

野外水化学找矿实验箱

(跃进Ⅱ号)

地质部水文地质工程地质研究所编

地质出版社

利用水化学找矿是一种新的找矿方法。它的理論根据就是：由于地壳内部天然水的化学成分，受矿体影响而發生变化为基础的。換句話說有金屬矿床存在的地方，其附近的地下水就会含有較高的造矿元素如銅、鉛、鋅等。使用此法不但可以找到有色金屬，同时也适合于找稀有金屬及放射性元素。

水化学法找矿用費低廉，可以就地分析並容易得到有价值的分析結果，在当前羣众找矿高潮中值得我們推荐的。

此書主要内容首先闡明水化学找矿的意义和方法，其次說明实驗箱的裝备，以及銅、鉛、鋅、鉍和重金屬总量的測定方法。

野外水化学找矿实驗箱

(圖进Ⅱ号)

編者 地質部水文地質工程地質研究所

出版者 地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可證出字第050号

發行者 新 華 書 店

印刷者 榮 文 印 刷 厂

印数(京)1—5900册

1959年4月北京第1版

开本31"×43" 1/32

1959年4月第1次印刷

字数12,000

印張 $16\frac{9}{16}$

定价(8)0.08元

統一書号：T 15038·610

第一章 水化学找矿

目前我們正处于全国大躍進的时代，工業農業的飛躍發展，同时对矿产資源方面提出了迫切的要求。因此，推广新的水化学找矿方法就成为更加迫切和必要了。以更多，更快，更好，更省地寻找多种矿产資源来满足国民經济的需要。

水化学找矿方法是地球化学找矿方法的一种，它是根据循环于地壳内部天然水的化学成分，受矿体影响而發生的变化作为基础的。有金属矿床存在的地段，地下水成分的变化，在某种程度上就是由于地下水与矿体以及圍岩中的金属物質的原生及次生扩散量，相互作用的結果。所以，在金属矿床附近，地下水通常含有較高的造矿元素——如 Cu、Zn、Pb 及 Ag 等等，而 pH 值也就降低了。

地下水化学成分的变化，从發生的地点开始，向各方面分布出去。但基本上是沿水的运动方向而分布，即从矿体沿水流往下方流。但当这些水繼續流动时，就会被周圍化学成分沒有变化的水所稀釋，或者与周圍岩石起了作用，逐漸地与周圍的水趋向一致。这种圍繞矿体周围化学成分变化了的地下水称为水分散量。这个量，可以用水化学調查来發現。因此，水化学找矿方法主要就是查明和研究富有造矿元素和具有其他特征的水的分散量，从而对矿体作出評价。

对于有色金属、稀有金属及放射性元素都可采用水化学方法。目前水化学找矿在苏联及某些国家已取得了良好的效

果，特別是对硫化矿床方面。

在有利条件下，水化学找矿法不但可以发现地面已被揭露的矿床，而且也可以对盲矿体（即在地表未被揭露的）通过上升泉水的分析作出有关结论。

为了更有效的阐明金属的分布和集中的规律，水化学方法还必须与地球化学、地质及物探工作配合起来。

在这些综合找矿法中，水化学找矿方法佔着重要的地位。一般可以解决两大任务：

1. 在研究不够详细的地区中发现新的矿床；
2. 在范围不大的地段中普查金属，以便：
 - i) 搞清已知矿床扩展的远景；
 - ii) 根据水文化学初步资料揭露该矿区的轮廓。

在解决这些任务的同时，就可以阐明矿化作用分布的一般规律，圈定矿床和单个矿体的位置，并可对进一步合理布置详查工作，即普查勘探工作提供参考资料。

普查金属矿床所进行的水化学调查工作有下列几项：

1. 采集作化学分析与光谱分析用的水样以及直接在水源附近进行部分测定；
2. 记录所取水样处及水源露出的地质与水文地质条件，並测量水温与大气温度；
3. 在半固定与固定的实验室内作化学分析与光谱分析。

调查的对象主要是第四纪沉积的潜水和基岩风化壳中的裂隙水。因为这些水容易取得，而且氧化作用进行得也比较强烈。当然也必须对地表水和在深处循环而被揭露了的地下

水进行水化学調查。

水化学調查有直接和間接的普查标志；直接标志是地下水中矿化金屬的含量較背景有了提高。間接标志是：1) 水中矿化金屬伴生元素的含量有了增高；2) $\text{SO}_4^{''}$ 含量的增高 ($\text{SO}_4^{''}/\text{Cl}'$ 含量的比值也有增大)；3) 水的 pH 值降低。

