檸檬酸銨冷提取試驗及其在找矿評价中的应用

张鴻儒

当金属矿物被风化时，其中包含着物理的（机械的）和化学的生物作用，因此，其分散存在的形式也相当复杂。硫化物氧化成硫酸盐后，有时碰到碳酸盐又沉淀下来，但有一部份重金属的硫酸盐，为土壤中的有机胶体或粘土質胶体所吸附而保存了下来。

根据霍克斯等人的意見，岩石与矿石的风化产物主要以下列几种形式轉移：岩石碎块；原生稳定矿物；岩石与矿石經风化后所产生的次生矿物、粘土質、次生氧化矿物等；自河流中沉积的并可能为沉积物吸附的物質；自离子溶液中被生物所吸附或形成了有机綜合体的物質；在沉积物或水溶液中可平衡交換的离子。

前三种基本上是机械风化作用結果，以碎屑迁移的；而后三种則主要是化学风化作用，以溶液状态迁移的。

由于这些不同类型物質的化学鍵性的不同，在化学分析中，要求破坏化学鍵的强度也就不同，即它們的可溶性程度不同。对于原生造岩矿物（一、二两类），需要很强的化学浸溶（如氢氟酸十氯酸鉀），才能使矽酸盐晶格破坏。而对于矿物的次生产物（三、四类），一般用热酸即可分解。目前，广泛应用的化学分析方法（比色、斑点、色层等）用于金属量測量时，就屬于此类。为生物吸附形成有机綜合物的部份，可借灰化后以湿法浸溶；至于可交換的离子部份，由于其鍵性很弱，可以用任何一种盐类来处理，金属离子即进入溶液中。

由此可見，当我們用某种盐类（例如檸檬酸銨）来处理化探疏松沉积物样品时，可交換的金属离子进入溶液中，經高度灵敏的化学分析方法，可以发現硫化矿床氧化形成的离子部分（即相当于不复杂晕中的盐晕部份）。試驗証明，这种以盐类冷提取的方法的优点在于：它給金属測量样品的分析帶来很大方便，它不需要加热設备，大大減少了玻璃仪器和酸类的消耗，并使得有可能在采样点即时进行化驗，获得成果，进行快速評价。

在大跃进万馬奔騰的形势推动下，我們大胆的在某銅鋅硫化物矿区，进行了冷提取試驗工作。現将所获成果介紹于后，供化探工作者参考。

关于冷提取法測定銅的試驗

根据已有資料經过改进，我們試驗了以石油醚提取二乙氨基二硫代甲酸銅的方法，用于檸檬酸銨冷提取法寻找銅鋅硫化矿床，效果良好。

1. 冷提取法的分析步驟

需用試剂：

（1）：井水或河水，或以离子交換树脂制得的"去矿化"水，检查其中不含銅，即可应用。

（2）5%檸檬酸銨溶液：25克檸檬酸銨和4克盐酸羟胺溶于300毫升水中，加麝香草酚蓝指示剂数滴，用浓氨水調节到淡蓝色，以水稀释至500毫升，其pH值約为9.2。

（3）0.1%二乙氨基二硫代甲酸鈉溶液：取1克溶于事先碱化到pH=9.2的100毫升水中。

（4）石油醚：市售之分析純石油醚，以500：30与正丁醇混合。

（5）銅标准液：称电解銅0.1克，以稀硝酸溶解，移入100毫升容量瓶中，加水至刻度，此液为每毫升含1,000γ銅。再依次配成10γ/ml，1γ/ml的銅标准液。

（6）标准色阶：吸取含0、0.5、1、1.5、2、2.5、3、4、5、6、8、10、15、20、30γ銅标准液于比色管中，加5%檸檬酸銨溶液至5毫升刻度，加0.4克空白土样，然后加2毫升石油醚与正丁醇混合液，1毫升0.1%二乙氨基二硫代甲酸鈉溶液，盖上盖搖盪2分鐘，上部石油醚层显黃色。

