

沸石

加工与应用

第二版

余振宝 等编著



化学工业出版社

013042573

P619.2
01-2

沸石

加工与应用

第二版

余振宝 等编著



化学工业出版社

P619.2/01-2

· 北京 ·



北航

C1650155

01304523

作为重要非金属环保矿物材料之一的沸石开发与应用备受人们青睐。本书介绍了沸石的性质、特征及改性、合成方法和测定技术，特别是着重介绍近年来国内外沸石的开发与应用成果，即沸石作为环境工程材料用于治理废水、废气、放射性废料的新技术、新方法和新思路，以促进和推动沸石在我国环境保护方面的开发与应用。同时，本书还重点介绍了沸石在化学化工、农业、畜牧业、能源和医药等方面的最新重要应用研究成果。

本书可供广大从事矿物材料开发人员、环境保护专业和化学化工、农业、能源及新材料等领域的科研人员和生产人员参考。本书也可作为无机非金属材料、化学化工、环境、地质学等相关专业的本科生、研究生教学参考书使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

沸石加工与应用/余振宝等编著. —2 版. —北京:
化学工业出版社, 2013. 3
ISBN 978-7-122-16556-5

I. ①沸… II. ①余… III. ①沸石-加工②沸石-应用 IV. ①P619. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 030032 号

责任编辑: 朱 彤
责任校对: 陶燕华

文字编辑: 李 瑾
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 399 千字 2013 年 6 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

第二版前言

《沸石加工与应用》第一版自 2005 年 7 月出版以来,受到读者关注和欢迎,甚感欣慰,在此表示深深谢意。

随着我国国民经济的快速发展,人们生活水平迅速提高,人类与自然和谐发展的理念已深入人心。在这一背景下,作为重要非金属环保矿物材料之一的沸石开发与应用备受人们青睐,主要表现在自 2005 年以来,每年都有数十家新厂矿诞生,每年都有数百篇论文公开发表。目前沸石加工产品和种类更具多样化,其应用领域日益广泛。

本书第二版修订时仍从科学、通俗和推动低碳环保理念出发,参照 2005 年以来有关沸石最新研究和科技成果,删除原第一版中个别重复、概念模糊内容,新增大量沸石最新研究和应用科技成果。主要修订包括以下内容。

- 第 3 章丰富 P 型沸石的合成与应用,增加沸石膜的新型合成方法和树型有机沸石的研究内容,重点增加沸石咪唑酯骨架结构材料合成及性能、填充型沸石分子筛渗透汽化膜的研究进展内容。

- 第 4 章增加沸石处理氟、氨氮、磷、金属离子及养殖废水、印染废水、放射性污染的新技术、新方法;重点补充沸石与活性炭、沸石与生物膜的结合,并综合处理环境污染研究与应用;增加负载金属沸石抗菌材料在建筑涂料、生活用品和临床医疗上的新成果和新应用。

- 第 6 章增加农业土壤改良、畜牧业的应用进展和功能沸石的最新研究成果,如储氢沸石、陶瓷沸石等。

- 第 7 章按照最新岩石矿物分析技术,重新修订和编写沸石的鉴定测试方法。

参加本书第二版编写的分工如下:余振宝(第 1~4 章、第 7 章);宋乃忠(第 5 章、第 6 章)。此外,葛小燕同学给予本稿件多方面协助和帮助。全书由余振宝统稿。在第二版修订过程中,还得到化学工业出版社的支持和帮助。在此表示感谢!

由于编著者水平和时间有限,书中疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评、指正。

编著者
2013 年 3 月

第一版前言

沸石是当今世界新兴矿产资源。在 1756 年,瑞典矿物学家克朗斯特德把产在冰岛玄武岩杏仁孔内的形态美好白色透明的晶体拿到了实验室,在进行吹管分析加热时,有明显的泡沸现象,因此取名为 Zeolite (希腊文 Zeo = Boil = 沸, Lite = stone = 石) 意为沸腾的石头,简称沸石。这种美丽的晶体矿物很快引起世界上许多地质学家和矿物学家的兴趣,极大地吸引了矿物收集者,并为世界许多国家的博物馆所收藏。

在很长一个时期,有关天然沸石的地质研究工作做得很少,但对于天然沸石性能的研究工作却做了许多。化学家 Weigel 和 Steinhoff (1925) 的最早工作揭示:脱水沸石有吸附小的有机分子,使其与大有机分子分离的能力。Mc Bain (1932) 论述这种现象时称之为“分子筛”。在 20 世纪 30 年代和 40 年代,许多有关沸石脱水、吸附和离子交换性质的进一步研究,多半是在美国 Barter (1938) 和日本 Sameshima (1929, 1934, 1935) 的实验室进行的。这些研究工作集中在当时已知沸石中最有意义的菱沸石和丝光沸石上。当时,化学家认为,天然沸石是稀有的,没有工业规模的矿床,因而注意力转向了人工合成。1944 年到 1960 年,化学家致力于低温水热合成。

