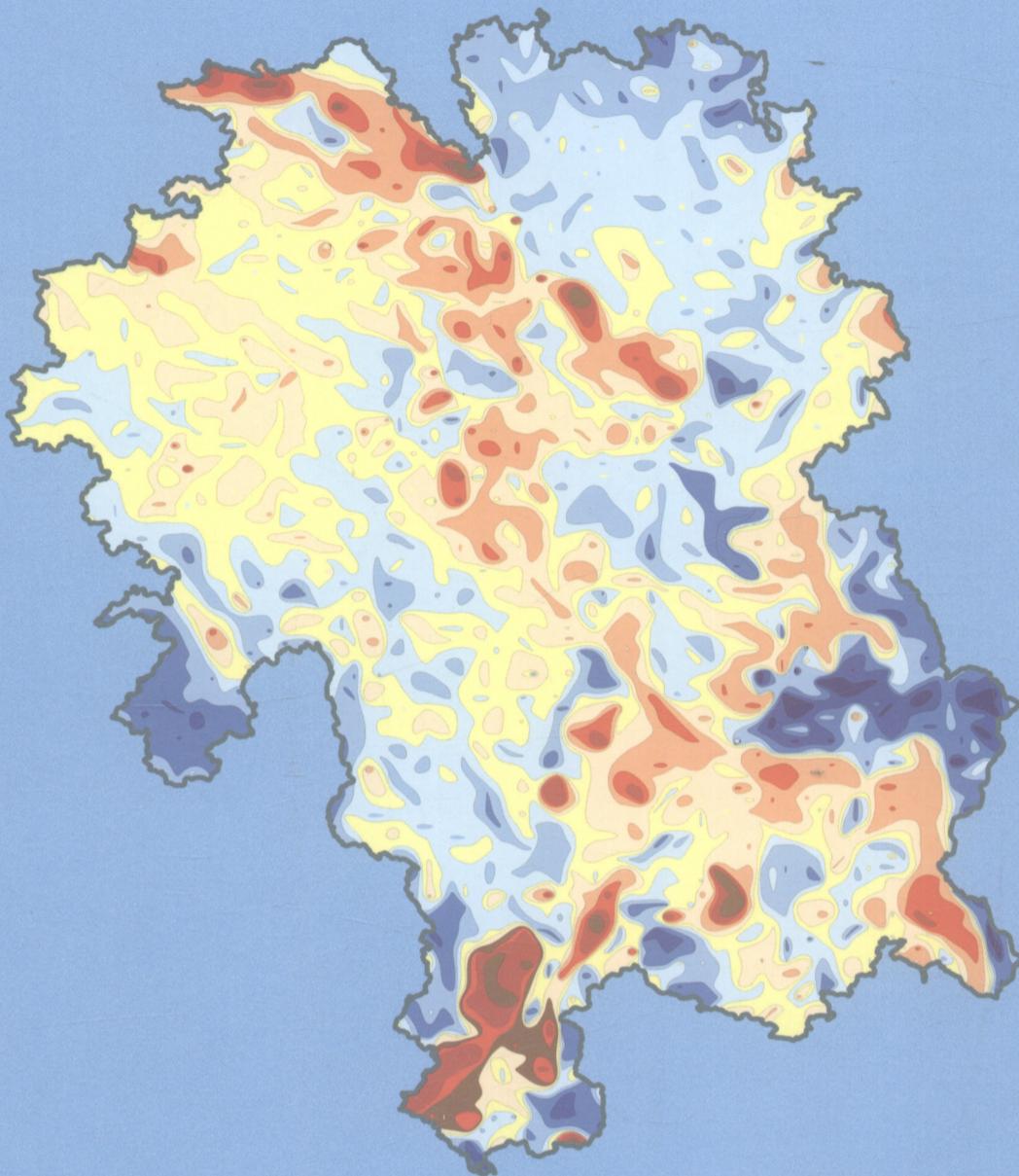


贵州省地球化学图集

Geochemical Atlas of Guizhou Province, China

贵州省地质矿产勘查开发局
主编：冯济舟



地 质 出 版 社



贵州省地圖集

Geological Atlas
of Guizhou Province, China

贵州省地质矿产勘查开发局

主编：冯济舟

地质出版社

· 北京 ·

内 容 提 要

本图集是贵州省区域化探几十年来获得的成果，展示了39种元素在贵州省区域上的分布，其对于地质找矿勘探、环境地质及地质科学研究将起到基础性的作用。

图书在版编目（CIP）数据

贵州省地球化学图集 / 冯济舟主编. —北京：地质出版社，2008. 2

ISBN 978-7-116-05879-8

I. 贵… II. 冯… III. 地球化学—贵州省—图集 IV.
P596.2 - 64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 165123 号

责任编辑：陈军中

责任校对：李 攷

出版发行：地质出版社

社址邮编：北京海淀区学院路 31 号，100083

电 话：(010) 82324508 (邮购部)

网 址：<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱：zbs@gph.com.cn

传 真：(010) 82310759

印 刷：北京地大彩印厂

本：880mm × 1230mm 1/8

张：8.75

数：185 千字

数：1—1000 册

(如对本书有建议或意见，敬请致电本社；如本书有印装问题，本社负责调换)

号：ISBN 978-7-116-05879-8

次：2008 年 2 月北京第 1 版 · 第 1 次印刷

图 号：黔 S (2007) 016 号

定 价：58.00 元

《贵州省地球化学图集》编委会

学术顾问 谢学锦
主编 冯济舟

主任 任吴道生
副主任 任尚彦
委员 冯学仕 邓小万

编图组成员 冯济舟 杨明应 何邵麟 张泽标
刘应忠 袁义生 曾念华

区域化探主要工作者：

鲍灵贞、鲍灵敏、岑守君、陈光荣、陈应轩、陈永军、范元汉、冯济舟、傅建平、海宇清、何邵麟、贺光祥、江玉琴、黄道光、江玉琴、
李正策、廖书铝、刘爱民、刘川勤、刘应忠、刘利平、龙超林、吕金惠、罗洪惠、牛宪章、麻光文、母中天、任明强、任明富、任明强、
舒多友、宋达仁、谭忠业、汤继庆、汤兴望、田翠华、田洪英、田建英、汪修经、汪玉琼、王德强、王顺祥、韦永忠、魏扶轮、
吴刚培、吴汉鸿、吴庆十、吴仲铭、夏勇、肖爱民、肖石曾、徐承铭、杨纪华、杨清群、晏承志、杨廷坤、杨永忠、姚礼发、
叶维、易国贵、袁义生、张春元、张栋全、张家德、张文龙、曾晓池、张玉权、张元庆、张泽标、赵远忠、周祥模、周永芬

区域化探样品主要分析者：

曹忠烈、戴建国、邓治荣、杜芳庭、顾长光、兰薇、李兴森、李英华、李晓燕、卢锦河、毛恒、钱学华、任大恭、盛建豪、孙莲娣、
王昌应、夏云烈、徐家教、杨安文、赵琦、钟奎铮、周雪曼

区域化探资料库、样品库管理员：王瑛、张小平

贵州省地质矿产勘查开发局

2007年2月9日

序 1

生物学的发展经历了从研究生物个体到研究器官、组织、细胞再到基因的过程，而基因的研究使生物学获得了革命性的飞跃发展。当今地质学面临的基本任务是解决矿产资源的最小单位是元素及同位素，而环境问题是与分布有元素是地学研究中最基本的单元，它相当于生物学中的基因。地球化学图就是地球表层的基因图谱，相信各种尺度的地球化学图的编制将对地学的研究和发展起着不可估量的作用，将对解决资源与环境问题起着最主要的支持作用。

地球化学图是化探扫面的最重要的成果。我国的区域化探全国扫面已经进行了28年，覆盖了 $670 \times 10^4 \text{ km}^2$ 的国土面积，使我国拥有了世界上最引人注目的全国范围的地球化学数据库，在解决我国资源与环境问题方面发挥了举世公认的巨大作用，因而受到了各国地学界的高度重视和极高的评价。然而，美中不足的是，尽管世界上已经出版了多本地球化学图集，我国却至今还没有一本正规的地球化学图集。《贵州省地球化学图集》的问世，开了这方面的先河。

贵州省以岩溶景观的广泛发育为特征。针对岩溶地区的地貌景观和地质地球化学作用，贵州省的化探工作者进行了大量的专门研究，提出了一套具有国际领先水平的岩溶区的区域化探扫面方法，并取得了成功。化探扫面的成功所带来的直接结果是促成了找矿局面的巨大变化，其中最令人激动的是贵州省西南部地区一大批卡林型金矿的发现；经过广大地质工作者的长期努力，这个地区今天已经成为仅次于美国内华达州的世界第二大卡林型金矿新区。相信《贵州省地球化学图集》的出版会对贵州省的矿产勘查和环境监控与治理发挥更大的作用，并希望由此开始，能够有更多的省区的地球化学图集陆续出版，将中国地球化学填图的成果更进一步地推向世界。祝愿贵州省从事应用地球化学工作的同事们取得更大的成就。



(中国科学院院士、中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所名誉所长)

2007年7月18日于北京

序 2 —— 祝贺《贵州省地球化学图集》编制出版

地球化学图是地球化学勘查最重要的成果之一。贵州省地球化学图集，是贵州区域化探扫描面成果的图像化，十分珍贵；这是20多年来贵州勘查地展示了贵州省不同地质背景所反映的地球化学特征，清晰地表现了主要的地层、岩浆岩和主要地质构造的分布规律，较好地显示了重要成矿区带、矿田和大、中型矿床及部分小型矿产地，它必将在今后贵州的地球科学及相关工作领域中发挥巨大的作用。

贵州省是岩溶景观最为发育的地区，在这类地区开展区域地球化学勘查，国内外没有成熟的经验可以借鉴。贵州的勘查地地球化学工作者通过艰苦的劳动，不断地摸索、总结，成功地解决了岩溶景观区特殊的野外工作方法和技术，使工作得以顺利开展，并取得明显效果。特别是把地球化学勘查方法运用到我省的找金工作中，使贵州省的找金工作取得了历史性的重大突破。

在《贵州省地球化学图集》出版之际，我们应该要记住贵州省的勘查地地球化学工作者，是他们在多年的工作中，不怕艰苦，跋山涉水，栉风沐雨，在野外和科研中克服了一个又一个的困难，才取得了今天的区域化探海量的数据资料和丰硕的成果，才能使《贵州省地球化学图集》得以成功地编制。

祝贺《贵州省地球化学图集》出版问世，向贵州省勘查地地球化学工作者表示崇高的敬意！



(贵州省地质矿产勘查开发局党委书记)

2007年2月8日

前言

自从以谢学锦为首的一批地球化学家们提出建议并拟出方案后^[1,2]，原国家地质总局决定开展全国区域化探扫面，贵州省于1978年就立即开展了这项工作。此次贵州省地球化学编图，采用1978年以来开展的1:20万区域地球化学调查成果资料。野外采样方法和所测试39种元素（或氧化物）的检出限、准确度、精密度均按原国家地质总局《区域化探全国扫面工作方法若干规定》^[3]及中华人民共和国地质部行业标准（DZ/T0167—1995）《区域地球化学勘查规范》^[4~6]执行。贵州省区域化探扫面工作主要由贵州省地质物探队（原贵州地质局109队）承担，贵州省区域地质调查研究院（原贵州地质局108队）、贵州省101、103地质队承担了部分图幅工作。化探扫面开始工作前，针对贵州岩溶区广泛分布的情况，首先经过试点研制了一套针对这种特殊景观区的野外工作方法，并写入了规范。

