

## ZARYS METODYKI OZNACZEŃ KOLORYMETRYCZNYCH METALI CIĘŻKICH W PRÓBKACH GLEBOWYCH

UKD 550.844:543.43:553.43:553.44

W latach 1960—1963 wykonano w Laboratorium Metalometrycznym Przedsiębiorstwa Poszukiwań Geofizycznych próbę zaadoptowania dla nowych potrzeb polowej metody oznaczeń kolorymetrycznych sumy metali: miedzi, cynku i ołowiu w glebie. Podstawy tej metody opracował H. Bloom (1). Celem artykułu jest zapoznanie czytelników ze sposobem i przebiegiem wykonywania wyżej wspomnianych oznaczeń. Dlatego też pominięto tu teoretyczną budowę zagadnienia, szeroko omówioną w opracowaniu autorki (3).

Dla potrzeb geochemii prospekcyjnej stosuje się obecnie następujące metody badań:

1. Metody klasyczne;
2. Metody optyczne: a) kolorymetryczna (szczególnie ditizonowa), b) spektralna, c) szlichowa;
3. Metoda polarograficzna;
4. Metoda chromatograficzna.

Metody klasyczne oparte na wagowym oznaczeniu ilościowego straconego osadu lub metody objętościowe należą do bardzo żmudnych, długotrwałych i mało

czułych analiz. Poza tym nadają się do oznaczeń stosunkowo dużych ilości pierwiastków. Oznaczanie niewielkich ilości pierwiastków, występujących jako zanieczyszczenia lub domieszki wygodniej jest prowadzić metodą kolorymetryczną, spektralną lub polarograficzną.

W oznaczeniach kolorymetrycznych wnioskuje się na podstawie intensywności zabarwienia roztworu otrzymanego po działaniu na roztwór jakimś odczynnikiem, tworzącym z oznaczanym pierwiastkiem lub jonem związek intensywnie zabarwiony. Metoda ma tę zaletę, że oznaczenia można dokonać bez używania aparatury, stosując porównanie oznaczonej próbki ze skalą wzorców barwnych. Oznaczone wielkością tą metodą są rzędu dziesięciotysięcznych procenta.

Bardzo duże zastosowanie do oznaczeń glebowych, na zawartość małych ilości domieszek metalicznych, znalazła analiza spektralna. Zależnie od potrzeb czułości, precyzyjności stosować można różne metody analizy, sposoby przygotowania próbek. Wykonuje się tą metodą analizę jakościową oraz ilościową, mierząc wartość długości linii emitowanych przez substancję pobudzoną do świecenia oraz natężenie zacierzenia prążków widmowych. Analizę spektralną stosuje się jako wstępne badanie jakościowe próbki o nieznanym składzie, ułatwiając systematyczną analizę. Dokładność oznaczeń jest również rzędu dziesięciotysięcznych procenta. Nie wszystkie jednak pierwiastki dają się oznaczać z jednakową dokładnością (oznaczenie m. in. cynku nasuwa również kłopoty).

Metoda szlichowa polega na przesiedzeniu w badanym obszarze rozmieszczenie minerałów ciężkich za pomocą systematycznie pobranych próbek ze skał luźnych lub zwłędnych i wzbogacenia ich w minerały o podwyższonym ciężarze właściwym. Analiza jakościowa i ilościowa składu, tak pobranych i wzbogaconych próbek dostarcza wiele cennego materiału do wyjaśnienia szeregu istotnych zagadnień z różnych dziedzin nauk geologicznych, zwłaszcza w przypadku, gdy zawiodą inne metody badań.

Rozważania odnośnie do możliwości zastosowania tej metody geochemicznej do rozwiązywania różnorodnych zagadnień z dziedziny poszukiwań złóż rud metali nieżelaznych, przy sporządzaniu zdjęć geologicznych i metalometrycznych, w badaniach mineralogiczno-petrograficznych, stratygraficznych, paleogeograficznych itd. znajdzie czytelnik w opracowaniu A. Jaworskiego (4).