分析步驟：

用量取勺取0.4克样品，放入具塞刻度比色管中，加入5毫升5%檸檬酸銨溶液，2毫升石油醚，

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

然后加入1毫升二乙氨基二硫代甲酸鈉溶液，盖好塞，猛烈摇盪2分鐘，待液层分清后，与标准色阶比色。

換算：

$$Cu10^{-4}\% = \frac{\text{相当色阶的r数}}{\text{样品重量}} \times 10^{-4}\%$$

2. 方法的条件試驗：

（1）石油醚提取液的光学特性，

我們采用了上海沪江仪器厂出品的57型螢光光电双用計，測定了二乙氨基二硫代甲酸銅石油醚提取液的透光率，測定是在以20毫升石油醚提取、按上述色阶相应的含0至300r銅的溶液中进行的。

从曲綫图（图1）中可以看出，低于15r/2ml时，溶液遵守比尔定律，含量再增高时，曲綫趋于平滑。但这已完全滿足了野外实际应用。

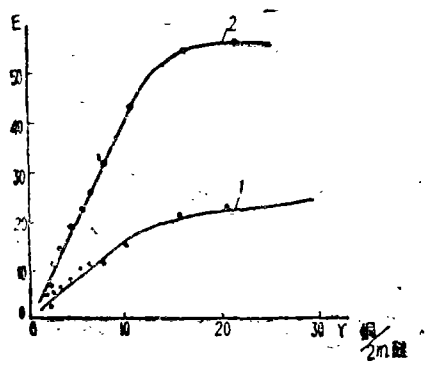


图1 二乙氨基二硫代甲酸銅石油醚提取液的吸光曲綫

1—綠色滤光片 510mμ

2—蓝色滤光片 460mμ

（2）不同浓度檸檬酸銨的提取效果

为了了解檸檬酸銨的提取效果，以最少的药品消耗达到最好的效果，用不同浓度檸檬酸銨进行对比試驗是完全必要的。我們曾采用了5%，10%，20%三种浓度进行了試驗，結果表明，檸檬酸銨的提取强度并不随其浓度增加而增长，沒有一个明显的規律存在。而且用稀的檸檬酸銨来提取，其效果仍可与浓溶液相同，且可降低成本（表1）。

表1

不同浓度柠檬酸銨提取結果

試料編号	銅含量 n·10⁻⁴%		
	5%檸檬酸銨	10%檸檬酸銨	20%檸檬酸銨
11—5	1.0	1.25	1.5
11—6	2.0	2.5	2.0
11—7	0.5	0.5	1.5
11—8	0.5	0.5	0.5
11—9	0.5	0.5	0.5
11—10	0.5	0.5	0.5
11—11	0.5	1.0	0.5
11—12	—	—	1.0
11—13	2.0	2.0	1.25
11—14	24.0	28.5	32.5
11—15	—	—	2.5
11—16	5.5	2.0	2.0
11—17	3.0	5.0	7.5
11—18	3.0	2.0	2.5
11—19	1.0	2.0	2.0
11—20	7.0	7.0	6.0
11—21	5.0	10.0	15.0
11—22	5.0	7.5	9.0
11—23	8.0	7.5	5.0
11—24	2.5	5.0	3.75
11—25	4.0	5.0	10.0
11—26	7.0	70.0	75.0
11—27	7.0	10.0	10.0
11—28	5.0	5 0	15.0
11—29	5.0	5.0	12.0

（3）干扰元素的消除

根据文献，在檸檬酸銨的弱碱性溶液中，二乙氨基二硫代甲酸鈉比色测定銅时，只有鈷、鎳、鉍干扰，它們与試剂反应生成黑綠色、黄綠色和黄色沉淀，或多或少为有机溶剂提取。但是，在多金属硫化矿床上方的硫松物中，这些元素很少碰到，而在超基性岩地段的土壤中可为檸檬酸銨提取的鎳和鈷的量也极少，故这些元素的干扰可不予考虑。鉍不干扰测定。至于錳的存在，会使有机层变紅色，可用盐酸羟胺将其还原而消除。