贵州省区域化探采样介质主要为近源头的水系沉积物，采样密度为1~2样/km²。贵州省面积约176 167 km²，共采样233 810件，平均采样点密度1.22件/km²。按每4 km²网格内样品组合为一件样品送实验室分析，共分析基本分析样品44 006件。每个分析样品均测试39种元素（或氧化物），即Ag、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、F、Hg、La、Li、Mo、Nb、Ni、P、Pb、Sb、Sr、Th、Ti、U、V、W、Y、Zn、Zr、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、Na₂O、CaO、MgO。

整个样品分析过程均严格按规范进行了分析质量监控，成图数据质量可靠。这些数据已进入贵州省区域化探数据库。编图采用数据库内一般有效数据46 004个，39个元素共有数据1 794 156个，再加上地理坐标等数据，总数据量达1 886 164个。采用MAPGIS和GeoMDIS软件编制等值线图。所编制的地球化学系列图，充分展示了贵州省不同地质背景的地球化学特征，清晰地反映了主要的岩浆岩、地层和主要构造的分布规律，同时很好地显示了一些重要矿种的成矿区带，矿田和大、中型矿床，部分小型的矿产地。

贵州省区域化探最主要找矿效果，是在黔西南地区找到了一大批微细粒型（卡林型）金矿床，其中有不少是大、中型矿床；对于我国黔西南地区这个新的黄金产地的发现和形成，区域化探起到了至关重要的作用。铅锌、锑、铜、钨锡、钒钼等矿产的找矿及研究，也采用了地球化学填图成果。我们相信图集中内容将会在贵州省矿产普查找矿、成矿远景规划、资源潜力预测，地质填图与基础地质研究、地质环境与土地质量评价，以及其他相关领域产生深远、重要的影响。

回顾20多年来，我省区域化探走过的历程及取得的重大成果，成绩主要归功于专家们科学合理的建议，领导的正确决策，各有关部门的精心组织，科研和生产技术人员的聪明才智，野外化探及分析工作者的辛勤劳动；有了这些才能使区域化探这项庞大的系统工程稳步推进开展。多年工作中，特别是野外第一线的化探工作者，他们为了采集高质量样品，不怕艰苦，跋山涉水，风餐露宿，有一位化探工作者甚至为此献出了宝贵的生命。正是有了他们这种无私奉献的精神，才取得了贵州省区域化探的海量的数据和丰硕的地质成果。

谨此，将《贵州省地球化学图集》献给所有为贵州省区域化探作出贡献的人！

作者
2008年元月

目 次

序 1
序 2——祝贺《贵州省地球化学图集》编制出版

前言	(37)
编图概况	(38)
贵州省地质图	(1)
银 (Ag) 地球化学图	(14)
砷 (As) 地球化学图	(15)
金 (Au) 地球化学图	(16)
硼 (B) 地球化学图	(17)
钡 (Ba) 地球化学图	(18)
铍 (Be) 地球化学图	(19)
铋 (Bi) 地球化学图	(20)
镉 (Cd) 地球化学图	(21)
钴 (Co) 地球化学图	(22)
铬 (Cr) 地球化学图	(23)
铜 (Cu) 地球化学图	(24)
氟 (F) 地球化学图	(25)
汞 (Hg) 地球化学图	(26)
镧 (La) 地球化学图	(27)
锂 (Li) 地球化学图	(28)
锰 (Mn) 地球化学图	(29)
钼 (Mo) 地球化学图	(30)
铌 (Nb) 地球化学图	(31)
镍 (Ni) 地球化学图	(32)
磷 (P) 地球化学图	(33)
铅 (Pb) 地球化学图	(34)
锑 (Sb) 地球化学图	(35)
锡 (Sn) 地球化学图	(36)
锶 (Sr) 地球化学图	(37)
铈 (Ce) 地球化学图	(38)
钍 (Th) 地球化学图	(39)
钛 (Ti) 地球化学图	(40)
铀 (U) 地球化学图	(41)
钒 (V) 地球化学图	(42)
钨 (W) 地球化学图	(43)
钇 (Y) 地球化学图	(44)
锌 (Zn) 地球化学图	(45)
锆 (Zr) 地球化学图	(46)
二氧化硅 (SiO_2) 地球化学图	(47)
三氧化二铝 (Al_2O_3) 地球化学图	(48)
三氧化二铁 (Fe_2O_3) 地球化学图	(49)
氧化钾 (K_2O) 地球化学图	(50)
氧化钠 (Na_2O) 地球化学图	(51)
氧化钙 (CaO) 地球化学图	(52)
氧化镁 (MgO) 地球化学图	(53)
黔西南地区金异常及已发现金矿床位置图	(54)
黔西南地区金异常立体图	(55)
烂泥沟金矿在不同工作阶段地球化学图上的反映	(56)
硼、铜、氧化钾、氧化镁有益元素分级等量线图	(57)
锰、钼、磷、锌有益元素分级等量线图	(58)
砷、镉、铬、铜有害元素分级等量线图	(59)
汞、镍、铅、锌有害元素分级等量线图	(60)
后记	(61)

第四编 概况

地球化学勘查研究地壳中化学元素的空间分布，以岩石、土壤、水系沉积物、水体等为研究介质，它们都与所处的地质背景密切相关。贵州省位于华南板块西南部，为特提斯构造域和滨太平洋构造域的交接部位^[7~9]。贵州地壳具有明显的不均匀性，系典型的大陆地壳结构。在平面上分块分带，表现为不同级别的强变形带和弱变形域彼此镶嵌，组成网状构造。据已有同位素年龄资料，贵州出露最老地层的年代距今1 400 Ma以上。在这漫长的地质历史时期中，经历了众多的地质事件和多次构造作用，铸就了贵州现今这幅复杂的地质图象。在其地质的发展过程中，三叠纪及其以前，主要受特提斯洋的发生、发展和消亡的控制，而侏罗纪以来则受滨太平洋俯冲机制的影响。

(一) 大地构造特征

贵州构造单元的划分，按王砚耕等地质学家的意见，分为“一块两带”，即上扬子陆块、江南造山带和右江造山带^[7~9]（图1）。

上扬子陆块

贵州位于扬子陆块之西南部，其面积占据我省的大部分地域。其基底由早前寒武纪的结晶基底和中新、中元古代的变质基底构成；盖层由晚震旦世至晚三叠世早期的巨厚的海相碳酸盐岩地层组成；侏罗山式褶皱发育且典型。喜马拉雅期造山作用与面型隆升较为强烈且至今仍在继续之中。

江南造山带

贵州位于该带西南段，主要涉及黔东南大部和黔南东部。它的主体为早古生代造山带。结晶基底未出露；新元古代至早古生代的浅变质硅质陆源碎屑地层组成为基底；地壳最上部晚古生代碳酸盐岩地层组成的盖层不发育。构造变形较为复杂，为断裂型造山带。

右江造山带

贵州西南部属此带北段，它的主体是印支-燕山期造山型褶皱。其基底结构与江南造山带相似。晚古生代以后地层为盖层，以中三叠世周缘前陆盆地的边缘碎屑复理石沉积和厚度巨大为特征。该带主要是受特提斯与滨太平洋两大动力系统联合作用形成的较特殊的地质单元。

(二) 地层

贵州的地层发育齐全^[11]，厚达30 000 m以上，从中元古界至第四系均有出露，其分布有由东往西由老更新之势。其地层组分，从中新元古界→古生界→中生界下部→中生界上部→新生界，由海相硅质陆源碎屑地层→海相碳酸盐岩地层→陆相硅质碎屑地层的演变，为我省岩溶和非岩溶两大地质生态空间格局奠定了基础。中、晚元古界以海相碎屑岩地层为主，古生代至中生代初则是海相碳酸盐岩地层占优势，晚三叠世以后

则几乎为陆相碎屑岩地层。寒武纪至早二叠世有古地中海大区生物群（主）和澳大利亚太平洋大区生物群（次），晚二叠世则为华夏植物群。海相三叠纪为特提斯-扬子动物群。

贵州的碳酸盐岩分布广泛、连片出露、岩类齐全、成因多样、厚度很大（累计厚近10 000 m），连续性灰岩和灰岩与碎屑岩互层在全省碳酸盐岩类中所占比例最大。贵州的碳酸盐岩CaO含量高达55%，接近理论值。在贵州扬子地层区从晚震旦世至中三叠世的地层组分以碳酸盐岩为主，其中又以生物成因的石灰岩占重要地位。二叠纪至中三叠世水下重力流形成的灰岩角砾岩也很发育。中上寒武统和下三叠统的蒸发相白云岩厚度较大。

贵州地质历史时期的另一类重要沉积是硅质碎屑沉积。这些硅质碎屑沉积以海相为主，也发育一定的陆相沉积（晚三叠世中期以后）。海相硅质碎屑沉积中，除滨海海沉积外，深水沉积十分发育，上扬子地块的中元古代晚期、新元古代中期和右江褶皱带的中晚三叠世的硅质碎屑浊流沉积分布广，厚度大。

此外，还有一类碎屑岩为火山碎屑岩（凝灰岩），赋存于晚古生代和中生代的一些海相地层中。贵州的凝灰岩类主要产于晚二叠世和早、中三叠世，次为早寒武世和晚泥盆世，其中分布最广的是早、中三叠世之间的“绿豆岩”（凝灰岩），以及晚二叠世峨眉山玄武岩下部和大隆组的凝灰岩。火山碎屑岩中微量元素含量丰富，对表生地球化学作用影响较大。

(三) 岩浆岩

贵州的岩浆岩分布零星。出露面积只占全省面积的约2%，但岩类较全。各时代的超基性-基性-中性-酸性的喷出岩及侵入岩均可见及^[11]。

贵州的火山岩以海相基性火山岩为主，主要为大洋拉斑玄武岩和大陆拉斑玄武岩两个系列。贵州的岩浆岩中分布最广、对表生地球化学作用影响最大的是在贵州西部较为广泛的幔源溢流形成的峨眉山玄武岩，面积约3 200 km²，东薄西厚，厚者达1 249 m。岩石是以高Ti、Fe，低Mg、Ca、K、Na含量中等为特征的高钛玄武岩。

(四) 变质岩

侵入岩在贵州不太发育，但壳源和幔源侵入岩均可见及，其侵入时代主要是中新元古代、晚二叠世，次为早古生代和中生代。花岗质侵入岩分布于黔东北梵净山和黔东南从江县与广西接壤地带，岩体呈岩株状、岩脉、岩基状产出。偏碱超铁镁质岩，在黔东南呈脉状、岩墙状产出，侵入于新元古代及早古生代地层中（以寒武系娄山关群最多）；在黔西南，多呈岩脉和岩墙状产出，个别为岩筒，主要侵位于三叠纪地层中，构成若干规模很小的岩体群（带）。辉绿岩主要出露在黔西北地区和黔西南，多呈岩床状侵入石炭纪、二叠纪地层中。它们同属于与峨眉山地幔柱活动有关的浅层基性侵入岩——辉绿岩。

(五) 构造

贵州的变质作用主要发生在前寒武纪和加里东期，其作用方式多样^[11]。包括区域变质、热接触变质和动力变质作用等。以区域变质作用最为发育、影响范围最大。贵州东部广泛出露的中元古代梵净山群及新元古代的下江群和板溪群均发生区域变质作用，以其中的变质泥质岩和变质碎屑岩厚度最大，分布最广；次为变质火山碎屑岩（凝灰岩）。贵州省的区域变质岩，变质程度低，为绿片岩相，并以呈面状分布的绢云母-绿泥石带广泛发育为特征。沉积结构和构造保存完整，其变质作用往往与造山运动有密切的关系，供热作用可能发生在形变之先，变质强度的递增序列与地层序往往是基本一致。局部地区有动力变质作用叠加而出现黑云母带，其中残留有沉积岩的部分结构、构造特征。

