

中华人民共和国地质部地球物理探矿研究所

地球物理与地球化学探矿 研究报告文集

第 1 集

中国工业出版社

中华人民共和国地质部地球物理探矿研究所

地球物理与地球化学探矿 研究报告文集

第 1 集

地球化学探矿快速分析方法专集



中国工业出版社

本集共收集了三十篇文章，介紹当前开展地球化学探矿工作时急需并比較成熟的快速分析方法（分化学分析和光譜分析两类），也介紹了若干化探分析中經常用到的特殊技术和輔助技术。測定的元素近三十种，都是普查和勘探有色金属及稀有元素矿床的主要指示元素。

本集中的資料对于目前开展地球化学探矿工作有一定参考价值。

中华人民共和国地质部地球物理探矿研究所
地球物理与地球化学探矿研究报告文集
第 1 集
地球化学探矿快速分析方法专集

*

地质部地质书刊編輯部編輯（北京西四羊市大街地质部院内）

中国工业出版社出版（北京佟麟閣路丙10号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092\frac{1}{16}$ ·印张 $12\frac{3}{8}$ ·插頁 2·字数268,000

1964年 9 月北京第一版·1964年 9 月北京第一次印刷

印数0001—1,390·定价(科七)**1.80元**

*

統一书号：15165·2536(地质-249)

序 言

地球化学探矿方法在我国普查找矿的实际应用中效果良好，因而正愈来愈广泛地被采用。经过多年来不断发展，方法本身无论在理论基础和方法技术上都有了很大提高，应用的范围也扩大了，在地质普查勘探工作中的地位日益提高。应当指出，在促进地球化学探矿方法发展的诸因素中，测定微量元素的快速分析方法的掌握和发展，是加速地球化学探矿方法发展的一个重要因素。

过去我国的地球化学探矿研究与生产工作，主要在少数物探机构中进行。近几年来，由于综合地质普查勘探方法的开展，地球化学探矿方法普遍地为广大地质队伍及相应的机构所采用。这样，各方面对有关的技术资料，其中特别是关于各种快速分析方法的资料就更显得迫切需要了。

地质部地球物理探矿研究所为了研究工作需要，多年来曾陆续制定了一系列快速分析方法并掌握及改进了若干国外文献中所介绍的快速分析方法，其中绝大多数方法曾在实际工作中使用过，一般地能满足工作要求。本集选择了为当前开展工作所急需并较为成熟的一些方法供有关单位参考。总共收入了三十篇文章，分为化学分析与光谱分析两类，还列入若干化探分析工作中经常用到的特殊技术与辅助技术，其中涉及岩石、土壤及天然水中近三十种元素的测定，这些元素是普查与勘探有色金属与稀有元素矿床的主要指示元素。因而，本集资料对于目前开展地球化学探矿工作是有一定参考价值的。

必须指出，由于这些方法是在不同时期内陆续提出的，其中若干方法专为某一特定地区工作需要而制定，因而对分析条件的考虑可能不够全面和周密，存在着某些缺点。这些缺点由于客观条件的限制，未能全部重行试验，逐一加以修改，疏忽错误之处亦在所难免，希读者予以指正。

此外，为使新转入从事化探分析的工作者对地球化学探矿分析方法的特点和要求有所了解，以便在根据具体要求修改某些方法或制定新的快速方法时有所遵循，因此，于卷首列有“应用于地球化学探矿中的快速分析方法介绍”一文以供参考。

本集的编辑工作由郑康乐、康继本和孙焕振三同志负责。

目 录

序 言

应用于地球化学探矿中的快速分析方法介绍 郑康乐 (1)

化学分析部分

岩石、土壤及植物中铅、锌与铜的快速比色分析法 化探室化学分析组 (9)

岩石及土壤中微迹镉的比色分析法 陈靄璠、彭愷群 (16)

岩石及矿石中微迹硒的快速比色测定法 徐丰孚、李生郁 (22)

岩石及土壤中微迹汞的快速比色分析法 李善芳、何式章、彭愷群 (27)

岩石及土壤中微迹砷的快速分析法 彭愷群、陈国琳、康繼本 (35)

土壤中微迹钼的快速比色法 谢学锦 (39)

天然水中重金属总量、锌、铜、钼、砷的快速测定法 李善芳、陈国琳、楊 珩 (45)

土壤及岩石中镍的野外及室内快速分析法 谢学锦 (52)

岩石及土壤中微迹钴的快速分析法 陈靄璠 (59)

岩石及土壤中铬的快速比色分析法 康繼本 (63)

岩石及土壤中铁的快速比色分析法 李美生、陈国琳 (66)

岩石及土壤中锰的快速比色分析法 康繼本 (70)

岩石及土壤中钛的快速比色分析法 李美生、廖 霞 (73)

岩石及土壤中微量钒的快速比色分析法 李生郁、徐丰孚 (79)

岩石、土壤及矿物中微迹铀的快速比色分析法 李生郁 (86)

岩石中微量铈的硫氰酸盐比色分析法 徐丰孚、康繼本 (96)

岩石、土壤及水系沉积物中磷的快速分析法 李美生、廖 霞 (105)

冷提取技术在地球化学探矿工作中的应用 李美生、李照芳、程敬慈 (118)

从二硫脲废液中回收三氯甲烷及四氯化碳的新方法 李生郁 (126)

光 谱 分 析 部 分

水平电极撒样法半定量光谱分析 孙焕振、黄永芳 (131)

水平电极撒样法光谱分析半自动化摄谱装置 孙焕振、余奉璋 (143)

利用对数旋转扇形板提高半定量光谱分析的精密度 郑康乐、孙焕振、黄永芳 (146)

半定量光谱分析中利用标准黑度标测定谱线黑度的试验 孙焕振、鄢明才 (153)