Metoda polarograficzna oraz inne fizykochemiczne metody nie jest metodą uniwersalną — nie rozwiązuje więc wszelkich zagadnień i dowolnych oznaczeń jakościowych oraz ilościowych. W pewnych przypadkach góruje nad innymi metodami. Metoda analizy polarograficznej polega na rejestracji przebiegu elektrolizy roztworów na elektrodach rtęciowych za pomocą polarografu. Jedną z elektrod jest zwykle elektroda kroplowa. Oznaczenie polarograficzne pozwala na określenie ilościowe i jakościowe kilku pierwiastków obok siebie, bez uprzedniego ich rozdzielania. Stosować ją można jedynie do roztworów klarownych. Wielkość oznaczonych ilości jest taka sama, jak w metodzie spektralnej i kolorymetrycznej.

Metoda chromatograficzna polega na przeprowadzeniu wskaźnikowej reakcji chemicznej na bibule filtracyjnej i określeniu ze zmiany zabarwienia składników reakcji stopnia zawartości interesującego nas metalu. Zabawienie związków jest wynikiem obecności w ich cząsteczkach chromoforów. W związkach organicznych grupami chromoforowymi są grupy o nienasyconych

wiązaniach np.  $=C=C$ ;  $=C=O$ ;  $=C=N-$ ;  $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$

Jeśli w cząsteczce jest taka grupa, to odczynnik ma zabarwienie własne, a reakcją z jonem polega na zmianie zabarwienia lub na wzroście intensywności zabarwienia. Reakcje barwne z odczynnikami bezbarwnymi dają jony metali, które same odznaczają się działaniem chromoforowym, np. jon Fe, Cu, Ni. Jeśli włas-

ności tych jon nie ma, to w grę wchodzi tzw. reakcja wtórna, w wyniku której powstaje grupa chromoforowa.

W rozpuszczaniu związków barwnych, występujących w postaci soli metali w rozpuszczalnikach organicznych, dużą rolę odgrywiają związki chelatowe. Szczególnym przypadkiem kompleksów chelatowych są sole wewnętrzno-kompleksowe, których przedstawicielem jest ditizon, dwumetyloglioksym, kupferron. Sole tego typu są trudno rozpuszczalne w wodzie, natomiast dobrze rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych, jak: chloroform, czterochlorek węgla, benzen i inne. Odznaczają się one trwałym zabarwieniem różnym od zabarwienia utworzonych soli metali oraz dużą odpornością chemiczną. Zdolność do tworzenia trwałych związków wewnętrzno-kompleksowych związana jest z obecnością i wzajemnym położeniem w cząsteczce odczynnika tzw. grupy solotwórczej i grupy koordynującej, które przez swoje ułożenie tworzą pierścienie zawierające od 4 do 8 atomów.

Z punktu widzenia analizy chemicznej trudna rozpuszczalność w wodzie oraz dobra rozpuszczalność w odczynnikach nie mieszających się z wodą tego typu soli pozwala na wykorzystanie tych związków do metod ekstrakcyjnego oddzielania i kolorymetrycznego oznaczania pierwiastków.

#### ZASADA PRZEBIEGU REAKCJI

Kolorymetryczna analiza próbek glebowych następuje często wiele trudności, ze względu na:

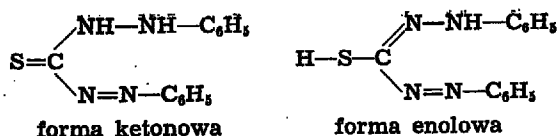
- 1) rodzaj dostarczonego materiału do badań,
- 2) zestaw pierwiastków, jakie należy oznaczyć obok siebie,
- 3) zawartości pierwiastków oznaczanych w próbce, które mogą wahać się w granicach od kilku do kilku tysięcy gamma,
- 4) wymagania odnośnie do czasu trwania analizy.