根据地质纪录，贵州中元古代至今经历了多次构造变动，确认的造山作用有5次（即四堡、加里东、印支、燕山、喜马拉雅）^[9]。贵州浅层构造的基本格架定型于中生代，后又遭受新生代构造作用影响，属典型的薄皮构造。据其变形特点及构造样式，可分为四个构造带：即鄂渝黔侏罗山式褶皱带（I）、江南褶断带（II）、南盘江造山型褶皱带（III）和四川盆地边缘宽缓褶皱区（IV）。在（I）中，又可分出三个次级的构造变形区（图2）。

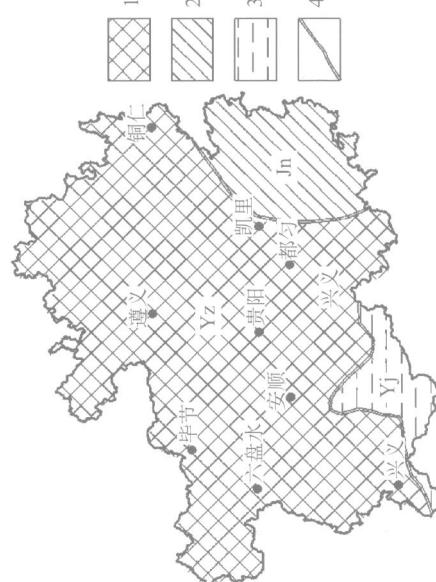


图1 贵州省大地构造单元
(据王砚耕, 1992, 1996)
Yz为上扬子陆块; Jn为江南造山带; Yj为右江造山带
1—早前寒武纪基底; 2—加里东期褶皱(主);
3—印支期褶皱(主); 4—天台期构造单元界线

规模宏大的侏罗山式褶皱卷入的地层虽多，但以古生界最引人注目并为其主体。它有隔槽式、类隔槽式和箱状等多种褶皱型式；其中以隔槽式最为典型，由一系列紧密向斜和平缓背斜平行排布而成。在很多地区还发育了与褶皱轴大致平行的冲断层及斜切轴线的平移（走滑）断层。这些褶皱-冲断层在平面上具有明显

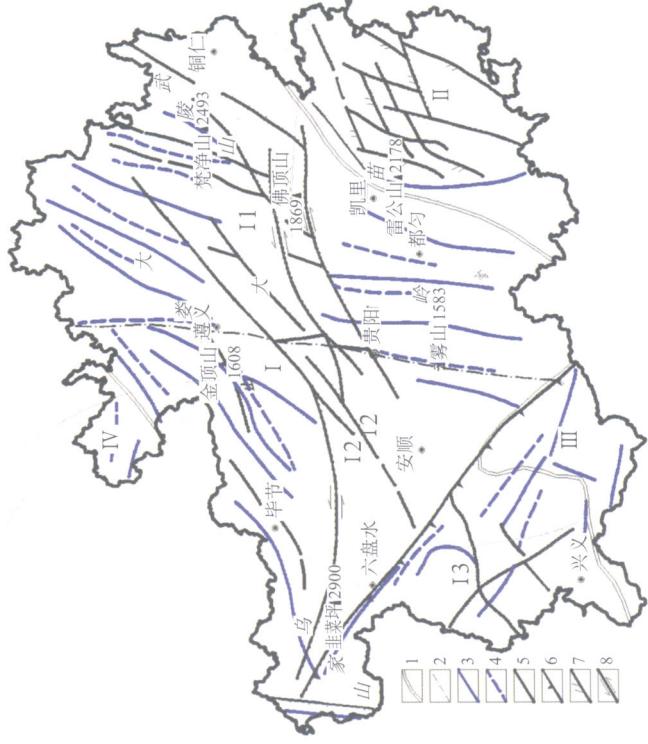


图2 贵州省地质构造略图

(据王砚耕, 1996; 修改)
1—构造界线; 2—构造变形区界线;
3—背斜轴; 4—向斜轴; 5—断层;
6—逆冲断层; 7—剪切断层; 8—走滑断层;
I—贵州侏罗山式褶皱带; I I—武陵山NNE向褶皱冲断带;
I 2—毕节-安顺NE向变形带; I 3—乌蒙山NW向走滑变形带;
II—四川盆地边缘平缓开阔褶皱区;
IV—江南造山型褶皱带;

的分带性, 从总体上来看, 自东(南)向西(北西), 褶皱和断裂的强度均减弱, 卷入的地层亦逐渐变新, 褶皱型式由隔槽式→类隔槽式→疏密波式→箱状褶皱; 逆冲断层亦减少或规模变小, 并为高角度正断层替代。侏罗山式褶皱不仅有褶皱型式的分带性, 而且褶皱方位有南北和东西两个方向的分野。大量资料表明, 它是一个多期活动的复杂断裂带。

黔东南元古宙地层分布区属江南褶皱带的西段, 发育有NNE向和NFF向两大剪裂系统, 它们彼此相交、联合, 构成若干大小不等的菱形或矩形块体, 形成所谓网络状构造。在该带的层状浅变质岩系中, 普遍发育有区域性的劈理(板劈理等), 形成过渡性剪切带。

南盘江造山型褶皱带位于贵州西南部, 是右江造山带的一部分, 在广泛分布的三叠系碎屑岩中断裂褶皱十分发育。

四川盆地边缘宽缓褶皱区, 属四川盆地南部边缘, 仅涉及我省北隅小部分面积。卷入的地层主要是侏罗纪、初白垩纪的陆相碎屑地层(红层), 构造变形比较微弱, 地层产状一般较平缓, 褶皱一般开阔, 断裂构造亦不发育。

二、地貌景观

贵州地貌基本轮廓东西向三级阶梯与南北向两面斜坡构成^[1]。贵州地处我国青藏高原第一梯级到第二梯级的高原山地向东部第三梯级的丘陵平原过渡地带, 地势由西向东逐渐降低, 形成三个阶梯(图3)。同时, 又处于我国长江水系与珠江水系的分水岭地区, 中部高, 南、北低, 形成南、北两面斜坡, 因而又为高耸于四川盆地与广西丘陵间的高原山地。由西向东三个梯级的海拔高程是, 第一梯级海拔约2200~2400m, 由黔西北六盘水、毕节地区一带的高原组成; 第二梯级海拔降到1500~1000m, 由贵州中部山原(黔北、黔南)丘原(黔中)组成; 第三梯级海拔降到800~400m, 由黔东北、黔东南的低山丘陵组成, 与湖南丘陵区连成一片。

贵州地势起伏较大。最高点威宁韭菜坪海拔2900m, 最低点都柳江出省处黎平水口河海拔148m, 高差2752m。全省各地地势起伏有所不同, 一般是大梯级和高原的中心部位地形起伏小, 河流切割浅, 相对高差小, 大多不到200m; 在梯级面的转变地带, 高原边缘以及各大河流的中、下游地区则地形起伏大, 河流切割深, 相对高差大, 约达500~700m。局部隆起的山地则地势起伏更大, 如梵净山、雷公山等强烈隆起的断块山地, 其相对高差可达700~1000m。

贵州的地貌类型复杂多样, 山地遍布全境。由于贵州地处亚热带气候环境, 雨量较为丰富, 多年平均降水量达1100~1300mm, 形成以流水作用为主导的剥蚀-侵蚀地貌系列和岩溶作用为主导的溶蚀地貌系列。它们的形态各异, 地貌类型复杂多样, 全省不仅有高原、山原和山地, 而且还有丘陵、盆地(坝子)和河流阶地等不同类型的地貌。