20 世纪 50 年代初期,由于 X 射线衍射仪的问世,沸石的鉴定获得突破。50 年代后期,日本、北美等地相继发现了大规模的沉积沸石矿床,人们认识到沸石是分布很广泛的多种沉积岩和低级变质的重要造岩矿物。之后的 30 多年时间里,世界上有 40 多个国家相继报道了产于火山沉积岩中的沸石矿床(点),计达 3000 处左右(此数字不包括中国,据不完全统计,截至 2000 年,中国已发现此种矿床、矿点 400 余处)。沸石矿床(点)的大量发现,引起了世界各国对天然沸石的重视,并加速了对沸石特性和用途的研究。从此,沸石从博物馆的陈列品迅速变为具有广泛用途的工业矿物,成为当今世界各国十分重视的新兴矿产资源。

我国地质工作者,为了尽快开发和利用这一新兴的矿产资源,已经开展了大量的沸石的普查找矿工作。1972 年以来,先后在浙江、山东、河南、河北、辽宁等许多地区找到了一些有工业价值的天然沸石矿床和 400 多个矿点,已有百余处产地进行不同规模的开采,可利用储量达 $40 \times 10^9 \text{ t}$,年开采量为 $8 \times 10^6 \text{ t}$ 。

沸石独特的吸附、离子交换和催化性能为沸石的利用开拓了广阔的前景。沸石密度小,发泡性高,活性好,用于生产水泥时,能大大改善水泥的性能,提高产量,降低成本;由沸石岩烧制成的轻骨料、轻质砖瓦,其容量小,强度高,吸水率低,是一种很有前途的新型建筑材料;利用沸石的吸附性能,可作宇宙飞行、超真空技术的特殊吸附剂,氢气纯制、氧与氮分离、天然气净化的分离和净化剂;沸石的催化性能可用于石油化工的催化裂化剂,可以提高石油的质量和产率。除此之外,沸石还用于国防、能源开发、电子、轻工等几十个部门。随着工农业生产的发展,沸石研究工作的深入,它的应用范围还在不断扩大。

沸石结构特殊,由铝硅酸盐格架和格架中的孔道、孔穴和阳离子,以及水分子组成。格架中硅氧四面体内的 Si^{4+} 常被 Al^{3+} 置换,出现过剩负电荷,由碱土金属离子补偿。这些补偿阳离子与晶格结合力很弱,具有很高的自由度,活跃在孔道中,使沸石具有优良的离子交换性能。格架中连通的孔道、孔穴使沸石拥有很大的内表面积,特别是当“沸石水”受热逸

出后,通道和孔穴更加空旷,相应内表面积更加巨大,而且脱水沸石晶穴内部具有很强的库仑场和极性,表现出强烈的吸附性,加之沸石孔道大小均匀,尺寸固定,形状规则,因此吸附具有选择性,即具有分子筛、离子筛功能。除此之外,沸石还具有耐酸、耐高温、耐辐射等性能。这些物化性能赋予沸石独特的环境属性,也奠定了它在环境治理方面的重要地位。沸石的吸附、离子交换与催化性能,可作为控制环境污染、海水淡化、改良土壤和化工生产的经济、高效和环境友好的材料。著名矿物学家 F. 穆普顿曾指出:由于全球性环境调节及环保需要,20 世纪 70 年代开始人类进入“沸石世纪”。

在互联网上,以短语 natural zeolite 为关键字查找,英文搜索各著名网站平均得到 885 个信息页,国内搜索门户网站平均得到 86 个信息页。据 Bright Planet 公司最新研究表明,目前 INTERNET 上页面总数约达 5000 亿个,而其中列入搜索引擎数据库仅是页面总数的 1/500 左右。这说明,沸石——一种环境友好的工业矿物,正在快步走进我们的身边,走进我们的生活。

本书在介绍有关沸石性质同时,着重介绍近年来国内外将沸石作为环境工程材料用于治理废水、废气、放射性废料的部分新技术、新思路;介绍沸石所具有的环境修复、环境净化、环境替代等多种功能,以促进沸石在我国环境保护方面的更广泛应用。

本书旨在总结他人的工作以供学习和读者参考。由于沸石矿物的种类、命名和结构受发现地、发现年代的限制,使同一种类的沸石矿物在表述上略有不同,请谅解。参加本书编写的有余振宝(第 1 章、第 2 章、第 3 章、第 4 章)、宋乃忠(第 5 章、第 6 章和第 7 章)。全书由余振宝统稿。姜桂兰教授给予了很多指导和帮助,在此表示衷心的感谢!

