

礦物懸浮體 P^H 值的測定

卡留金娜著



地質出版社

礦物懸浮體 pH 值的測定

卡留金娜著

地質出版社

本書係根據卡留金娜 (В. Н. Карюкина) 著的礦物懸浮體 pH 值的測定 (определение pH суспензии минералов) 一書而譯出的，1953 年蘇聯國立地質書籍出版社 (Госгеолиздат) 出版。係蘇聯地質部全蘇礦物原料研究所的新著之一，書中所提出的方法簡便而實用。由楊正幸同志翻譯，地質部化探室沈時全同志和地質部編譯室審核。

書號 0049 礦物懸浮體 pH 值的測定 18 千字

著者	卡	留	金	娜
譯者	楊	正		幸
出版者	地	質	出	版
			社	

北京安定門外六鋪炕

經售者	新	華	書	店
印刷者	北	京	市	印
			刷	一
			廠	

印數 (京)	1—4,000 冊	一九五四年四月北京第一版
定價	1,600 元	一九五四年四月第一次印刷

目 錄

緒 論

測定礦物懸浮體 pH 值的方法..... 3

利用礦物懸浮體 pH 值研究各類礦物化學成分的特性..... 7

附錄

1. 在野外測定懸浮體 pH 值所需儀器和試劑.....22

2. “氫離子濃度”概念的簡單說明.....23

參考文獻

緒 論

在研究礦物和岩石，特別是沉積岩的生成條件時，近時注意到這個過程的物理化學方面。物理化學中最重要的概念之一——氫離子濃度和表示氫離子濃度量的“氫離子指數 pH ”(參看附錄2)，已常為地質學家和礦物學家所引用；在敘述以溶液反應所進行的自然化學過程時，也利用它。但是當礦物本身溶解時所造成的氫離子濃度，確沒有加以足夠的重視。

礦物多半是各種不同強度的酸和鹼的簡單的或複雜的鹽類。礦物和周圍的介質相互作用，由於礦物所含的陽離子和陰離子而改變介質的原始氫離子濃度。礦物底這種特性的研究，對研究工作者是很有用處的。這種研究可以用測定礦物懸浮體的 pH 值來實現。

在已知的方法中，礦物懸浮體的 pH 值是反映礦物的化學成分的一種判斷標誌。斯捷芬斯(P. E. Стефенс)和卡朗(M. K. Каррон)(1948)遵循這種理論，曾經提出一種基於測定礦物懸浮體 pH 值的野外鑑定礦物法。他們利用指示劑試紙，測定了許多礦物懸浮體的 pH 值。顯然，指示劑試紙的靈敏度並不大；利用它來測定 pH 值時，精確度只能達到 pH 值的一個單位值。

研究工作者使用這種方法，把礦物分成許多類。其中的一類，礦物懸浮體 pH 值等於6；另外一類等於7；第三類等於8。因此，按懸浮體的 pH 值，可以把所有的各種礦物分成十二類。在每一類中，可以收集到外形常常相似而懸浮體 pH 值相同的許多結合着的礦物。

被上述研究工作者所提出來的這種方法，不見得會對於礦物工作者的實際工作有幫助。可是，當更精確地測定礦物懸浮體 pH 值時，這種方法也就可能用來研究任何一類礦物中各種成分不同的或陽離子和陰離子含量百分率不同的礦物。

馬爾薩克 (Ф. Маршак) (1950) 曾經利用稀釋法來研究礦物 (主要是矽酸鹽類、鋁矽酸鹽類、碳酸鹽類的礦物) 懸浮體 pH 值的變動情形。他按這種 pH 值變動的情況，曾把礦物分成四類：由於稀釋而 pH 值不變的礦物，是第一類；由於稀釋而 pH 值下降的礦物，是第二類；由於稀釋而 pH 值上升的，是第三類；由於稀釋而 pH 值的變動不能測定的，是第四類。測定礦物懸浮體 pH 值時，是使用玻璃電極電位測定。