从勘查地球化学的角度考虑, 贵州的地貌景观区, 可根据岩溶和非岩溶两大地貌类型特点, 分为岩溶景观区和湿润低山丘陵景观区(图4)。

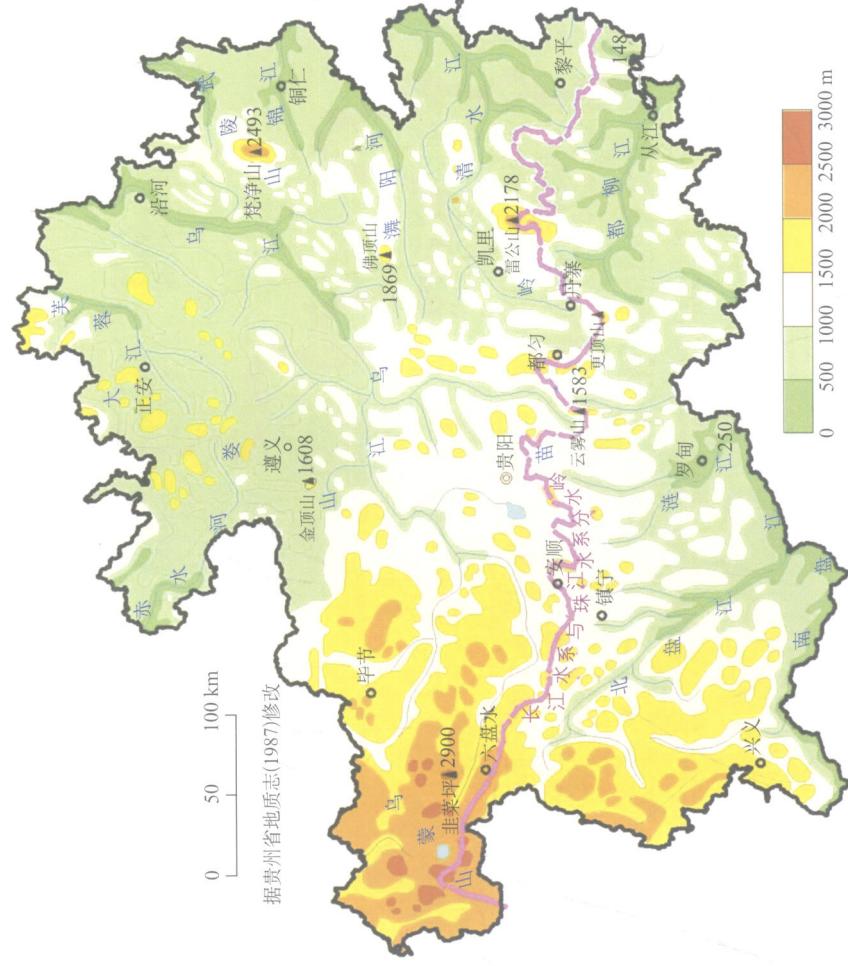


图3 贵州省地势图

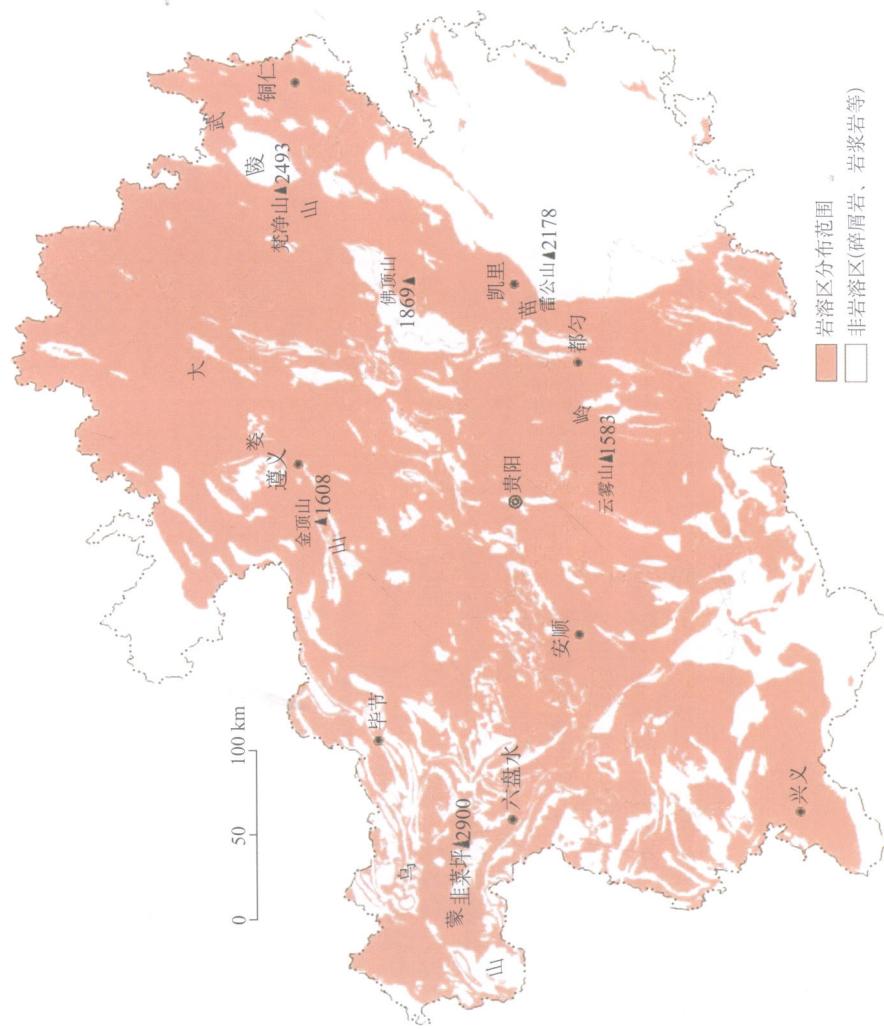


图4 贵州省岩溶区分布图

据贵州省地质志(1987)修改
0 50 100 km

0 500 1000 1500 2000 2500 3000 m

图3 贵州省地势图

除黔东南地区分布大片中、新生代陆源碎屑岩外，其余广大地区均为不同类型的碳酸盐岩分布区。纯碳酸盐岩分布面积 109084 km^2 ，占全省面积的 61.9%^[11]；加上不纯碳酸盐岩出露面积则共有 $13 \times 10^4 \text{ km}^2$ ，占全省总面积的 73%。贵州是世界岩溶地貌发育最为典型的地区之一，也是我国岩溶分布面积最大的省区之一。全省岩溶地貌面积占全国岩溶地貌面积的 12% 左右。

三、主要矿产

贵州矿产资源丰富、分布广泛、门类齐全、矿种众多^[12]。全省共发现各种矿产 123 种，其中查明资源储量的有 76 种；发现矿床（点）3000 余处，其中查明资源储量的矿产地有 1344 处。保有资源储量在全国前 10 位的矿产有 41 种，是建设能源和原材料基地的重要资源基础。

贵州省矿产中最为重要的是沉积成矿作用和浅成中低温成矿作用形成的矿床，其中对勘查地球化学关系最为密切的是浅成中低温成矿作用形成的矿床。

在贵州省的矿产资源中，最为重要的 是煤炭和煤层气，磷矿、铝土矿、锰矿、重晶石，以及金矿和锑矿等。

煤及煤层气保有煤炭资源，居江南 11 省（自治区、直辖市）之首，全国第 5 位；煤层气预测资源量居全国第 2 位。主要分布在东经 108° 以西。铝土矿（镓）保有资源储量居全国第 3 位，主要集中分布在贵阳片区，特别是清镇猫场超大型铝土矿床，资源储量巨大。磷矿（碘、稀土）保有资源储量居全国第 2 位，富磷矿达 $4.5 \times 10^8 \text{ t}$ ，为全国首位；伴生碘、稀土金属。磷矿大型矿床所占资源储量达全省的资源 80% 以上。锰矿保有资源储量居全国第 4 位，集中分布在遵义县及松桃两片区。锰矿中型以上矿床占有资源储量高达 98% 以上。重晶石保有资源储量居全国第 1 位。天柱县重晶石超大型矿床保有资源储量近 $1 \times 10^8 \text{ t}$ 。金矿保有资源储量居全国第 9 位，金矿集中分布在黔西南，这里的卡林型金矿是世界第二大卡林型金矿矿区，占全省总量的 95% 以上。锑矿保有资源储量居全国第 4 位，绝大部分为单锑矿床。

此外，炼镁白云岩、化工用白云岩和水泥原料等矿产资源也很丰富；还有些矿产资源，如铊矿、汞矿、镉矿和砷矿等，贵州都有资源优势，但开采对环境的影响大。

四、样品的采集

贵州省 1978 年开始开展的区域化探扫面，起初按照谢学锦的意见^[1,2]开展工作，他提出了在水系沉积物采样布局中要遵循的原则是：

- 1) 采样点分布尽量均匀；
- 2) 采样点布置在一级水系中及二级水系口上；
- 3) 尽量减轻劳动强度，将采样点布置于易于通行之处；
- 4) 考虑上游汇水盆地的大小，并适当考虑水系的长度；
- 5) 考虑不同自然地理条件下异常的持续性。

并指出，前两条是最重要的。

对水系级别的划分，按惯例大江大河从入海口算起的称为一级水系（如长江），其支流称为二级水系（如乌江）。这种划分方法，到源头我们需要布置采样的水系，将近源头的在 1:5 万地形图上可分辨的水系称一级水系，往其下游两条一级水系归并的称二级水系。

随后遵循原国家地质总局颁发的《区域化探全国扫面工作方法暂行规定》（1980 年）以及原地质矿产部《区域化探全国扫面工作方法若干规定》^[3,4]，逐渐将贵州省区域化探扫面纳入正轨。贵州省区域化探工作从 1978 年开始，1992 年完成野外扫面工作，1993 年完成所有 1:20 万图幅水系沉积物测量地球化学说明书编写，1995 年编制全省区域化探总结^[21]。

贵州省区域化探共计完成 1:20 万图幅 41 个，其中 17 个完整图幅，24 个为跨省图幅，共计取样 233810 件，其中：基本样 219020 件、重复样 14790 件。插入的国家标准物质样（GSD）824 件和贵州省级二级管理样（GRD）4250 件^[21]。

（一）扫面开始前的准备

1. 分析质量监控标准物质的制备

（1）国家级标准物质（二级标准样 GSD1 ~ 12）的制备

由地质部物探局在全国其他省区采样制备，共制备了 12 件。

（2）贵州省级（二级）管理样（GRD）的制备

根据地质部物探局「[1980] 66 号文《关于省级二级管理样制备有关规定》，结合区域化探扫面工作安排必须采用管理样监控样品分析质量的要求，我省于 1980 年进行贵州省级（二级）管理样（GRD）的制备工作，共计采集省级（二级）管理样（GRD）10 件（采集位置见图 5），编号为：贵 GRD31—贵 GRD40。

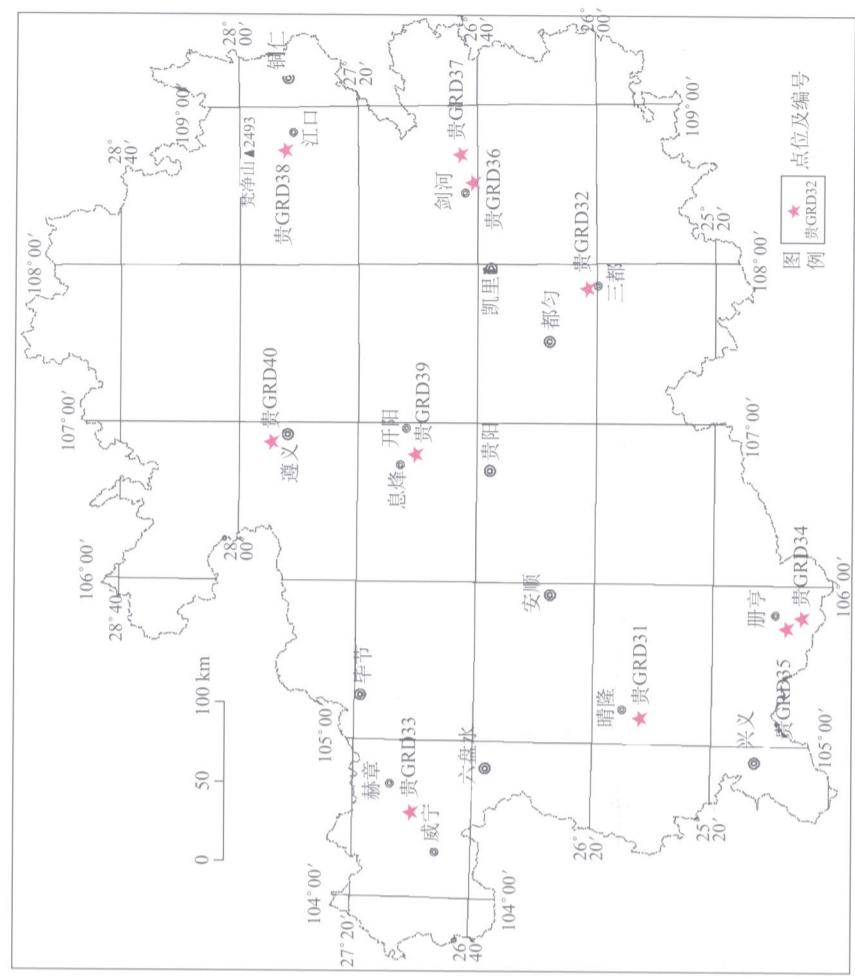


图 5 贵州省二级管理样（GRD）采样位置图

1) 贵州省级（二级）管理样（GRD）采样据全国化探重新扫面要求，“省级标准物质以就地取材”的精神，结合我省自然地理、地质单元、矿产和已知化探异常的存在的分布特点，10 件样品的取样地层位有板溪群、震旦系、寒武系、峨眉山玄武岩、二叠系、三叠系，其上游远距离可能涉及到的矿产有金矿、锑矿、铅锌矿、锰、汞矿、钨锡矿。