由于时间仓促,编者水平有限,本书错漏之处在所难免,请各位读者指正。

编者

2005 年 5 月

目 录

第 1 章 沸石矿物与沸石种类	1
1.1 概述	1
1.2 沸石的成因	2
1.3 矿产类型及其分布	4
1.3.1 矿床的成因类型	4
1.3.2 矿床的工业类型	6
1.3.3 矿产的分布情况	6
1.3.4 我国沸石矿床特征	7
1.4 沸石矿物的特征	7
1.4.1 斜发沸石 (clinoptilolite)	7
1.4.2 丝光沸石 (mordenite)	8
1.4.3 毛沸石 (erionite)	9
1.4.4 菱沸石 (chabazite)	10
1.4.5 片沸石 (heulandite)	11
1.4.6 钙十字沸石 (phillipsite)	12
1.4.7 方沸石 (analcime)	13
1.4.8 浊沸石 (laumontite)	13
1.4.9 镁碱沸石 (ferrierite)	14
1.4.10 八面沸石 (fauzasite)	14
1.4.11 钠沸石 (natrolite)	15
1.4.12 辉沸石 (stilbite)	15
1.4.13 斜碱沸石 (amicite)	16
1.4.14 铵白榴石 (ammonioleucite)	16
1.4.15 板沸石 (barrerite)	16
1.4.16 贝尔伯格石 (bellbergite)	17
1.4.17 硅锂铝石 (bikitaite)	17
1.4.18 伯格斯石 (boggsite)	17
1.4.19 锶沸石-(系列) [brewsterite-(series)]	17
1.4.20 水硅锰钙铍石 (chiavennite)	17
1.4.21 刃沸石 (cowlesite)	18
1.4.22 环晶沸石-(系列) [dachiardite-(series)]	18
1.4.23 钡沸石 (edingtonite)	18
1.4.24 柱沸石 (epistilbite)	18
1.4.25 十字沸石 (garronite)	18

1.4.26	锌硅钠石 (gaultite)	19
1.4.27	水钙沸石 (gismondine)	19
1.4.28	钠菱沸石-(系列) [gmelinite-(series)]	19
1.4.29	戈硅钠铝石 (gobbinsite)	19
1.4.30	纤沸石 (gonnardite)	20
1.4.31	古柱沸石 (goosecreekite)	20
1.4.32	戈塔迪石 (gottardiite)	20
1.4.33	交沸石 (harmotome)	20
1.4.34	香花石 (hsianghualite)	20
1.4.35	氯硼硅铝钾石 (kalborsite)	20
1.4.36	白榴石 (leucite)	21
1.4.37	插晶菱沸石-(系列) [levyne-(series)]	21
1.4.38	铍硅钠石 (lovdarite)	21
1.4.39	莫里铅沸石 (maricopaite)	21
1.4.40	针沸石 (mazzite)	21
1.4.41	麦钾沸石 (merlinoite)	21
1.4.42	中沸石 (mesolite)	22
1.4.43	蒙特索马石 (montesommaite)	22
1.4.44	穆丁钠石 (mutinaite)	22
1.4.45	钾沸石 (offretite)	22
参考文献		22

第 2 章 沸石的结构与性能 24

2.1	沸石的结构	24
2.1.1	沸石结构的一般特征	24
2.1.2	沸石结构中的几种空穴形状	25
2.1.3	几种主要沸石的结构	27
2.2	沸石的物理、化学性质	32
2.2.1	沸石的化学成分	32
2.2.2	沸石的吸附性能	34
2.2.3	沸石的离子交换性能	37
2.2.4	沸石的吸附-交换性能	38
2.2.5	沸石的离子交换平衡常数	39
2.2.6	沸石改性后的吸附与交换性能	43
2.2.7	沸石的催化性能	44
2.2.8	沸石的稳定性	45
2.3	沸石的工业品级	45
参考文献		46

第 3 章 沸石的加工、改性与合成 47

3.1	天然沸石的选矿	47
-----	---------	----

3.2 天然沸石的工业加工方法	48
3.3 天然沸石的改性处理方法	49
3.3.1 P 型沸石	49
3.3.2 Cu 型沸石	50
3.3.3 H 型沸石	50
3.3.4 Na 型沸石	50
3.3.5 NH_4^+ 型沸石	51
3.3.6 Ca 型沸石	51
3.3.7 八面沸石	51
3.3.8 有机化沸石	51
3.3.9 非骨架元素的改性	52
3.3.10 骨架元素的改性	53
3.3.11 其他改性	54
3.4 沸石的人工合成	56
3.4.1 水热合成	57
3.4.2 碱处理法	58
3.4.3 沸石膜的合成	58
3.4.4 超细分子筛的合成和应用	62
3.4.5 利用粉煤灰合成沸石	65
3.4.6 其他合成	67
参考文献	69

第 4 章 沸石在环境保护中的应用 70

概述	70
4.1 除氟	72
4.1.1 饮用水中除氟	73
4.1.2 高氟水中除氟	77
4.2 水中去除有机物质	79
4.2.1 水中去除有机污染物	79
4.2.2 对养殖废水的处理	80
4.2.3 含苯胺废水的治理	81
4.2.4 屠宰废水的处理	83
4.2.5 改性沸石对印染废水的脱色研究	84
4.2.6 微量苯酚和苯的去除	85
4.2.7 有机印染污水处理	88
4.3 去除放射性物质	89
4.3.1 从水中去除放射性物质	89
4.3.2 从固体中去除放射性物质	91
4.4 除氨氮	92
4.4.1 饮用水中去除氨氮	95
4.4.2 沸石吸附剂脱除炼油废水中低浓度氨氮试验的研究	96
4.4.3 沸石处理稀土生产中氨氮废水的实验研究	100