Z tych powodów metody klasyczne, mniej czułe i czasochłonne (głównie dlatego, że nie można uniknąć oddzielania produktu przez sączenie, przemywanie) należało odrzucić, a przyjąć metodę kolorymetryczną wystarczająco czułą, szybką, stosunkowo niedrogą i możliwą do pracy w warunkach terenowych.

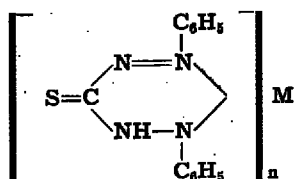
Stosując tę właśnie metodę można osiągnąć dużą dokładność. Przy stosowaniu metod wizualnych wynosi ona od 10 do 0,5%, natomiast przy stosowaniu przyrządów bardziej precyzyjnych — dokładność osiąga wartość od 1 do 0,05% oznaczonej wielkości.

Kolorymetryczna metoda analityczna polega na tym, że oznaczony składnik X w określonych warunkach przeprowadza się za pomocą odczynnika R w barwny związek, po czym mierzy się intensywność zabarwienia roztworu. Metody ilościowej analizy kolorymetrycznej dzieli się na dwie grupy: pierwsza mierzy ilość otrzymanego związku, druga oznacza ilość zużytego odczynnika, potrzebną do wywołania reakcji. Zasada oznaczania polega na reakcji metali ciężkich z odczynnikiem organicznym — ditizonem, który (jak już wspomniano) należy do grupy związków chelatowych. Jest on odczynnikiem grupowym, tzn. może reagować z dużą liczbą pierwiastków. Reaguje z większością metali ciężkich, które w układzie okresowym pierwiastków ułożone są blisko siebie, a siarczki ich są trudno rozpuszczalne w wodzie. Ditizoniany metali mają charakter wewnętrznych kompleksów, rozpuszczających się w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych (ksylen, chloroform), dając barwne roztwory. Ditizon jest odczynnikiem nietrwałym i pod wpływem słabych środków utleniających ulega utlenieniu do dwufenylo-tiokarbodwuzonu, który nie wchodzi w reakcję z metalami.

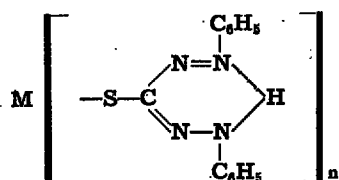
Według H. Fischera i G. Leopoldi (2) ditizon występuje w dwu formach: ketonowej i enolowej, przy czym równowaga obu form tautomerycznych przesuwana jest zależnie od warunków. Budowa wiązań nie jest jeszcze ustalona.



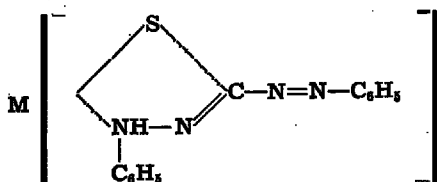
Ostatnio przyjęto uważać za formę enolową ditizon z dwoma podstawowymi atomami wodoru. Choć keto i enoloforna biorą początek od dwu tautomerów ditizonu, otrzymane sole nie są izomerami dlatego, iż różnią się między sobą różnym stosunkiem molowym ditizonu i odpowiednika metalu, w których jedna forma posiada jeden wodór podstawiony, a druga ma podstawione dwa wodory. H. Fischer (fide — 5) uważa, że w ditizonianach podstawionym metalem jest wodór grupy iminowej, połączonej z resztą fenylową. Jednocześnie zachodzi zamknięcie w pierścieniu i powstaje wiązanie walencyjne kosztem elektronu pochodzącego od metalu oraz elektronu atomu azotu



H. Irving i współautorzy (fide — 5) uważają, iż wodorem podstawionym przez metal jest wodór grupy sulfonowej.



R. W. Gelger (fide — 5) zaś udawadnia, iż kleszczowe połączenie następuje wskutek połączenia metalu główną wartościowością z atomem siarki, a poboczną wartościowością z atomem azotu.