野外水源附近直接測定 $\text{SO}_4^{''}$ 、 Cl' 、pH 等值是完全有必要的，这样就必須依靠野外輕便分析箱，而这个分析箱可在队部应用，它可以測定 Cu、Pb、Zn、Mn 等几种金屬組份。組份含量的相对增高，可以作为普查标志。這同其他一些間接标志的存在，就能更正确的說明水化学異常的性質並圈定異常分布的范围。

另外一些化学全分析和光譜分析主要是在固定實驗室进行。

由于化学成分在水中的稳定程度、活动条件不同，地質及水文地質环境不同，水交替强度不同，水中金屬分散量的范围和性質也是各不相同的。由于决定的因素較多，因此在一些水分析中發現了某种金屬元素或沒有發現某种金屬元素，並不能很快就得出有無該种矿床的結論。而是要綜合各种分析結果，全面地考虑，而且还要估計到分析的誤差程度和金屬本身对光譜分析的不同灵敏度，这样才能作出正确的全面的結論来。

为了把水化学普查方法应用到更多的金屬方面去，應該擬定灵敏、快速、可靠地和对野外条件有利的各种分析方法，以測定地下水中相应的成矿元素。这个分析箱还仅仅是这方面工作的开始，今后还必須在工作中不断地改进。

水化学找矿工作虽然在我国發展的比較晚，目前尚处于試驗和准备阶段，但它的优点已逐漸被人們所重視了。因为水化学研究的費用相当低廉，分析工作比較容易完成，並且可以得出特別有价值 and 重要的結果。所以可以預料在解决相应的地球化学环境中具体的地質問題时，它的作用將愈來愈重要。因此，我們希望所有的工作同志們共同努力研究，在推广这一新的找矿方法中起積極促进的作用。

第二章 野外水化学找矿实验箱的 結構和分析方法

第一节 实验箱的結構簡述

实验箱为二个，一个为野外工作箱(圖 1)；另一个为药品儲备箱(圖 2)。本仪器的优点在于輕便，設備簡單●，很適合于野外应用。全箱所儲药品，足够分析 200 个水样之用。药品儲备箱应放在野外队宿营地，当野外分析工作結束工作箱药品需要补充时，即可从此箱內取出药品配制，予以补充。

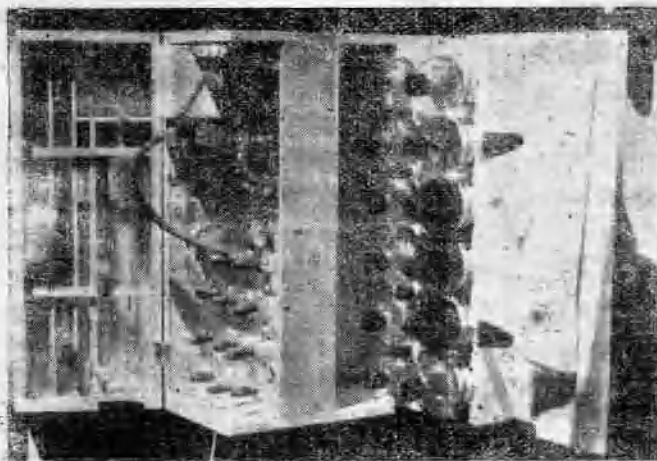


圖 1. 野外工作箱

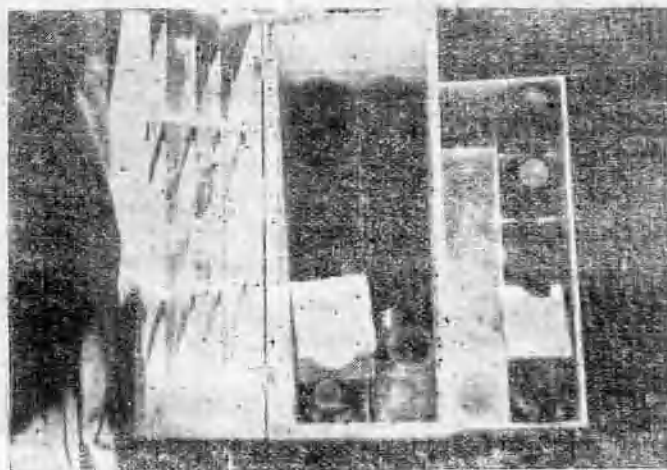


圖 2. 藥品儲盒箱

附：躍進Ⅱ号野外实验箱备品一览表

(一) 仪器类:

丹涅尔量筒	2支	烧瓶 150ml	1个
玻璃瓶 1000ml. 白色	1个	吸管 100ml	1支
漏斗	2个	吸管 2ml	1支
玻璃瓶 500ml. 棕色	1个	容量瓶 特制长颈型 115ml	2个
玻璃瓶 500ml. 白色	6个	长型比色架	1个
分液漏斗 50ml.	2个	短型比色架	1个
容量瓶 500ml	2个	搅棒棒	2根
容量瓶 250ml	1个	滴瓶	6个
容量瓶 100ml.	10个	小药勺	1把
比色板	4条	手巾	1条
比色管 10ml.	4支	烧杯	2个
比色管 5ml.	4支	毛刷	2把

(二) 药品类:

酒石酸钾钠	1100克	硫代硫酸钠	60克
氯化铵	1000克	硼酸	500克
氢氧化铵	1500克	四氯化碳	3500克
碳酸钠	50克	醋酸钠	500克
氯化钙	50克	鲜“保证试剂”	50克
石蕊试纸	2盒	二乙基二硫代氨基甲酸钠	25克
硝酸	1000克	硫酸	1000克
氢氧化钠	750克	硫酸镍铵	75克
硝酸铅“保证试剂”	10克	氯化亚锡	80克
硫化钠	50克	羧酸丁酯	500克
甘油	500克	过锰酸钾	10克
打萨宗	10克	过氧化氢	500克
冰醋酸	500克	硝酸钍“保证试剂”	50克

第二节 鉛的測定

(一)方法原理: 当水中含有鉛(Pb)时, 加入硫化鈉甘油溶液后, 則形成灰褐色的硫化鉛悬浮物, 反应在丹涅尔量筒中进行。

为了提高測定的灵敏度, 在水样中事先加入碳酸鈉和氯化鈣, 使鉛与碳酸鈣一齐沉淀下来。水中如含有銅、鋅、鉄时, 則对本法有干扰, 因此必須加入酒石酸鉀鈉和氫氧化鋁(NH_4OH), 使这些离子形成絡合物。

(二)应用范围: 本法的灵敏度为 30r/l , 測定范围为 $30\text{r} \sim 500\text{r/l}$ 。水中含鉄量为 5r/l 时, 則測定就受干扰, 有机物也影响測定。

(三)試剂配制:

1. 氫氧化鋁(25%)。
2. 酒石酸鉀鈉(50%; 25%): ——50 克固体酒石酸鉀鈉溶于 50ml. 水中, 25% 是把上述溶液按 1:1 冲稀。
3. Na_2CO_3 (碳酸鈉) [5%]: ——溶解 5 克無水碳酸鈉于 95ml. 水中, 或者 13 克碳酸鈉于 87ml. 水中。
4. CaCl_2 (氯化鈣) [5%]: ——溶解 5 克無水氯化鈣于 95ml. 水中, 或者 10 克氯化鈣于 90ml. 水中。
5. HNO_3 (硝酸) [1:5]。
6. NaOH (氫氧化鈉) [50%, 25%]: ——50 克固体氫氧化鈉溶于 50ml. 水中。25% 是把上述溶液按 1:1 冲稀。
7. 硫化鈉甘油溶液: ——在 28ml. 甘油中加入 1.62 克無水硫化鈉, 溶解后加入 10 ml. 水。配好后保存在棕色瓶

中，十天配制一次。

8. 标准硝酸鉛 $[Pb(NO_3)_2]$ 溶液：——精确称取 0.04 克硝酸鉛溶于少量水中，加入 0.5ml 1:5 硝酸酸化，用蒸馏水冲至 250ml。每毫升溶液含鉛 100 毫克。

(四)分析手續：取 800 或 900 毫升水样注入一升的玻璃瓶內，加入 3ml 50% 的酒石酸鉀鈉，5 克氯化銨 (NH_4Cl) ，用力振盪，直至氯化銨溶解，然后再加入濃氫氧化銨 20ml，5% Na_2CO_3 5ml，5% $CaCl_2$ 5ml，振盪，放置过夜 (12~18 小时)。这时，碳酸鹽沉淀通常紧密的附于瓶壁与瓶底。

