 1954, siv. 217—220.

- CANNON, HELEN L. (1955) Geochemical relations of zinc-bearing peat of the Dockport dolomite, Orleans County, New York. — U.S. Geol. Survey, Bull. 1000—D.
- (1956) Advances in botanical methods of prospecting for uranium. — Res. Trabajos presentados. XX Congr. Geol. Int. Mexico.
- CHISHOLM, E. O. (1950) A simple chemical method of tracing mineralisation through light non-residual overburden. — Canad. Min. Metall. Bull., vol. 43, siv. 64—68.
- CLARKE, OTIS M. JR. (1953) Geochemical prospecting for copper at Ray, Arizona. — Econ. Geol., vol. 48, siv. 39—45.
- COOPER, J. R. ja HUFF, L. C. (1951) Geochemical investigation and geochemical prospecting experiment at Johnson, Arizona. — Econ. Geol. vol. 46, Nr. 7, siv. 731—756.
- DEBNAM, A. H. (1954) Geochemical prospecting Mt. Isa, Queensland. — Trans. Inst. Min. Metall. (London), vol. 63.
- DELORME, G. (1939) Iron and manganese in the main desiduous trees of Quebec. — Contributions du Laboratoire de l'Ecole des Hautes Etudes Commerciales de Montreal, No 11.
- DORN, PAUL (1937) Pflanzen als Anzeichen für Erzlagerstätten. — Der Biologe (München), vol. 6, siv. 11—13.
- DUNN, I. T. ja BLOXAM, H. C. L. (1932) The presence of lead in the herbage of soil of lands adjoining coke ovens, and the illness and poisoning of stock fed thereon. — Jour. Soc. Chem. Ind., vol. 51, siv. 100t—102t.
- ERKAMA, JORMA (1947) Über die Rolle von Kupfer und Mangan im Leben der höheren Pflanzen. — Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A II. Chemica 25, siv. 1—105.
- FISCHER, H. ja LEOPOLDI, G. (1936) Nachweis und Bestimmung kleiner Zinkmengen mit Dithizon. — Zeitschr. anal. Chem. vol. 107, siv. 241—269.
- FULTON, R. B. (1950) Prospecting for zinc using semiquantitative chemical analyses of soils. — Econ. Geol. 45, siv. 654—670.
- GINSBURG, I. I. (1957) Опыт разработки теоретических основ геохимических поисков. — Moskova.
- HARBAUGH, JOHN W. (1950) Biogeochemical investigations in the Tri-State district.— Econ. Geol. 45, siv. 548—567.
- HARTSOCK, L. ja PIERCE, A. P. (1952) Geochemical and mineralogical methods of prospecting for mineral deposits. (Translated from Russian). — U.S. Geol. Surv. Circular 127.
- HAWKES, HERBERT, E. JR. (1947) The Geological Survey's geochemical prospecting unit. — Washington Acad. Sci. Jour. vol. 37, siv. 375—376.
- HAWKES, H. E. (1948) Annotated bibliography of papers on geochemical prospecting for ores.—US Geol. Surv. Circ. 28, siv. 1—6.
- (1950) Geochemical prospecting for ores. Chapter 30 in Trask, P.D. Applied sedimentation. John Wiley & Sons Inc. siv. 537—555.
- (1951) What geochemistry is and what it can do. — Min. Congr. Jour., vol. 37, siv. 55—58.
- (1954) Geochemical prospecting investigations in the Nyeba lead-zinc district, Nigeria. — U.S. Geol. Surv. Bull. 1000—B, siv. 47—103.
- ja BLOOM, HAROLD (1955) Geologic application of a test for citrate-soluble metals in alluvium. — Science, vol. 122, siv. 77—78.
- ja BLOOM, HAROLD (1956) Heavy metals in stream sediment used as exploration guides. — Mining Eng., vol. 8, Nr. 11, siv. 1121—1127.
- ja LAKIN, H. W. (1949) Vestigal zinc in surface residuum associated with primary zinc ore in East Tennessee. — Econ. Geol., vol. 44, siv. 289—295.