1951 年全蘇礦物原料研究所 (ВИМС) 礦物實驗室，在地質礦物學博士羅日科娃 (Е. В. Рожкова) 指導之下，利用蘭斯基 (Г. А. Ланский) (1952) 所提出的應用廣範圍指示劑和濾光片，完成了用比色法測定礦物懸浮體 pH 值的工作。這種指示劑的靈敏度是 0.2 pH；也就是說，它比斯捷芬斯和卡朗所用指示劑試紙的靈敏度要高得多。這種指示劑，可使礦物 pH 值的測定，更為精確；也就不必再採用那種在野外條件下幾乎不能採用的電位測定法了。用電位測定法和上述的比色法同時測定時，可以看到二者結果適相吻合。

從實驗所得出的結果，可以說明：礦物懸浮體 pH 值的測定，在確定不同類的礦物時，是可作為輔助判斷的特徵。

此外，懸浮體 pH 值的測定，可以幫助礦物學家查明某一類被試礦物的個別礦物成分中究有何種化學變化。

測定礦物懸浮體 pH 值的方法

在擬定方法時，規定要使這個方法可以適用於野外的條件。因此，測定的方法，要有極大的精確度，反應的操作也要儘量的簡便，設備也要相當的簡化。

測定 pH 可以使用電位法或比色法。

pH 的電位測定法，是利用溶液的電動勢來測定，至少要用 25 毫升的溶液來進行這種測定。因此，要在有相當大量的被試物品時，才可以使用電位法。但是，礦物學家通常所能够有的純礦物的量，往往只够製備幾滴懸浮體。

比色測定法的原理，是利用某些指示劑物質，它們能够隨着 pH 值的變動而變更它們的顏色，可以用極少一點溶液，進行這種測定。加以比色法較電位法更適宜於野外條件的工作。因此，在從事這項工作時，主要是採用比色法；只有當純礦物的量足够多時，才同時作一個電位法的測定。

爲了測定礦物懸浮體的 pH，曾經試驗過指示劑試紙，鉛筆形和膠片比色計，可是，正如上面所指出的一樣，它們不能夠得出可以適合我們的工作所需的精確度。

蘭斯基所提出的廣範圍指示劑和濾光片，可以測定 pH 4.0—7.8 間的 pH 值。

當 pH 值等於 4 時，指示劑是紅色；隨着 pH 值的增加，指示劑的顏色變成橙、黃、綠，而後成藍色。因之，它包括了由紅到藍的全部光譜。這個指示劑的靈敏度和測定的精確度是 0.2 pH。蘭

斯基使用一種染色的薄片，在實驗時用指示劑得到的，作為比色的標準顏色。薄片的顏色，是精確地摹擬指示劑的顏色而配成的有色的薄片，裝配在兩個硬橡膠圓盤中或一個電木做的電木板上。

指示劑必須保存在黑暗的地方，或用黑紙包裹的玻璃瓶裝盛。當指示劑長時和空氣接觸時，會由綠色變成淡綠藍色；在這種情況下，會得出較高的結果。因此最好使用個別的小瓶裝盛，這可以從大的玻璃瓶中倒出可供1—2日需用量的指示劑在小瓶內。小瓶應用橡皮塞塞閉，在橡皮塞中可嵌入一支用橡皮球封頂的移液管。

在製備懸浮體時，必須使用不含二氧化碳而有一定pH值的蒸餾水。這樣的蒸餾水，把普通的蒸餾水煮沸一小時即可製得。在這裏不要忘記：當蒸餾水盛在玻璃器中時，它對玻璃器是稍微有點溶解作用的。因而使蒸餾水有稍強的鹼性反應。空氣裏的二氧化碳，溶解在水裏，可以使它有稍強的酸性。測定礦物懸浮體pH值時使用的蒸餾水，應該儘可能的防止它的pH值的變動。先準備新的盛蒸餾水的玻璃器（最好是有支管的0.5—1.0升的玻璃瓶），以每10天換一次新蒸餾水的方法，用蒸餾水浸（經1.5—2月），可以相信，經過這樣地處理後，玻璃瓶將不會再使裝在它裏邊的蒸餾水的pH值發生顯著的變動。如果是通常使用過的容器，那末，只有仔細地洗滌就可以了。這是可以設想的，玻璃的溶解，已經完成了。在經過煮沸以後，爲了要避免蒸餾水再吸收二氧化碳起見，可在水稍冷卻後，倒入一有支管的玻璃瓶中，用塞塞閉。在塞上裝配一個有蘇打石灰的二氯化鈣管。保存蒸餾

