

沸 石

阶 祥 中 国 建 筑 工 业 出 版 社

沸 石

古 阶 祥

中国轻工业出版社

书中概括的介绍了天然沸石的种类、结构、性能、用途、鉴定方法、选矿处理以及人工合成沸石的基本知识。

沸 石

古 阶 祥

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷

*

开本: 787×1092毫米1/32印张: 4 1/2 字数: 100千字

1980年3月第一版 1980年3月第一次印刷

印数: 1— 4,310册 定价: 0.35元

统一书号: 15040·3736

前 言

沸石是当今世界各国极为重视的新兴矿产资源，但是，沸石矿物并不是现在的新发现，它的研究历史，可以追溯到200年前。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加热时，发现具有明显的泡沸现象，因此取名为Zeolite (Zeo=Boil=沸，lite=stone=石)意为沸腾的石头，简称沸石。

产于沉积岩中的沸石，由于晶体极为细小，貌似粘土，不易识别，使人们对它的认识经历了漫长的过程。虽然早在1879年于温泉沉淀物中和1891年在深海红粘土中有过发现钙十字沸石的报导，1928年发现在盐湖沉积岩中有方沸石产出，1933年在火山碎屑沉积物内有斜发沸石的发现，但一直认为它的典型产状是玄武岩和火山岩裂隙及空洞的充填物。实际上由上述产状产出的沸石数量很少，只有矿物学的意义。

直至本世纪五十年代初期，由于X射线衍射仪的问世，沸石的鉴定获得突破。五十年代后期，在日本、北美等地又相继发现了大规模的沉积沸石矿床。这才认识到沸石是分布很广泛的多种沉积岩和低级变质岩的重要造岩矿物。

在不到二十年的时间内，沸石已从博物馆的陈列品，变为有广泛用途的工业矿物。这种变化、一方面是由于发现了大规模沉积沸石矿床，另一方面是由于对沸石性能研究的深入和合成沸石工业应用的发展。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。含沸石的沸石

岩，比重小、发泡性高、活性好，用于生产水泥，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，其容重小、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。沸石的离子交换性能，可作为控制环境污染、海水淡化、改良土壤的经济而高效的离子交换剂。沸石的催化性能，用作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地扩大。

在未找到天然沸石的工业矿床之前，工业上应用的沸石几乎全是人工合成沸石。但合成沸石产量低、成本高、不能满足工农业生产日益发展的需要。天然沸石则具有突出的优点：分布广、储量大、生产成本低。从富矿石中取得沸石，其成本仅及合成沸石的1%，即使从贫矿石中提取，其成本也只有合成沸石的5%。此外，天然沸石不仅具有合成沸石的一般特性，而且有些性能（如热稳定性、酸稳定性）比合成沸石还好。因此，人们又逐渐将注意力转向天然沸石。目前，国外特别是日本、美国、意大利、苏联等国对于天然沸石的产状、性质和应用等方面的研究极为重视。1971年和1974年日美联合举办了两次“环太平洋地区天然沸石”的讨论会。1974年苏联召开了首届天然沸石的开发与利用会议。1976年在美国召开了首届天然沸石的产状、性质和应用的国际会议。

尽管目前沸石已应用于工农业生产的许多领域，但总的来说，沸石工业尚处于“幼年”阶段，在已发现的三十多种

天然沸石中，仅少数几种（如斜发沸石、丝光沸石、毛沸石、菱沸石、片沸石、钙十字沸石等）得以应用。对大多数沸石的结构、性能、用途等还了解得很少，还必须做大量的研究工作。

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，正在大力开展沸石的普查找矿工作。1972年以来，已先后在浙江、山东、河南、河北、辽宁等许多省区找到了一些有工业价值的天然沸石矿床和一百多个矿点。在沸石的性能及其应用方面也做了不少试验研究工作，并取得了可喜的成绩。

为了适应天然沸石生产发展的需要，在学习国内外有关资料的基础上，编写这本《沸石》，扼要地介绍其种类、结构、性能、用途、成因等方面知识，供从事沸石地质和沸石应用工作的同志们参考。由于水平低、书中错误和不妥之处一定不少，敬请读者批评指正。

贺德仁同志参加了本书的编写。此外在编写过程中还得到有关单位的大力支持和协助。清华大学建材教研组沸石应用研究组补充编写了沸石在建材工业中应用部分。书中引用了建筑材料工业部建设公司地质中心试验室、中国科学院地质研究所、地质科学院等单位的试验数据、图表及其他有关资料，谨此一并表示谢意！