- HEDSTRÖM, HELMAR ja NORDSTRÖM, ALLAN (1945) Malmletningsteknikens nuvarande ståndpunkt. — Meddel. fr. Jernkontorets Gruvbyrå, vol. 29, siv. 1—10.
- HELTZEN, ANDERS M. ja KVALHEIM, ASLAK (1955) Geokjemiske undersøkelser i Nord-Troms. — Kongl. Norsk. Videnskab. Sels. Forh., Bd., 28, Nr. 14 siv. 67—70.
- HEM, JOHN D. (1950) Geochemistry of Ground Water. — Econ. Geol. 45, siv. 72—81.
- HIBBARD, P. L. (1940) The chemical status of zinc in the soil with methods of analysis. — *Hilgardia*, vol. 13, siv. 12—19.
- (1940) Accumulation of zinc on soil under long persistent vegetation. — *Soil Sci.*, vol. 50, siv. 53—55.
- HOLMAN, R. H. C. (1956) A method for determining soluble copper in soils & alluvium introducing white spirit as a solvent for dithizone. — *Imp. Coll. Geoch. Prosp. Res. Center, Techn. Comm. Nr. 8*, siv. 1—13.
- (1956) Geochemical prospecting studies in the Kilembe Area, Uganda. I. Dispersion of Copper in the drainage system.—*Imp. Coll. Geochem. Prosp. Res. Centre, Techn. Comm. Nr. 9*, siv. 1—136.
- HOLMES, R. S. (1943) Copper and zinc contents of certain United States soils. — *Soil Sci.* vol. 56, siv. 359—370.
- (1945) Determination of total copper, zinc, cobalt, and lead in soils and soil solutions. — *Soil Sci.* Vol. 59, siv. 77—84.
- HUFF, L. C. (1948) A sensitive field test for heavy metals in water. — *Econ. Geol.* vol. 43, siv. 675—684.
- (1951) A sensitive field test for detecting heavy metals in soil or sediment. — *Econ. Geol.* vol. 46, s. 5.
- (1952) Abnormal copper, lead, and zinc contents of soil near metalliferous veins. — *Econ. Geol.*, vol. 47, siv. 517—42.
- (1953) A »fossil» geochemical anomaly near Jerome, Arizona. (Abstract). — *Econ. Geol.*, vol. 48, siv. 327.
- HUNT, E. C., NORTH, A. A. ja WELLS, R. A. (1955) The application of paper chromatography methods of analyses to geochemical prospecting. — *The Analyst*, vol. 80, Nr. 948.
- HYYPÄ, ESA (1948) Tracing of the source of the pyrite-stones from Vihanti on the basis of glacial geology. — *Bull. Comm. géol. Finlande* 142, siv. 97—122.
- JACOBSON, J. D. (1956) Geochemical prospecting studies in the Kilembe Area, Uganda. II. Dispersion of copper in the soil. — *Imp. Coll. Geoch. Prosp. Res. Centre, Techn. Comm. Nr. 6*, siv. 1—160.
- JAKOSKI, J. J., DREYER, R. M. ja WILSON, C. H. (1942) Geophysical investigation in the Tri-State zinc and lead mining district. — *Kansas Geol. Surv. Bull.* 44, siv. 51—77.
- JOHNSON, M. O. (1917) Manganese as a cause of the depression of the assimilation of iron by pineapple plants. — *Ind. and Eng. Chemistry Journ.* vol. 9 siv. 47—49.
- KAURANNE, KALEVI (1951) Outokummun lohkarevastian moreenin mineraaleista. — *Käsikirjoitus Helsingin Yliopiston arkistossa.*
- (1958) On prospecting for molybdenum on the basis of its dispersion in glacial till. — *Bull. Comm. géol. Finlande* 180, siv. 31—43.
- KELLY, W. F. (1948) Cation exchange in soils. — *Am. Chem. Soc. monograph.* n:o 109.