4.4.4	沸石生物滤池处理低浓度生活污水的工艺	101
4.4.5	工业污水脱氮	104
4.4.6	城市污水脱氨氮	104
4.4.7	生物沸石床污水脱氮	105
4.4.8	沸石芦苇床除氮中试研究	107
4.4.9	沸石与活性炭联合除氨氮	108
4.4.10	沸石脱氨氮后再生技术	109
4.5	处理含磷废水	114
4.6	处理含砷废水	119
4.7	处理含重金属(铅镍锌镉铜铁锰汞)废水	120
4.7.1	处理含铅废水	120
4.7.2	处理含铅、锌、镍电镀废水	124
4.7.3	处理含铅、镉废水	127
4.7.4	处理含镍废水	129
4.7.5	处理含铜废水	130
4.7.6	去除废水和水源中的铁和锰	135
4.7.7	处理含汞废水	136
4.7.8	处理含铬废水	138
4.7.9	利用粉煤灰合成沸石处理含铜、铅、镉废水	139
4.8	水质的综合处理	142
4.8.1	处理常州运河微污染水源	142
4.8.2	沸石滤料对黄河原水的处理	144
4.8.3	垃圾渗滤液对地下水污染的 PRB 原位处理技术	145
4.8.4	生物沸石反应器在水处理中的应用	146
4.8.5	沸石在自来水厂中的应用	150
4.8.6	天然沸石的改性及其对造纸废水的脱色研究	151
4.8.7	改性天然沸石处理富营养化公园湖水样的实验研究	153
4.8.8	天然沸石吸附技术防治暴雨径流氮磷污染	154
4.8.9	沸石联合生物作用处理焦化废水	155
4.9	沸石在废气与污染气体中的应用	156
4.9.1	沸石在去除卷烟和食品生产烟气中亚硝胺的应用	157
4.9.2	新型脱除 SO ₂ 催化剂的研究	158
4.9.3	沸石膜对纯气体的渗透性研究	161
4.9.4	纳米沸石-堇青石整体式功能材料	161
4.10	沸石在环境材料中的应用——抗菌方面的应用	161
4.10.1	银型抗菌沸石	162
4.10.2	铜型抗菌沸石	165
4.10.3	双金属抗菌沸石	166
4.10.4	液相离子交换法制备沸石抗菌剂	167
4.11	沸石在环境材料中其他方面的应用	168
4.11.1	作滤料	168
4.11.2	作红外辐射材料	168

4.11.3 作纳米 TiO_2 光催化剂载体	168
4.11.4 其他	168
4.12 结束语	169
国内主要参考文献	170
国外主要参考文献	173
第 5 章 沸石在工业催化过程中的应用	175
5.1 环境友好型催化剂——沸石	175
5.2 沸石在催化裂化中的应用	178
5.2.1 优良裂化催化剂应具备的条件	179
5.2.2 沸石裂化催化剂的性质	179
5.2.3 影响催化剂活性和选择性的因素	180
5.2.4 工艺过程的改进	180
5.3 沸石在石油化工原料产品生产中的应用	181
5.3.1 ZSM-5 型催化剂的合成及苯乙烯的制备	181
5.3.2 β 沸石的合成及其在裂化催化剂中的应用	183
5.3.3 Y 型沸石的合成及其在裂化催化剂中的应用	186
5.3.4 沸石在乙苯和异丙苯合成中的应用	188
5.3.5 沸石在直链烷基苯 (LAB) 合成中的应用	190
5.3.6 沸石在己内酰胺合成中的应用	190
5.3.7 沸石在丙烯环氧化制环氧丙烷中的应用	191
5.4 沸石在加氢异构化、加氢裂化中的应用	191
5.5 我国沸石催化剂研究开发现状	193
参考文献	194
第 6 章 沸石在其他领域中的应用	195
6.1 沸石在建筑材料工业中的应用	195
6.1.1 作硅酸盐水泥的活性混合材料	195
6.1.2 沸石彩色水泥	196
6.1.3 利用沸石粉配制高性能混凝土	196
6.1.4 沸石在建筑胶黏剂中的应用	197
6.2 现代陶瓷工业中沸石的应用	197
6.3 沸石在农业土地土壤改良中的应用	198
6.3.1 天然沸石在农业土壤改良中的应用	198
6.3.2 天然沸石在农业上作为沸石肥料添加剂	201
6.3.3 天然沸石的其他营养效应	202
6.4 天然沸石在畜牧养殖及饲料业中的应用	202
6.4.1 用作微量元素预混料的载体	203
6.4.2 改善机体消化代谢, 促进营养物质吸收	203
6.4.3 促进生长, 提高生产性	203
6.4.4 吸附有毒有害物质, 防治疾病	203
6.4.5 改善畜牧生产环境	203

6.4.6 沸石在饲料应用中应注意的问题	204
6.4.7 沸石在反刍动物生产上的应用	204
6.4.8 天然沸石在水产养殖业中的应用	206
6.5 沸石在开发能源方面的应用	207
6.6 沸石在轻工业中的应用	208
6.6.1 在造纸工业中的应用	208
6.6.2 在制糖业中的应用	209
6.6.3 在洗涤剂工业中的应用	209
6.6.4 在红外辐射材料中的应用	210
6.7 沸石分子筛材料在医药领域中的应用	210
6.7.1 作为离子吸附剂及抗菌助剂	210
6.7.2 抗癌药物助剂	211
6.7.3 模拟酶及生物传感器	211
6.7.4 其他方面的应用	211
6.8 沸石在国防、空间技术中的应用	212
6.9 沸石在原子能工业中的应用	212
6.10 沸石在电子工业中的应用	212
6.11 沸石在超真空技术方面的应用	213
6.12 沸石在食品工业中的应用	213
参考文献	213