应用于快速光谱近似定量分析中的计算尺 郑康乐 (161)

汞的灵敏光谱分析法 郑康乐、仲 平 (168)

铍的快速近似定量光谱分析法 孙焕振、鄢明才、仲 平 (176)

锂、铷、铯的光谱半定量分析法 孙焕振、鄢明才、余奉璋 (180)

银的灵敏光谱半定量分析法 孙焕振、鄢明才、殷锡鹏 (185)

硼的半定量光谱分析法(铜电极法) 余奉璋 (189)

应用于地球化学探矿中的快速分析方法介紹

郑康乐

三十多年前，人們已利用簡便、粗略而又較灵敏的分析方法来圈定地表矿化的大致范围，縮小勘探目标和评价矿床远景，并研究了一些常見的多金属矿床在地表岩石和残、坡积层中所造成的較强烈异常的特征及其与矿体之間的定性关系。这些工作，奠定了地球化学探矿方法的基础。然而，由于当时所掌握和使用的分析方法，不論其灵敏度和精密度都是很低的，进行分析的元素也只有少数几种，这样就影响到对地球化学探矿方法理論进行深入和細致的探索，同时也大大限制了地球化学探矿方法效能的发挥，使它无法解决在地质普查勘探工作中不断提出的一系列問題——强度微弱和清晰度差的异常的检出；矿致异常与非矿异常的鑑別；深处矿体的评价；稀有元素的普查找矿以及地球化学探矿方法在地质填图和定量估算方面的应用等等。这些問題在今天已逐渐获得解决或可以开始着手去解决，这与微跡分析技术的成就分不开的。分析方法的解决，提供了研究矿床元素活动規律的手段，而元素活动規律的認識和掌握則又是扩大地球化学探矿方法在实际中运用的重要前提。因而，分析方法和技术在发展地球化学探矿方法上的重要性是不能被忽視的。为了加速它的发展，这就需要投以适当力量专门进行地球化学探矿分析方法的研究，而从事这一方面工作的人員首先应熟悉地球化学探矿工作的內容及其对分析化学的各种要求，了解化探分析的特殊性，才有可能制訂出一个完善的，合乎化探野外生产或室内研究工作需要的分析方法。

地球化学探矿方法对分析的特殊要求是什么？概括地說就是：灵敏度高；能解决化探工作中所提出的特定問題；具有一定的准确度和精密度以及快速、簡便、經濟，适合于进行大量生产。茲分別討論于后：

一、灵敏度要求

一般矿物原料分析对分析灵敏度的要求往往停留在該元素的工业品位上，这是由于就目前經濟技术水平，低于工业品位的矿石并无开采价值，不能列入矿产儲量之內，因而就没有必要对它进行化驗分析。从大量样品中，将不够工业品位的样品剔除以节约分析工作量的事实，常見于一般的矿物原料分析室。与此适反，化探工作所感到兴趣的却正是那些采自矿床外围的低于工业品位的样品。

在工业矿床上及其四周，元素含量变化的特征是：由矿床中心向四周逐渐降低，直至达到了与沒有受到成矿作用所影响的外围正常場（背景場）的含量相同为止。因此，高于正常場元素含量的异常范围，大大地超过了矿床的范围——即根据工业品位綫所圈定的范围，而其規模則比矿床巨大数倍至数十倍或百余倍之多。发现这些地球化学异常往往要比

单靠地质观察方法来发现矿床容易得多。化探方法的基本手段也就是要从发现元素的含量异常来发现矿床。但在正常場内的各种物质（岩石、土壤、水等等）中，各种有色和稀有元素的含量极低，如果分析的灵敏度不够，則会导致异常規模大大縮小，甚至消失而使化探工作失去意义。例如，在某地鉛鋅矿床上进行分散流方法試驗，采用了重金属总量($\Sigma M = Cu + Pb + Zn$)作为指标并确定出該地区的异常下限为10微克/克左右。若分析方法的灵敏度可达到或接近此数时,分散流异常长达18公里；若分析灵敏度較低而只达50微克/克时，异常长度减短至 8 公里；若灵敏度低至300微克/克时，异常长度只剩 2 公里了。

化探工作对各元素的分析灵敏度要求如何？近代地球化学对地球外层各圈（岩石圈、土圈、水圈等等）中元素的平均含量进行了較詳細的研究，提供了很多的有关数据。以平均含量——克拉克值作为对分析灵敏度的基本要求是比較合理的，也就是分析的灵敏度不应低于相应的平均含量。但鑑于不同岩性、土质和水质中某些元素的含量往往与相应的平均克拉克值出入較大，因而仍須根据工作地区的地质和地球化学特点以及具体的工作目的来确定，并以能正确确定出背景值为限。例如，Cr 的平均克拉克值(岩石)为83微克/克，而与Cr矿床成因密切有关的超基性岩的 Cr 平均含量則为2000微克/克，相差24倍。如果工作目的只是在超基性岩内研究鉻鉄矿矿化时，則較低的测定灵敏度已能满足要求，且对工作有利。相反，如在普查或进行地质填图时，化探工作对 Cr 分析的灵敏度应要求到 83 微克/克或更低，否則无法圈出与区别各种鉻含量不等的岩石的分布范围了。