水，必須隨時地密閉着。這樣可以經二或三個月，蒸餾水的 pH 值(6.4—6.6)都不會變動。每天所需要的水，可由支管的龍頭處放出。

在開始測定懸浮體的 pH 之前，首先要注意的，是必須試驗蒸餾水的 pH 是否已經發生變動。進行這項試驗時，可從小瓶中取出五滴蒸餾水，放在坩堝內，加進一滴廣範圍指示劑，所得到的顏色用濾光片比較。蒸餾水 pH 值，應該是在 6.4—6.6 之間。

爲了要得到可以比較的結果起見，在製備懸浮體時，應當取用等量的或者也可以用等容積的物品。秤量重量，常常要比計量容積麻煩些，因此，在製備懸浮體時，通常是取同一容量的物品；當計量容積時，最好使用一個厚 0.5 毫米而在上面鑽有直徑 2 毫米小孔的黃銅片。

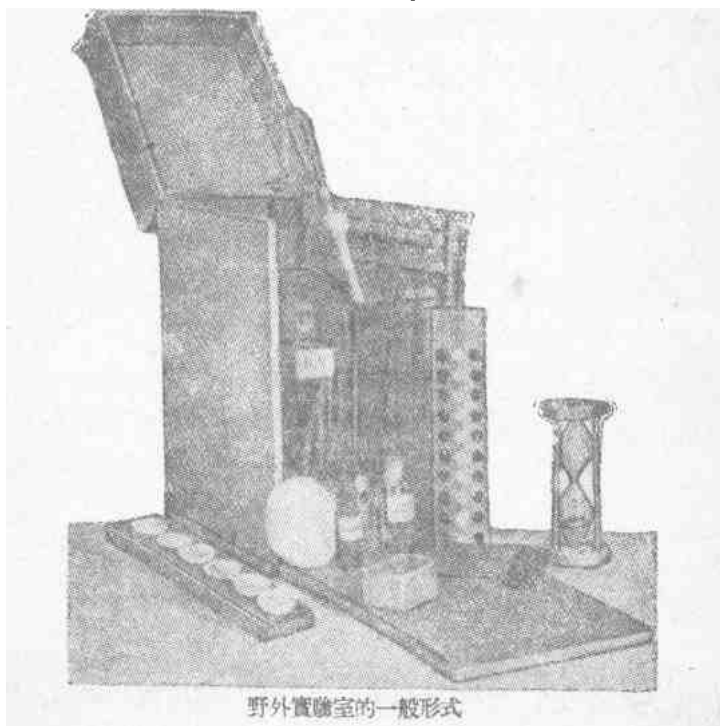
粉狀物質的體積，當它填滿這種小孔齊邊時，是 1.5 立方毫米。

爲要得到精確地相當於被試礦物的 pH 值，被試樣品中應該儘量的不要含有不相干的雜質。在雙目鏡下，取出小量的礦物，在石英或瑪瑙乳鉢中研磨，移到一個放在盛物玻璃片上的黃銅片上，緊緊地把黃銅片壓在玻璃片上，用礦物粉末填滿黃銅片上的小孔，再用刮臉刀片刮去過量的礦物。在填滿小孔後，拿去黃銅片，把礦物粉末移入一小石英乳鉢中。

在石英乳鉢中底的礦物粉末裡，加 5 滴蒸餾水(移液管下口的直徑，不應當超過 1—1.5 毫米)，再連水一併用杵研磨 3 分鐘。

在水中研磨礦物時，會促進礦物水解作用的進行。這是由於新表面連續不斷的在暴露而溫度和壓力局部增加的結果。研磨

完畢後，用移液管加進一滴廣範圍指示劑。輕微轉動乳鉢，使鉢中物品混勻，再迅速倒入一傾斜放着的坩堝內，放置三分鐘，使沉澱下沉。將溶液的顏色和濾光片比較，此時可把坩堝輕微轉動一下，使沉澱殘留在坩堝的一邊。在濾光片下，必須放一個磁坩堝蓋子，用來作為背景。進行比色時，應該注意使光線均勻等量地照射在坩堝裏和濾光片上，同時最好不要用顏色的強度而用它的色調來作比較的標準。如果顏色比 pH 值為 7.8 的時候還更藍，那末這時的 pH 值記成 >7.8 。