第7章 沸石的鉴定与测试	215
7.1 沸石的鉴定	215
7.1.1 沸石岩的野外鉴别特征	215
7.1.2 沸石的简易鉴定方法	215
7.1.3 沸石的专门鉴定方法	216
7.2 沸石交换容量的测试	218
7.2.1 总离子交换容量的测试	218
7.2.2 阳离子交换容量的测试	219
7.2.3 沸石吸钾量的测定	220
7.3 沸石的比表面积测试	221
7.3.1 连续流动色谱法	221
7.3.2 极性有机分子吸附法	222
7.4 沸石的相对密度的测试	223
7.5 硅钼黄光度法测定沸石分子筛中的硅	223
7.6 吸光光度法测定沸石分子筛中的铝	224
7.7 洗涤剂助剂 4A 沸石新理化指标及测试方法	224
参考文献	230

附录 沸石信息资源	230
------------------------	------------

参考文献	232
-------------------	------------

沸石矿物与沸石种类

1.1 概述

沸石是一族架状构造的含水铝硅酸盐矿物。沸石的化学组成十分复杂，因种类不同有很大差异。其主要含 Na 和 Ca 及少数的 Sr、Ba、K、Mg 等金属离子。沸石的一般化学式为： $A_mB_pO_{2p} \cdot nH_2O$ ，结构式为 $A_{x/q}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]nH_2O$ 。其中：A 为 Ca、Na、K、Ba、Sr 等阳离子，B 为 Al 和 Si， p 为正整数（如 1，2，3）， q 为阳离子电价， m 为阳离子数， n 为水分子数， x 为 Al 原子数， y 为 Si 原子数， y/x 通常在 1~5 之间， $(x+y)$ 是单位晶胞中四面体的个数。

目前已知的天然沸石有 80 多种，分布最广的有方沸石、斜发沸石、片沸石、浊沸石、交沸石、菱沸石、毛沸石、丝光沸石、钠沸石和斜钙沸石等。随着研究工作的进展，新的沸石种类还在不断发现，现将已知的天然沸石按其发现年代的顺序列于表 1-1。

表 1-1 沸石发现年代顺序表

序号	年代	矿物名称	产地、产状	沉积岩内产地
1	1756	辉沸石(stilbite)	冰岛玄武岩	
2	1758	钠沸石(natrolite)	爱尔兰玄武岩	
3	1772	菱沸石(chabazite)	爱尔兰玄武岩	美国阿利桑那、内华达、意大利
4	1775	交沸石(harmotome)	英国苏格兰玄武岩	
5	1784	方沸石(analcime)	爱尔兰玄武岩	美国西部及怀俄明等地深海底
6	1785	浊沸石(laumontite)	新科舍岛玄武岩	新西兰、前苏联、美国加利福尼亚
7	1801	片沸石(heulandite)	冰岛玄武岩	
8	1801	钙沸石(scolecite)	冰岛玄武岩	
9	1801	杆沸石(thomsonite)	英国苏格兰玄武岩	
10	1807	钠菱沸石(gmelinite)	意大利玄武岩	
11	1813	中沸石(mesolite)	新科舍岛玄武岩	
12	1816	水钙沸石(gismondine)	意大利白榴玄武岩	
13	1822	锶沸石(brewsterite)	英国苏格兰玄武岩	
14	1823	柱沸石(epistilbite)	冰岛玄武岩	美国西部、非洲、太平洋深海底
15	1824	钙十字沸石(phillipsite)	冰岛玄武岩	
16	1835	插晶菱沸石(levynite)	冰岛玄武岩	
17	1825	钡沸石(edingtonite)	英国苏格兰玄武岩	美国亚利桑那
18	1825	碱菱沸石(herschelite)	意大利、西西里玄武岩	
19	1843	八面沸石(fauzasite)	德国玻基辉橄岩	美国西部、日本、前苏联
20	1864	丝光沸石(mordenite)	新科舍岛暗色岩	
21	1871	纤沸石(gonnardite)	法国玄武岩	美国西部、日本、前苏联、保加利亚

序号	年代	矿物名称	产地、产状	沉积岩内产地
22	1890	斜发沸石(clinoptiloite)	美国怀俄明玄武岩	美国内华达、俄勒冈,前苏联
23	1890	钾毛沸石(offretite)	法国玄武岩	
24	1897	钡交沸石(wellsite)	北加洛那橄榄岩片麻岩接触带	
25	1898	毛沸石(erionite)	美国俄勒冈流纹凝灰岩	
26	1905	环晶沸石(dachiardite)	爱尔巴岛花岗伟晶岩	
27	1909	淡红沸石(stellerite)	加拿大玄武岩	
28	1915	铯沸石(pollucite)	爱尔巴岛花岗伟晶岩	
29	1918	镁碱沸石(ferrierite)	不列颠、哥伦比亚玄武岩	
30	1952	汤河原沸石(yugawaralite)	日本安山凝灰岩	
31	1955	斜钙沸石(wairakite)	新西兰凝灰砂岩凝灰角砾岩	
			美国华盛顿玄武岩	
32	1960	方碱沸石(paulingite)	英国爱尔兰玄武岩	美国犹他、内华达 日本
33	1962	十字沸石(garronite)	法国橄榄玄武岩	
34	1974	镁钾沸石(mazzite)	撒丁岛安山岩流纹岩	
35	1975	钠红沸石(barrerite)	美国俄勒冈玄武岩	
36	1975	刃沸石(cowlesite)		
37	1976	钾丝光沸石(svetlozarite)		
38	1977	钡十字沸石(merlinoite)		