有关元素在岩石、土壤及水中的平均含量及目前化探分析所达到的灵敏度列于下表，供作参考。

元 素	平 均 含 量 (%)			分 析 灵 敏 度			
	岩 石①	土 壤②	水③	光 譜		化 学	
				灵 敏 度* (%)	分析綫波長 (Å)	灵 敏 度 (%)	分析方法
Ag	7×10^{-6}	($\sim 10^{-5}$)	$\sim 10^{-7}$	1.5×10^{-5} 2×10^{-6} **	3280.7		
As	1.4×10^{-4}	5×10^{-4}	$\sim 10^{-7}$	6×10^{-3}	2349.8	1×10^{-3}	古蔡法
B	1.2×10^{-3}	1×10^{-3}	$\sim 10^{-5}$	2×10^{-4}	2496.7		
Ba	6.5×10^{-2}	5×10^{-2}	$\sim 10^{-6}$	2.5×10^{-2}	2335.3		
Be	3.8×10^{-4}	6×10^{-4}	$\sim 10^{-7}$	2.5×10^{-4}	2348.6		
Bi	9×10^{-7}	—	$\sim 10^{-8}$	7.5×10^{-4}	3067.7		
Cd	1.3×10^{-5}	(5×10^{-5})		3×10^{-3}	3261.0	5×10^{-6}	二硫腈法
Ce	7×10^{-3}	5×10^{-3}		5×10^{-2}	3201.7		
Co	1.8×10^{-3}	8×10^{-4}		8×10^{-4}	3405.1	1×10^{-4}	β -亚硝基 α -萘酚法
Cr	8.3×10^{-3}	2×10^{-2}	$\sim 10^{-7} \sim 10^{-5}$	6×10^{-4}	2677.1	1×10^{-3}	二苯偕肼法
Cs	3.7×10^{-4}	(5×10^{-4})		1×10^{-3} **	8521.1		
Cu	4.7×10^{-3}	2×10^{-3}	$\sim 10^{-7} \sim 10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-4}$	3273.9	1×10^{-4}	二硫腈法
F	6.6×10^{-2}	2×10^{-2}	$\sim 10^{-5} \sim 10^{-4}$				
Ga	1.9×10^{-3}	(3×10^{-3})		1×10^{-4}	2493.6		

(續)

元 素	平 均 含 量 (%)			分 析 灵 敏 度			
				光 谱		化 学	
	岩 石①	土 壤②	水③	灵 敏 度* (%)	分析綫波长 (Å)	灵 敏 度 (%)	分析方法
Ge	1.4×10^{-4}	$(\sim 10^{-4})$		2.5×10^{-4}	2651.2		
Hg	8.3×10^{-6}	(1×10^{-6})		$2 \times 10^{-6**}$	2536.5	5×10^{-6}	二硫腈法
In	2.5×10^{-5}	—		2.5×10^{-4}	3039.3		
Li	3.2×10^{-3}	3×10^{-3}	$\sim 10^{-7} \sim -6$	$2.5 \times 10^{-3**}$	8126.5		
Mn	1×10^{-1}	8.5×10^{-2}	$\sim 10^{-5} \sim -4$	5×10^{-3}	2933.1	5×10^{-3}	过锰酸法
Mo	1.1×10^{-4}	2×10^{-4}	$\sim 10^{-8} \sim -7$	1×10^{-4}	3170.3	1×10^{-4}	硫氰酸法
Nb	2×10^{-3}	—		2.5×10^{-3}	3163.4	2.5×10^{-4}	硫氰酸法
Ni	5.8×10^{-3}	4×10^{-3}	$\sim 10^{-7}$	7×10^{-4}	3050.8	5×10^{-3}	α -联肼肟法
P	9.3×10^{-2}	8×10^{-2}		4×10^{-2}	2554.9	1.2×10^{-2}	磷钼钒酸法
Pb	1.6×10^{-3}	1×10^{-3}	$\sim 10^{-7}$	5×10^{-4}	2833.1	1×10^{-4}	二硫腈法
Rb	1.5×10^{-2}	1×10^{-2}		$2.5 \times 10^{-3**}$	7947.6		
Sb	5×10^{-5}	—		8×10^{-3}	2877.9		
Sc	1×10^{-3}	7×10^{-4}					
Sn	2.5×10^{-4}	1×10^{-3}	$\sim 10^{-7}$	3×10^{-4}	2839.9		
Sr	3.4×10^{-2}	3×10^{-2}	$\sim 10^{-5} \sim -4$	5×10^{-2}	3464.5		
Ta	2.5×10^{-4}	—					
Ti	0.45	4.6×10^{-1}	$\sim 10^{-7} \sim -5$	2×10^{-2}	2956.1	2×10^{-2}	过氧化氢法
U	2.5×10^{-4}	1×10^{-4}	$\sim 10^{-8} \sim -7$			1.5×10^{-4}	钍试剂 I 法
V	9×10^{-3}	1×10^{-2}	$\sim 10^{-7}$	2×10^{-4}	3185.4	5×10^{-3}	磷钼钒酸法
W	1.3×10^{-4}	—		2.5×10^{-3}	2896.4	1×10^{-3}	硫氰酸法
Y	2.9×10^{-3}	5×10^{-3}		1×10^{-2}	3327.8		
Zn	8.3×10^{-3}	5×10^{-3}	$\sim 10^{-6} \sim -4$	2×10^{-3}	3345.0	1×10^{-4}	二硫腈法
Zr	1.7×10^{-2}	3×10^{-2}	$\sim 10^{-7}$	5×10^{-3}	3273.0		

① 根据А.П.Виноградов(1962)。② 根据А.П.Виноградов(1957)。③ 根据А.А.Бродский(1961)。

* 采用水平电报撒样法技术。 ** 采用专门的测定方法。

二、精密度与准确度要求

在矿物原料分析中由于要确定矿石品位和提供储量计算数据，因而要求分析的准确度很高，即分析的结果要与矿石中该元素的真实品位完全相符。如果其中略有出入，则会使整个矿床的计算储量发生变化。例如，有一个二百万吨的铜矿，如果铜的分析结果均比真值偏低 1%，则铜的储量将损失达二万吨之巨。由此可见，矿物原料分析对误差，特别是绝对误差必须控制很严。