野外實驗室的一般形式

因此，製備供作測定其懸浮體 pH 值用的礦物，以及用比色法測定 pH 時，是在完全相同的條件下進行的，可以得到十分類似的結果。

經過同樣製備的礦物，它們的 T:Ж 比（固相和液相比）又始終維持一定時，比色法和電位法所測出的懸浮體的 pH 值是相合的。

測定礦物 pH 值時所需要的裝置和試劑，裝配在一個可以攜帶的盒子裏，它們是蘇聯礦物原料研究所（ВИМС）的工廠製造的（參看上圖）。

利用礦物懸浮體 pH 值研究各類 礦物化學成分的特性

已經知道，大部分的礦物都是天然的化學化合物，由各種各樣的陽離子和陰離子組成；也就是說，它們是某一種酸和鹼所成的鹽類。

無論是酸，或者是鹼，其強度均各不相同。鹼金屬族和鹼土金屬族，具有最强的鹼性。氫氟酸、鹽酸、硫酸和硝酸都是強酸。磷酸、砷酸和矽酸等，都是比較弱的酸。

由於被試礦物成分中的陽離子和陰離子不同，它的懸浮體 pH 值也有大小的不同。

有最强的酸性反應的礦物懸浮體，是氫氟酸、鹽酸和硫酸的鹽類所成的礦物；磷酸、砷酸和矽酸的鹽類所成的礦物，它們的懸浮體有比較弱的酸性。

當礦物中所含的鹼金屬和鹼土族元素量的差異比較小時，

它們的懸浮體的 pH 值，只和它們的陰離子部分有關。陰離子愈弱，懸浮體的 pH 值也愈大。在硬石膏、石膏、磷灰石和方解石中所含的 CaO 量，是十分相近的，它們的懸浮體的 pH 值，在三個單位值間變動（參看表 1）。

陰離子對含氧化鈣礦物懸浮體 pH 的影響^① 表 1

礦物名稱	化 學 成 分 (%)					pH 值的範圍	
	CaO	SO ₄	F	PO ₄	CO ₂	由	到
螢石	51.9	—	48.8	—	—	6.0	6.4
石膏	53.5	46.6	—	—	—	6.4	6.6
硬石膏	41.9	58.8	—	—	—	6.6—6.8	7.0
磷灰石	57.8—55.5	—	3.8	49.3	—	7.6	8.5
方解石	56.0	—	—	—	44.0	9.4	9.5

從表中可以看出：磷灰石和方解石懸浮體的 pH 值，是極不相同的；但是它們的 CaO 含量，則差不多相等。這是由於方解石中的碳酸比磷灰石裏的磷酸和氟氫酸弱。當比較鉛礬、磷酸氫鉛礦、褐鉛礦和方鉛礦時，也可以觀察到相似的現象（表 2）。

陰離子對於鉛礦物懸浮體 pH 的影響 表 2

礦物名稱	化 學 成 分 (%)						pH 值的範圍	
	1k)	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl	V ₂ O ₅	S	由	到
鉛礬	75.6	26.4	—	—	—	—	4.6	4.8
褐鉛礦	78.5	—	—	9.4	19.5	—	6.9	6.8—7.0
磷酸氫鉛礦	89.0	—	15.4	9.6	—	—	6.9	7.0
方鉛礦	86.6	—	—	—	—	13.4	—	>7.8

①此處和以後所引用礦物的化學成分，係摘自別傑赫琴 (A. Г. Бедехтин) 的“礦物學” (1950)。

這些礦物中所含的 PbO 量，都是十分相近的；但是懸浮體 pH 值隨陰離子而增加：陰離子愈弱，pH 值愈高。

在前面已經指出過：礦物的陽離子部分，也能對懸浮體 pH 值發生影響，這可用來區別某一類礦物中的個別礦物。在礦物成分中的陽離子，如果是鹼金屬和鹼土族元素時，那麼不管它們是那類（硫酸鹽類、鉬酸鹽類、磷酸鹽類等）礦物，它們懸浮體的 pH 值，總是比由鹼性較弱的金屬（例如：三價的金屬）所組成的礦物懸浮體的 pH 值顯得鹼性較強些。