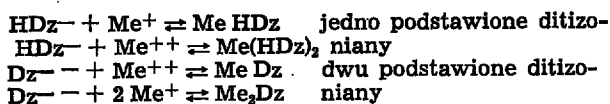


H. Fischer twierdzi, że w przypadku wymiany dwu atomów wodoru przez metal, podstawiony jest wodór grupy SH i NH połączonej z rodnikiem fenylowym. Wtedy wcale nie jest konieczne zamknięcie pierścienia przez azot znajdujący się na końcu azogrupy. Te dwa podstawione ditizoniany powstają w środowisku alkalicznym. Ponieważ reakcja powstawania ditizonianu polega na wymianie wodoru, to ditizon można traktować jak słaby kwas, który w roztworze wodnym dysocjuje w myśl reakcji:



W fazie wodnej nad roztworem ditizonu w rozpuszczalniku znajduje się nasycony roztwór cząsteczek ditizonu  $\text{H}_2\text{Dz}$ , które częściowo dysocjują na  $\text{H}^+ + \text{HDz}^-$  w myśl podanego równania. Stężenie anionu  $(\text{HDz})^-$  zależy od pH warstwy wodnej oraz od stężenia ditizonu w fazie niewodnej. Ze wzrostem pH rośnie stężenie

jonów  $\text{HDz}^-$  (zgodnie z zasadą Le Chatelliera Brauna), które tworzą kompleksy z metalami. Powstawanie ditizonianów schematycznie można zapisać:



Zgodnie z prawem Wielmana można powiedzieć, że im bardziej szlachetny metal, tym niższe może być pH roztworu dla reakcji tworzenia się ditizonianu. Po osiągnięciu określonego (dla każdego metalu) stężenia jonów ditizonu, tworzy się w warstwie wodnej przesycony roztwór związku zespolonego z wytworzeniem odpowiedniego zabarwienia, który jest rozpuszczalny w odczynnikach organicznych. Równowaga pomiędzy ilością odczynnika i produktu reakcji ustala się dopiero po dokładnym wstrząśnięciu. Korzystając z prawa Lamberta—Beera można oznaczyć stężenie badanej substancji.

Stosowanie oznaczania ditizonem wymaga zachowania określonych warunków:

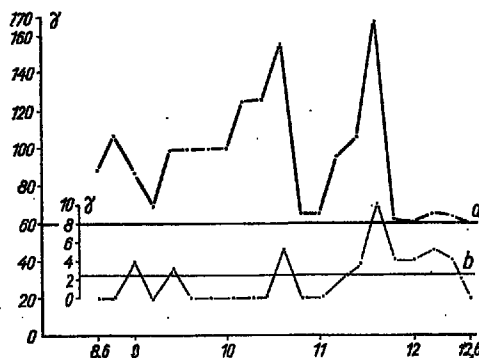
1. Czystości odczynników wody i szkła. Dlatego wszystkie odczynniki używane oczyszczane są przez wstrząsanie ich z roztworem 0,01% ditizonu w czterochlorku węgla. Woda musi być dwukrotnie destylowana. Szkło dwukrotnie myte 10% kwasem azotowym.

2. Nietrwałość roztworu ditizonu ze względu na skłonność do utlenienia pod wpływem powietrza wymaga codziennego przyrządzania świeżych roztworów rozcieńczonych. Roztwory podstawowe można używać w ciągu 1 miesiąca, jeśli przechowywane są w chłodnym miejscu.