在地球化学探矿工作中，主要通过元素含量分布上的相对变化来研究元素的活动规律和指导找矿。因而对准确度的要求不必过分严格，否则，不恰当地追求准确度反而造成工

作效率大大降低，成本显著增高，不利于大规模生产，同时也失去了化探的迅速评价的优点。如果化探的目的只单纯地为了发现异常、找到矿体，则不需要准确测出样品中元素的真正含量，可以容许分析中存在有较大的系统误差。然而为了资料的综合研究，以及这个地区与那个地区的对比分析，则系统误差不宜过大，例如不超过 $\pm 100\%$ ，否则这一测区的背景会成为邻测区的异常了。

快速分析方法的准确度可以很方便地与定量分析结果比较而得。在快速方法测定过的样品中，选择一定数量的各种不同性质和不同含量的样品进行定量测定后，将两者的结果在双对数纸上标绘成点子散布图。以定量分析结果为横座标，以快速分析结果为纵座标，将所有的结果点上，根据点子的分布情况可以清楚反映出快速分析方法在不同含量级次内的准确度来。

在地球化学探矿工作中，对分析的精密度要求往往比准确度要求高得多。根据多年的工作经验指出，随着工作的越来越深入，对微迹元素的粗略半定量测定资料已不能满足研究和解释推断的需要了，原因是：化探工作的面越来越广，在稀有元素普查、盲矿体的普查和小比例尺的化探测量等工作中，都要求化探方法检出以粗略半定量方法无法检出的清晰度差的异常，以扩大化探方法的地质效果。另一方面，化探工作对解释推断工作的要求，将逐渐从定性性质过渡到半定量或定量性质，对于数据的研究分析要求更深入一步。因此，数据的可靠程度以及是否能反映出微小变化的迹象，往往是深入分析和得出可靠结论的前提。大量数据的统计处理，不单对灵敏度，而且对精密度都要求有较大提高，并希望达到近似定量水准。

对地球化学探矿分析方法精密度的衡量应从两方面来考虑：（1）分析方法的重现性，亦即方法对同一样品二次测量结果的符合程度如何。重现性可以采用各种不同的方式来表示，在半定量或近似定量分析中一般以最大百分偏差最为方便。设 C_1 与 C_2 为两次测定的结果，且 $C_1 > C_2$ ，则最大百分偏差以 $\Delta = \frac{C_1 - C_2}{C_2} \times 100\%$ 来表示。（2）方法对元素含量变化的识别率，亦即是结果估读所能达到的精密度。识别率可以 $D = \frac{\Delta C}{C} \times 100\%$ 来表示，其中 ΔC 为方法在浓度 C 时恰可以分辨的两个浓度的差别。例如，某种分析方法在测定含量为 100 微克/克的情况下可以区分出 100 微克/克和 120 微克/克，则该方法的识别率约为 20%。

因而，重现性高的方法不一定识别能力也高。另一方面，重现性低的方法强求过高的识别率也是不切合实际的。在地球化学探矿工作中，对微量和微迹元素快速测定方法的精密度要求根据目前的情况是：分析的最大相对偏差应为 30—50%，最低要求为 150%；识别率为 10—25%，最低要求为 50%；视具体的工作目的和要求而可有所变化。

在大规模分析生产过程中，由于操作质量的不稳定，分析的精密度有时不能达到原方法所能达到的标准。严重的则表现在大大降低了方法的精密度。因而在生产中可以根据重现性的检查来反映出分析的实际精密度。在分析的样品中，抽出一定百分数的样品进行重复测定，计算出百分相对偏差，并以累计频率分布曲线来表示偏差的分布情况，作为质量的衡量标准。

三、分析对象与项目要求

金属矿床的地球化学探矿方法主要包括：岩石地球化学方法；土壤地球化学方法；水

地球化学方法和生物地球化学方法。与之相适应，化探工作中经常遇到并需要大量进行分析的物质就有：岩石；单矿物；土壤；水；植物灰等等，而以土壤和岩石为主。如果分析对象为水或植物时，样品还需经过浓缩或灰化等预先处理过程。这些处理过程的改进亦应列在方法研究内容之内，因方便的样品处理方法往往亦是快速分析的前提。

在化探工作中，要求分析的项目通常是元素含量的测定，需要进行测定的元素种类和数目不等，视工作要求而定。例如在小比例尺普查阶段，化探的主要地质任务是发现矿点并进行远景评价，因而化探样品首先需要测定的元素应是那些能够形成独立矿物和单独富集成矿床的元素，以及具有特殊重要意义的元素。这些元素是：Li、Be、B、F、P、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Sr、Zr、Nb、Mo、Ag、Au、Sn、Sb、Ba、Ce、Y、W、Hg、Pb、Bi、U 等约30种。有时为了特殊的研究和地质填图，还希望补充一些有关的分散元素和造岩元素等等。然而，在进行大比例尺详查工作时，由于矿化的情况已初步了解，测定的元素数目可以相应地缩减到3—6种或更少一些。

在前一种情况下，快速光谱半定量分析方法显示了其巨大的优越性，使它成为化探工作中的有力工具。然而还有很多元素，如Ta、Ce、Sb、U等的光谱测定灵敏度还不够，还需使用化学分析方法来弥补。快速半定量化学分析方法虽然不能同时测定数十种元素，然而由于其简便，重现性高，在不需要测定很多元素以及在现场检查异常的情况下，占有重要地位。

在化探工作中，还须测定一些特殊项目，这些项目往往只能使用快速化学分析来完成。例如，在普查硫化物矿床时， SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子往往是重要的间接指标， $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 比值的增高指示出矿化的可能。