- KENNEDY, V. C. (1950) Geochemical studies in the Coeur d'Alene mining district, Idaho. — *U.S. Geol. Surv. Circular* 168.

- KIVENHEIMO, V. J. (1947) Untersuchungen über die Wurzelsysteme der Samenpflanzen in der Bodenvegetation der Wälder Finnlands. — *Ann. Bot. Soc. Zool. Bot. Fenn.* »Vanamo» Tom 22. No 2, siv. 1—174.
- KIVEKÄS, E. K. (1946) Zur Kenntnis des mechanischen, chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der finnischen Moränen. — *Suomen Maataloustieteell. seuran julk.* 60, 2. (*Acta Agralia Fennica*) siv. 1—110.
- KOEHLER, G. F., HOSTETLER, B. P. ja HOLLAND, H. D. (1954) Geochemical prospecting at Cobalt, Ontario. — *Econ. Geol.*, vol. 49, siv. 378—388.
- KONOVALOV, E. P. (1941) Vesikemiallisista menetelmistä kultamalmien etsinnässä (venäjän kielellä). — *Sovjetskaja Geologija*, vol. 11, No. 2, siv. 114—117.
- KOROLEFF, FOLKE (1950) Determination of traces of heavy metals in sea water by means of dithizone. — *Merentutk. laitos. Julk. Nr.* 145.
- KOTILAINEN, MAUNO, J. (1944) Kasvit erikoislaatuisen substraatin indikaattoreina. — *Soc. Sci. Fenn. Vuosik. XXII, B. Nr.* 6, siv. 3—18.
- »— (1944) Über Flora und Vegetation der basischen Felsen im östlichen Fennoskandien. Floristische-ökologische und soziologische Studie I. — *Ann. Bot. Fenn.* »Vanamo», vol. 20, N:o 1, siv. 1—199.
- KURODA, P. K. ja SANDELL, E. B. (1954) Geochemistry of molybdenum. — *Geochem. Cosmoch. Acta*, vol. 6, siv. 35—63.
- LAKIN, H. W. (1956) A field test for selenium. — *Resum. Trabajos presentados. XX Congr. Geol. Intern. Mexico*, siv. 366—367.
- LAKIN, H. W., ALMOND, H. ja WARD, F. N. (1952) Compilation of field methods used in geochemical prospecting by USGS. — *U.S. Geol. Surv. Circ. Nr.* 161.
- »— STEVENS, R. E. ja ALMOND, H. (1949) Field method for the determination of zinc in soils. — *Econ. Geol.* vol. 44, siv. 296—306.
- LANDEGREN, STURE (1939) Om spektralanalytiska metoder och deras användning vid malmundersökningar och malmprospekteringar.—*Teknisk Tidskr., Bergvetenskap*, vol. 69, siv. 73—78.
- LEACH, PAUL (1947) Simple chemical tests to aid prospectors. — *Eng. and Min. jour.* vol. 148, siv. 78—79.
- LE JOLIS (1861) De l'influence chimique du terrain sur la dispersion de plantes. — *Mem. soc. imp. sci. nat. Cherbourg. Paris.*
- LEYTON, L. (1948) Mineral nutrient relationships of forest trees. — *Forestry Abstracts*, vol. 9, siv. 399—408.
- LINSTOW, VON O. (1929) Bodenanzeigende Pflanze. — *Abh. Preuss. Geol. Landesanst. Neue Folge*, H. 114.
- LOUNAMAA, J. (1956) Trace elements in plants growing wild on different rocks in Finland. A semi-quantitative spectrographic survey. — *Ann. Bot. Zool. Fenn.* »Vanamo», vol. 29, Nr. 4, siv. 1—196.
- LOVERING, T. S., HUFF, L. C. ja ALMOND, H. (1950) Dispersion of copper from the San Manuel Copper Deposit, Pinal Country, Arizona. — *Econ. Geol.* vol. 45, siv. 493—515.