（4）有机提取液的选择：

比水輕而不与水混合，并且能溶解二乙氨基二硫代甲酸銅的有机溶剂都可以作为提取液，但是那一种有机溶剂最好，成本又低廉呢？在我們化驗室現有的几种有机溶剂中我們选擇了石油醚十正丁醇（2毫升十3滴）来作为提取剂，因为这种混合溶剂的提取效果良好，色阶比較稳定，顏色强度較大，便于比色（表2）。我們也曾試驗了二甲苯或单独使用石油醚，但都因为顏色过深或过浅而沒被选用。

（5）pH值对显色的影响

銅与二乙氨基二硫代甲酸鈉的反应在弱酸性或中性弱碱性均能进行，但是只有在檸檬酸銨存在下，在弱碱性中反应才进行得完全。試驗証明，在弱酸性溶液中，虽然由于檸檬酸銨提取强度有所增加，而使結果遍高（表3），但是，由于在这种弱酸性条件下，在有机提取液中生成一种絮状悬浮物，使比色困难，故我們仍选用了碱性条件。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2

不同溶剂的提取結果

試料編号	醚十二甲苯* (1.5ml+0.5ml)	石油醚 (2 ml)	醚十正丁醇** (2ml+3 滴)
2—5	15	15	50P.P.m,
2—4	5	2.5	15
2—3	6	1.0	2.5
2—2	2	1.0	5.0
2—1	6	4.0	15.0
2—2—1	2.5	2.0	15 0

* 色发黑，很浓，自配色阶所得結果。

** 色正常，表中数据为用石油醚所配色阶而得出的結果。

表 3

不同pH值的提取結果

試料編号	pH≈5.5	pH≈9.2
16—15	2.0	1.0
16—16	1.5	1.0
16—17	1.0	0.5
16—18	35.0	32.0
16—19	5.0	3.0
16—20	3.0	2.0
16—21	1.5	1.0
16—22	1.0	1.0
16—23	0.5	1.0
16—24	0.5	0.5

（6）石油醚的回收

当用冷提取法进行野外分散流或水化学工作时，由于石油醚的用量很少，故可棄去不再回收。如果用冷提取法在宿营地的临时化驗站进行大量样品的分析时，石油醚的用量非常大，故用一簡单的回收方法处理后再用，具有很大的經济效果。

石油醚的回收方法非常簡单，将废醚液收集在一起，棄去水层，加入少量浓硫酸搖盪，使銅化合物破坏，醚层显白色，洩出硫酸，醚用水洗滌2次，除去残留的酸，此时呈白色乳状，用3层快速濾紙过濾，再用氯化鈣干燥，即可使用。如果这样处理不能使用时，可加入石灰低溫蒸餾，但必須用水浴或电爐加热，不可直接与火接触，因石油醚易燃，以免发生意外。

3. 方法的灵敏度与重現性

二乙氨基二硫代甲酸鈉与銅离子的反应非常灵敏，在2毫升有机溶剂中含0.5γ銅，仍可分辨出来。按本方法制定的操作步驟，可測定0.000125%銅含量，基本上滿足野外工作要求。

方法的灵敏度也很高，这从前面的表中可以明显的看出。相对誤差一般不超过20%—30%。因此，本方法是适用的。

冷提取方法在化探实践中的应用

1. 冷提取法在土壤次生暈中的应用

一般的金屬量測量所应用的光譜法和比色法，是測定土壤中（岩石中）的全部或几乎全部的金屬含量。用冷提取方法，虽然仅能提取出土壤或底沉积物中可交換的金屬离子部份，但是經驗証明，仍可发現次生暈，并能清楚地反应出矿体的賦存。

（1）冷提取法金屬元素的正常場。

由于矿体和圍岩风化作用大都是以机械分散作用而轉移，化学风化作用比机械作用小得多，且淋濾作用又使一部份溶液轉移到水系中，因此冷提取法的正常場也就很低。試驗得出，冷提取法的正常場約为0.00005—0.0001%左右（表4），才能滿足灵敏度的要求。

表 4

土壤中金屬的正常场

試料編号	酸溶法正常場 10^{-4}%	冷提取法正常場 10^{-4}%
18—7	60	1.0
18—8	30	1 0
18—9	45	1.0
13—7	60	0 25
13—19	45	1.0
13—21	30	1 0
14—12	50	1.0
平 均	45	1.0

