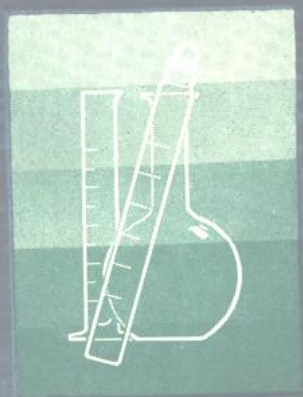


地球化学探矿分析方法

(比色分析部分)



冶金工业出版社

地球化学探矿分析方法

王德成 王德成 编



地质工业出版社

12.64.14
465
3.2

地球化学探矿分析方法

(比色分析部分)

桂林冶金地质研究所 编

冶金工业出版社

地球化学探矿分析方法

(比色分析部分)

桂林冶金地质研究所 编

*

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 6 3/4 插页 1 字数 171 千字

1975年 3 月第一版 1975年 3 月第一次印刷

印数 0,001~6,400册

统一书号: 15062·3159 定价(科四) 0.93元

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

开发矿业

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

按照实际情况决定工作方针，这是一切共产党员所必须牢牢记住的最基本的工作方法。

序 言

金属矿床地球化学探矿（简称化探）是近几十年来发展起来的一种新的普查找矿方法。在毛主席革命路线指引下，十多年来，我国冶金地质部门的化探工作人员运用地球化学探矿方法，配合地质勘探、物理探矿，开展了分散流、水化学、次生晕、原生晕以及少量的生物地球化学和化探露头评价等工作，取得了良好的找矿效果，并在实践中逐步积累了许多化探分析方法方面的经验。

遵照伟大领袖毛主席关于“开发矿业”和“要认真总结经验”的教导，为适应当前大打矿山之仗的需要，我们对十多年来试验和使用过的野外化探分析方法进行了总结，同时搜集了有关单位的经验和方法，汇编成《地球化学探矿分析方法》一书，现将比色分析部分先行出版，其他部分将根据工作进展和需用情况陆续编写出版。

在本册中，共搜集了有色、黑色和稀有金属矿床32种主要指示元素的45种分析方法。其中少数方法尚未经过充分的生产实践的检验，仅供工作中参考。书中还介绍了有关化探分析的基本概念、分析化学的部分基础理论知识和在化探分析过程中的某些应用的内容，供野外化探人员、化探分析人员及地质院校有关专业师生参考。

冶金地质部门广大化探分析人员，对本书提出了许多宝贵意见，在此表示感谢。由于我们水平所限，书中难免有疏忽错误之处，希读者批评指正。

桂林冶金地质研究所

一九七四年五月

31624

目 录

序 言

第一章 化探分析概述	1
第二章 分析试样的准备	5
一、试样的筛取和加工	5
二、分析试样的重量	6
三、分析试样的粒度	6
四、分析试样的量取	6
第三章 分析试样的分解	8
一、试样分解的方法	8
二、试样分解方法的选择	11
第四章 干扰元素的掩蔽与分离	23
一、络合掩蔽法	23
二、溶剂萃取分离法	27
三、色层分离法	34
(一) 纸上色层	35
(二) 离子交换色层	37
(三) 吸附色层	41
(四) 挥发分离法	41
(五) 沉淀分离法	41
第五章 比色测定	42
一、显色试剂的选择	42
二、比色测量的方法	43
三、比色测定中的误差	48
第六章 试剂的提纯、回收和水的净化	52
一、无机试剂的提纯	52

二、有机试剂的提纯	54
三、有机溶剂的回收	58
四、水的净化	60
第七章 找矿指示元素的分析方法	62
一、铜的比色测定	62
二、铅的比色测定	64
三、锌的比色测定	66
四、汞的比色测定	68
I、二硫脲混色比色法	68
II、活性炭吸附分离比色法	71
III、二硫脲单色比色法	72
五、银的比色测定	74
六、铈的比色测定	76
七、铋的比色测定	78
I、碘化钾比色法	79
II、二甲酚橙比色法	80
八、镉的比色测定	82
九、钨的比色测定	85
十、锡的比色测定	87
十一、钼的比色测定	90
十二、铬的比色测定	92
十三、钴的比色测定	95
I、亚硝基R盐比色法	95
II、钴试剂比色法	97
十四、镍的比色测定	98
I、丁二肟比色法	98
II、 α -联糠肟比色法	100
十五、锰的比色测定	101
十六、钒的比色测定	103
十七、钛的比色测定	105