用虹吸管將溶液尽量吸尽，但不要攪渾沉淀，未吸完的溶液經漏斗過濾，濾液棄去，瓶內的沉淀用最少量的 1:5 硝酸溶解，溶液經漏斗過濾，瓶壁用少量 1:5 硝酸冲三次，冲洗液也經漏斗過濾。把洗液及濾液收集在丹涅尔量筒中，用蒸馏水冲至約 50ml，然后在溶液中放入小塊石蕊試紙 (紅色)，用 25% NaOH 溶液中和，試紙变色后加入 5ml 25% 酒石酸鉀鈉，5ml 25% NaOH，每加一种試剂，用攪拌器攪拌，然后用蒸馏水冲至 100ml。

为了測定水样中的鉛，还必须配制标准鉛溶液，为此，在另一丹涅尔量筒中注入 50ml 蒸馏水，加入标准硝酸鉛 0.5ml，然后依次加入 50% 酒石酸鉀鈉 5ml，50% 氫氧化鈉 5ml，用蒸馏水冲至 100ml。

最后，在試样及标准中，各加入 0.2ml 硫化鈉甘油溶液，攪拌，經兩分鐘后測定。測定时从上到下比較兩筒的顏色深淺，將顏色深的量筒下部水門打开，放出部分溶液，直至兩筒色度相同，記下兩筒的高度。如果一筒的高度大于另

一筒高度的兩倍或兩倍以上，則必須重新測定，一般是改變硝酸鉛的加入量。

鉛的含量按下式計算：

$$\text{Pb}(\text{g/l}) = \frac{V_{\text{ST}} \times 0.1 \times h_{\text{ST}} \times 1000}{h_{\text{uon}} \times B}$$

式中 V_{ST} 表示標準硝酸鉛的加入量(ml.)。

h_1 表示標準溶液的柱高度。

h_{uon} 表示試樣溶液的液柱高度。

B 表示取水樣的體積(ml.)。

0.1 表示標準鉛溶液濃度(mg/ml. 毫克/每毫升)。

(五) 注意事項

1. 必須嚴格遵守加入試劑的順序。
2. 用 1.5 硝酸溶液沉淀時，可放置十分鐘左右，以便作用完全。
3. 在測定時，如果試樣的高度小於標準的高度兩倍或兩倍以上，即所得結果不正確，必須增加標準溶液中硝酸鉛的加入量。
4. 操作時必須小心，特別在攪拌時，因為丹涅爾量筒的壁和底部都很薄，極易破裂。
5. 實驗前最好事先試驗一下量筒的水門是否漏水，以免造成測定的失敗。

第三節 鋅的測定

(一) 方法原理：比色法測定鋅(Zn)是以鋅和打薩宗(Dithizone)形成紅色絡合物為基礎的，測定時，將水樣中所

變後的顏色和標準系列的顏色作比較。在這方法中不反應的打薩宗的過剩物不被消除，為消除銅干擾作用的硫代硫酸鈉存在時和 $\text{pH}=4.7$ 時，打薩宗才形成反應。

(二) 應用範圍：此方法可分析 $5\text{r}\sim 1000\text{r/l}$ 的水，在這種水中銅含量應不大於 10r/l ，鐵的含量應不大於 3000r/l ，這種方法測定的準確度為 $\pm 25\%$ 。

由於打薩宗有著很大的靈敏度，故應特別注意器皿、試劑和水的清潔。先用鹽酸和重蒸餾水洗淨器皿，在使用之前還必須用打薩宗的溶液清洗，為此在器皿中注入少許 0.0025% 打薩宗溶液並振盪 1 分鐘，必須反復利用打薩宗器皿直到打薩宗的顏色不變為止。此後再用重蒸餾水沖洗器皿，硫代硫酸鹽緩沖液和蒸餾水也應純淨，純淨方法是將它們分別放於分液漏斗中，再加入 0.01% 打薩宗溶液反復振盪，至打薩宗不變色為止。

(三) 試劑配制：

1. 醋酸緩沖液(儲備液)：——混合等體積的 4N 醋酸(HAc) 與 4N 醋酸鈉(NaAc)。可取 57ml 冰醋酸加蒸餾水至 250ml ，再取 82克 醋酸鈉用蒸餾水溶解稀釋至 250ml 。

“註”所用的試劑及蒸餾水應當是純潔的，如果不純可按下面方法提純，於分液漏斗中注入打薩宗溶液，再加入要提純的試劑振盪之，直到有機液層，保持草綠色為止。蒸餾水應用重蒸餾水為宜。