Konieczność oznaczania obok siebie Cu, Zn i Pb sprawia podstawową trudność analizy kolorymetrycznej, jaką jest otrzymywanie identycznych kolorów. Na podstawie literatury stwierdzono, że w obecności roztworu ditizonu w ksylenie:

Zn<sup>++</sup> daje kolor jaskrawo czerwony przy pH 4 do 10,  
Pb<sup>++</sup> daje kolor jaskrawo czerwony przy pH 5 do 11,  
Cu<sup>++</sup> daje kolor różowy

Dlatego oznaczanie tych pierwiastków bez uwzględnienia selektywności reakcji ditizonowej nie ma sensu. W tym celu stosuje się tzw. odczynniki maskujące takie, jak: cyjanki, kwas etylenodwuaminoczworoocowy itd.



Ryc. 1. Zmiany zawartości cynku i ołowiu w glebie na profilu badawczym z rejonu Grzegorzowic.

a - zawartość Zn+Cu oznaczona metodą rozkładania próbek kwasem na gorąco, b - zawartość Zn+Cu oznaczona metodą ekstrakcji cytrynianem amonu.

Fig. 1. Changes of zinc and lead contents in soil along the test profile from the Grzegorzewice region. a - Zn+Cu contents determined by means of decomposing the sample using acid in high temp.; b - Zn+Cu contents determined by means of extraction using ammonium citrate.

Morris opracował analizę Zn, Cu i Pb uwzględniając ekstrakcję gleby kwasem siarkowym 1 n buforem octanowym oraz cytrynianem amonu. Porównanie wyników tymi metodami ekstrakcyjnymi z całkowitą analizą na zawartość pierwiastków w glebie wskazuje, że metody ekstrakcyjne nie dają całkowitej ilości pierwiastków.

Praca H. Blooma (1) podaje warunki oznaczania tych trzech pierwiastków. Polecana metoda uwzględnia ekstrakcję gleby cytrynianem amonu w obecności chlorowodoru hydroksyloaminy w środowisku alkalicznym. Ponieważ analiza z uwzględnieniem ekstrakcji cytrynianem jest bardzo prosta, krótka i możliwa w warunkach prymitywnych może spełniać rolę metody roboczej, która wskazuje, gdzie należy spodziewać się dużych ilości pierwiastków, nie podaje jednak wartości rzeczywistych.

Ponieważ na podstawie literatury oznaczanie  $Zn^{++}$  najdogodniejsze jest przy wartościach pH od 6 do 9, a ekstrakcja w cytrynianie amonu jest stosunkowo najprostszą (odbywa się na zimno), przyjęliśmy do pracy tę właśnie ekstrakcję.

#### PRACE PRZYGOTOWAWCZE

Schematy pobierania próbek glebowych w terenie są różne i zależą od wielu czynników, jak: wielkość obszaru zdjęcia glebowego (szczegółowe lub przeglądowe zdjęcie metalometryczne), jego morfologia, przypuszczalny kształt i zasięg ciała rudnego wywołującego anomalie glebowe, miąższość nadkładu itd. Wyróżnia się powierzchniowe (w siatce o różnych wymiarach) i profilowe (liniowe) pobieranie próbek glebowych. Głębokość miejsca ich pobrania może być różna, zależnie od miąższości nadkładu. W naszych warunkach klimatycznych najdogodniejsza jest głębokość 60 cm. Oczywiście, gdy nadkład ma miąższość mniejszą od wyżej podanej wartości, głębokość pobranych próbek glebowych jest mniejsza. Pobiera się je za pomocą łyżki geologicznej, rzadziej łopaty. Glebę suszy się na powietrzu, następnie uciera w moździerzu porcelanowym i przesiewa przez sito o niewielkim wymiarze oczek (np. 0,05 mm). Do analizy brano część materiału o średnicy ziarna poniżej 0,05 mm. Jako odczynnik ekstrahujący jony metali ciężkich z gleby był użyty roztwór cytrynianu amonu z chlorowodorkiem hydroksyloaminy. Cytrynian amonu zapobiega jednocześnie wytrącaniu wodorotlenków metali podczas pracy w środowisku alkalicznym (pH 9). Chlorowodorek hydroksyloaminy ma własności redukujące — zapobiega więc utlenianiu ditizonu.