（2）冷提取異常的特征：

致密銅鋅硫化矿床的冷提取試驗表明，銅的“盐暈”基本上与酸提取結果吻合，異常的范圍、幅度也大致相近（图2、3、4）。

从綜合剖面图上可以清楚地看出，冷提取異常与矿体紧密相关，因为地表的冲刷作用使分散暈向斜坡下滑，但是，冷提取異常的位移要小些（图4），这也和盐暈的特征相吻合。所以冷提取方法的異常能清楚的表現出脉状矿体的分布（图2、4），在矿体

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

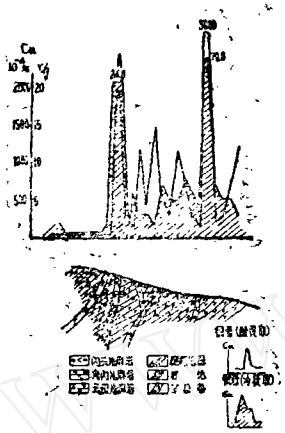


图 2　×××11号剖面

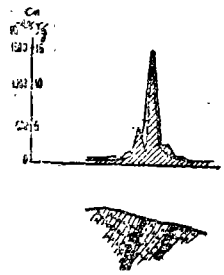


图 3　×××13号剖面

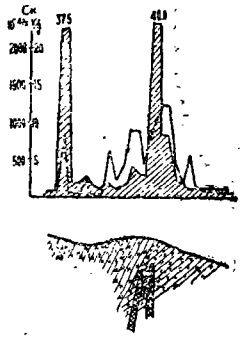


图 4　×××16号剖面

的正上方，金属含量显著增高。

（3）颗粒度与层位試驗：

据初步試驗表明，可交換的金屬离子較富集于土壤与底沉积样品的胶質部份和細粒部份中。为了使比色速度加快，我們选用了易于沉降的中粒(100篩孔)部份进行（表5），因为越細沉降越慢，而且在有机层中残留微粒使其变混浊。

表 5

冷提取顆粒度試驗

試料編号	細　粒 <120 篩孔	中　粒 80～100篩孔	粗　粒 50～60篩孔
2—5	50.0	60.0	40 0 P.P m
2—4	15.0	17.0	15 0
2—3	2.5	4 0	3 0
2—2	5 0	4 0	3.0
2—1	8.0	5.0	4.0

层位的試驗工作进行的較少，但初步認为在地表深度20～30公分下采样是合适的。过深則由于氧化作用及生物胶体吸附作用減弱，結果略有偏低；过浅則由于冲刷淋蝕，以及层植質对显色的影响，都很不便（表6）。

表 6

冷提取层位試驗

試料編号	上　层 20公分	中　层 30～35公分	下层40公分以下
2—2—1	10.0	7.5	2.0 P.P.m
2—2—2	3.0	15.0	2.0
2—2—3	15.0	10.0	1.5

至于由气候条件的变化以及雨季的影响等問題尚未进行試驗。

2. 冷提取法在普查金属量測量中的应用

正确的运用冷提取方法，不仅在詳查金屬量測量中可以获得良好的地質效果，即使在小比例尺（1.25000）普查金屬量測量中，也是适用的。我們曾經对新发現的普查某異常进行了冷提取試驗（图5），結果証明，虽然異常很弱，最高值仅 180.10⁻⁴%（酸提取），但是冷提取仍有5.0r異常出現，并且基本与酸提取結果相重叠。这充分說明，将冷提取法运用到野外普查工作中，現場就地化驗，将会对普查起到有利的指导作用。

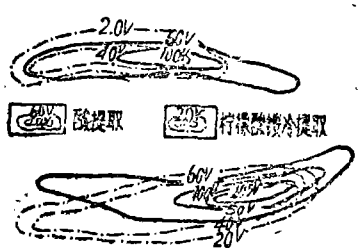


图 5　某地普查冷提取異常

3. 冷提取法在分散流工作中的应用

当矿体与圍岩风化后，以碎屑或可溶性盐类形式进入水系时，一部份以碎屑沉积下来，可溶性部份随着距原生产地越远，溶液的条件逐漸的改变，而使其重新沉淀下来，居于河流底部，形成分散流。进行分散流工作的基础就在于以河流底沉积样品中的金屬

