

吸收管号	树脂重量 (克)	烧碱石棉 增重量 (克)	吸收管最后一次恒重	
			第一次(克)	第二次(克)
1	4.7259	0.9640	48.7231	48.7229
2	4.9909	0.9322	49.9767	49.9766
3	4.8126	1.0894	54.4471	54.4472
4	4.3462	0.8471	53.8602	53.8599
5	4.3039	0.6142	52.7408	52.7408

注：树脂吸水性很强，称重时天秤一直增重，无法正确称其重量。表中树脂重量为更换吸收管时所得的粗略重量，这一重量比加入的树脂量为大。

六、使用效果

通过试验，初步证明国产阳离子交换树脂可以代替无水高氯酸镁在有机碳温烧重量法中作为干燥剂用，两者比较，除树脂吸水性较高氯酸镁差一些外(相差程度目前还难衡量)，树脂具有较多优点：

1. 树脂国内生产量大，购买容易，且价格便宜，回收简便，烘干后即能反复使用，实际消耗量不大。树脂 1 公斤为 16 元，无水高氯酸镁每 100 克为 20 元，两者相差 10 多倍。

2. 树脂经大批处理后，随时取用，用时不需捣碎，不需 CO₂ 饱和，使用方便。

3. 树脂为均匀粒状，无高氯酸镁捣碎时的粉末，抽气时不会流失，故不影响吸收管重量。

4. 高氯酸镁吸水后会结块，易使分析系统堵塞，有时会造成生产事故(质量事故和安全事故)，而树脂吸水后保持原来粒状，没有这一影响。

参考资料：沈钟，化学世界，第 1 期，(1964)《国产阳离子交换树脂的吸附性能及其新应用》。

(岩化组 陈伟国)

从碳酸盐矿物中定量分离非碳酸盐矿物

(美) J. 伊林堡 J. 威尔逊

摘要

用 10% 的盐酸，在室温 24 小时内能使碳酸盐矿物从非碳酸盐矿物中分离出来。在这种情况下，粘土矿物和黄铁矿几乎全不溶解。然而，适宜于碳酸盐矿物溶解的条件石膏也能溶解。菱铁矿在研究的所有九个碳酸盐矿物中最难溶解。为此，在这里推荐一个容易再现的鉴定不溶残渣的方法。

绪论

碳酸盐岩石分析的习用方法是全分析，其中除碳酸盐矿物外还包括了非碳酸盐矿物，如粘土矿物。全分析碳酸盐岩中的钙，不仅包括碳酸钙，而且还包括其他形式的钙，如粘土矿物和硫酸钙。若要单分析碳酸盐矿物，则要从非碳酸盐矿物中把碳酸盐矿物分离出来。而非

碳酸盐部分叫做不溶残渣。

用酸处理样品是化学分离不溶残渣最常用的方法。文献中提到的，使用的酸的种类、酸的浓度、以及酸处理的时间和温度是多种多样的。柯莱尔(1935)曾用 14% 的醋酸于室温下从不溶的白云岩残余物中消除方解石。希尔斯特和尼柯尔(1958)研究了 25% 的醋酸和 25% 的盐酸于室温之下过夜(16~20 小时)的效果。他们发现用盐酸处理比用醋酸处理溶解的物质多，他们工作的目的是研究岩石中碳酸盐和非碳酸盐部分中的微量元素。高卢特和威勒(1955)也用醋酸获得不溶残渣。

罗依、高卢特和多德(1957)研究用 25% 的醋酸、蚁酸和盐酸在 80~85℃ 之下经过 1.5 小时来获得不溶残渣。他们也用两种阳离子交换树脂 IRC-50 和 IR-120 (罗姆和哈斯)来溶解碳酸钙，为了这个工作，将粘土和碳酸钙配

制成合成混合物。水辉石是最易受到酸的侵蚀的粘土矿物，在样品处理前后都拍了X光。他们推断离子交换树脂能溶解碳酸钙，而溶解粘土则比酸少。利奥德(1954)也用IR-120从蒙脱石中分离碳酸盐。

汤姆生(1958)提出用50%的盐酸置于75~80°C之下烘2~3小时。为了保存矿物颗粒，他宁可用岩屑而不破碎样品。

奥斯楚木(1961)用稀醋酸和稀盐酸在室温之下从方解石和白云石中分离粘土矿物。用了X光衍射谱来鉴定酸处理对粘土矿物的影响。

贺尔和鲁纳尔(1960)及格拉威(1961)的工作很有益，他们用次乙二氮基四乙酸络合阳离子而去除硷土金属的碳酸盐。格拉威提出的资料指出了pH值、浓度、温度和质点粒度对溶解度的影响。