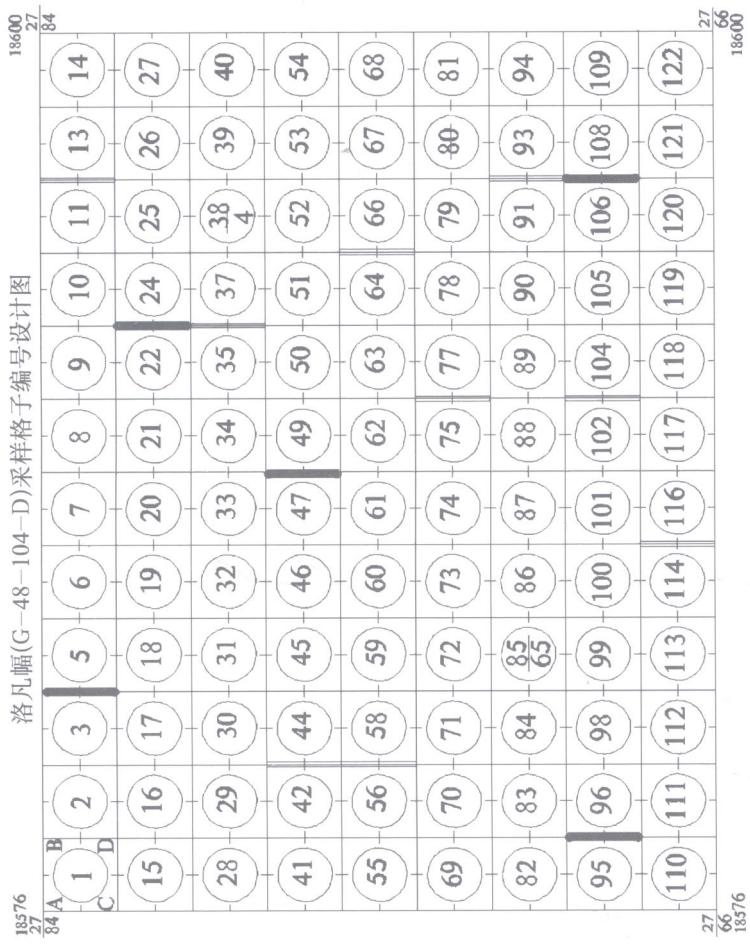
样品主要采于弱矿化点及弱异常区附近正常场区的二、三级水系中的粉沙、细砂、淤泥等样品，重量大于 100 kg。

2) 贵州省级（二级）管理样（GRD）样品加工。野外样品加工：样品经日光晒干后用木锤打碎揉散，过 -40 目筛孔后，全部送河北廊坊地质部分析质量监控站用大型高铝瓷球磨机加工，加工至 -200 目，并测试均匀度和细度。

3) 贵州省级（二级）管理样（GRD）分析化验。为了确定贵州省级（二级）管理样（GRD）的推荐值，将加工好的样品送四川、云南、贵州和湖北等省份实验室分析测试 39 个元素含量。各实验室采用基本相同的分析方法对所送样品做 3 ~ 6 次重复测定，并提供测试报告，经统计计算得贵州省级（二级）管理样（GRD）的推荐值。

2. 区域化探扫面采样点密度、样品粒度试验

在全国区域化探扫面开始之前，以贵州为主进行了岩溶区区域化探扫面方法试点。针对全国 1:20 万区



插入标准样号

插入重複样号

插入重取样大格

插入重取样号

38(1.1)第一次采样第一次分析
85(1.1)第一次采样第一次分析

4(2.1)第二次采样第一次分析
65(2.1)第二次采样第一次分析

23(1.2)第一次采样第二次分析
97(1.2)第一次采样第二次分析

48(2.2)第二次采样第二次分析
107(2.2)第二次采样第二次分析

图 6 采样格子编号设计图
注：此图为贵州省地质局109队（物探队）设计

- 峰丛、峰林洼地岩溶区。洼地多为封闭式和半封闭式，且洼地面积较小，多在0.3 km²以下。采样点主要布置在洼地底部最低处，采集临时水流冲积的土壤样品，采样点密度以1~2点/km²。当洼地小于0.3 km²时，可在2~3个小洼地采样合成一个样品。半封闭式洼地有流水线时，采集水系沉积物样品。
- 岩溶平原（包括大面积的盆地）。这类景观在贵州分布面积很小，主要采集盆地中的土壤样品。用经过实验总结出来的这些采样点布置方法，就能很好地控制扫面面积，取得较好效果。以1:20万安龙幅中的1:5万洛凡幅为例（图7），洛凡幅图幅西部为岩溶区，组成地层岩石以石灰岩为主，东部为碎屑岩区，主要为砂岩、泥质岩。

2. 样品的采集

- 水系沉积物样品
采样部位。采样点布置在二级水系中及一级水系口上，近源头的河床底部、河道岸边与水面接触处。在间歇性水流地区，在干的河道或很少水流的河道中应主要在河床底部采集，在水流较急的河道中要尽量在水流变缓处、水流停滞处、转石背后及河道转弯的内侧有较多细粒物质聚积之处采样。避开厂矿、村镇、交通道路、路口可能带来的污染，在野外如发现原布置的采样点在被导致污染的下游，移动点位至其上游避开污染。
- 土壤样品
采样部位。为了提高样品的代表性，在取样点附近30~50m范围内2~3处采集，组成一个样品。采样重量根据不同地区岩性、样品粒度分布状况而定，但必须保证过60目筛后，样品重量大于150g。

- 无水系分布地区的峰丛、峰林洼地底部最低处，在平地中相对低洼部位。在取样点周围30~50cm范围内取2~3处采样合成一个样。
- 土壤物质
采样部位。表土以下10~20cm深处的土壤，以粘土为主，避开腐殖层物质。

域化探扫描规定是以1 km²为采样单元，试点首先调研了贵州的岩溶地貌类型，认为贵州与勘查地球化学特点有关的岩溶区主要分为岩溶山区、峰丛、峰林谷地及峰丛、峰林洼地，分别对这些地区按采样单元采集不同密度、不同类型的土壤、水系沉积物作为样品，用4点/km²、2点/km²、1点/km²、0.5点/km²的密度，将样品分析结果分别制作等量线图，作为密度试验的基本资料。每地区采集样品30个左右，用不同网目的分样筛，分别用20目、40目、60目、80目、100目样品筛，筛分各类样品进行分析；统计分析数据，制作对比表、绘制对比图，平均值，标准离差；选择分析含量稳定、能客观反映地质背景的地球化学变化规律，能反映已知的矿床（点）相关的元素含量变化规律的样品初加工的粒度作为野外样品初加工粒度。

得出的结论是：岩溶区开展区域化探，在岩溶山区、峰丛、峰林谷地采用采集1、2级水系的水系沉积物或低洼处的干沟中临时水流冲积物或洪积物，在采样点附近多点采集合为一件样品，采样密度每平方千米采集1~2件样品。峰丛、峰林洼地地区，当洼地大于1 km²时，于封闭洼地近底部的干沟中采集临时水流冲积物，几个洼地样品组合为一件原始样品。用这样的方法采样分析，能有效地发现异常、圈定异常，进而找到矿体。岩溶区采样物质多为粘土，粒度对区域化探效果影响不大。岩溶区试点经验被写入规范之中，这是我国首次提出的岩溶区区域化探扫面方法，在我国岩溶区已取得明显找矿效果。在贵州省的碎屑岩分布区，进行了3个图幅的粒度试验。试验后确定贵州的区域化探野外样品加工采用60目筛孔。

（二）野外工作

1. 样品的布设

1) 大格编号表的编制。为使采样点分布尽量均匀，采用格子编号，并控制格子内样品数量。以4km²作为单位格子（大格），按1:5万地形图幅的偶数方里网为界将单格子编号（包含1:20万图幅边廓线的偶数方里网数）。编号顺序自左至右自上而下。以大约50个号码为一批次，任取一个格子作为重复样取样格子，留3个格子编号作3次分析用，另任取4个号码留作为省级（二级）管理样（GRD）插入之用。在每一个1:5万图幅中重複样和省级（二级）管理样（GRD）的位置是随机的。在每一个单位格子中划成4个1 km²的小格，标号顺序自左至右再自上而下为A、B、C、D。

将大格编号表中的内容在1:5万地形图编上相应的号码，图边不足每一个格子中采集的第一个样品脚注为1，第二号样品脚注为2，依此类推。现以1:20万安龙幅中1:5万洛凡幅采样格子编号设计为例（图6）。

2) 样品布设的原则。据上述地貌类型将贵州省分为低山丘陵景区和岩溶景区两个，针对各景区制定相应的工作方法和取样物质，现叙述如下。
A. 低山丘陵景区：化探工作方法以水系沉积物测量为主，采样点密度为1个点/km²，对已发现水系沉积物异常持续性短的陡坡降地区，适当加密到平均点密度1~2点/km²。样品布设的原则如下。
a. 采样点分布均匀，尽可能较大地控制有效面积。95%采样区划分为四类：a. 岩溶山区及低山丘陵区；b. 峰丛、峰林谷地；c. 峰丛、峰林洼地；d. 岩溶平原（包括大面积的盆地）。各类岩溶区的采样方法和采样密度略有差别，分述如下。

a. 岩溶山区和岩溶低山丘陵区。一般有一、二级水系发育和临时性水流，以水系沉积物测量为主，采样密度1点/km²，采样方法与“内地及沿海”地区相同。当无水系时可在洼地底部采集临时水流冲积的土壤样品代替。在采样点附近30~50m范围内2~3处采集组成一个样品。
b. 峰丛、峰林谷地。往往以开放式水系和半封闭式串珠状洼地并存为特征。采样方法以水系沉积物测量为主，土壤测量为辅。水系沉积物测量点主要布置在谷底，采集临时水流冲积物或洪积土壤样品，平均采样密度1点/km²。土壤样品在洼地近底采集坡洪积物。该类地区洼地多大于0.3 km²，在一平方米采样格内择其大者采样，在采样点附近30~50m范围内多点采集合成一个样品，采样点密度一般1~2点/km²。