- »—, SOKOLOFF, V. P. ja MORRIS, H. T. (1948) Heavy metals in altered rocks over blind ore bodies, East Tintic district, Utah. — *Econ. Geol.*, vol. 43, siv. 384—399.
- LUCAS, R. E. (1948) Chemical and physical behavior of copper in organic soils. — *Soil sci.*, vol. 66, s. 119—129.
- LUNDEBERG, HANS (1940) The future of geophysics in the light of new developments. — *Canadian Min. Jour.*, vol. 61, siv. 225—226.
- »— (1940) The future of geophysics in connection with plant life. — *California Min. Jour.* vol. 9, No. 9, siv. 5.

- LUNDEBERG, HANS (1941) New techniques in geoexploration. — Mining and Metall., Vol. 22, siv. 257—258.
- LYMAN, CLARENCE ja DEAN, L. A. (1942) Zinc deficiency in pineapple relative to soils and plants. — Soil Sci., vol. 54, siv. 315.
- MALJUGA, D. P. (1944) On the problem of Co, Ni, and Cu content of soil. — Comp. Rend. Acad. Sci. URSS, vol. 43, siv. 207—210.
- »— (1947) О почвы и растений при поисках металлов. — Akad. Nauk. SSSR. Izv., Ser. Geol. 1947. No 3 siv. 135—138.
- MARMO, VLADI (1943) Havaintoja valkokukkaisten ja vaaleakukkaisten kasvimuotojen levinneisyydestä Itä-Karjalassa. — Luonnon Ystävä 47, siv. 161—163.
- »— (1949) Kasvistollisia havaintoja Itä-Vienasta. — Arch. Soc. Zool. Bot. Fenn. »Vanamo» 2 (1947), siv. 76—80.
- »— (1950) Kasveista alustan kallioperän indikaattoreina. — Terra 62, siv. 49—60.
- »— (1953) On the supergene alteration of the sulphides of the sulphide-schists at Nokia. — Bull. Comm. géol. Finlande 159, s. 109—122.
- »— (1953) Biogeochemical prospecting of ores in Finland. — Econ. Geol., vol. 48, s. 211—224.
- »— (1955) Über die Anwendung des Ledum palustre in der Erzprospektion. — Arch. Soc. Bot. Zool. »Vanamo», vol. 9: suppl., s. 170—174.
- »— (1956) On the biogeochemical prospecting of ores. — Res. Trabajos Presentados. XX Congr. Geol. Intern. Mexico, s. 368—369.
- »— (1957) Geology of the Nokia region. Southwest Finland. — Bull. Comm. géol. Finlande 176.
- »— ja MIKKOLA, AIMO (1951) On sulphides of the sulphide-bearing schists of Finland. Bull. Comm. géol. Finlande 156, s. 1—42.
- »— ja METZGER, ADOLF TH. (1953) On the geology of the Hirola region. — Bull. Comm. géol. Finlande 159, s. 99—108.
- MARRAZINO, A. (1956) Field determination of uranium in vegetation. — Res. Trabajos Presentados. XX Congr. Geol. Intern. Mexico. s. 369.
- MC CARTHY, J. HOWARD JR. (1956) Accuracy and precision of field methods of trace analyses used in geochemical exploration. — Res. Trabajos Presentados. XX Congr. Geol. Intern. Mexico. s. 370.
- METSÄVAINIO, KAARLO (1931) Untersuchungen über das Wurzelsystem der Moorpflanzen.—Ann. Bot. Soc. Zool. Bot. »Vanamo» Tom. 1 siv. 1—418.
- MIKKOLA, E. (1938) Ultraemäksisten kivilajien vaikutus kasvillisuuteen Lapissa. — Luonnon Ystävä 42, siv. 21—27.
- MOGG, A. O. D. (1930) The flora of Vryburg District in the relation to the geology. — XV Int. Geol. Congr., South Africa, 1929, Compt. Rend. vol. 2, siv. 638—650.
- »— (1930) A preliminary account of the flora of Pretoria in relation to the geology. — XV Int. Geol. Congr. South Africa, 1929, Compt. Rend. vol. 2, siv. 651—669.