按照這種說法，有較強鹼性的懸浮體的礦物是：在硫酸鹽類中，是重晶石、石膏和硬石膏；在硝酸鹽類的礦物中，是磷灰石；在鉬酸鹽類的礦物中，是鉬酸鈣鉍礦、鉬酸鉀鉍礦；在砷酸鹽類的礦物中，是毒石；在矽酸鹽類的礦物中，是鈉沸石、膠嶺石等；在氧化物類的礦物中，是鉍鈣鈦礦、鉍鉍鉍鈣鈉礦（лопарит）、黃綠石（пироклор）。

陽離子的影響，特別顯著的表現在碳酸鹽類的礦物中。菱錳礦、菱鐵礦、孔雀石礦的懸浮體，都是弱酸性的，接近於中和點的 pH 值；但是鹼土族元素的碳酸鹽——方解石、白雲石、菱鎂礦——懸浮體的 pH 值，則顯示鹼性。

用其他的元素置換任一礦物的某一元素時，就會影響到它的懸浮體的 pH 值。例如：多水高嶺土懸浮體的 pH 值，是由 6.6 到 7.8，但是當它裏邊含有鋁和鎂而成為暗鋁蛇紋石-多水高嶺土時，它的懸浮體的 pH 值可高到 8.0—8.2，而蠟蛇紋石可以到 9.0。

由此可見，礦物懸浮體的 pH 值，是和它們的化學成分有十

分密切的關係，它可以用來作為判斷礦物的特徵之一。

根據上面所提出來的方法，曾經試驗過各類礦物中許多最普遍而有代表性的礦物。大部分礦物的研究，是使用各個礦區的樣品。

1. 硫酸鹽類 雖然這類礦物中所含的陽離子，大部分都是鹼金屬和鹼土元素；可是它們懸浮體的 pH 值，只在一種情況下（硬石膏），才是接近於中和點的。其餘礦物的懸浮體，都是弱酸性的。這是因為這些礦物中所含的 K_2O 、 CaO 、 BaO 被強酸性的硫酸中和後，還有過量的酸性（參看表 3）。

列在表 3 某些礦物，它們懸浮體的 pH 值，不僅是用比色法測量，而且還用電位法測定過。

在這些硫酸鹽中，如果用鹼性更弱的元素置換強鹼性的元素時，可以使它們懸浮體的 pH 值更往下降。在文獻中有過指示：水硫酸鋁石 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O]$ 和綠礬 $[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$ 懸浮體的 pH 值接近於 2；而針綠礬 $[Fe_2^{+++}(SO_4)_3 \cdot 9H_2O]$ 懸浮體的 pH 值是接近於 1 的。綠礬懸浮體原有的特別低的 pH 值是可以作為判斷這個礦物的一種特徵。

如果在野外僅憑外部特徵來辨別礦物，那麼黃鉀鐵礬可以被認為是鐵赭土（железные охры）。在這種情況下，測定懸浮體的 pH 值，就有決定性的意義：黃鉀鐵礬的懸浮體 pH 值為 4.4—4.8；而鐵赭土的是 7.0 或者還更高。

2. 鹼素化合物 在這類礦物中，只測定了三種礦物懸浮體的 pH 值。依照這些測定，很容易對於這一類的其他礦物懸浮體的 pH 值，提出一種結論（參看表 4）。

硫酸鹽類 表 3

礦物名稱	pH 值的範圍		分子式	化 學 成 分 (%)							
	比色法測定			K ₂ O	CaO	BaO	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	H ₂ O
	由	到									
鋁礬石①	4.4	4.6	—	0.00	0.00	—	—	30.03	0.00	94.56	45.57
黃鉀礬礬	4.4	4.8	—	9.4	—	—	—	—	47.9	31.9	10.8
明礬石	4.4	4.8	4.85	11.4	—	—	—	57.0	—	38.6	13.0
鉛礬	4.6	4.8	—	—	—	—	73.6	—	—	26.4	—
重晶石	6.2	6.6	6.35	—	—	65.7	—	—	—	34.3	—
石膏	6.4	6.6	—	—	59.5	—	—	—	—	46.6	23.9
硬石膏	6.6—6.8	7.0	7.05	—	41.2	—	—	—	—	58.8	—