重金属总量(ΣM)也是化学分析中常遇的测定项目，在普查多金属硫化物矿床时，由于化学性质比较接近的元素常伴生在一起，利用一种能与几种元素起反应的显色剂来测定这几种元素的总含量，不但减除了测定中元素相互干扰的影响，同时也弥补了方法对元素测定灵敏度的不足。但重金属总量指标的使用首先要求其中所包括的金属元素必须是地球化学行为相近的，因而，它们所造成的总的异常将与它们在单独时所造成的一致。此外，还必须选择一种能与它们同时起反应并产生同样颜色产物的显色剂。例如，最常用的重金属总量测定方法为：以二硫脲测定 $\text{Cu} + \text{Pb} + \text{Zn}$ ，其结果常以相当于Zn的含量单位来表示。

在化探工作中也时常使用部分溶出技术，亦即使用某种溶剂溶出样品中以某种或某些特定形式存在的元素，而不是将该种元素全部从样品中溶出。这样测定出的结果虽然不能代表样品中该元素的真正(总的)含量，但由于只测定了与矿化活动或次生分散活动过程有关的元素部分，反而使异常变得明显清晰，提高了对异常，特别是微弱异常的分辨能力。从另一方面来看，由于分析步骤简化，生产率亦大大提高。

化探工作中，快速分析的项目内容随着它的发展而不断增加，探索新的有效指标不仅是化探工作者的任务，也是化探分析方法研究的新内容。

四、生产率要求

地球化学探矿方法的特点是大量和有系统地采样并进行分析。为了进行普查、勘探，需要进行大量化探样品分析。一个分析站每年所担负的任务往往达数万至数十万样品分析之多，如果不采用简便快速的分析方法，就无法及时取得数据以指导山地工作，同时也大

大增加了化探工作的成本。怎样才算快速、简便？以及怎样才能达到快速、简便？这是分析方法制定人员所关心的。以目前一般水平而言，如果每个工作班（八小时）能进行一百个测定以上则可算基本满足快速要求。但这并不是固定不变的标准。由于没有更好的方法，有时某些生产率略低的分析方法也在化探工作中采用。比较成熟的分析方法的生产率一般都很高。例如，光谱分析每个台班可摄谱 400—1200 个，读谱 1000—5000 测定。化学分析每个组班亦可进行 200—300 测定。象这样的速度，一般正规的化学方法是无法比拟的。

快速化学分析方法中最常用的是简化的比色法，其次是斑点法和色层法。它们之所以能达到如此高的效率，主要是结合了化探工作的要求和样品特性，将分析步骤合理地进行简化，合并等。常用的简化步骤为：

称样：采用定量勺量取。

样品分解：尽量采用简单的酸溶方法，这样，样品的分解可以在试管中进行。避免采用操作麻烦的熔熔方法。在合适的情况下，可以进一步采用冷溶或冷提取技术。

过滤：采用搁置澄清方法。

干扰元素的分离：根据具体情况利用 pH 调节，络合掩蔽和萃取分离等步骤。有时对某些实际上不可能出现的干扰元素不予考虑，或利用不完全溶出的方法减少干扰元素的数目。

比色：肉眼对比被萃取在有机溶剂层中的化合物的颜色。

在光谱分析的情况下，通过采用新技术和设计新的自动控制与测量设备来达到大大提高劳动生产率和减轻劳动强度的目的。

目前，地球化学分析方法的研究正不断地朝着扩大元素测定种类，提高灵敏度和准确度，提高生产率和降低分析成本方向而努力。

水平电极撒样法光谱分析技术的应用，摄谱操作半自动化的实现，含量测读技术的改进等均相应地使光谱分析的生产率、同时测定元素的数目、测定灵敏度和精密度都有很大提高，这标志着我们所掌握的光谱分析技术水平又向前迈进了一步。

除此以外，对于某些易挥发的、在地球化学探矿工作上具有很大意义的元素，如 Hg、Ag 等亦制定了相应的高灵敏度方法，对原生晕方法研究提供了有力的工具。

然而，如何进一步提高其它元素，如 Sb、Bi、In、Tl、Ge、F、Be、W、Nb、Ta、稀土等元素的分析灵敏度仍然是一个致力的方向。

在光谱分析仪器方面，如何进一步使摄谱操作自动化，以及使读谱工作效率进一步提高，亦需要在设备上改进。

对目前一套较成熟的半定量光谱全分析方法还应更进一步扩大其通用性（如扩大到不同性质的岩石的分析上），并提高其精密度和减少系统误差。

化学分析方面，已制定了大部分重要地球化学探矿指示元素的快速测定方法（包括有比色、色层和斑点方法）。对某些目前测定灵敏度还不够的元素仍应继续研究并制定出相应的灵敏分析方法。

除此以外，宏量元素的快速分析方法的制定亦应列入当前研究任务之内。人们已注意到与矿床有关的微迹元素的分布常与宏量元素相关，因而对矿床围岩蚀变，岩相分带等的

研究，将有助于异常的解释推断，并可指望作为間接的地球化学找矿指标。因此，在当前的化探研究工作中，极需取得大批的宏量元素分析数据。即使宏量元素的分析方法已极为成熟，但其分析速度仍然不能满足要求，应当研究与制定出与快速分析方法生产率相媲美的宏量元素分析方法。

阐明微量元素存在状态的物相分析方法研究，亦被認為是研究方向之一。研究参与有关地球化学迁移的微迹元素的存在形式及其規律，不仅可以提供有关地球化学探矿基础理論的有力依据，并能从而提高地球化学探矿方法对异常的检出和分辨能力。