- MONIGATTI, I. D. W. et alia (1847) Indication plants I. Virginia stock as an indicator of lime availability. — New Zealand Jour. Sci. Techn., vol. 29 A, siv. 58—71.
- MORSE, H. W. ja LOCKE, AUGUSTUS (1924) Recent progress with leached ore capping.—Econ. Geol. XIX, siv. 249—258.
- OKKO, VEIKKO (1948) On the Origin of the Alavieska Pyrite boulder. — Bull. Comm. géol. Finlande 142, siv. 21—24.
- OSTLE, D. (1954) Geochemical prospecting for uranium. — Mining Mag., vol. 91, Nr. 4, s. 201—208.
- RANKAMA, KALERVO (1940) On the use of the trace elements in some problems of practical geology. — Bull. Comm. géol. Finlande 126, siv. 90—106.

- RANKAMA, KALERVO (1941) Über eine neue Prospektionsmethode. — Geol. Rundschau, vol. 32, siv. 575—578.
- »— (1945) Kemia malminetsinnän apuna. Geokemialliset ja radioaktiiviset menetelmät prospektauksessa.—Kemian Keskusliiton Eripainoksia, vol. 27, No 4, siv. 3—11.
- »— (1947) Some recent trends in prospecting; chemical, biogeochemical, and geobotanical methods. — Mining and Metall. vol. 28, s. 282—284.
- RATSBBAUM, E. A. (1939) Field spectroanalytical laboratory for servicing prospecting parties (Käännös venäjänkielestä: V. P. Sokoloff). — Razv. Nedr., vol. 10, Nr. 1, s. 38—41.
- REICHEN, L. E. ja LAKIN, H. W. (1949) Field method for the determining of zinc in plants. — U.S. Geol. Survey, Circ. 41, 4 sivua.
- RENICK, B. C. (1924) Base exchange in ground water by silicates as illustrated in Montana. — U.S. Geol. Survey, Water Supply Papers 520, siv. 63—68.
- RIDDELL, J. E. (1954) Geochemical soil and water surveys in Lemieux Township, Chaspe-North County. — Prov. Quebec, Deptm. of Mines, Min. Dep. Br. P.R., Nr. 302.
- ROBERTS, R. O. (1953) Geochemical investigations in Nigeria in 1948 and 1949. — Col. Geol. Min. Res., vol. 3, No 4, s. 347—357.
- ROBERTSON, FORBES (1956) Geochemical prospecting by soil analyses in Montana. With chapter on analytical methods by J. H. McCarthy Jr., and H. W. Lakin. — Montana Bureau of Mines and Geology, Bull. 7.
- ROBINSON, W. O. ja EDGINGTON, GLEN (1945) Minor elements in plants and some accumulator plants. — Soil sci., vol. 60, siv. 15—28.
- ROBINSON, W. C., LAKIN, H. W. ja REICHEN, LAURA A. (1947) The zinc content of plants of the Friedensville zinc slime ponds in relation to biogeochemical prospecting. — Econ. Geol. 42, siv. 572—582.
- ROSENVIST, A. M. ja VOGT, THOROLF (1942) Bestemmelse av kobber i vannprover. — K. norske vidensk. Selsk. Forh., vol. 15, No 22 p. 83—86.
- SAKSELA (SAXÉN), MARTTI (1928) Über den Einfluss des Gesteinsgrundes auf die Vegetation. Beobachtungen aus einem Moränengebiete im mittleren Österbotten. — Fennia 50, Nr. 32, s. 1—19.
- »— (1930) Geologisen kehityksen vaikutuksesta maalajipeitteeseen, maanviljelykseen ja asutukseen Jyväskylän ympäristössä. — Fennia 52, Nr. 8, s. 1—60.
- SAKSELA, MARTTI (1949) Malminetsintä. — Gummerus, Jyväskylä. s. 1—242.