十八、铁的比色测定	106
十九、金的比色测定	108
I、直接萃取的硫代米蚩酮比色法	108
II、萃取分离的硫代米蚩酮比色法	110
III、活性炭吸附亮绿比色法	113
二十、铂、钯的湿法比色测定	114
I、活性炭富集分离法	115
II、阴离子树脂富集分离法	118
二十一、铍的比色测定	120
I、铍试剂—III比色法	120
II、铍试剂—II比色法	122
二十二、铈的比色测定	124
二十三、钪的比色测定	127
二十四、锆的比色测定	129
二十五、铊的比色测定	131
二十六、硒的比色测定	133
二十七、砷的斑点比色测定	137
二十八、氟的间接比色测定	139
二十九、氯的比色测定	142
三十、碘的比色测定	143
I、甲基紫比色法	144
II、淀粉—碘化钾比色法	146
三十一、磷的比色测定	147
I、钒钼酸铵比色法	147
II、钼酸铵比色法	149
三十二、硫的燃烧法测定	150
三十三、铜、钴、镍纸色层快速联测法	152
三十四、铜、铅、锌、镍纸色层比色测定	157
三十五、铜、镍、锌纸上斑点比色测定	159
三十六、68-1 野外快速分析箱 (铜、钼、镍、	

砷及重金属总量现场特快分析法)	162
附录.....	167
一、国内某些矿床原生晕、次生晕的指示元素.....	167
二、化探中使用的含量单位.....	170
三、一般试剂浓度的表示法.....	170
四、当量值的计算式.....	171
五、几种酸、碱溶液的浓度及配制方法.....	172
六、各种 pH 值的缓冲溶液配制方法.....	173
七、常用的酸、碱指示剂表.....	179
八、不同 pH 时各种金属络合物的稳定常数 (对数) 表.....	187
九、实验室部分事故的处理.....	202
十、化学元素周期表.....	插页

第一章 化探分析概述

化探分析是地球化学找矿的必要手段。它是通过化学、物理及物理化学等各种分析方法,来了解土壤、岩石、矿物、矿石、生物物料、水质、气体等各种介质中与成矿有关的指示元素的存在情况,为化探人员发现元素分布、分配的异常提供资料。根据对这些资料的综合研究,进行异常的评价,了解异常与矿的关系,进而寻找深部盲矿体及覆盖层下的隐伏矿体,从而为确定新的找矿勘探基地、扩大远景地区及布置山地工程提供多方面的分析资料。因此,化探分析的成果是发现矿产资源,扩大找矿线索,指导山地施工的重要依据。化探分析工作的质量与找矿效果具有极为密切的关系。

化探分析在技术理论上隶属于分析化学范畴;在应用方面,由于它直接为找矿服务,故对其要求完全以地球化学找矿需要为根据。因此,它除与一般工业原料分析有共同之处外,也有某些特殊的要求,主要是:

1. 灵敏度要求较高。金属矿床地球化学找矿工作中所分析的各种介质(土壤、岩石、水质、气体等),与矿有关的金属或非金属指示元素多数是微痕含量或超微量的。一般含量范围在ppm级(绝对量是 10^{-6} 克,相对量是 $10^{-4}\%$)或ppb级(绝对量是 10^{-9} 克,相对量是 $10^{-7}\%$),甚至为ppt级(绝对量是 10^{-12} 克,相对量是 $10^{-10}\%$)。因此,要从发现这些极微痕元素的异常分布去追索矿体,首先要求化探分析方法具有较高的灵敏度。如果分析方法的灵敏度不足,就不能发现异常或大大缩小异常的实际规模,影响找矿效果。所以提高某些元素的分析灵敏度是当前化探分析工作中的一项重要任务。

对灵敏度的要求，通常是以元素在地球外层各圈（岩石圈、土壤圈、水圈、大气圈）中的平均含量——克拉克值为参考指标。但由于各种元素在不同地区、不同地质条件及不同介质中分布的情况不同，因此，对分析方法灵敏度的要求也将不同。如已知一些不同地区的土壤、岩石、矿物、矿石中的汞量可波动在 $10^{-1}\%$ ~ $10^{-2}\%$ 范围（甚至更广）。不同的分析方法各自都有一定的测程适用范围，所以在制定和选用分析方法时，必须针对地区对象中待测元素的含量情况及其使用目的来考虑。