本文的目的是从碳酸盐岩中进行非碳酸盐矿物的定量分离。所以，分离必须既正确而又能再现。

实验程序

利用三种酸：盐酸、蚁酸和醋酸处理样品来获得不溶残渣。酸的浓度是1%、10%、25% (按容积)。酸处理的时间，温度也是不同的。把样品重量折算为碳酸钙，然后采用过量100%的酸。

除碳酸岩样品外，还有九个碳酸盐矿物，六个粘土矿物和二个非碳酸盐矿物(表1)。样品颗粒大小是60至200目。

称重之前，样品于105°C下干燥2小时。用酸处理后，样品在预先干燥和称重过的酸洗滤纸上过滤。空气凉干后，样品在滤纸上于105°C下烘干2小时，然后称重。有些样品于铂金坩埚内在980°C之下灼烧至恒重，灼热值与不灼热值有区别。

不溶残渣是以重量为基础用碳酸盐矿物减少的数量来计算的。用X光衍射分析衡量酸处理对粘土矿物的损害程度。在酸处理前后都拍了X光。

表1 用以研究不溶残渣的矿物

碳酸盐矿物	化学名称
方解石	碳酸钙
菱镁矿	碳酸镁
白铅矿	碳酸铅
菱锶矿	碳酸锶
菱锰矿	碳酸锰
菱铁矿	碳酸铁
毒重石	碳酸钡
白云石	
铁白云石	
粘土矿物	
钠蒙脱石 API27	
钙蒙脱石 API11	
伊利石 API35	
高岭石 API 9	
高岩石 API17	
铁绿泥石	
非碳酸盐矿物	
石膏	
黄铁矿	

硅质百分含量是通过用碳酸钠熔融样品，然后用25%的盐酸浸渍获得的。硅质残渣经过滤后于铂金坩埚内灼热至980°C。

结果

表2资料表明用不同酸处理所获得的不溶残渣(%)的变化。所得的18个值是用一块碳酸盐岩石样品的。不溶残渣值的变化范围从3.63%到4.55%。称重前不溶残渣在铂金坩埚中灼烧至恒重。

表2 不溶残渣在不同酸度处理下的变化

情况	室温 2 小时	沸腾 30 分钟	蒸发至干燥
酸浓度 (%)	不 溶 残 渣 (%)		
25% 的盐酸	4.24	3.97	3.63
10% 的盐酸	4.26	4.17	3.94
1% 的盐酸	4.27	4.19	3.93
10% 的蚁酸	4.39	4.17	4.00
10% 的醋酸	4.36	4.34	4.28
1% 的醋酸	4.55	4.42	4.24

用另一块样品按25%的盐酸蒸发至干燥

以及1%的醋酸在室温下静置2小时做了一些附加的工作;也用了第三种酸处理方法,即10%的盐酸煮沸30分钟。不溶残渣放在铂金坩埚里灼热。原有样品以及可溶的和不可溶的部分,用发射光谱分析微量元素,微量元素的分析结果列在表3中。其中大部分元素在两种极端酸处理条件(1%的醋酸和25%的盐酸)之间,变化不大,在可溶和不可溶部分中的分布保持不变。当酸处理强度增大时,少数元素——铬、铜、锰和镉在可溶部分中明显增加。其中铬表现得更明显。回收样品彼此作比较或回收样品同原始样品作比较时,铬的物质平衡更明显。这再次表明,这一方法对于确定一个微量元素是否是碳酸盐矿物或非碳酸盐矿物的组份是很重要的。

我们发现列在表1的四个碳酸盐矿物用表2内的任何一种酸都能完全溶解。它们是方解石、菱铁矿、白铅矿和毒重石。表4分析结果是用酸处理其他五个碳酸盐矿物后所获得的。处理的条件是:用浓度为10%的酸在室温下放置24小时,煮沸30分钟;加热至干燥。硅质分析能校正每个样品不溶物质的含