沸石种类繁多,但并非所有沸石都具有工业价值。从目前沸石利用情况看,以斜发沸石、丝光沸石、菱沸石、毛沸石、片沸石和钙十字沸石工业意义较大。这些沸石主要产于沉积类型,能构成规模巨大的工业矿床。

1.2 沸石的成因

沸石为 Na、Ca 等金属离子的含水铝硅酸盐矿物。Na、Ca、Al、Si 元素在地壳中的含量是很丰富的。它们均为主要的造岩元素,所以沸石应该还是比较常见而且分布比较广泛的造岩矿物。

在岩浆作用过程中,最初因温度较高,岩浆以 SiO_4^{4-} 为主,它是弱酸,不能和强碱性的阳离子 K^+ 、 Na^+ 结合而只能与碱土金属族的 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 结合,所以最早形成由 MgSiO_4 与 FeSiO_4 所构成的橄榄石和由 MgSiO_3 与 FeSiO_3 构成的辉石。随着温度降低,出现 $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ 和 $\text{Si}_2\text{O}_4^{2-}$,酸性增强,可与碱性较强的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 结合形成角闪石和云母。当岩浆中出现硅铝酸根后,由于它是较强的酸,故能与碱金属 K、Na 和碱土金属 Ca 结合形成各种长石。所以在岩浆作用阶段几乎没有沸石出现。

在热液阶段,随着热液的运移及与围岩作用,热液由酸性逐渐转变为弱碱性,弱碱性的条件有利于沸石的形成。我们知道矿物的结晶顺序是按晶格能递减的顺序进行。对硅酸盐矿物,首先形成的是岛状构造硅酸盐,其次是链状、层状构造硅酸盐,最后是架状构造硅酸盐。所以在低温热液阶段有少量的沸石形成。但是由于沸石矿化受岩石渗透性的约束,只有在岩石空洞裂隙比较发育的地段矿化才较为有利。这就造成岩石中沸石矿物分布的不均匀性。另外,在岩石空洞裂隙发育的条件下,其成矿的物理化学环境也有很大差别,所以热液作用条件下生成的沸石矿化工业意义较小。

绝大部分的沸石是由沉积的铝硅酸盐矿物与孔隙水反应形成的(或由铝硅酸盐矿物经热液蚀变形成的)。由于原岩质地均匀,成矿的物理化学条件也比较稳定,在成岩作用中沸石

生成速率缓慢,故可形成重要的工业矿床。

根据研究,沸石的成因与下列因素有关。

(1) 母岩的成分、粒度、渗透性 火山碎屑火山玻璃岩(如珍珠岩等)是形成沸石最有利的母岩。这些岩石富含 SiO_2 、 Al_2O_3 及一定量的 CaO 、 Na_2O 等成分,它们为沸石的形成提供必要的物质基础。另外,这些岩石还具有特殊的结构构造和发育的空洞裂隙,为孔隙水的循环提供了良好的条件。如流纹质凝灰岩、英安质凝灰岩主要形成高硅沸石——斜发沸石、丝光沸石等,锰铁质凝灰岩主要形成低硅沸石——钙十字沸石、石辉沸石、方沸石等。橙玄玻璃质凝灰岩与八面沸石、方沸石、辉沸石和丝光沸石有关,含斜长石砂岩和石质火山砂岩与浊沸石、片沸石有关等。从以上可以看出,碱含量高的高硅沸石主要产于酸性岩中,而低硅沸石则赋存于 SiO_2 含量较低的基性岩中。

(2) 孔隙水的 pH 值 有充分的孔隙水是使铝硅酸盐水化形成沸石的基本因素,而水溶液的 pH 值对沸石的形成起着决定性的影响。pH 过小则可能生成高岭石;pH 过大则生成层状硅酸盐,只有适当高的 pH 值(pH 9~11)才有利于沸石的形成。研究表明火山玻璃在 pH 为 7.5~8.1 的条件下,百万年内不发生变化,而在偏碱性的条件下,即在 pH 为 9.1~9.9 时,则火山玻璃几万年就可形成沸石。这说明适当高的 pH 值和盐碱度有利于火山玻璃迅速形成沸石。

(3) 温度和压力 沸石是含水矿物,因而易受温度压力的影响。一般认为沸石是在低温、低压下形成的,但低温、低压条件也可生成蒙脱石。只有在适当高的温度下才有利于沸石的形成。研究表明,100~250℃有利于沸石的形成。从人工合成沸石的条件来看,一般采用 100~180℃的温度和 980kPa 压力较为有利。