2. 要求快速、高效。大面积化探找矿中，按一定比例尺采集的试样数量很大。一个分析站每年要承担几万甚至几十万试样的庞大分析任务，而野外化探工作又要及时对区域找矿前景作出评价，指导山地工程，这就决定了化探分析必须具有快速、高效的特点，否则无法适应大面积找矿的要求。因此，化探分析必须在保证现场分析质量的前题下，不断地从方法、操作、器械装备等技术及组织管理上进行革新，提高分析效率。

3. 对分析准确度和精密度的多种要求。

准确度是指测定结果与元素在试样中的真实含量相接近的程度。在实际工作中，往往是将测定的结果与被人们认为与真实结果相近似的定量分析结果（或采用标样结果等）对照，以一定误差形式表示准确度。

精密度则是指多次测定结果彼此相符合的程度。在实际工作中，一般是对照重复测定的两次结果，以相对误差表示。

准确度高的方法，其精密度也高。但精密度高方法，却不一定准确。

由于地球化学找矿工作的内容和使用分析资料的目的不同，对化探分析精密度和准确度的要求也不相同。一般区分是：

如采用分散流、次生晕方法进行大面积普查找矿，由于主要是通过成矿元素含量分布上的相对变化来研究元素的活动规律和发现异常，故侧重要求一定的精密度。用于这类大面积普查找矿试样分析精密度的允许误差，比一般矿物原料定量分析的允许误

差要宽。为适应野外化探分析快速与及时的需要，常采用简单的溶样和测定方法。如比重相差不大的土样，可以用量勺代替称量，以待测元素的部分溶出代替全溶出，放宽比色时色阶间距等措施，来简化一般定量分析所需的操作。故人们常称这种分析方法为化探野外简易快速法。

在整个试料测定精密度的允许误差范围控制中，特别要注意的是地区元素异常下限及正常场含量范围的精密度，因为这两项决定着地区元素是否存在异常以及异常规模的临界限。当异常下限与正常场差别很小时，对精密度要求就较严。因此分析方法的测程范围必须适合地区元素异常下限含量的测定（以异常下限和正常场的含量范围（处于分析方法测程的中段部分为宜），有时还必须采用定量分析才能明显地区分异常下限和正常场。

在化探找矿工作中，发现异常只是完成初步探索工作，更重要的是弄清异常与矿的关系，确定矿致异常和非矿异常。所以，当进行岩体、构造、露头含矿性评价以及研究矿体赋存环境或进入详查与资料综合研究、数据处理、解释异常时，就需要扩大分析对象，应用元素组合，掌握多方面的资料，了解较大范围内元素分布规律与成矿活动和矿化关系等，以求对找矿价值作出确切的推断。这时，要求化探分析有较高的准确度和精密度，即对某些元素试样必须进行定量测定。目前，为了发现和和研究那些在背景起伏中隐藏很深的异常，已越来越多地使用化学、原子吸收光谱及发射光谱定量分析方法。

由此可知，化探分析不等于半定量分析，化探分析中也不一定都要做定量分析，在实际工作中应根据化探分析资料在找矿中的具体应用目的来确定。

随着我国冶金建设事业的发展，地球化学探矿方法在冶金地质工作中日益显示出其重要性。化探工作的不断发展、提高和应用范围的扩大，对化探分析也相应提出越来越高的要求，如扩大分析项目，提高分析的灵敏度、精确度和准确度，使用设备、仪器轻便化，方法简单快速，不断降低分析成本。为此，化探分析

人员必须以党的基本路线为纲，认真学习马克思列宁主义毛泽东思想，不断提高阶级斗争、路线斗争和继续革命的觉悟，注意总结和学习实践经验和国内外先进经验，努力提高技术水平，不断扩大分析手段：除化学分析外，还应广泛采用多种仪器分析，使化学、物理、物理化学等各种分析方法互相配合，综合使用，以求不断适应化探找矿事业的发展。

第二章 分析试样的准备

化验分析试样类别较多，固、液、气三态都有。各种不同试样的加工处理和分析前的准备工作也不一致。这里主要叙述对化验分析中固体试样的加工处理和分析前准备工作的有关要求。