2. 醋酸緩沖液(使用液)：——將上述儲備液用重蒸餾水按 $1:1$ 稀釋即可。

3. 0.001% 打薩宗四氯化碳溶液的配制：——稱取精制的打薩宗 0.025克 在 250ml 容量瓶中溶解(先加少量四

氯化碳等打薩宗全部溶解后冲至 250 ml.)。將上述溶液再冲稀 10 倍，即成使用液。

4. 标准鋅溶液的配制：——称量純的金屬鋅 0.25 克用 20 ml. 1:1 鹽酸溶解于 250 ml. 容量瓶中，用水冲至刻度，这个溶液含鋅 1000 r/ml.，为了配制标准溶液，必須冲稀 100 倍，为此用移液管取 10 ml. 移入 100 ml. 量瓶中，冲至刻度，然后再取稀释后的 10 ml. 于另一 100 ml. 量瓶中冲至刻度，这时鋅的含量为 10 r/ml.。为了配制标准系列，在各个 100 ml. 容量瓶中分別移入 10 r/ml. 的溶液 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 ml.，再用蒸餾水冲至刻度。

(四)分析手續：將 10 ml. 的水样，注入 50 ml. 分液漏斗中，如果在取样时水样还没有酸化，則应用 1~2 滴 1:1 鹽酸酸化，5 ml. 緩冲液攪拌之，再加入 1 ml. 硫代硫酸鈉溶液，再由滴管中加入 4 ml. 打薩宗溶液 (0.0.01%)，並振盪一分鐘。此时打薩宗的顏色由草綠色变为紫紅色，將漏斗放至垂直状态，直至溶液分層。当分層以后，將下部的打薩宗四氯化碳有色層倒入有毛玻璃塞的試管内，再加 2 ml. 打薩宗于分液漏斗的水溶液中，並振盪 1 分鐘，当液体分層以后，再將四氯化碳倒入上述同一試管内。如果在水样中鋅的濃度不超过 600 r/l 时，所有鋅在第一次抽提时即已被抽提出来了，分液漏斗中的打薩宗溶液將轉为紅色，而在第二次抽提时打薩宗溶液的顏色变为綠色。

如果在第二次抽提时，打薩宗溶液的顏色仍为紅色，則必須再重复測定，可取 5 ml. 水样作分析，並加入 5 ml. 重蒸餾水，然后按前述同样手續进行。

將第一、第二次抽提出的溶液混合攪拌，並將溶液有色部分放于比色管內作比色分析。將變色溶液的比色管放于比色架內並和標準比色板上的色列進行比較，求出含量。

當水樣中鋅含量小於 $0.5 r/l$ 時，必須將水樣容量增到 25ml、50ml 或 100 ml。如果從 50 ml 或 100 ml 的水中測定時，必須利用容量 200ml 分液漏斗測定。

用這種數量測定時所加入的緩沖溶液數量如前(5 ml)而所加入的硫代硫酸鈉的數量則決定於影響鋅的測定銅的含量，可根據銅含量的大小加入硫代硫酸鈉，按水樣中每增加 $10 r/l$ 的銅增加 5 ml 硫代硫酸鈉。

計算公式：

$$Zn, r/l = \frac{a \times 1000}{B}$$

式中：a——比色板上鋅的 r 數。

B——所取水樣體積(ml.)。

(五) 注意事項

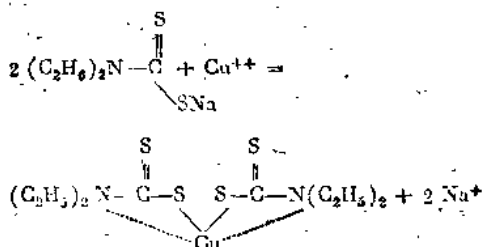
1. 稀的鋅溶液不穩定，因此在比色開始前的 1~2 小時配制。

2. 從每個瓶中取 10 ml 溶液，如前測定鋅的方法操作，這樣得出的標準系列含鋅如下：0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 r。

3. 鋅含量較小時，用較稀的打薩宗溶液比較好，系列較明顯，一般水樣中可以用 0.001~0.0015% 的溶液。

第四节 銅的測定

(一)方法原理: 比色法測定銅是在鹼性溶液中以 Cu 和二乙基硫代氨基甲酸鈉互相作用为基础, 生成紅棕色的絡合物:



当銅的濃度大时則呈紅棕色沉淀析出, 銅的濃度小时形成膠体溶液。为了使膠体稳定, 可加入各种不同的稳定剂 (如明膠、树膠和淀粉等)。此絡合物易溶于有机溶剂 (尤其是氯仿和四氯化碳), 因此可以加入四氯化碳 (或氯仿) 代替稳定剂, 使溶液与有机溶剂混合均匀, 將有机溶解層的顏色, 与用同法制得的标准溶液的顏色 (或标准比色板) 进行比较。

(二)試剂配制:

1. 酒石酸鉀鈉, 50%: 称取 50g 酒石酸鉀鈉 (最好用保証試剂), 溶于 50 ml 蒸餾水中。

2. 二乙基硫代氨基甲酸鈉 0.1%: 称取 0.1 克溶于 100ml 蒸餾水中, 保存于棕色瓶中, 免受陽光照射, 可保存一个月之久。

3. 25%的氫氧化鈉:

4. 硫酸銅标准溶液: 称取 0.0982 克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 250 ml 容量瓶中, 加入 2—3 滴 1:1 的 H_2SO_4 , 用水稀至刻度, 此溶液 1 ml = 100 μCu^{++} , 再取 1 ml 稀释 100 倍, 此液 1 ml = 1 μCu^{++} 。

(三) 测定手續:

1. 标准系列的配制: 取 1 ml = 1 μCu^{++} 的标准液。0.0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 ml. 于有刻度比色管中加蒸馏水稀至 10 ml, 加入 0.5 ml. 酒石酸鉀鈉溶液, 25% 氨水 0.5 ml, 加入二乙基硫代氨基甲酸鈉 0.2 ml, 四氯化碳 2 ml. 用力振盪二分鐘, 放置, 然后用分液漏斗將重液分离于另一比色管中(或用移液管將上層水溶液吸出), 作为标准系列。

2. 样品的測定:

取 10 ml 清亮的水样于有刻度比色管中, 加入 0.5 ml. 50% 酒石酸鉀鈉, 0.5 ml. 25% 氨水, 0.2 ml. 0.1% 的二乙基硫代氨基甲酸鈉溶液, 2 ml. 四氯化碳溶液, 振盪二分鐘, 放置, 按照配标准的方法分离重液層, 与标准进行比色。

3. 計算結果:

$$\text{Cu}^{++} \text{mg/升} = \frac{\frac{a}{1000} \times 1000}{V} = \frac{a}{V}$$

a ——相当标准系列的含量(μ)

V ——取样体积

(四) 注意事項:

1. 当水中銅的含量在 2—1000 μ /升时, 均可运用此法

測定。當 Cu 含量超過 20 r/升時，可在 10ml 水樣中進行測定，在這樣情況下可在礦化度不超過 8 克/升的水中進行測定。當存在有鐵 20 mg/升，錳 15 mg/升，鋁，鋅 10 mg/升時不干扰銅的測定。

2. 當 Cu 含量小於 20 r/升時，可在 100 ml 水樣中進行測定。這樣的測定可在礦化度不超過 1.5—2 克/升的水中進行。此時當存在有小于 10 mg/升的鐵，小于 2 mg/升的 Mn，小于 1 mg/升的 Zn 和 Al 離子時，不影响銅的測定。但在水樣中有有机物存在時或是強礦化水中測定 Cu，重流層不易分離，從而游離出少許的微小顆粒形成凝滯的苦杏酸（脂肪分解酵素）。

3. 測定時所用之儀器必須很清潔，為所用之儀器（如比色管，分液漏斗等）洗淨後再用少許二乙基硫代氨基甲酸鈉和四氯化碳沖洗，最後再用蒸餾水洗淨。

4. 所用之藥品和蒸餾水必須純淨，為此在實驗前必須進行檢驗。

(1) 取 10 ml 蒸餾水，于比色管中照測水樣方法試驗，但此時不加酒石酸鉀鈉。CCl₄ 層在水下無色即可，若有色必須將蒸餾水重蒸餾。

(2) 酒石酸鉀鈉的檢驗：取 5 ml 50% 酒石酸鉀鈉溶液于比色管中，按測定手續進行同樣試驗，若 CCl₄ 層有顏色，必須將所配的酒石酸鉀鈉溶液進行提純。為此在 100ml 酒石酸鉀鈉溶液中加入 10ml 25% 氨水，4 ml 0.1% 二乙基硫代氨基甲酸鈉溶液，20 ml CCl₄ 溶液用力振盪，放置于分液漏斗中，使重液分出，保存上層水溶液，然後按上法再試