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

高含量带来追寻原生矿产地。由于溶液再沉积的結果，故其中可交換的离子部份能为檸檬酸銨所提取，故冷提取法对分散流工作也是适用的。同时，冷提取的

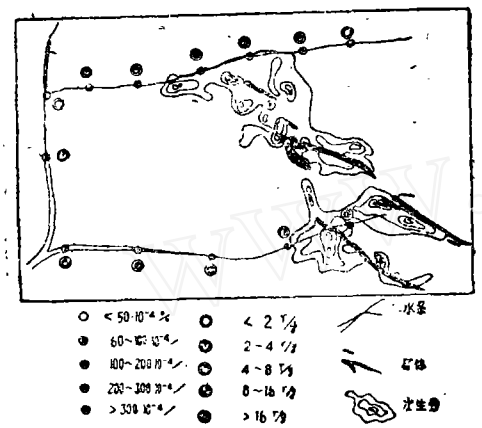


图 6 分散流冷提取試驗

酸提取10^{-4}%Cu　　檸檬酸銨冷提取r/gCu

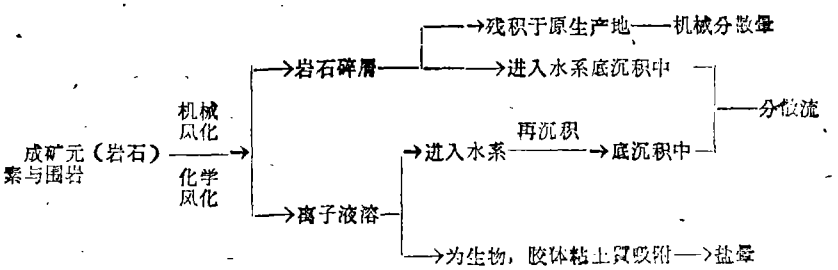
最大优点是可随时根据分析結果加密或放疏采样点距。

4. 冷提取法在異常观察、矿点評价以及踏勘工作中的应用。

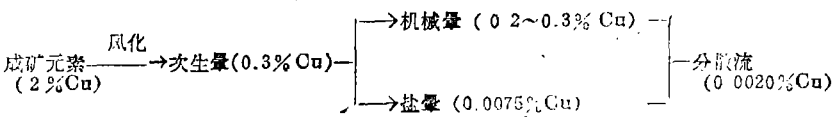
很明显，由于冷提取法适于野外現場化驗分析，因此对进行化探異常观察，新矿点的检查評价以及新区的踏勘設計工作，都将起到很大的作用。如能設計一个携带方便、灵巧的化驗箱，化探人員、地質人員随身携带至現場，对加速矿点检查和評价工作将起到重大的作用。

5. 冷提取法在化探綜合研究工作中的应用

对冷提取法在化探綜合研究工作中的应用，我們的經驗还很不足。但可以想象，运用不同强度的提取液（氢氟酸．稀酸、盐类等）对土壤样品（岩石）进行平行对比試驗，将对硫化矿床的氧化淋蝕程度，金屬元素的分散形式，迁移規律等有一概括的了解。可以把成矿元素的轉移形式用下列图解表示：



在我們的試驗中，致密硫化物矿床金屬离子轉移的規律如下：



可以看出，机械、化学风化作用使硫化矿床淋蝕的部份占80%以上，而残留于原地的固相与液相的分配比例約为80：1。

对于另一类型的浸染状矿带来說，由于成矿元素矿物在岩石中分布不均匀，因此它們的氧化作用进行的緩慢，大部以碎屑状态分散。經过分析，可为檸檬酸銨提取的离子部份就很少，与残积次生晕总量的分配比例仅为300～400：1（表7），因此，可以区分出这两种矿化类型。