一、试样的筛取和加工

在日常分析工作中，野外采集的试样，通常筛取粒度小于80目的部分。但在有些地质、地貌及气候条件下，为了更好地发现某些元素的异常，也筛取其他粒度部分或进行矿粉分选。筛取或分选后的试样，要进一步加工破碎和研细至分析要求的粒度。

加工后的试样分析结果是否能如实反映原样中元素存在状况，除要严格注意分析方法、试验操作外，分析前的试样准备工作也是一个很重要的环节。

试样加工程序，一般分粗碎（粒度 >5 厘米）、中碎（粒度 $1\sim5$ 厘米）、细碎（粒度 $0.1\sim1$ 厘米）与研磨。原生晕试样常需要依次破碎、研磨。次生晕试样一般只需细碎或研磨。土壤和水系沉积物要先行烘干。其他砂砾样、岩样和矿样可直接加工处理。为了保持原样的质量，加工处理时必须注意：

- （1）在试样中，不能混入外来杂质。
- （2）防止加工试样的崩、跳、漏、损。
- （3）加工后的试样要充分混匀。

因此，加工所用设备、器械、工具的原材料要质硬、耐磨和抗击，以免加工时磨损消耗，将金属带入试样。试样袋要完整，编号不错乱。装入试样后，袋口应闭合。加工设备要设防护罩。盛试样的容器要保持洁净。

二、分析试样的重量

分析试样重量是根据分析项目的多少及其取样量确定的。找矿工作中，次生晕、分散流都只有一份试样，不留副样。为了便于以后分析项目的复查和增补，分析试样量不宜太少。

一般分析元素项目较少时，试样原始重量不应少于20克；分析元素多于五项时，试样量以不低于50克为宜。

金和贵金属分析试样量，应不少于200克。

用于化探综合研究与评价岩体的岩石系统分析试样量，不应低于50克。

单矿物的重量视具体情况而定，一般应不少于1~2克。

三、分析试样的粒度

分析试样的粒度要求，视试样分解难易程度及待测组分在空气中的稳定度而定。如试样难于溶解，其粒度应较细；如待测组分在空气中易被氧化，会影响分析结果，试样粒度则不宜过细。一般要求如下：

土样粒度为100~120目。

较易溶解的岩石、矿物（如碳酸岩）为100~120目。

硫化物、有色金属矿物试样粒度为120~160目。

一般硅酸盐及较难溶的岩石、矿物（如超基性岩）为160~180目。

铬铁矿及其他铬矿物、钨矿物、锡石等为180~200目。

不稳定组分（如FeO及其他元素相态）试样粒度不应小于80目。

化探光谱分析的试样粒度为150~200目。

四、分析试样的量取

化探分析试样的量取经常有两种方法：勺量取和称量。

勺量取。测定微量元素时，为了加快分析程序，野外大量找

矿石样，其类型一致的，可用定体积量勺（如图1所示）量取。但应注意：

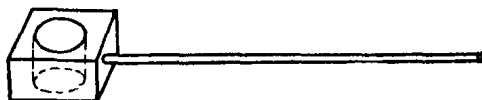


图 1 试样量勺

（1）每作新区上样分析或当地区土壤类型改变时，其定体积量勺相当的实际试样量须重新进行标定。

土样量取标定方法，现用的有两种：

第一种：抽取不同部位的一定数量（应不少于20个）的土样，用量勺量取后，在分析天秤上称其重量，得出的实际标定的平均重量与原定体积量勺重量的差进行校正。如其两次重量差一般波动的相对量*在20%以内不至引起分析结果的超差时，可不予校正。

第二种：抽取不同部位的一定数量（应不少于20个）的土样，用量勺量取后的分析结果与其称量的分析结果对照，如两者的平均值的差未超过分析允许误差范围，可不予校正。如超过分析允许误差范围，应将其偏低或偏高数值作为校正值进行校正。

（2）制备量勺要用塑料、有机玻璃或牛骨等非金属材料，不应采用金属材料。

称量。主要用于原生晕试样及其他比重不一的岩体、露头、矿石、矿物及土样中常量元素等试样的测定。在室内一般用分析天平称量。为便于野外携带，原生晕试样中微量元素测定也可用托盘天秤、戥子等简易称量工具。

* 两次重量差一般波动的相对量用下式计算：

$$\frac{\text{量勺量取的原定试样重量} - \text{称量试样的平均重量}}{\text{称量试样的平均重量}}$$