CO_2 的分压对沸石的稳定性也是个重要的控制因素,分压太高则降低 H_2O 的活动性,妨碍沸石的形成;充足的 CO_2 又促使方解石的形成而不利于形成沸石。在温度和压力都增加的情况下,含水少、密度大的沸石(如浊沸石、方沸石)较含水多、密度小的沸石(如菱沸石、片沸石)稳定。当沉积层埋藏温度升高到 150℃时,曾出现沸石被长石置换的现象。

(4) 基本阳离子和硅的活动性 金属阳离子氧化硅和水的化学活性对从溶液中结晶成的沸石种类有影响。高的 pH 值将促进高含量阳离子沸石的生成。如果溶液中有氢离子,则氢离子可与可供交换的阳离子竞争。按照竞争离子量的多少或形成格架构造硅酸盐(即沸石)或形成层状构造的硅酸盐(如黏土矿物)。

另外,阳离子活动性比值的高低对形成沸石的种类亦有影响。 Ca^{2+} 活动性与 Na^+ 活动性比值高,形成斜钙沸石的可能性就比方沸石大,形成丝光沸石的可能性比片沸石大,形成片沸石的可能性比菱沸石大; K^+ 活动性与 Ca^{2+} 活动性比值高,则形成钙十字沸石的可能性比菱沸石大等。

(5) 埋藏深度 沸石的分布有明显的垂直带性。密度较小的水化物往往靠近地表,随深度增大沸石逐渐相变为无水的架状铝硅酸盐矿物(如长石)。日本九州北部的沸石矿床自地表向下可分为四个带:①深度 0.9~2.0km 为斜发沸石、丝光沸石和方英石带;②深度 2.0~2.8km 为片沸石、方沸石、石英钙长石和钾长石带;③深度 2.8~3.0km 为浊沸石、石英钠长石、绿帘石、绿泥石和钾长石带;④深度 3.0~5.0km 为石英钠长石、白云母、绿泥石和钾长石带。这种分带性一般认为和地热梯度、固体压力、裂隙溶液的化学梯度、岩石的矿物成分和化学成分生成年代等诸因素有关。

除此之外,根据现有沸石的产出情况,还认为沸石的分布与地质时代有关。目前世界已知的绝大多数沸石矿床,其形成时代多在中-新生代。例如,钙十字沸石、斜发沸石、毛沸

石、丝光沸石和菱沸石在新生代岩层比前新生代岩层更为常见，这些沸石的丰度随中生代到古生代岩层年代的增长而减少。

1.3 矿产类型及其分布

沸石族矿物是一种富含水的 K、Na、Ca、Ba、Sr、Mg 的铝硅酸盐。形成沸石族矿物的先决条件是必须有富含足够水分的碱和碱土金属的铝硅酸盐等成矿物质。从世界范围看，沸石一般产在厚层沉积和同生的火山作用的较年轻的（主要是新生代，其次为中生代）造山带，集中分布在环太平洋地区和古地中海地区。中国东部濒临太平洋属环太平洋造山带的一部分，我国已发现的沸石产地绝大多数分布在这个地区。

1.3.1 矿床的成因类型

沸石矿床的类型很多，分类方法也不一致，按地质成因可分为内生和外生沸石矿床两大类。内生成因的矿床一般不能形成大规模单矿物堆积，暂无工业意义；而外生成因的矿床往往形成有重要价值的工业矿体。现将国外有代表性的三种分类方案列出，见表 1-2。

表 1-2 天然沸石成因类型分类方案对比表

Sheppard-Mumpton(1973) ^①	米哈伊诺夫(1977) ^①	A. Iijima(1980) ^①
(1)在“封闭”的盐碱湖水体系中生成的沸石 ^② ； (2)在“开放”的淡水湖或地下水体系中生成的沸石 ^② ； (3)海洋环境中生成的沸石； (4)低级埋藏变质作用生成的沸石； (5)热液或温泉活动生成的沸石； (6)在碱性土壤中由火山物质生成的沸石； (7)在没有火山活动的直接证据的条件下生成的沸石	(1)在火山的、深层的岩浆岩层和含金属矿岩层中由热液和热液交代作用生成的沸石； (2)在世界海洋中由古代和现代深海沉积岩中的玻屑的海解作用生成的沸石； (3)在现代和古代盐碱湖中由沉积作用和早成岩作用生成的沸石 ^② ； (4)在正常沉积岩中由成岩作用生成的自生沸石； (5)后成的破坏作用和初变质作用(深成岩作用)形成的后生作用的沸石； (6)火山-沉积作用成因的岩石的后成岩作用生成的沸石 ^② ； (7)沉积-火山岩层的喷气-沉积作用生成的沸石； (8)区域性或线性风化壳的表生作用生成的沸石； (9)苏打盐碱化的碱性土壤的壤化作用生成的沸石	(一)在升温条件下生成的沸石，沸石分带主要是由地热梯度引起的 (1)岩浆的原生沸石； (2)接触变质作用生成的沸石； (3)热液作用生成的沸石； (4)埋藏成岩作用(或低级变质作用)生成的沸石； (二)在地表或近于地表条件下生成的沸石；沸石分带主要是由化学梯度产生的 (5)由渗透地下水生成的沸石 ^② ； (6)风化作用生成的沸石； (7)碱、盐湖沉积物生成的沸石 ^② ； (三)在低温条件下生成的沸石；看不到任何沸石分带现象 (8)海洋环境中生成的沸石； (四)冲击陨石坑中生成的沸石 (9)冲击陨石坑中生成的沸石