表3 在不同酸的处理下,可溶和不可溶部分的微量元素分析

元素	百万分之一						
	原有样品	1%的醋酸于室温2小时内		10%的盐酸煮沸30分钟		25%的盐酸蒸发至干燥	
		可溶的	不可溶的	可溶的	不可溶的	可溶的	不可溶的
硼	65	0	16	0	15	0	11
钡	18	15	59	24	56	26	51
钴	7	0	4	0	0	t	0
铬	39	0	27	12	17	22	9
铜	25	2	13	4	2	4	1
锰	330	124	12	356	5	290	2
铅	20	0	14	0	0	t	t
镍	30	t	16	7	7	7	2
钨	10	0	3	3	2	6	1
锶	1600	1162	18	1326	3	1327	3
钛	840	0	1217	0	1507	0	1331
钒	30	54	20	37	8	46	3
锆	56	0	43	0	48	0	31

注: t=微量

量。白云石0.5%,菱镁矿0.09%,菱铁矿1.81%,菱铁矿2.75%和铁白云石1.21%。不溶物质的含量表现出比硅质含量(%)大,因为不溶物质包括全部的硅质再加上其他(例如

表4 酸处理碳酸盐矿物——不溶残渣(%)

矿物	白云石	菱镁矿	菱铁矿	菱铁矿	铁白云石
化学成分	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	MgCO_3	MnCO_3	FeCO_3	$\text{CaMgFe}(\text{CO}_3)_3$
酸处理	不可溶的(%)				
在室温24小时内					
10%的醋酸	14.63	2.40	39.56	58.47	26.19
10%的蚁酸	0.91	0.64	28.23	47.45	2.10
10%的盐酸	0.78	0.09	2.31	3.05	1.88
煮沸30分钟					
10%的醋酸	5.64	0.48	41.45	51.74	15.72
10%的蚁酸	0.89	0.25	16.84	40.92	1.99
10%的盐酸	0.82	0.24	2.26	3.27	1.77
蒸发至干燥					
10%的醋酸	3.08	0.25	34.13	54.84	14.79
10%的蚁酸	1.01	0.15	8.81	38.96	7.96
10%的盐酸	0.92	0.23	2.31	4.60	1.70
硅质	0.50	0.09	1.81	2.75	1.21

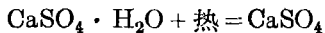
KAISiO₄)。因而, 硅质含量不等于不溶物质的含量, 如表4。这些资料表明菱铁矿(FeCO₃)和菱锰矿(MnCO₃)是九个碳酸盐矿物中最顽固的矿物。在溶解这些碳酸盐矿物中, 用盐酸处理是唯一有效的方法。这是很明显的。

对于用盐酸处理菱铁矿和铁白云石, 做了一些附加工作。酸浓度按体积计算是5%~15%, 在室温下放置4~24小时。这些结果列在表5中。不溶残渣是在铂金坩埚中灼烧的。这些资料表明, 10%的盐酸在室温24小时内能充分地溶解菱铁矿。因菱铁矿是最难溶解的碳酸盐矿物, 只要菱铁矿被溶解, 其他碳酸盐矿物也将能充分的溶解。

表5 在室温下用盐酸处理菱铁矿和铁白云石

酸 浓 度	不 可 溶 的 (%)					
	菱 铁 矿			铁 白 云 石		
	5 %	10 %	15 %	5 %	10 %	15 %
时间(小时)						
4	30.48	27.95	15.06	1.62	1.61	1.62
12	9.16	3.29	3.96	1.61	1.54	1.55
24	8.14	2.95	2.99	1.69	1.63	1.61

在与表4碳酸盐矿物相同的条件下研究了两个非碳酸盐矿物, 即石膏和黄铁矿。这两个非碳酸盐矿物常常与碳酸盐矿物是共生的。石膏和黄铁矿的不溶残渣分两行(灼热值和校正值)列在表6中。酸处理后, 不溶残渣在铂金坩埚中灼烧。也做了不经过酸处理而直接灼烧的试验。石膏的灼烧重量是原始重量的79.55%; 黄铁矿的灼烧重量是原始重量的67.99%。反应式是:



最终重量为原始重量的79.07%



最终重量为原始重量的66.55%。表6的校正数值如下:

通过灼烧不溶值的修正表明在菱铁矿溶解的条件下黄铁矿是不溶的而石膏则几乎完全溶解。

表6 石膏和黄铁矿酸处理后的不溶残渣(%)