- SALMI, MARTTI (1950) Turpeiden hivenaineista (On trace elements in peat). — Geol. tutk. laitos, Geotekn. julk. 51, s. 1—20.
- »— (1955) Prospecting for bog-covered ore by means of peat investigation. — Bull. Comm. géol. Finlande 169, s. 1—34.
- »— (1956) On the peat chemical ore prospecting in Finland. — Res. Trabajos Presentados, XX Congr. Geol. Intern. Mexico, s. 374.
- »— (1956) Peat and bog plants as indicators of ore minerals in Vihanti ore field in western Finland. — Bull. Comm. géol. Finlande 175.
- SANDELL, E. B. (1944) Colorimetric determination of traces of metals. — New York. s. 1—487.
- SAUKOV, A. A. PERELMAN (1957) Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. — Зап. всесоюзн.минералог. Общ. 2 сер., vol. 86, siv. 267—280.
- SAURAMO, MATTI (1924) Tracing of glacial boulders and its application in prospecting. — Bull. Comm. géol. Finlande 67, s. 1—37.

- SAXÉN, MARTTI: katso SAKSELA (SAXÉN).
- SERGEJEV, E. A. (1941) Физико-химический метод поисков рудных залежаний. — *Мат. всесоюзн. Научно-Исл. Геол. Инст. Геофиз.*, Сборник. 9—10, s. 3—55.
- (1946) Исследование вод как средство поисков полиметаллических месторождений. — *Razv. Nedr.* vol. 12, Nr. 2 s. 51—55.
- ja SOLOVJEV, A. P. (1937) Ионный метод геофизических поисков. — *Мат. геофизики ИНИТРИ*, сборник 3, s. 1—10.
- SHERMAN, C. C. ja MCHARGUE, J. S. (1942) Methods of determination of copper and zinc in soil. — *Assoc. of Off. Agric. Chem.*, Vol. XXV. siv. 510—513.
- SHUMILIN, I. P. (1957) Uraanimalmit ja niiden etsintä. — *Geologi (Helsinki)*, 9 vk., N:o 3—4, siv. 17—24.
- SOKOLOFF, V. P. (1948) Geochemical prospecting for ore, — *Mines Mag.* 38, siv. 21—24.
- (1951) Geochemical exploration for copper in the Walleroo mining district, South Australia. — *Geochim. Acta*, vol. 1, siv. 284—298.
- STANTON, R. E. ja GILBERT M. A. (1956) Copper, lead & zinc in soils, sediments & rocks by dithizone in carbon tetrachloride.—*Imp. Coll. Geoch. Prosp. Res. Centre, Techn. Comm. Nr. 2*, s. 1—9.
- (1956) Arsenic in soils, sediments & rocks by a modified Gutzeit test. — *Ibid.* Nr. 3, s. 1—3.
- (1956) Copper, cobalt & nickel in soils, sediments & rocks by chromatography. — *Ibid.* Nr. 4, s. 1—4.
- (1956) Chromium in soils, sediments & rocks by chromate & by diphenylcarbazide. — *Ibid.* Nr. 5, s. 1—4.
- (1956) Molybdenum & tungsten in soils, sediments & rocks by dithiol. — *Ibid.*, Nr. 10, s. 1—6.
- (1956) Preliminary treatment of soil and sediments samples for analyse. — *Ibid.* Nr. 1, s. 1—8.
- SVENSKA PROSPEKTERINGS AKTIEBOLAGET (1939) P. M. Angående vår geokemisk prospekteringsmetod. *Lund* siv. 1—11.
- SVESCHNIKOV, G. B. ja DOVUTSIN, S. A. (1956) Гальваническое растворение сульфидов и ореол рассеяния тяжелых металлов. — *Геохимия* 1956, No 4, s. 70—75.
- SYLVESTRE, (FRÉRE) C. S. C. (1942) De la distribution du cuivre dans les principaux arbres du Quebec. — *Ecole des Hautes Etudes Commerciales de Montreal*, Contrib. No 18.