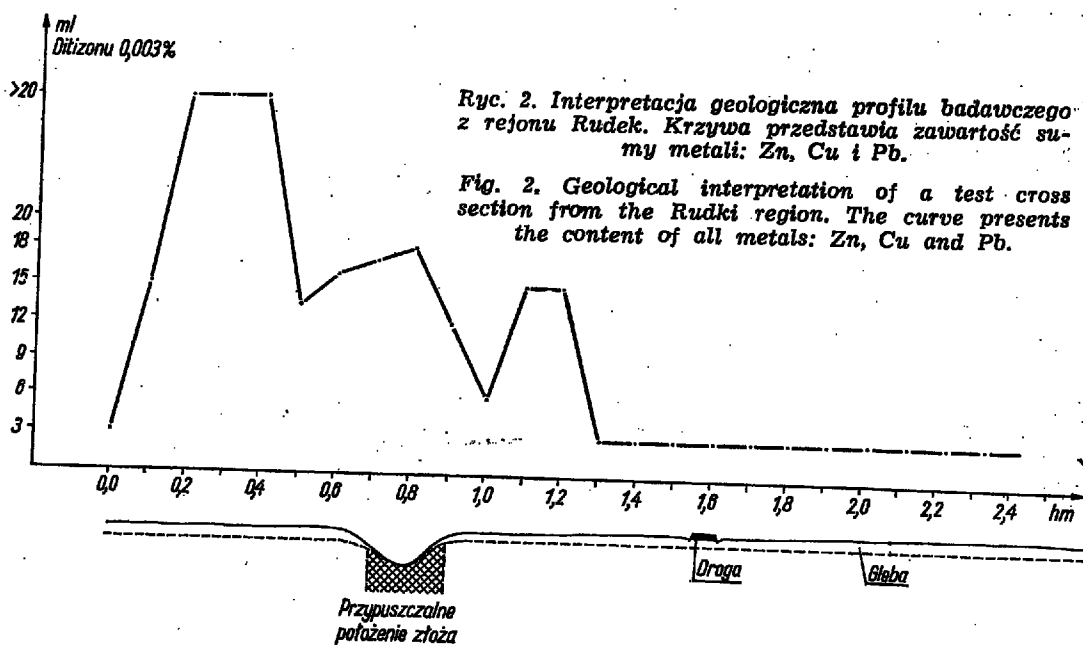
Roztwór ekstrahujący przyrządza się w następujący sposób: 25 g cytrynianu amonu i 5 g chlorowodoru hydroksyloaminy (zwiększona ilość drugiego składnika — 5 g — daje możliwość wykonania oznaczeń przy zwiększonej ilości związków żelaza w glebie) rozpuszczano w 300 ml wody redestylowanej. Przez dodanie steżonego amoniaku doprowadzono pH do około 9 (sprawdzić papierkiem indykatorowym), następnie rozcieńczono wodą do 500 ml. Zanieczyszczenie ciężkimi metalami usuwano przez wstrząsanie roztworu 15 ml porcjami 0,01% ditizonu rozpuszczonego w czterochlorku węgla, aż do wystąpienia zielonego koloru ditizonu. Nadmiar ditizonu usuwano chloroformem.

#### PRZEBIEG ANALIZY

Do cylindra na 50 ml z doszlifowanym korkiem przenoszono łyżeczką miarową próbkę gleby (1 g), dodawano 5 ml roztworu cytrynianu amonu z chlorowodorkiem hydroksyloaminy oraz 3 ml roztworu 0,003% ditizonu w ksylenie i strząsano w ciągu 20 sek. Cylinder odstawiono na chwilę i obserwowano warstwę górną. Jeżeli kolor był zielony — oznaczało to brak metali ciężkich. Przy zmianie zabarwienia warstwy ditizonowej na malinowy dodawano po jednym ml ditizonu. Za każdym razem wstrząsano i obserwowano zabarwienie aż do momentu, gdy kolor warstwy ditizonowej nie będzie ponownie zielony. Objętość roztworu ditizonu notowano jako wskaźnik zawartości metali ciężkich. Do miareczkowania używano 0,003% roztworu ditizonu w ksylenie.