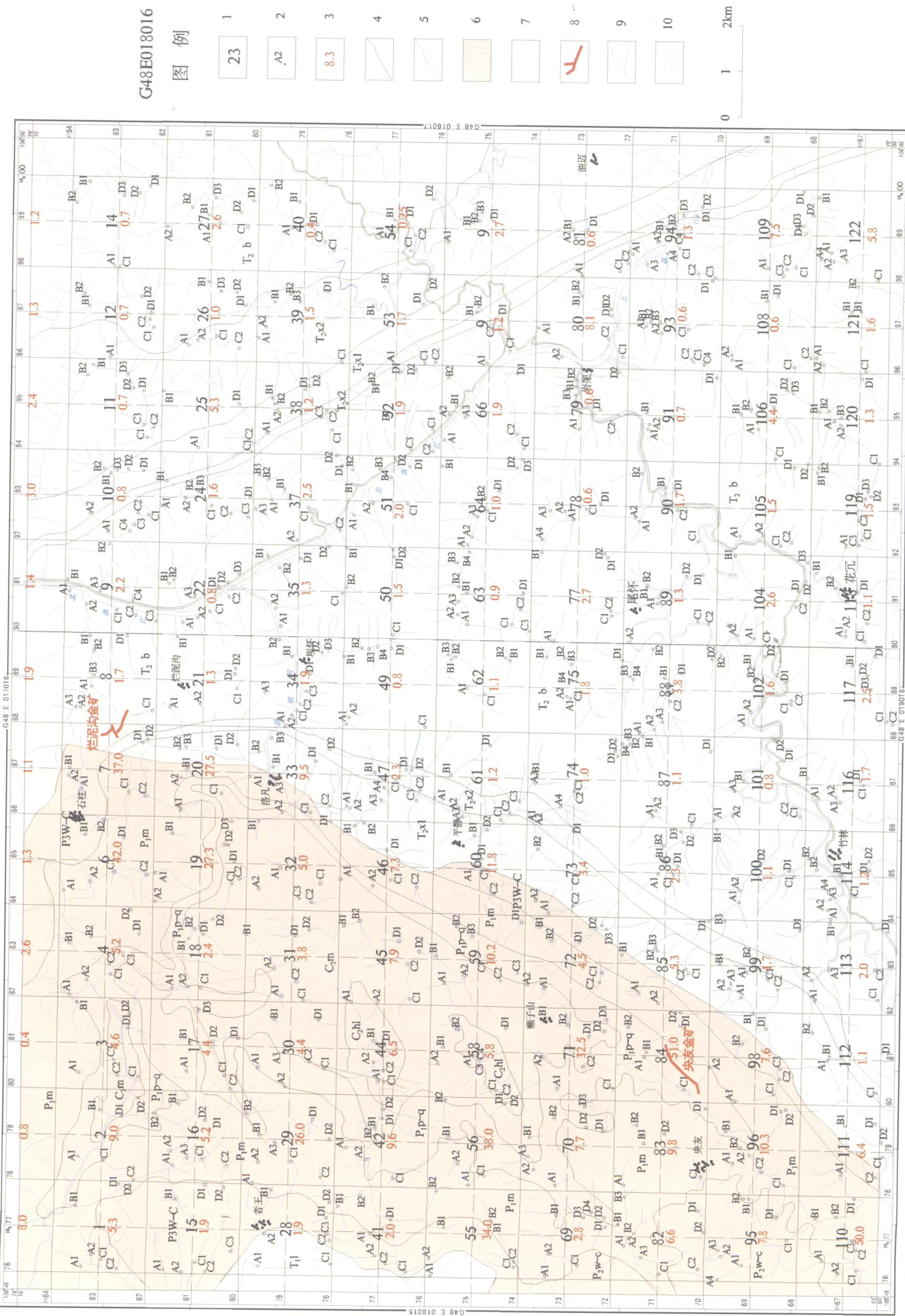


图 7 洛凡幅采样格子编号及采样点位图

1—大格编号；2—小格样品号；3—大格组合样金分析结果；4—地质界线；5—断层线；
6—岩溶区；7—碎屑岩区；8—金矿体；9—水系；10—岩溶洼地

3. 定点

在贵州省开展区域化探时，还没有GPS卫星定位系统。野外用布置好点位的1:5万地形图作为手图，根据地形地貌定点，定点误差在实地小于100m，定点误差在图上不大于2mm。将点位标绘在1:5万地形图上，在每个采样点附近留有标志（油漆点号）。每天工作完成的采样点，在手图上着墨，并将采样点转绘至另一张地形图上，称为清图，转点误差小于0.5mm。

4. 采样记录

按《区域化探全国扫面工作方法若干规定》^[3]拟订的格式（表1），在每个采样点上逐项填写记录。

表1 水系沉积物测量采样记录表

采样号	横坐标											纵坐标											年代		样品号																				
	组分	植被	水系级别	枯污	岩石名称	pH值	岩溶类型	原	始	样	号	院(队)	省	院(队)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	
61	62	63	64	65	66	67	68	69	70																																				

填表说明：1列为主标识符，水系沉积物规定为2。2~11列为图幅号，其中2~4为百万，5列为10万，6~11列为5万图幅行列号。12~13列为采样年代。14~20列为样品在该图幅内的编号，其中14~16列为大格编码，17列为小格编码，18列为样品识别编码。21~31列为坐标，精确到100m，在地形图上读取地形图上的带号。32~33列为省的编码。34~35列为重复样地点的原始号。41列为采样位置：1. 沟底，2. 水线附近，3. 河漫滩上，4. 水塘入口处。42~44列为沉积物组分：其中42列为砂(>1mm)，43列为细砂、粉砂、粘土，44列为有机物；编码琪，0无，1少(>30%)，2中(30~70%)，3多(>70%)。45列为植被性质：0无，1草木，2灌木，3阔叶树，4针叶树，5混交林。46列为植被覆盖度：0无，1覆盖度小于1/3，2覆盖度1/3~2/3间，3覆盖度大于2/3。47列为玷污能性，0无，1可能，2肯定。48列为采样水系级别。49~52为岩石名称。53~55列为pH。56列为岩溶区类型：1峰丛蜂林洼地，2峰丛蜂林谷地，3岩溶平原，4岩溶盆地，5岩溶山区及丘陵。57~60列为采样点的高程，可用GPS读出。61~63为该样的样品号。以上14~31列，41~63列必须在野外现场记录。

5. 样品采集的质量控制

为确保区域化探工作的高质量，建立采样小组、分队、大队三级质量管理制。采样小组对当天所采样品、记录表、点位图进行检查，发现问题及时纠正。

分队：分队设质量检查员，不定期到采样小组检查工作，检查方法分跟班和抽查两种方法。跟班检查，主要观察采样小组野外工作过程是否符合有关规定和设计要求；抽查，主要是检查定点误差、采样位置及记录是否正确。检查比例为总工作量的5%，检查路线由质检员确定。每个1:5万图幅至少随机抽查5处，各个图幅抽查位置不同，抽查点在实地写上抽查标记。每个1:5万图幅采样工作结束，分队技术负责（分队长）对该图幅工作进行检查，全面检查本阶段所采样品、记录卡、点位图是否合乎质量要求，抽查比例为3%，部分抽查点位和质检员检查点位重复，以上检查均形成文字资料。

大队：每个1:20万图幅野外工作结束，大队派检查组对该图幅的野外工作进行全面检查验收，检查全部原始资料是否齐全、是否合乎质量要求，以及样品加工和采样小组、质检员、分队级的质量管理制度运行情况。

对于采样不到设计位置的一律视为不合格样品，返工重做。

五、样品处理

（一）野外样品加工及管理

在野外每个工作区设置样品加工站，负责该工区的样品初步加工工作。

（一）样品分析指标和分析方法的配套方案

以全省范围内标准的1:20万国际分幅为单位，统一规定各图幅内的组合样品分析39项指标。所分析的39项指标严格按照1:20万区域化探全国扫描规定的Ag、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、F、Hg、La、Li、Mn、Mo、Nb、Ni、P、Pb、Sb、Sr、Th、Ti、U、V、W、Y、Zn、Zr、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、Na₂O、CaO、MgO元素和氧化物^[3]，有的1:20万图幅还增加分析了Rb指标。

送样。野外采样小组工作到一定阶段，填写送样单，将样品送到野外样品加工站加工。
采样小组送样时，提交送样单（一式两份）和点位图一张，样品工作站工作人员根据送样单和点位图验收样品，确认样品、送样单和点位图一致，检查采样物质是否合乎要求。野外工作站是野外工作的一个把关关口，发现问题及时通知野外采样小组解决。
样品野外初步加工。野外样品初步加工流程按图8要求进行。采用-60目的水系沉积物样品。野外样品工作站加工完一个或几个1:5万图幅样品后，填写送样单和送样编号表，所有样品全部送样品库保存。

图8 野外样品初步加工流程图

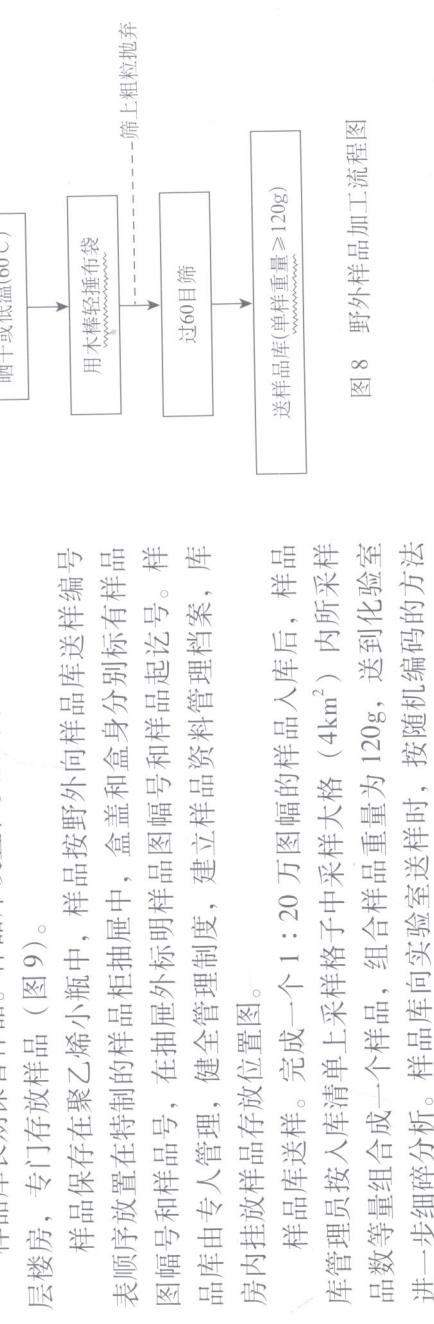


图8 野外样品加工流程图

图9 贵州省区域化探样品库

将1:20万图幅内的组合样品，填写送样单。送样编号中留出国家级标准物质(GSD)和省级(二级)管理样(GRD)的分析号码。

（二）样品的实验室内加工处理

实验室由专人在专门的洁净碎样间负责样品管理和加工。在低于50°C条件下将样品烘干，用高铝瓷或玛瑙球磨机上研磨，全部样品粉碎至-200目。每个样品加工完后彻底将高铝瓷罐或玛瑙罐清扫干净，避免玷染。实验室用于分析的样品，分析完后剩余样品为备工作中途复查，须保存至该地区各图幅验收后方能销毁。

六、样品分析、质量与监控

全省1:20万区域化探扫描面样品分析测试工作,主要是贵州省地质矿产局地质实验研究中心(原贵州省地质局实验室)承担完成(占85%以上)。另外,湖北省地质矿产局实验中心、广东省地质矿产局地质大队实验室、贵州省地质矿产部陕西省第二物探队实验室、贵州省地质矿产局区域地质调查大队实验室、广西地质矿产局实验室等单位参加了部分样品的分析测试工作。全省区域化探样品分析测试工作,从1980年开始,至1994年结束,历时14年。

全省区域化探样品按照采样大格(面积4km²)将经过初步加工后的各个单件样品进行等重量(单样缩分为25g左右)均匀组合成一个组合样。组合样品经无污染加工,细碎至180~240目,以随机编号、密码方式,再送样给各化验室进行分析测试。采用当代先进的原子吸收(AAS)、X荧光光谱(XRF)、发射光谱(ES)、原子荧光(AF)、极谱法(POL)、激光荧光(LF)、化学光谱(CES)、等离子光量计(ICP)、比色法(COL)、离子选择电极(ISE)、测汞仪(CHG)等多种方法相配套的技术和手段进行定量分析测试。

在实际样品分析中,以DZ0130.6—94《地质矿产实验室测试质量管理体系规范》(1:5万)和“地质部1:20万化探样品分析质量要求和检查方法”(1993)^[12]为基础,为了能反映出全省地球化学背景变化,要求各实验室的分析方法、配套方案的准确度和精密度要高,其中最为重要的一点就是要求采用更优的方法检出限和配套的分析质量监控系统。各实验室根据自身的仪器装备情况和条件,分别制定了运用于1:20万区域化探扫描面规定的水系沉积物或土壤样品中39项或40项指标分析配套方案和分析质量监控系统。

表2列出了贵州省地质矿产局地质试验研究中心根据自身仪器设备及技术条件拟定的分析方法配套方案。

表2 贵州地矿局地质实验研究中心区域化探样品分析方法和配套方案

序号	分析方法	代号	指标(项数)	分析测定的元素和氧化物名称
1	X射线荧光光谱	XRF	26	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、CaO、MgO、K ₂ O、Na ₂ O、As、Ba、Co、Cr、Cu、La、Mn、Nb、Ni、P、Pb、Rb、Sr、Ti、Th、V、Y、Zn、Zr Bi、Sb
2	原子荧光法	AF	2	
3	发射光谱法	ES	4	B、Be、Sn、Li
4	极谱法	POL	2	W、Mo
5	离子选择电极	ISE	1	F
6	原子吸收法	AAS	2	Ag、Cd
7	化学光谱法	CES	1	Au
8	测汞仪	CHG	1	Hg
9	激光荧光	LF	1	U