除了目前已掌握的几种分析方法以外，在分析化学領域中，新的成就不断涌现。很多新的物理和物理化学方法，如：放射性分析方法， α -射綫光谱方法以及质谱分析方法等，均将提供化探研究新的有力手段。这些方法均各具其特点，可指望在今后为化探研究，甚至生产中采纳。然而，这些方法目前大都比较复杂，还需作很大努力加以修改才能适合于化探工作的要求。

在化学分析方面，微量和超微量化学分析技术的进展以及新的灵敏和特效试剂不断发现，絡合剂的研究成就等，亦有不少可以不断地吸收和改进現有的分析方法。

新成就的出現，要求一个化探分析方法研究者深入地熟悉和了解它們，以便根据化探的需要和要求来判定哪一些将可以利用和发展成为化探分析方法；哪些是当前最适用和最可取的。随时密切注意地球化学探矿方法的新趋向及其对分析化学的新的要求，并不断地和有选择地运用各种分析上的新成就来满足这种要求以推动地球化学探矿事业，这将是地球化学探矿分析方法研究人員的重大任务。

参 考 文 献

- [1] E.A. 謝尔盖耶夫 地球化学探矿法。地质出版社，1954。
- [2] И.И. 金茲堡 地球化学普查方法理論基础。地质出版社，1960。
- [3] H. E. Hawkes (1957) Principles of geochemical prospecting. U.S.G.S. Bulletin 1000-F.
- [4] N. R. Mukherjee & L. M. Anthony Geochemical prospecting general reconnaissance methods. University of Alaska, 1957.
- [5] H.W. 拉金, H. 阿尔蒙特, F.N. 华特 野外条件下地球化学勘探所用的分析方法。金属矿床地球化学探矿論文集，第一輯，353—409頁，地质出版社，1957。
- [6] E.A. 謝尔盖耶夫, П.А. 斯捷潘諾夫 金属量测量样品的光谱分析。金属矿床地球化学探矿論文集，第二輯，301—308頁，地质出版社，1959。
- [7] L. C. Huff, T. G. Lovering, H. W. Lakin & A. M. Myers A comparison of analytical methods used in geochemical prospecting for copper. Econ. Geol. vol. 56. pp. 855—872, 1961.
- [8] С.В. Лончих, В. В. Недлер, Я. Д. Райхбаум Спектральный анализ металлометрических проб. Госгеолтехиздат. Москва, 1959.

附录 土壤及植物中铜、钼与钨的

快速比色分析法

（作者姓名及单位）

化学分析部分

一、样品的处理

在化学分析工作中所处理的样品，以无机样品为主，也有少数有机样品。对于无机样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。对于有机样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。在分析过程中，应注意样品的代表性、准确性、可靠性、可比性等。对于无机样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。对于有机样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。

（一）岩石及土壤样品的处理

在分析岩石及土壤样品时，应注意样品的代表性、准确性、可靠性、可比性等。对于岩石样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。对于土壤样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。在分析过程中，应注意样品的代表性、准确性、可靠性、可比性等。对于岩石样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。对于土壤样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。

在分析过程中，应注意样品的代表性、准确性、可靠性、可比性等。对于岩石样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。对于土壤样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。在分析过程中，应注意样品的代表性、准确性、可靠性、可比性等。对于岩石样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。对于土壤样品，通常是将样品粉碎、筛分、称量、溶解、过滤、沉淀、分离、测定等步骤。

岩石 土壤及植物中鉛、鋅与銅的

快速比色分析法

化探室化学分析組

鉛、鋅与銅是硫化矿床、特别是多金属硫化矿床的有效的地球化学指标。这些元素的快速分析方法早于1954年起已陸續进行試驗，制定了鉛、鋅与銅的二硫脲快速比色方法及銅的二乙氨基甲硫羧酸快速比色法，但上述工作均未作系統整理及編写正式报告。若干物探大队在上述方法的基础上也曾进行实验，并就所发现的問題及所得結果对方法作相应的增修，然而到目前为止仍缺乏一个比較完善而統一的分析方案。为此根据本所习用的分析步驟并参考及綜合了有关实验結果及工作經驗提出下述分析方案。

一、样品的溶解

地球化学探矿工作中所采集的样品以岩石及土壤样品为主，有时也有天然水样品及植物样品。由于天然水样品本身已属溶液状态，而且其含量甚低，本文所述步驟并不适合于水中金属离子的測定，因而不于此討論。而植物样品則除在溶解前增加灰化手續外，溶解、測定等手續与岩石、土壤样品的处理完全相同，因而于此对岩石、土壤及植物样品的溶解方法分別予以討論。

(一) 岩石及土壤样品的溶解

要求測定鉛、鋅或銅的金属量测量样品的性质极为复杂：有与銅鎳矿床有关的基性岩样品，也有与銅鉬矿床有关的酸性岩样品，以至变质岩及灰岩、砂岩等沉积岩样品。土壤样品亦同样因当地基岩岩性的不同及取样层位的不同而有很大的差异，因而欲确定一个通用的溶解方案是并不现实的。然而鉛、鋅及銅的矿物主要以硫化物存在，并且金属量测量对分析数据的要求一般不需非常准确的絕對含量，因而选择一个具有較稳定的提取率的煮解方法仍属可能。

以前对于岩石及土壤样品均采用以5毫升浓硝酸煮解20分钟以分解样品；浓硝酸对于溶解鉛、鋅及銅的性能，特別对于銅的提取率曾对若干地区不同性质的样品进行了許多与氢氟酸加过氯酸或氢氟酸加硫酸分解样品的对比分析。这些資料証明除对于某些低含量样品($n \times 10^{-3}\%$ 以下)外一般浓硝酸的提取率在80—90%之間或接近完全。此后又經大量实验数据証明，以1:1或1:3的稀硝酸煮解可得到与浓硝酸煮解基本一致的結果。鑑于硝酸浓度过高或有王水存在时在比色測定过程中会强烈地氧化二硫脲而产生干扰，因而浓硝酸与王水有时虽能更完全地溶解样品，但在一般工作中仍推荐采用1:1或1:3硝酸溶解。