6. 石油醚提取比色法测定銅在水化学中的应用。

一般文献所制定的水中銅的分析方法，都是将水中金屬离子以某种聚集剂（如碳酸鈣）共沉淀下来，分别测定；或者是直接用天然水样比色测定。利用共沉淀的方法的优点很多，可以测定很多种元素，但是操作較煩杂，又不能直接在水样点化驗；而后者用四氯化碳提取，由于水中金屬含量的高低变化很大，故需經常改变取样量，反复操作也較費时。由于檸檬酸銨冷提取試驗成功，使用石油醚頗为有效，故我們也将这种方法略加改变而用于水化学找矿中。可以用累加提取的方法，分别测出水中金屬元素的不同含量。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 7

浸染型矿体異常冷提取对比試驗

試样編号	酸提取 10^{-4}%	檸檬酸銨提取 10^{-4}%	比例 酸：檸
7	1900	6.0	
8	2000	6.0	
9	1400	2.3	
10	1500	3.0	
18—5	600	2.3	
19—0	700	1.5	
20—4	100	0.75	
20—6	600	2.3	
20—7	1200	9.0	
21—3	300	0.75	
21—4	225	0.75	
22—3	300	2.3	
22—4	1200	4.5	
平均	910	3.1	300：1

（1）試剂：

20%檸檬酸銨：称100克檸檬酸銨，5克盐酸羟胺，溶于300毫升水中，加麝香草酚蓝指示剂，以浓氨水調节到溶液呈淡蓝色，再用水稀释到500毫升。

石油醚：以500：30与正丁醇混合。

0.1%二乙氨基二硫代甲酸鈉溶液：称0.1克溶于100毫升水中。

上述药品約可作100个測定。

标准色阶：配成每5毫升石油醚中含2.0、5.0、10.0、15.0、20.0、30.0γ銅的色阶。

（2）分析步驟：

于150毫升分液漏斗中，加入100毫升水样，加5毫升20%檸檬酸銨溶液，5毫升石油醚，然后再加1毫升0.1%二乙氨基二硫代甲酸鈉溶液，猛烈搖盪2分鐘。液层分清后，洩出水层，如石油醚中黃色很淡，低于色阶时，可重复上述操作（不必再加石油醚），至明显可辨的黃色为止。洩入比色管中，与标准色阶比較。記录相当色阶，換算成水中銅的含量。

結　語

用稀的檸檬酸銨提取土壤或底沉积样品中的可交換的离子，再以比水輕的有机溶剂——石油醚提取二乙氨基二硫代甲酸銅化合物的比色方法，是一个节省了酸量和溶解管、极为快速、且可能用于采样原地化驗的新方法。

檸檬酸銨冷提取法在次生暈詳查普查工作中，以及分散流水化学工作中都有很大意义。建議有关单位能进一步的研究与应用，以充分发揮这一方法的地質效果和經济效果。

冷提取方法对岩石样品不适用。

电探法在水文地質勘探中的运用簡介

徐大寬

电探法在苏联已广泛地应用于水文地質与工程地質工作中，在我国这还是一門年青的科学。到目前为止，利用电探法已有可能解决如下水文地質問題：①确定含水层的厚度，埋藏位置以及分布情况；②确定地下水面埋藏深度；③闡明与水文地質条件有关的区域地質构造情况；④确定地下水的流速流向；⑤測定在抽水試驗过程中或矿井疏干时地下水的影响半径；⑥測定含水层中水質以及矿化程度，因而可以圈定矿化水中的淡水分布情况；⑦探明岩石中裂隙水的分布情况；⑧測定含水层的岩石性質和渗透系数的大小。

現将一些与矿床水文地質勘探有关的原理和方法簡介如下：

（一）測定地下水的流向流速

測定地下水流向流速可用充电法或自然电流电位法：

1. 充电法原理：

天然地下水导电性是不良好的，如在水中加入一定量的强电解液（如$NaCl$），則水的导电性就十分良好。假使我們将干电池的正极接到該电解液的任何一点，进行供电（干电池的负极要在該电解液体足够远的地方接地，使得它的影响可以忽略不計），則电立刻充滿整个电解液体，电流从电解液体向四面八方流到周圍的岩石中，最后集中到远离电解液体的接地

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net