① 天然沸石成因类型复杂，很多学者提出了对天然沸石的成因分类方案，如 R. L. Hay (1966)、A. Iijima 和 M. Utada (1972)、R. A. Seppard (1973)、F. A. Mumpton (1973)、米哈伊诺夫 (1977)、G. Gottardi 和 J. Obradovic (1978)、A. Iijima (1980) 等。其中具有代表性的是 R. A. Seppard (1973)、米哈伊诺夫 (1977) 和 A. Iijima (1980) 的分类方案。

② 盐碱湖沉积型沸石矿床是目前工业意义最大的矿床类型；产于“开放”淡水湖或地下水沉积型沸石矿床，矿床分布广泛，工业意义较大。其他沸石矿床类型的意义因地而异，但自然界常有两种以上类型彼此重叠形成的复杂类型。

国内的沸石矿床成因分类研究，主要是参考国外的分类方案，结合本国的实际情况有所创新、有所发展。1979 年以来赵宗溥、徐邦梁等先后归纳、提出过一些分类方案，

一般认为有风化型、热水型、沉积型（包括与火山物质有关的沉积型和与火山物质无关的沉积型）。

中国科学院地质研究所苏明迪、戴长禄在“地质科学”（1983. 4, NO. 2）发表的《中国东部中生代火山岩中沸石岩的地质特征和成因》一文中指出：在中国东部中生代火山岩中的沸石岩主要是由降落或喷溢在淡水湖盆地或陆地上的火山灰、火山灰流和火山熔岩中的火山玻璃，在“开放体系”中与湖水、渗透地下水或火山活动后期的热水反应所形成。进一步可分为两种成因亚类：一种亚类是指在远离火山通道的淡水湖盆地中，由火山碎屑岩中的玻屑在成岩作用期间与水介质反应生成的沸石岩，以产出斜发沸石为特征，它多呈层状、似层状甚至多层状，具有规模较大、质量较均匀等特点。如黑龙江海林县、勃利县及河北省围场县、宣化县、蔚县等地的沸石岩便属此类。另一种亚类是指，距火山通道不远的玻璃质火山熔岩及其伴生的部分火山碎屑岩，在它们形成后与渗透地下水或火山活动后期的热水反应形成的，以产出丝光沸石为特征。它多呈透镜体状、似层状，大多数规模较小，质量不均匀，如浙江缙云县、吉林九台县、辽宁彰武县、安徽宣城等地的沸石岩属于此类。这两种成因亚类的沸石岩都可能具有工业意义。

中国东部中生代火山岩中沸石岩成因分类见表 1-3。

表 1-3 中国东部中生代火山岩中沸石岩的成因分类

成因大类	成因亚类	代表性矿区	一般地质特征	矿石类型	沸石类型	沸石之形成条件
主要由降落或喷溢在淡水湖盆地或陆上的火山灰、火山灰流和火山熔岩中的火山玻璃在“开放体系”中与湖水、渗透地下水或火山活动后期的热水反应形成	远离火山通道的淡水湖盆地中由火山碎屑岩中的玻屑在成岩作用期间与水介质反应生成的沸石岩	黑龙江海林一部落、勃利县，河北围场、宣化县、蔚县等	产于正常沉积岩与火山碎屑岩（凝灰岩、凝灰角砾岩）互层的地层中。层理清晰，分选性好，有时见动植物化石。矿体呈层状、多层状，规模较大、质量较均匀	以单一的斜发沸石岩型为主	大多属高硅沸石类，以钾钙型或钙型斜发沸石为主	在增加水化学势及水介质的 K^{+} 、 Ca^{2+} 浓度高的情况下易生成斜发沸石
	距火山通道不远的玻璃质火山熔岩及其伴生的部分火山碎屑岩，在它们形成后与渗透地下水或火山活动后期的热水反应形成之沸石岩	浙江缙云县天井山、吉林九台县、辽宁彰武县、安徽宣城等	产于火山熔岩（流纹岩、珍珠岩、流动角砾岩）与火山碎屑岩交互出现的地区。层理一般不明显，分选性差。矿体呈透镜状，似层状多数规模较小、质量不均匀	丝光沸石岩或丝光沸石与斜发沸石的混合岩型矿石	大多属高硅沸石类，以钠钙型丝光沸石为主	在稍高温、盐碱度及水介质的 Na^{+} 、 Ca^{2+} 浓度高的情况下易生成丝光沸石
	前两种成因亚类的过渡类型	河北赤城独石口等	上述两种特征兼而有之。由一套喷溢相-喷发相-沉积相的火山岩与岩层组成。有时见水下沉积特征并在沉积岩和凝灰岩中有植物化石	上面两种矿石类型兼而有之	大多属高硅沸石类，上述斜发沸石和丝光沸石均有	上面两种成因兼而有之

注：根据中科院地质研究所苏明迪、戴长禄资料编制。

除上述分类法外，有关单位也针对沸石岩提出过一些成因分类。例如，浙江省地质局何英才等根据浙江省沸石矿产出情况，将浙江沸石岩大致分为以下几种成因类型：①火山热