盐酸或硫酸的溶解能力較硝酸为弱，对个别火成岩样品溶解結果很不稳定，因此如沒有特殊的目的不宜采用。对于某些难溶的样品，則应根据具体情况，选择适当的分解方法，于此不詳細討論。

溶解步驟

称取0.50克样品（可根据多数样品的一般含量适当改变称样量）于溶解管中，加入5毫升1:3硝酸，加热沸騰15分钟，冷却，以蒸餾水稀释至20毫升。攪勻，靜置，澄清后供測定之用。

（二）植物样品的处理及溶解

植物样品可先經干法灰化或經硫酸与硝酸或与过氯酸的混合酸湿法灰化后制成溶液。湿法灰化虽同时能直接将样品制成溶液，但条件較难掌握，灰化不易完全，干法灰化对某些元素常引起揮发而損失，但在地球化学探矿工作中对鉛、鋅及銅尚无明显的影响。

植物样品的处理

将样品晾干后用毛刷刷去尘土（勿以水洗），将叶及枝分开，針叶可折成1厘米左右的小段，闊叶可装在布袋內揉搓成小片。小枝須按一年枝及二年枝分別处理，芽至第一节間为一年枝，第一节至第二节間为二年枝，分別折成1厘米左右的小段。

灰化及溶解

称1—2克处理好的植物样品于25毫升瓷坩堝或硬质玻璃高形烧杯內（如按灰基計算含量則应先称出坩堝重量），加盖，置鉄絲网上，用打气炉或电炉加热，先于低溫下碳化，約經1小时碳化完全后逐漸增高温度使全部灰化成白色灰烬，灰化时可用鉑絲攪拌，在整个处理过程中禁止着火焚燒。灰化完全后如需要則可称出灰份的重量。

于所得灰份中小心加入数滴蒸餾水使湿润，然后加入3毫升1:1硝酸，微热，准确加入17毫升水，攪勻，靜置，澄清后供分析之用。

二、分析方法

岩石及土壤中鉛、鋅与銅的平均含量約均在 $n \times 10^{-3} - n \times 10^{-2}\%$ 之間，但在不同性质的岩石及土壤中其含量有較大的变化，有时可低至 $n \times 10^{-4}\%$ 或更低，而异常含量的变化則更为复杂，因而分析方法的測定下限应为 $n \times 10^{-4}\%$ 。于此提出二硫脲比色法为主要方法，同时并提出銅的二乙氨基甲硫脲羧酸比色法。

（一）鉛的二硫脲比色法

鉛的二硫脲比色測定系在弱碱性溶液中将鉛的二硫脲盐萃取于氯仿中借混色法进行。当水溶液的pH在8.5—11之間时氯仿对鉛的二硫脲盐有最大的萃取率，但pH越高鉄(Ⅲ)与銅(Ⅱ)的氧化作用越为显著，同时二硫脲在水溶液中的溶解度亦随pH的增高而激增，而使混色法无法进行，因而溶液之pH值应严格控制在8.5—9.5之間。

鉄(Ⅲ)与銅(Ⅱ)在碱性溶液中，特別当氰化物存在时能将二硫脲氧化而产生干扰，但当有亚硫酸鈉或盐酸羟胺等还原剂存在时，在測定溶液中可允許有2毫克以下的鉄(Ⅲ)

存在，銅(Ⅱ)的氧化作用則可不予考慮；鹽酸羥胺有更强的还原能力，因此当鉄(Ⅲ)含量較高時可改用鹽酸羥胺，或與亞硫酸鈉混用。

在此 pH 条件下鋅、鎘、銀、銅(Ⅱ)、鉍、錫(Ⅱ)、銻、鉍(Ⅰ)亦與二硫脲作用而产生干扰，前四者可用氰化物掩蔽之。氰化物的浓度增高将使氯仿对鉛的二硫脲鹽的提取率降低，因而必須控制氰化鉀的剂量。銻及鉍的含量一般远較鉛为低，不致引起干攪，錫(Ⅱ)在 0.5 毫克以下无干扰，以硝酸溶解样品時不致大量轉入溶液而产生干扰。鉍在低温热液矿床中一般存在較少可不予考虑。

加入檸檬酸鹽或酒石酸鹽用以防止高价金属氢氧化物的沉淀。

試剂

标准鉛溶液 1000 微克/毫升。称 0.160 克干燥的 $Pb(NO_3)_2$ 溶于少許 1:3 硝酸，在 100 毫升容量瓶中以 0.1 N 硝酸稀释至刻度。亦可以化学純鉛粒以稀硝酸溶解配制之。

取上述浓溶液以 0.02 N 硝酸稀释成 2 微克/毫升供配制标准系列之用。

檸檬酸鉍 20% 水溶液。以二硫脲提純。其法为將檸檬酸鉍溶液置分液漏斗中，加入 10 毫升左右 0.02% 二硫脲氯仿溶液，猛烈搖盪，如二硫脲溶液变色則分出后再加入一份二硫脲溶液搖盪，重复此操作至加入之二硫脲溶液經搖盪后保持原来的綠色不变为止；然后弃去二硫脲溶液，并加入数毫升氯仿搖盪洗去溶于水溶液中的二硫脲，更換氯仿至搖盪后不呈綠色为止。

百里蓝指示剂 0.05%，水溶液。

氨水 一般氨水中均含有重金属离子，对測定有影响。可按下法純化：將浓氨水倒入清洁的干燥器內，于瓷板上置一烧杯不含微跡重金属离子的蒸餾水，將干燥器盖紧，放置过夜，由于氨蒸气溶于蒸餾水中而成純氨水。