① 鋁礬石的分析，摘自羅日科娃的著作“埃爾馬科夫礬床的礦物學”一書中。全蘇礦物原料研究所報告(1949)二期。

這是可以預料的，螢石懸浮體的pH值，比鉀鹽和岩鹽懸浮體的pH值會更低些。鉀鹽和岩鹽成分中的陽離子強度相同，因而這兩個礦物懸浮體的pH值也相同。

鹵素化合物

表 4

礦物名稱		懸浮體的 pH 值		化學式	化 學 成 分					
		比色法測定			電位法測定	Na	K	Ca	Cl	F
		由	到							
螢石	有	6.0	6.4		CaF ₂			51.2		48.8
鉀鹽		6.6	6.8	6.6	KCl		59.5		47.5	
岩鹽		6.6	6.8		NaCl	39.4			60.6	

3. 磷酸鹽、砷酸鹽和鉍酸鹽類 在上述兩類礦物中，它們懸浮體的pH值，都沒有超過7.0；也就是說都在中和點之下。但在磷酸鹽、砷酸鹽和鉍酸鹽這幾類礦物裏，它們的懸浮體含量顯弱鹼性（參看表5）。

從表5可以看出：磷酸鹽礦物的懸浮體pH值在6.4到7.8之間；砷酸鹽礦物懸浮體的pH值，由4.4到7.8；鉍酸鹽礦物懸浮體的pH值，由6.2到7.8，和硫酸鹽類的礦物一樣。在這幾類礦物中，它們懸浮體pH值的增加，也是由鹼金屬和鹼土族的元素所引起。磷灰石、鉍酸鉀鉍礦和毒石懸浮體的pH值，都是7.8的。

磷灰石懸浮體的pH值，曾經用電位法測定過。當用電位法測定時，T：K的比例保持着和比色測定時一樣，測得的pH值是8.4—8.6。

在磷酸鹽中的 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 陰離子，可用同樣構造而等大的二價陰離子 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 和四價陰離子 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 置換（參看文獻1）。例如：硫酸磷灰石（эплестадит）就是已知的磷灰石異種，磷灰石裏邊的 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 陰離子，差不多完全被 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 陰離子替換；它的成分（%）是：CaO—55.18； P_2O_5 —3.1； SiO_2 —17.3； SO_3 —20.7；F—0.6；Cl—1.60 由於此種置換，可以預料到它的懸浮體的 pH 一定會下降的。

當比較磷灰石和磷硫酸鋁鈣礦（вудхаузеит）及磷硫酸鋁鋇礦型（тихвинит）懸浮體的 pH 值時，可以看到後者的 pH 會更低。在後二種礦物中 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 陰離子，局部地被 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 陰離子置換；而陽離子 Ca^{++} 又被 Al^{+++} 置換。這兩種硫酸鋁鹽，很容易被它們的化學特性來區分，當使用上述方法測定 pH 值時，由於礦物中所結合的陽離子和陰離子不同，它們的 pH 值是 4.2—4.6 和 5.8—6.0。

在磷灰石中當氟被 OH 基置換後，可以預料到它的 pH 值會上昇一些。因而，可以使用上述的方法來區別氟磷灰石和氫氧基磷灰石。

各種磷酸氯鉛礦懸浮體的 pH 值，是在一個很大的 pH 範圍中變動（6.2—7.0）。這是因為在磷酸氯鉛礦的成分中，有時可以有 CaO（8—9%），它會使懸浮體有更強的鹼性。沒有雜質的磷酸氯鉛礦的懸浮體 pH 值是 6.2—6.4。

就鈳鉛礦的成分來說，是和磷酸氯鉛礦很相似的；只是在鈳鉛礦中，含的是鈳酸而不是磷酸。我們知道 鈳酸是比磷酸 更弱的酸，因而鈳鉛礦懸浮體的 pH 值，也一定會比磷酸氯鉛礦的高。