- ТИНОМОРОВ, N. I. ja MILLER, S. D. (1946) О физико-химическом методе ионских молибдена в условиях полупустынного климата Северного Прибалкшия. — *Разведка Недр*, 12, No 2, siv. 34—39.
- THYSSEN, ST. V. (1942) Geochemische und pflanzenbiologische Zusammenhänge in Lichte der angewandten Geophysik. — *Beitr. zur Angew. Geophysik*, vol. 10, siv. 35—84.
- ТОКАРЕВ, A. N. ja SЧTШЕРВАКОВ, A. V. (1956) Радиогидрогеология. — *Moskova*.
- TRELEASE, S. F. ja BEATH, O. A. (1949) Selenium. Its geological occurrence and its biological effects in relation to botany, chemistry, agriculture, nutrition and medicine. — *New York*.
- VENCOVITS, ISTVAN (1949) Leszivárgó csapadék vizek vegyi összetételének változásai. — *Relationes Annae Instituti Geologici Publici Hungarici* 1949, siv. 203—207.

- VERHOOGEN, JEAN (1938) Thermodynamical calculation of the solubility of some important sulphides, up to 400° C. — Econ. Geol. XXXIII, siv. 34—51 ja 775—778.
- ВИКТОРОВ, S. V. (1955) Использование геоботанического метода при геологических и гидрогеологических исследованиях. — Акад. Наук СССР, Инст. географии. Moskova.
- VOGT, THOROLF (1939) Geokjemisk og geobotanisk malmletning ved Røros. — Kongl. norske videnskap. selsk. Forh., vol. 12, No 23, siv. 81—84.
- (1942) Geokjemisk og geobotanisk malmletning. II *Viscaria alpina* (L.) G. Den som »Kisplante». — Kongl. norske videnskap. selsk. Forh., vol. 15, No 2, siv. 5—8.
- (1942) Geokjemisk og geobotanisk malmletning. III Litt. om plante veksten ved Røros malmene. — Kongl. norske vidensk. selsk. Forh. vol. 15, No 6, siv. 91—94.
- (1942) Sporelementer i myrmalm og sjöalm. — Kongl. norske vidensk. Forh. Vol. 15, No 24, siv. 91—94.
- ja BERGH, H. (1946) Geokjemisk og geobotanisk malmletning X. Bestemmelse av Kobber i jordprøver. — Kongl. norske vidensk. selsk. Forh. vol. 19, No 21, siv. 76—79.
- ja BRAADLIE, O. (1942) Geokjemisk og geobotanisk malmletning. IV Plantevekst og jordbunn ved Rørosmalmene. — Kongl. norske vidensk. selsk. Forh., vol. 15, No 7, siv. 25—28.
- BRAADLIE, O. ja BERGH, H. (1943) Geokjemisk og geobotanisk malmletning. IX Bestemmelse av Cu, Zn, Pb, Mn og Fe i planter fra Rørosfeltet. — Kongl. norske vidensk. selsk. Forh., vol. 16, siv. 55—58.
- ja BUGGE, JENS (1943) Geokjemisk og geobotanisk malmletning. VIII Bestemmelse av kobber i planter fra Rørosfeltet ved kvantitativ röntgenanalyse. — Kongl. norske vidensk. selsk. Forh. vol. 16, No 14, siv. 51—54.
- ja ROSENQVIST, ANNA M. (1942) Geokjemisk og geobotanisk malmletning. VI Bestemmelse av kobber i vannet fra Rørosfeltet. — Kongl. norske Vidensk. Selsk. For., vol. 15, Nr. 23, s. 87—90.
- VOLOBUJEV, V. M. (1957) Опыт применения металлометрии при поисках медных месторождений прожилково-вкрапленного типа в центральном Казахстане. — Разведка и Охрана Недр, vol. 23, No 4, siv. 31—33.
- WARK, W. J. (1955) Geochemical prospecting in lakes and rivers. — Canad. Min. Metall. Bull., April.