Jak już wspomniano, oddzielne oznaczenie Cu, Zn i Pb w jednym roztworze jest niemożliwe ze względu na pokrywające się barwy, dlatego wykorzystano w metodyce fakt, że jony Cu i Zn w obecności jonów cyjankowych dają bardzo trwałe, bezbarwne związki zespolone. Kompleksy cyjankowe metali reagujących z ditizonem są trwalsze od ditizonianów. W słabo alkalicznym środowisku w obecności cyjanków z ditizonem reaguje jedynie  $Pb^{++}$ . Oznaczenia Pb dokonywano w osobnych cylindrach. Oprócz 1 g gleby dodawano 5 ml roztworu cytrynianu amonu z chlorowodorkiem hydroksyloaminy, kilka kropli cyjanku potasu 5% i 5 ml ditizonu 0,003% w ksylenie. Zawartość Pb odczytywano przez porównanie ze skalą wzorców, sporządzoną w laboratorium.

Maksymalna objętość dodanego ditizonu przy oznaczaniu sumy Cu, Zn i Pb wynosiła 15 ml. Dodawanie następnych porcji ditizonu nie jest celowe, ponieważ uzyskuje się jedynie rozcieńczenie barwy. Dodawanie na początku analizy mniejszych ilości niż 3 ml do mia-



reczkowania jest uwarunkowane czułością metody. Otrzymane wyniki analiz są wynikami wskaźnikowymi, które wydzielają jedynie obszary o podwyższonej zawartości metali w stosunku do przeciętnej ich zawartości w glebie (3).

Wyniki analiz podano w milimetrach ditizonu użytego do zmiareczkowania powstałego ditizonianu, w celu uniknięcia sugestii operowania bezwzględными wartościami liczbowymi, które są jedynie proporcjonalne do wartości rzeczywistych.

Na błąd analizy chemicznej składa się: niedokładność pobieranych odważek (pobierano łyżeczkę miarową), błąd z rozcieńczania roztworów, błąd odczytu przy miareczkowaniu oraz oznaczania barwy.

Ze względu na wymagania stosowanych analiz (metoda szybka) nie prowadzono miareczkowania kolorymetrycznego w rozdzielnikach z usuwaniem przereagowanego ditizonu, lecz w cylindrach z korkiem, dodając świeże porcje odczynnika do obecnych w roztworze ditizonianów. W związku z tym próbki były zwykle przemiareczkowane, nie wpłynęło to jednak ujemnie na rozróżnienie obszarów anomalnych od obszarów o przeciętnej zawartości metali. Błąd odczytu jest w granicach  $\pm 2$  ml dodawanego ditizonu. Błąd, wynikający z niedokładności użytych naczyń miarowych, kompensował się ze względu na używanie tych samych pipet, biuret i kolb. Odczyty były robione przez jedną osobę. Zawartość Pb była oznaczona przez porównanie próbek z tablicami sporządzonymi w naszym laboratorium i wynosi ok.  $\pm 0,5$  gamma. Krzywa kalibrowania nie była wykonywana. Czystość użytej do analiz wody sprawdzano za każdym razem.

#### WNIOSKI

W celu wykazania przydatności metody kolorymetrycznej do oznaczeń sumy Zn, Pb i Cu oraz (osobno) Pb w próbkach glebowych wykonano tą metodą szereg badań na obszarze Gór Świętokrzyskich (w rejonie Rudek, Grzegorzowic, Łomna) oraz Olkusza. Ich wyniki zostały przedstawione w opracowaniach H. Fortuńskiej, A. Pilarskiej i S. Wybrańca (3), H. Fortuńskiej i A. Jaworskiego (4) oraz B. Pilarskiej (6). Stwierdzono, że omawiana metoda z powodzeniem nadaje się do prowadzenia geochemicznych badań prospekcyjnych

#### SUMMARY

From 1960 to 1963 an attempt was made in the Metallometric Laboratory of the Enterprise for Geophysical Prospections to adopt the field method of colorimetric determinations of copper and zinc and lead in soil.