矿 物	石 膏		黄 铁 矿	
	CaSO ₄ ·2H ₂ O		FeS ₂	
化 学 成 份	不 溶 残 渣 (%)			
	灼烧值	校正值	灼烧值	校正值
在室温24小时内				
10%的醋酸	62.71	78.83	67.43	99.18
10%的蚁酸	54.49	68.50	67.80	99.72
10%的盐酸	0.61	0.77	67.22	98.87
煮沸30分钟				
10%的醋酸	51.40	64.61	67.51	99.29
10%的蚁酸	45.01	56.58	67.08	98.66
10%的盐酸	0.35	0.44	66.51	97.82
蒸发至干燥				
10%的醋酸	42.29	53.16	67.17	98.79
10%的蚁酸	47.56	59.79	66.85	98.32
10%的盐酸	48.51	60.98	66.17	98.32

$$\text{不溶残渣}(\%) = \frac{\text{不溶重量}(\%(\text{灼烧}))}{\text{样品重量}(\%(\text{灼烧}))} \times 100$$

这里样品重量%(灼烧) = 石膏 79.55
= 黄铁矿 67.99

粘土矿物中也经常与碳酸盐矿物共生, 因此研究了六块粘土样品在酸处理后, 经过滤并于105℃之下干燥所得的不溶残渣(%)列在表7, 其结果说明: ①对于同一样品来说用任何一种酸都没有许多差别; ②用热酸所获得的结果比在室温下酸处理要大100%; ③有个特别的粘土样品(API 27)发生了阴离子或阳离子的交换作用。这说明按重量来说, 酸处理并不溶解掉许多粘土矿物的物质。

表7 粘土矿物酸处理后的不溶残渣(%)

酸 处 理	不 可 溶 的 (%)					
	高 岭 石		伊 利 石	蒙 脱 石		绿 泥 石
	API9	API17		API11	API27	
在室温24小时内						
10%的醋酸	100.10	100.15	96.36	98.30	103.37	98.91
10%的蚁酸	99.70	99.98	95.69	97.32	102.17	97.16
10%的盐酸	100.00	99.25	97.96	96.43	99.93	102.57
煮沸30分钟						
10%的醋酸	99.85	100.10	96.33	97.49	105.36	95.20
10%的蚁酸	99.80	100.13	95.50	97.02	102.02	96.23
10%的盐酸	99.66	95.30	93.64	95.88	92.97	90.86

在酸处理前和在酸处理后都拍摄了粘土的X光衍射谱。这些结果列在表8中。酸处理时并不改变任何粘土的石英或长石含量。其中两块高岭石样品完全不被酸改变，两块蒙脱石样品被所有的酸所改变。通过X光分析结果指出，酸肯定破坏了50%的粘土。但化学分析结果指出，酸处理后重量有所增加，或许发生了

表8 酸处理前后粘土的X光衍射分析

粘土矿物	酸处理	粘土(%)	长石(%)	石英(%)
高岭石 API 9	未处理前	96	0	4
	在室温 24 小时内			
	10%的醋酸	96	0	4
	10%的蚁酸	96	0	4
	10%的盐酸	96	0	4
	煮沸 30 分钟			
	10%的醋酸	96	0	4
	10%的蚁酸	96	0	4
	10%的盐酸	96	0	4
	高岭石 API 17	未处理前	80	20
在室温 24 小时内				
10%的醋酸		80	20	0
10%的蚁酸		80	20	0
10%的盐酸		80	20	0
煮沸 30 分钟				
10%的醋酸		80	20	0
10%的蚁酸		80	20	0
10%的盐酸		80	20	0
伊利石 API 35		未处理前	75	5
	在室温 24 小时内			
	10%的醋酸	75	5	20
	10%的蚁酸	70	5	20
	10%的盐酸	75	5	20
	煮沸 30 分钟			
	10%的醋酸	75	5	20
	10%的蚁酸	65	5	20
	10%的盐酸	75	5	20
	蒙脱石 API 11	未处理前	90	8
在室温 24 小时内				
10%的醋酸		70	8	2
10%的蚁酸		80	8	2
10%的盐酸		50	8	2
煮沸 30 分钟				
10%的醋酸		80	8	2
10%的蚁酸		70	8	2
10%的盐酸		50	8	2

粘土矿物	酸处理	粘土(%)	长石(%)	石英(%)
蒙脱石 API 27	未处理前	90	6	4
	在室温 24 小时内			
	10%的醋酸	40	6	4
	10%的蚁酸	50	2	4
	10%的盐酸	50	6	4
	煮沸 30 分钟			
	10%的醋酸	70	6	4
	10%的蚁酸	55	6	4
	10%的盐酸	40	6	4
	铁绿泥石	未处理前	35	10
在室温 24 小时内				
10%的醋酸		35	10	55
10%的蚁酸		25	10	55
10%的盐酸		35	10	55
煮沸 30 分钟				
10%的醋酸		30	10	55
10%的蚁酸		25	10	55
10%的盐酸		20	10	55