- WARREN, HARRY, W. ja DELAVAUULT, ROBERT, E. (1948) Biogeochemical investigations in British Columbia. — Geophysics XIII, siv. 609—624.
- (1949) Further studies of biogeochemistry. — Bull. Comm. Geol. Soc. Amer., vol. 60, s. 531—560.
- (1950) Gold and silver content of some trees and horsetails in British Columbia. Bull. Geol. Soc. Am. 61, siv. 803—820.
- (1953) Biogeochemical investigations in eastern Canada. — Bull. Geol. Soc. Amer., v. 64, s. 1487 (Abstract).
- (1953) Water testing for minerals—a new tool for prospectors.—Western Mines & Oils Rev., July.
- (1954) Variations in the nickel content of some Canadian trees. — Trans. Royal Soc. Canada, vol. 48, ser. III, s. 71—74.
- (1955) Biogeochemical prospecting in northern latitudes. — Trans. Royal Soc. Canada, vol. 49, ser. III, s. 111—115.

- WARREN, HARRY, W. ja FORTESCUE, JOHN A. C. (1955) Sampling in biogeochemistry. — Bull. Geol. Soc. Amer., vol. 66, s. 229—238.
- », DELAVault, ROBERT, E. ja IRISH, RUTH I. (1949) Biogeochemical researches on copper in British Columbia. — Roy. Soc. Canada, Tr., vol. 43, siv. 119—137.
- » (1951) Further biogeochemical data from the San Manuel copper deposit, Pinal County, Arizona. — Bull. Geol. Soc. Am. 62, siv. 919—930.
- WARREN, HARRY, DELAVault, ROBERT E. ja IRISH, RUTH I. (1951) An improved dithizone field test for heavy metals in water. — Bull. Geol. Soc. Amer., vol. 62, a. 609—618.
- » (1952) Biogeochemical investigations in the Pacific North-west. — Bull. Geol. Soc. Am. 63, siv. 435—484.
- » (1952) Preliminary studies on the biogeochemistry of iron and manganese. — Econ. geol. 47, siv. 131—145.
- » (1953) Acetonic dithizone in geochemistry. — Econ. Geol., vol. 48, s. 306—311.
- » ja HOWATSON, C. H. (1947) Biogeochemical prospecting for copper and zinc. — Bull. Geol. Soc. Am. 58, siv. 803—820.
- » ja MATHESON, C. R. (1949) Some relationship between geology and forest growth. — Western Miner 1949, siv. 52—54. 1.
- WEBB, J. S. ja MILLMAN, A. P. (1950) Heavy metals in natural waters as a guide to ore. — Bull. Inst. Min. Metall. Nr. 518, s. 3—16.
- » (1951) Heavy metals in vegetation as a guide to ore; a biogeochemical reconnaissance in West Africa. — Bull. Inst. Min. Metall. Nr. 537.
- WHITE, W. H. (1929) Organisms as guides to copper ore. — Mining. Mag. vol. 40, siv. 26—27.
- » (1950) Plant anomalies related to some British Columbia ore deposits. — Canad. Inst. Min. Metall., Bull. 1950, s. 368—381.
- » ja ALLEN, T. M. (1954) Copper soil anomalies in the boundary district of British Columbia. — Mining Eng., vol. 6, Nr. 1. s. 49—52.
- WILSKA, SEPPO (1952) Trace elements in Finnish ground and mine waters. — Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser A, II. Chimica 46, s. 1—76.
- WILSON, H. D. B. (1953) Geology and geochemistry of base metal deposits. — Econ. Geol., vol. 48. s. 370—407.
- WOOD, G. A. (1956) A rapid method for the determination of small amounts of tin in Soils. — Imp. Coll. Geoch. Prosp. Res. Centre. Techn. Comm. N:o 11. siv. 1—20.
- » ja STANTON, R. E. (1956) A rapid method for the determination of chromium in soils for use in geochemical prospecting. — Imp. Coll. Geoch. Prosp. Res. Centre. Techn. Comm. n:o 7, siv. 1—18.