The purpose of this article is to explain and to present the technique of the determinations mentioned above. By means of colorimetric method a series of investigations was made on samples from the area of the Święty Krzyż Mts. The results were a basis to state that the method considered is well fitted for use in geochemical prospecting works, in search for new areas and in reconnaissance of old regions of copper, zinc-lead, and pyrite mineralization, both during performance of soil metallometric survey and of hydrochemical survey.

przy poszukiwaniu nowych i rozpoznawaniu znanych już obszarów mineralizacji miedziowej, cynkowo-olowiowej, pirytowej itd. zarówno w przypadku sporządzenia glebowego zdjęcia metalometrycznego, jak i hydrochemicznego.

Ryc. 1 ilustruje zmiany zawartości miedzi i cynku na jednym z profili geochemicznych, wykonanym w rejonie Grzegorzowic dwoma metodami: ekstrakcyjną i metodą „całkowitego rozkładu z kwasem”. Zgodność uzyskanych wyników, jak to widać z wykresu, nie wymaga dodatkowych komentarzy. Jakościowa ich sprawdzalność jest tu bardzo duża. Geologiczną interpretację profilu geochemicznego wykonanego w rejonie Rudek ilustruje ryc. 2. Wykres przedstawia zmiany zawartości sumy Cu, Pb i Zn w glebie mierzone ilością mililitrów ditizonu, użytego do miareczkowania próbek.

Warto zaznaczyć, że omówione kolorymetryczne metody poszukiwań geochemicznych są tanie, szybkie i nieskomplikowane. Powinny być stosowane jako pierwszy etap poszukiwań złóż metali nieżelaznych, jeszcze przed wykonaniem prac geofizycznych i wiertniczych, gdyż mogą wydatnie pomóc przy ekonomicznym uzasadnionym projektowaniu tych ostatnich.

#### LITERATURA

1. Bloom H. — A field method for determination of amonium utrate soluble heavy in soils and alluvium. *Econ. Geol.*, 50, No 5, Lancaster 1955.
2. Fischer H., Leopoldi G. — Colorimetrische Bestimmung von Pb und Cu mit Dithizon. *Angew. Chem.* 1934, 4 t.
3. Fortuńska H., Pilarska B., Wybrańca S. — Sprawozdanie roczne z prac geochemicznych. *Arch. PPG.* Warszawa 1961.
4. Fortuńska H., Jaworski A. — Opracowanie wyników badań geochemicznych w rejonie dyslokacji Łomna k/Rudek. *Arch. PPG.* Warszawa 1963.
5. Iwanczew G. — Ditizon i jego primienienie. Moskwa 1961.
6. Jaworski A. — Metodyka badań szlichowych. Biblioteka Zawod. Geologa. Warszawa 1964.
7. Pilarska A. — Opracowanie badań geoelektrycznych „Grzegorzewice”. *Arch. PPG.* Warszawa 1962.

#### РЕЗЮМЕ

В период 1960—1963 гг. Металлометрической лабораторией Предприятия геофизических поисков производились исследования по приспособлению полевого колориметрического метода для определения суммы металлов — меди, свинца и цинка в почвах.

Цель статьи — ознакомление читателей со способом проведения таких определений. Колориметрический метод применялся в исследованиях на территории Светокржских гор. Полученные результаты указывают на возможность применения описываемого метода в геохимических поисках и разведке известных проявлений медного, свинцово-цинкового и пиритового оруденения, так металлометрическим, как и гидрохимическим методами съемки.