阳离子或阴离子的交换作用，这并不改变化学分析结果，然而X光衍射谱则起了很大的变化。

表6、7和表8资料表明，醋酸处理非碳酸盐矿物不如盐酸那样强烈，醋酸不完全溶解较不可溶的碳酸盐矿物，而盐酸溶解则可以溶解。当用盐酸时，所有的碳酸盐矿物都能溶解，所有的石膏和少量的粘土矿物也被溶解。醋酸和蚁酸可以溶解石膏和少量粘土矿物，但不完全溶解碳酸盐矿物。

例常的分析可用10%的盐酸在室温下处理24小时。这一程序曾用来分析许多灰岩样品的不溶残渣含量。所用样品是：

NBS = 国家标准局的含粘土灰岩

LS-2, LS-4 = 混合灰岩和

11053 = 从新墨西哥 Dry Canyon 区域取得的灰岩

酸处理样品后，经过滤于105℃下干燥，这些数值列在表9中。样品在铂金坩埚内于980℃之下灼烧至恒重，这些数值列在表10中。用灼烧的方法比在105℃之下干燥的方法所获得的不溶残渣(%)要低，这是由于丧失了粘土中的晶格水和破坏了黄铁矿，前面已经作了讨

表9 在105℃之下干燥的不溶残渣

样 品	不 溶 残 渣 (%)			
	11053	LS-2	LS-4	NBS _{1a}
	22.39	11.55	1.59	22.30
	22.46	11.65	1.69	22.38
	22.45	11.66	1.73	22.28
	22.41	11.72	1.75	22.31
	22.56	11.70	1.77	22.20
	22.55	11.67	1.74	22.24
	22.76	11.65	1.72	22.33
	22.71	11.62	1.70	22.29
	22.82	11.60	1.67	22.33
	22.72	11.67	1.66	22.43
	22.84	11.63	1.60	
平均值	22.61	11.65	1.69	22.31
变化范围	0.45	0.17	0.18	0.23
标准误差	0.16	0.05	0.06	0.07
变化系数	0.17	0.43	3.55	0.29

表10 灼烧至980℃时的不溶残渣

样 品	不 溶 残 渣 (%)		
	11053	LS-2	LS-4
	20.59	11.13	1.04
	20.68	11.16	1.08
	20.58	11.16	1.05
	20.51	11.08	1.02
	20.66	10.95	1.11
	20.70	11.13	0.98
	20.68	11.17	0.92
	20.59	11.16	0.99
	20.73	11.15	0.98
	20.69	11.17	0.98
	20.77	11.20	
平均值	20.65	11.13	1.02
变化范围	0.26	0.25	0.19
标准误差	0.08	0.07	0.04
变化系数	0.39	0.63	3.94

論。但是两种方法的重现性是差不多的。最正确的方法似乎是在105℃下干燥。灼烧的方法会破坏矿物结构，并且不能在显微镜下鉴定不溶残渣。

结 论

1. 溶解碳酸盐矿物所需要的条件，也能溶解石膏和局部浸蚀粘土矿物。
2. 菱铁矿 (FeCO_3) 是所研究的九个碳酸盐矿物中最难溶解的矿物。
3. 在碳酸盐矿物溶解的情况下，黄铁矿不溶解。
4. 烘干在105℃下经过酸处理的不溶残渣，比在铂金坩埚内灼烧至980℃所获得的数

值要精确一些。在灼烧时晶格水从粘土矿物中跑掉了。有些矿物如黄铁矿，因被氧化而使重量有些减少。

5. 在例常分析中，要从非碳酸盐矿物中分离碳酸盐矿物，建议采用如下的步骤：

- a. 用10%的盐酸在室温24小时内处理样品；
- b. 用预先干燥并称重的滤纸过滤掉不溶残渣；
- c. 在105℃下烘干；
- d. 称重干燥的不溶残渣的重量。

(仇奎华译自 *Journal of Sedimentary Petrology* V34, No. 2, 1964, p. 412~418. 馮增模校。)

用过氧化氢和二苯胺定量微量钒

(日) 西田 宏

在硫酸酸性介质中，微量的钒同过氧化氢及二苯胺起反应，形成深兰色的物质，试用这一方法来检出和定量一般方法所不能检出的微量钒，得到了良好的结果。

本法的灵敏度是原来二苯胺法的500倍。

一、试 剂

钒标准溶液：把1.17克偏钒酸铵溶介在