(二) 样品分析方法

1. X射线荧光光谱法

测定As、Ba、Co、Cr、Cu、La、Mn、Nb、Ni、P、Pb、Rb、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Na₂O、K₂O、MgO、CaO、Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂。

称取4.00g经105℃烘干的粒度小于200目的粉末样品,用低压聚乙烯塑料坩埚(也可采用铝杯或塑料杯),并在35t的压力下压制成样品直径为32mm的圆片。用波长色散X射线荧光光谱仪进行测量。用国家一级标准物质制作校准曲线。主、次元素采用经验系数法校正基体效应,微量元素采用靶线的Compton散射线做内标校正基体效应,采用回归法计算基体校正系数和谱线重叠校正系数。

2. 等离子体光学发射光谱法

测定Be、Co、Cr、Cu、Li、Mn、Ni、P、Ti、V、Zn、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、Na₂O、CaO、MgO。称取0.25~0.50g样品,用HF、HNO₃、HClO₄和王水分解后,直接用等离子体光学发射光谱法测定样品溶液中的17种元素或氧化物。

3. 氢化物-原子荧光光谱法

测定As、Sb、Bi。用1+1王水溶解样品后,加入1%KMnO₄溶液进行氧化处理,用1%草酸溶液稀释,经硫脲-抗坏血酸还原,采用以特种空心阴极灯作激发光源和装备有氩氢火焰低温自动点燃装置的XGY

-1011A型原子荧光光谱仪,以KBH₄为还原剂,进行氢化物-原子荧光光谱法测定As和Sb。不经预还原进行Bi的测定。

4. 冷蒸气-原子荧光光谱法测定Hg

样品用王水溶解分解后,经1%KMnO₄和1%草酸溶液处理。采用Hg特种空心阴极灯或高强度空心阴极灯;以SnCl₂作为还原剂,使溶液中的Hg²⁺还原成Hg蒸气后由载气管导入预加热温度200℃的石英原子化器中进行冷蒸气-原子荧光光谱法测定。本方法制备的溶液可用于As和Sb的分析,溶液放置48h后可直接用于Bi的测定。可实现一次样品分解,进行As、Sb、Bi、Hg联测。

5. 泡沫塑料吸附富集-石墨炉原子吸收光谱法测定Au

样品经650℃灼烧,1+1王水分解,在5%~20%的王水介质中用聚醚型聚氨酯泡沫塑料吸附Au,用Ag、B、Sn、Mo、Pb、Be、Li。以K₂S₂O₇、NaF、Al₂O₃和炭粉为缓冲剂,交流电弧光源,两根装样电极两次重叠摄谱,短波相板和长波相板采用不同的显影时间,Ge作为内标元素进行勘查地球化学样品中Ag、B、Sn、Mo、Pb、Be、Li的发射光谱测定。

6. 发射光谱法

测定Ag、B、Sn、Mo、Pb、Be、Li。以K₂S₂O₇、NaF、Al₂O₃和炭粉为缓冲剂,交流电弧光源,两根装样电极两次重叠摄谱,短波相板和长波相板采用不同的显影时间,Ge作为内标元素进行勘查地球化学样品中Ag、B、Sn、Mo、Pb、Be、Li的发射光谱测定。

7. 离子选择性电极法

测定F。样品与NaOH在700℃下熔融,水提取,用H₂SO₄中和溶液后,加入离子调节剂,直接用氟离子选择性电极在离子活度计上测定电位,从而计算样品中F的含量。

8. 石墨炉原子吸收分光光度法

测定Ag、Cd。称取粒度小于180目的0.10~1.00g样品,经HF、H₂SO₄、HNO₃或HF、HNO₃、HClO₄分解,在2%硫酸介质中或HCl、磷酸氢二铵介质中,按仪器工作条件,用石墨炉原子吸收分光光度计分别进行Ag、Cd量的测定。仪器为180~80偏振塞曼原子吸收分光光度计。

9. 催化极谱法测定W、Mo

称取粒度小于180目的0.10~1.00g样品于聚四氟乙烯塑料坩埚中,用HCl、HNO₃、HF、HClO₄分解溶样,经NaOH沉淀分离干扰元素。经试验选定1.65%H₂SO₄、苯羟乙酸和辛可宁为工作底液,分取清液直接加混合底液连续测定W、Mo。仪器为JP-1A、JP-2型示波极谱仪。

10. 测铀仪测定U

称取粒度小于180目的1.00g样品用聚四氟乙烯塑料坩埚,用硝酸铵溶液,除氟,用测铀仪测定U。

11. 钼蓝比色法测定As

称取0.10~0.50g样品用H₂SO₄、HNO₃混合酸分解后,用酒石酸作掩蔽剂,用碘化钾、氯化亚锡还原五价砷。加入锌粒使砷呈砷化三氢逸出与杂质分离,用碘液吸收并氧化砷成五价,再用钼兰比色法测定。使用仪器有日立220A型分光光度计、EIKO-II型光电比色计或72型分光光度计。

(三) 样品分析质量监控方案与质量评估

1. 分析检出限

全省涉及的41个1:20万图幅的区域化探样品分析中,除早期(1980~1983年)As、Au、Co、Cu、Hg、Nb等7个元素分析检出限略差于原地质矿产部颁发的《区域化探全国扫面工作方法若干规定》要求的分析检出限外,其他Ag、B、Ba、Be、Bi、Cd、Cr、F、La、Li、Mn、Mo、Ni、P、Pb、Sb、Sn、Sr、Th、Ti、U、V、W、Y、Zn、Zr、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、Na₂O、CaO、MgO分析检出限均能达到规定的分析质量指标要求,详见表3。

2. 分析报出率

全省41个1:20万图幅的区域化探样品分析中,Ba、Be、Bi、F、Li、Mn、Mo、Sr、Ti、U、V、Y、Zn、Zr、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O、Na₂O、CaO、MgO的分析数据报出率达100%;Ag、As、B、Cd、Co、Cr、Cu、Nb、Ni、P、Pb、Sb、Sn、Th、W等指标的分析数据报出率早期(1980~1983年)在90%~100%之间;Hg、La的分析数据报出率早期(1980~1983年)在80%~100%之间,均能达到原地质矿产部颁发的《区域化探全国扫面工作方法若干规定》中规定的分析报出率质量指标要求。

表 3 贵州省 1:20 万区域化探面样品分析的方法检出限及报出率

序号	元素	分析方法	要求检出限	实际分析检出限	报出率/%	备注说明
1	Ag	AAS, ES	0.01~0.02	0.02	90~100	1. 分析方法: AAS 为原子吸收, AF 为原子荧光, CES 为化学光谱, CHG 为测汞仪, COL 为比色法, ES 为发射光谱, ICP 为等离子光量计, ISE 为离子选择电极, LF 为激光荧光法, POL 为极谱法, XRF-X 为荧光光谱法
2	As	XRF, AF, COL	1	1, 2, 0.5	90~100	
3	Au	CES	0.0003	0.001, 0.0005, 0.0003	80~100*	
4	B	ES	5~10	5	90~100	
5	Ba	XRF, ICP, ES	50	15	100	
6	Be	ES	0.5	0.5, 0.2	100	
7	Bi	AF	0.1	0.1, 0.05	100	
8	Cd	AAS	0.1	0.1, 0.04	90~100	
9	Co	XRF, ICP, ES	1	2.3, 1	90~100	
10	Cr	XRF	15	15, 4.8	90~100	
11	Cu	XRF, ICP, ES	1	4.5, 1	90~100	
12	F	ISE, POL	100	100, 50	100	
13	Hg	CHG, AF, AAS	0.01	0.005, 0.01	80~100	
14	La	XRF, ICP, ES	30	30, 10	80~100	
15	Li	ES, AAS	5	5, 1	100	
16	Mn	XRF, ICP, ES	30	30, 2	100	
17	Mo	POL, ISE	0.5	0.1, 0.5, 0.15	100	
18	Nb	XRF	5	10, 5, 0.5	90~100	
19	Ni	XRF, ICP, ES	1~10	10, 3.2, 2	90~100	
20	P	XRF	100	10, 50, 30	90~100	
21	Pb	XRF, AAF	1~10	10, 5, 2	90~100	
22	Sb	AF	0.2	0.2, 0.1, 0.01	90~100	
23	Sn	ES	1~3	1.5, 1.2	90~100	
24	Sr	XRF, ICP	5~50	10, 2, 1	100	
25	Th	XRF	4	2.4, 1.8	90~100	
26	Ti	XRF	100	44	100	
27	U	LF, POL	0.2~1	0.5, 0.2, 0.1	100	
28	V	XRF, ICP, LF	20	4, 1.1	100	
29	W	POL, ISE	0.5	0.5	90~100	
30	Y	XRF	5~10	10, 2, 0.8, 0.4	100	
31	Zn	XRF, ICP, AAS, ES	10	10, 3.9	100	
32	Zr	XRF	10	10, 4.8, 3.9	100	
33	SiO ₂	XRF	0.10	0.02	100	
34	Al ₂ O ₃	XRF	0.05	0.02	100	
35	Fe ₂ O ₃	XRF	0.05	0.01	100	
36	K ₂ O	XRF	0.05	0.02	100	
37	Na ₂ O	XRF	0.05	0.01	100	
38	CaO	XRF	0.05	0.01	100	
39	MgO	XRF	0.05	0.01	100	

Au 的分析报出率, 早期工作的 1:20 万镇远、瓮安 2 个图幅报出率为 52.9% 和 50.9%, 未能达到规范要求, 其他图幅 Au 的分析数据报出率均在 80%~100%, 可满足报出率质量指标要求。

3. 一级标准样 (国家标准物质 GSD 系列) 监控质量 (表 4)

常规样品分析中准确度和精密度的监控, 按每 4 个 1:5 万图幅 (即 1 个 1:10 万图幅约 500 件样品左右), 以密码方式依次插入一个批次的国家一级标准物质 (GSD 系列 1~8), 用以监控各实验室及方法间出现的系统偏差。一般 1 个 1:20 万图幅插入 4 批 32 件 GSD 系列样品。一级标准样同区域化探样品一起分析后, 计算单个一级标准样测定值与标准值的对数差 ($\Delta \lg C$), 以及对数差的标准离差 (λ), 监控限达到表 5 的要求, 允许 1~2 个超差, 但超差值应低于监控限的 20%~40%, 合格率应达到 80%~90% 以上。

表 4 一级标准样 (国家标准物质 GSD 系列) 准确度及精密度监控^[3]

含量范围	$\Delta \lg C$ (GSD) = $\lg C_i - \lg C_s$		λ
	检出限 3 倍以内	检出限 3 倍以上	
检出限 3 倍以内	$\leq \pm 0.15$	$\leq \pm 0.12$	≤ 0.20
检出限 3 倍以上	$\leq \pm 0.17$	$\leq \pm 0.15$	≤ 0.15
1%~5%	$\leq \pm 0.07$	$\leq \pm 0.05$	≤ 0.08
>5%	$\leq \pm 0.05$	$\leq \pm 0.05$	≤ 0.08

注: C_s 为国家标准物质 (GSD) 的推荐值; C_i 为标准物质的测定值。 $\lambda = \sqrt{\sum (\lg C_i - \lg C_s)^2 / (n-1)}$ 。