亞硫酸鈉 20%，水溶液。以与檸檬酸鉍溶液同样方法提純，为易于洗去溶解在水溶液中的二硫脲，在以氯仿洗滌時可將溶液以盐酸調节 pH 至 7 左右，再以氯仿洗滌。

氰化鉀 10%，水溶液。

二硫脲貯存液 0.03%，氯仿溶液。0.30 克二硫脲置干燥的清洁的小烧杯中，加入少許氯仿，用玻璃棒仔細研磨至成均匀之糊状，以氯仿洗入干燥的 1000 毫升容量瓶中，并以氯仿稀释至刻度，放于冷暗处。

二硫脲工作液 0.003%。將貯存液以氯仿稀释成 10 倍而成。

特殊仪器

在地球化学探矿工作中的快速分析中所用的仪器可直接采用一般化学分析實驗室所通用者，如吸液管、滴定管、天平等，于此不加列举，仅提出下列特殊仪器。

溶解管 类似普通試管，硬质玻璃制，16×150 毫米，在 5，10，15，20，25 毫升处有刻度。

比色管 16×150 毫米，硬质无色玻璃制，具磨砂玻璃塞(磨砂部分长度須 15—20 毫米)，由 1—25 毫升每隔 1 毫升处作一刻度。

溶解架 上层为方形薄鉄片，鉄片上有 25 个直径 17 毫米之圓孔，下层为方形厚鉄盘，边高約 20 毫米，以供放入細砂，上下层間于四角上以 80 毫米长的鉄棍相联。

分析步驟

吸取样品溶液 1 毫升于比色管中，加入 0.5 毫升 20% 檸檬酸鉍，1 毫升 20% 亞硫酸鈉

(或1毫升20%盐酸羟胺), 2滴百里蓝指示剂, 摇匀后以稀氨水与稀盐酸调节 pH, 至溶液恰呈浅蓝色 ($\text{pH} \sim 8.5$), 加入0.5毫升10%氰化钾① 2毫升0.003%二硫腈氯仿溶液, 猛摇半分钟后比色。如含量高于最高色阶时可再加入1—2毫升二硫腈氯仿溶液并猛摇半分钟后比色, 如仍较最高色阶高应减少样品溶液吸取量重新测定。

标准系列按含铅 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0微克, 以与分析步骤相同方法配制, 避免阳光直射, 每日配制新系列备用。

(二) 锌的二硫腈比色法

二硫腈测定锌系在 $\text{pH} 4-5.5$ 之间时萃取入四氯化碳溶液中借混色法进行之。当测定溶液中含有0.5毫克左右的铁(Ⅲ)、镍、铅, 0.1—0.3毫克的铋、镉、钴, 及50毫克以下的铜(Ⅱ)可借加入硫代硫酸钠以掩蔽其干扰。其中某些干扰元素如铜的允许量尚与锌的相对含量有关, 当锌含量很低时则干扰更为明显。增加硫代硫酸钠虽然对上述干扰元素的允许量有所增加, 但由于硫代硫酸钠与锌亦有络合作用而减低锌的萃取率。银与汞在此条件下亦为二硫腈所萃取, 但一般样品中其含量不致引起干扰。

为阻止多价金属离子的水解沉淀, 溶液中应加入柠檬酸盐或酒石酸盐。由于这些试剂对锌亦有络合作用, 因而必须十分准确地控制其用量, 特别在采用柠檬酸盐时尤须注意, 如柠檬酸盐的用量增加1倍时, 比色结果可以降低30%左右。

锌的二硫腈盐在弱碱性溶液中能为四氯化碳完全萃取, 在微酸性溶液中则萃取率随二硫腈的浓度而改变, 但为使反应有较好的选择性以消除干扰, 一般在 $\text{pH} 4-5.5$ 之间选择一固定的 pH 值萃取。由于在此 pH 范围内仅为部分萃取, 且萃取率随 pH 的变动而有显著的变动, 因此必须严格控制 pH 值, 即先将试液仔细调节到合适的酸度(以溴酚绿作指示剂时溶液呈蓝绿色), 然后加入缓冲液, 否则即使加入足够的缓冲液, pH 值仍可能有较大的差异, 而对分析结果引起明显的误差。

试剂

标准锌溶液 100微克/毫升。称0.0500克分析试剂级锌粒溶于5毫升1:1盐酸中, 移入500毫升容量瓶, 以蒸馏水稀释至刻度。

取上述浓溶液以0.02N 盐酸稀释成1微克/毫升的工作液。

柠檬酸铵 4%, 水溶液。以二硫腈提纯。

溴酚绿指示剂 0.05%, 水溶液。

亚硫酸钠 20%, 水溶液。以二硫腈提纯。

醋酸缓冲液 $\text{pH} \sim 4.75$ 。混合等体积2N醋酸与2N醋酸钠溶液, 并用二硫腈提纯。2N醋酸系将35毫升冰醋酸以水稀释至300毫升, 2N醋酸钠为将272.18克 $\text{NaAcO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于水并稀释至1000毫升而得。

硫代硫酸钠 25%, 水溶液。以二硫腈提纯。

① 氰化钾为剧毒药品, 使用时绝对禁止以口吸取溶液, 接触含氰化钾的溶液后应随时洗手。含氰化钾的废液不得随意倾弃, 须按下法加以处理。每200毫升废液中加入25毫升10%碳酸钠溶液及25毫升30%硫酸亚铁溶液, 仔细搅匀后倾入不致污染生活用水的下水道。在野外工作时应选择与地下水及地表水不相连系处挖一深坑, 将已处理的废液倾入, 以土掩盖之。