含量范围	$\Delta \lg C$ (GRD) = $1/4 (\Sigma \lg C_i - \lg C_s)$		$\lambda = \sqrt{1/4 \sum (\Delta \lg C_i - \Delta \lg C_s)^2}$
	检出限 3 倍以内	检出限 3 倍以上	
检出限 3 倍以内	$\leq \pm 0.20 \sim 0.25$	$\leq \pm 0.34 \sim 0.40$	$\leq 0.34 \sim 0.40$
检出限 3 倍以上	$\leq \pm 0.10 \sim 0.15$	$\leq \pm 0.11 \sim 0.25$	$\leq 0.17 \sim 0.25$
1%~5%	$\leq \pm 0.1$	$\leq \pm 0.1$	$\leq 0.17 \sim 0.25$
>5%	$\leq \pm 0.05$	$\leq \pm 0.05$	≤ 0.085

表 5 省级管理样 (二级管理样 GRD 系列) 准确度及精密度质量监控^[3]

含量范围	$\Delta \lg C$ (GRD) = $1/4 (\Sigma \lg C_i - \lg C_s)$		$\lambda = \sqrt{1/4 \sum (\Delta \lg C_i - \Delta \lg C_s)^2}$
	检出限 3 倍以内	检出限 3 倍以上	
检出限 3 倍以内	$\leq \pm 0.20 \sim 0.25$	$\leq \pm 0.34 \sim 0.40$	$\leq 0.34 \sim 0.40$
检出限 3 倍以上	$\leq \pm 0.10 \sim 0.15$	$\leq \pm 0.17 \sim 0.25$	$\leq 0.17 \sim 0.25$
1%~5%	$\leq \pm 0.1$	$\leq \pm 0.1$	$\leq 0.17 \sim 0.25$
>5%	$\leq \pm 0.05$	$\leq \pm 0.05$	≤ 0.085

注: C_s 为省级管理样的定值 (推荐值); C_i 为 4 个 GRD 样中第 i 个 GRD 的测定 (实测) 值; $\Delta \lg C_i$ 为 4 个 GRD 样中第 i 个标样的实测值和这个二标定值之间的对数差值。

以 1:20 万江口幅 [G-49-(01)] 水系沉积物测量区域化探面中部分元素的分析测试过程中的二级标准样的日常质量监控为例, 如图 10, 说明全省区域化探样品分析测定过程中的二级标准样的日常监控质量情况。

5. Au 的分析监控质量

痕量金元素的常规分析, 严格按原地矿部物化探局 [1983] 182 号文规定执行, 每一批 (50 个号码) 中以密码方式插入 4 个国家一级痕量金的标准物质与样品一起分析, 计算单个标准物质实测值与标准值的相对误差

$[RE = (|A_{\text{实测}} - A_{\text{标准}}|) / A_{\text{标准}} \times 100 \times 2]$, 监控限 RE 应达到表 6 的要求, 合格率为 100%。另外, 由送样工作单位按每批次以密码方式随机插入占总样品数的 5%~10% 的重复分析样, 对基本样与重复分析样的两次分析结果进行相对误差计算, 合格率应达到 80%~90% 以上。

表 6 痕量 Au 元素的分析质量监控限^[3]

含量范围	相对误差 RE = $[\left A_1 - A_2 \right / (A_1 + A_2)] \times 100 \times 2$
0.3~10 ng·g ⁻¹	$\leq 100\%$
10~500 ng·g ⁻¹	$\leq 66.6\%$
>500 ng·g ⁻¹	$\leq 50\%$

表 7 1:20 万正安、沿河、遵义、威宁、渭潭幅重複样 F 值检验结果

序号	元素	正安幅		沿河幅		遵义幅		威宁幅		渭潭幅	
		$F_1^{(43,44)}$	$F_2^{(44,48)}$	$F_1^{(37,38)}$	$F_2^{(38,76)}$	$F_1^{(42,43)}$	$F_2^{(43,86)}$	$F_1^{(42,43)}$	$F_2^{(43,86)}$	$F_1^{(47,48)}$	$F_2^{(48,96)}$
1	Ag	4.12	0.85	18.36	1.1	5.32	0.68	10.92	1.14	2.3	0.93
2	As	41.02	1.39	46.14	1.65	147.6	1.03	63.41	1.24	179.4	2.9
3	B	107.5	1.22	32.87	1.12	68.7	1.43	68.00	0.78	41.6	1.01
4	Ba	68.67	1.52	68.31	1.39	15.12	4.06	91.07	1.21	41.6	2.05
5	Be	6.76	1.33	15.12	1.16	16.17	0.93	14.01	0.79	10.7	1.15
6	Bi	9.21	0.89	20.22	0.82	9.83	1.04	6.05	0.82	6.48	1.66
7	Cd	4.57	8.98	75.38	0.16	41.78	2.74	25.41	1.6	48.85	0.74
8	Co	52.62	1.91	43.9	1.24	140.4	1.43	157.1	1.06	99.92	1.78
9	Cr	127.4	1.09	21.01	0.25	244.4	1.02	248.1	0.66	131.1	1.19
10	Cu	531.8	2.05	25.25	2.05	424.6	1.11	98.96	2.51	399.4	1.79
11	F	16.08	1.46	20.14	1.63	49.3	1.06	62.22	1.15	44.65	0.68
12	Hg	46.27	0.95	262.1	4.87	13.16	1.15	51.00	1.16	96.4	0.72
13	La	28.56	2.74	20.88	1.34	100.7	1.13	49.26	1.34	64.7	1.67
14	Li	61.12	0.57	26.88	7.25	141.3	0.99	3.53	1.01	78.8	2.42
15	Mn	15.36	203.3	74.53	3.23	14.33	74.2	51.56	1.16	119.6	10.14
16	Mo	32.6	2.24	11.41	9.52	41.59	0.98	23.68	1.34	42.48	0.81
17	Nb	99.58	1.85	15.67	9.96	305.7	1.76	339.9	1.98	245.4	0.94
18	Ni	33.78	2.13	23.65	1.35	125	1.19	53.08	1.16	166.3	0.76
19	P	54.56	4.37	70.98	0.89	67.63	2.58	71.18	1.19	130.8	1.46
20	Pb	113.8	0.93	719.8	0.98	25.53	2.34	36.81	51.87	22.1	0.89
21	Rb	55.51	12.19	92.06	1.88	41.87	1.1	134.7	2.48	293.2	1.91
22	Sb	18.19	0.7	36	5.25	10.04	1.54	60.83	0.74	26.47	0.64
23	Sn	4.13	1.53	17.52	1.08	7.06	1.79	11.83	1.41	6.64	1.16
24	Sr	156.3	10.6	51.34	3.58	348.6	2.95	186.8	7.08	51.76	8.77
25	Th	19.42	0.61	14.42	1.09	10.23	0.69	13.47	1.43	17.23	0.84
26	Ti	279.6	13.55	45.49	0.84	1914	1.57	311.2	1.28	2578.4	2.35
27	U	24.05	1.74	9.74	1.27	18.6	0.95	23.4	1.12	11.47	1.89
28	V	122.2	1.49	33.85	1.16	240.1	0.98	150.9	1.27	36.89	0.72
29	W	14.95	0.86	34.82	1.34	12.5	1.11	50.00	0.89	33.77	0.63
30	Y	37.81	3.65	24.89	2.49	62.69	1.11	30.34	2.26	70.73	1.19
31	Zn	18.52	1.78	25.07	49.35	49.08	2.5	75.34	10.15	174.0	1.42
32	Zr	137.8	10.32	31.08	3.98	147.2	5.49	27.98	1.68	139.0	2.89
33	SiO ₂	28.48	9.43	77.9	1.23	27.52	1.09	74.88	1.93	226.82	1.55
34	Al ₂ O ₃	39.06	8.97	36.62	1.58	112.7	4.42	45.42	1.7	49.68	2.02
35	Fe ₂ O ₃	104.5	23.24	19.2	4.47	225.3	1.32	186.9	1.43	191.9	1.44
36	K ₂ O	70.79	6.49	12.74	1	214.3	1.23	245.1	1.33	71.11	1.63
37	Na ₂ O	13.25	0.99	18.54	1.28	63.38	0.94	16.61	1.47	10.94	1.26
38	CaO	35.38	74.04	19.82	30.11	210.6	3.48	85.41	1.13	263.6	3.33
39	MgO	35.15	8.15	30.33	1.58	95.64	3.6	113.1	1.23	150.95	1.18
	$F_{0.05}$	1.5	1.44	1.69	1.51	1.67	1.53	1.67	1.53	1.61	1.48

注：1:20万江口幅接其中的16个1:5万图幅，分别插入3个批次共48批次二级管理样(GRD)样品。图中实线表示ΔlgC，连线表示A值。

图 10 1:20 万江口幅二级管理样 (GRD) 监控曲线图
此图引自贵州省地质局 103 地质队江口幅地球化学图说明书附图

6. 重复样重複分析的三层套合方差分析及 F 检验

为了查明分析数据的误差来源及可能产生的区域影响，按规范规定，分别在每个1:5万图幅中按照每50个采样大格内随机抽取1个大格作为重复采样大格；在该大格内的每个采样点按照“一同三不同”原则（即相同采样点位，不同时间、不同人、不同层次），分别采取基本样和重复样，并分别对基本样和重复样进行一次分析和二次分析；根据其相同的一个地点两次取样的4次分析结果，利用三层套合方差分析计算结果，讨论采样点间、各样品间、分析测试间的误差来源和影响。

通过每个1:20万图幅内采集的重复样和重複分析样三层套合方差分析计算，进行F检验。全省41个1:20万图幅所有39种元素和氧化物的 F_1 值均大于或远大于理论临界值，说明元素和氧化物的地球化背景场的变化起伏与含量数据的采样和分析误差有显著差异，表明全省区域化探采样误差和分析误差不会掩盖或歪曲区域地球化学背景场的变化起伏，尤其是地球化学异常的变化起伏，分析测试数据可靠并可以利用。

分析元素或氧化物的 F_2 值小于理论临界值，表明这些元素或氧化物的误差以分析误差为主，采样误差为次。

结合全省 F_1 的检验结果，分析元素或氧化物的 F_1 值小于理论临界值，以及近30年来通过区域化探异常寻找金矿及其他矿种的找矿效果，可以认定绝大多数样品的分析的质量是好的，是达到规范规定和满足技术要求的，分析成果可以利用。

见1:20万正安、沿河、遵义、威宁、渭潭幅重複样 F 值检验结果（表 7）。

7. 密码内检样分析监控质量

常规的样品分析过程中，为了切实保证控制日常分析中的分析误差，由实验室分析质量管理员按样品总数3%~10%的比例抽取内部抽查样品，以密码方式随机插入分析样品之间，监控分析全过程。抽查分析结果[与基本分析结果按 $RE = [(1 - \text{基本分析结果} - \text{抽查分析结果}) / (\text{基本分析结果} + \text{抽查分析结果})] \times 100 \times 2$]计算，监控限应达到 $RE \leq 50\%$ 的要求，合格率达到90%以上。

常规的样品分析完成或实验室提交分析数据报告后，由送样工作单位对数据的低含量、中等含量和高含量不同的不同区段样品分别按1/3比例，再按照样品总数的3%~9%抽取样品，以密码方式进行抽查分析部分类别分析结果与基本分析结果按 $RE = [(| \text{基本分析结果} - \text{抽查分析结果}|) / (\text{基本分析结果} + \text{抽查分析结果})] \times 100 \times 2$ 计算，监控限达到 $RE \leq 50\%$ 的要求，合格率达到80%~90%以上。

注：此表资料系根据贵州省地质矿产局地球物理化学勘查院（109 队），正安幅、沿河幅、遵义幅、威宁幅、渭潭幅地球化学图说明书（水系沉积物测量）[M]，1993 年 12 月，未出版^[23]。