编者

1979年2月

目 录

前言

第一章 沸石的种类	1
一、沸石的种类	1
二、几种主要沸石矿物的特征	3
第二章 沸石的结构	14
一、沸石结构的一般特征	14
二、沸石结构中的几种孔穴形状	16
三、几种主要沸石的结构	19
第三章 沸石的性能	33
一、沸石的吸附性能	33
二、沸石的离子交换性能	38
三、沸石的催化性能	41
四、沸石的稳定性	44
第四章 沸石的应用	45
一、建筑材料工业中的应用	45
二、农牧业中的应用	55
三、石油、化学工业中的应用	58
四、环境保护方面的应用	64
五、开发能源方面的应用	67
六、国防、空间技术中的应用	68
七、原子能工业中的应用	68
八、电子工业中的应用	69
九、超真空技术方面的应用	69
十、轻工业中的应用	69
十一、食品工业中的应用	70

十二、其它用途.....	70
第五章 沸石矿床	72
一、沸石的成因.....	72
二、沸石的矿床类型.....	76
三、国外沸石矿床概况.....	81
四、我国沸石矿床的地质特征.....	87
五、我国沸石矿床找矿远景.....	100
第六章 沸石的鉴定	104
一、沸石岩的野外鉴别特征	104
二、沸石的简易鉴定方法	105
三、沸石的专门鉴定方法	107
第七章 沸石的处理	123
一、天然沸石的选矿	123
二、天然沸石的一般处理方法	125
三、天然沸石的改型处理方法	127
第八章 沸石的人工合成	130
一、水热合成法	130
二、碱处理法	132

第一章 沸石 的 种 类

一、沸石 的 种 类

沸石是一族架状构造的含水铝硅酸盐矿物。主要含 Na 和 Ca 及少数的 Sr、Ba、K、Mg 等金属离子。其 Si/Al 比 (除钙沸石外) 和阳离子 (除方沸石外) 都是变值。它们的化学组成, 通常用 $(Na, K)_x (Mg, Ca, Sr, Ba)_y [Al_{x+y} Si_{n-(x+y)} O_{2n}] \cdot mH_2O$ 表示。式中, Al 的个数等于阳离子的总价数, O 的个数为 Al 和 Si 总数的两倍。目前已知的天然沸石有 38 种, 随着研究工作的进展, 新的沸石种类还在不断地发现, 现将已知的沸石, 按其发现年代的顺序列表如下 (见表 1-1);

沸石发现年代顺序表

表 1-1

序号	年代	矿 物 名 称	产地、产状	沉积岩内产地
1	1756	辉沸石 Stibite	冰岛玄武岩	美国阿利桑那、内 华达, 意大利
2	1758	钠沸石 Natrcelite	爱尔兰玄武岩	
3	1772	菱沸石 Chabazite	爱尔兰玄武岩	
4	1775	交沸石 Harmotome	英国苏格兰玄武岩	美国西部怀俄明等 地, 深海底
5	1784	方沸石 Analcime	爱尔兰玄武岩	
6	1785	浊沸石 Laumontite	新科舍岛玄武岩	新西兰、苏联、美 国加利福尼亚
7	1801	片沸石 Heulandite	冰岛玄武岩	新西兰
8	1801	钙沸石 Scolecite	冰岛玄武岩	

续表

序号	年代	矿物名称	产地、产状	沉积岩内产地
9		杆沸石 Thomsonite	美国苏格兰玄武岩	
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	锆沸石 Brewsterite	英国苏格兰玄武岩	
14	1823	柱沸石 Epistilbite	冰岛玄武岩	
15	1824	钙十字沸石 Phillipsite	冰岛玄武岩	美国西部、非洲、太平洋深海底
16	1825	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	
18	1825	碱菱沸石 Herschelite	意大利、西西里玄武岩	美国亚利桑那
19	1842	八面沸石 Fdujasite	西德玻基辉橄岩	
20	1864	丝光沸石 Mordenite	新科舍岛暗色岩	美国西部、日本、苏联
21	1871	纤沸石 Gonnardite	法国玄武岩	
22	1890	斜发沸石 Clinoptiloite	美国怀俄明玄武岩	美国西部、日本、苏联、保加利亚
23	1890	钾毛沸石 Offretite	法国玄武岩	
24	1897	钡交沸石 Wellsite	北加洛林那橄辉岩片麻岩接触带	
25	1898	毛沸石 Frionite	美国俄勒冈流纹凝灰岩	美国内华达、俄勒冈、苏联
26	1905	环晶沸石 Dachiardite	爱尔兰岛花岗伟晶岩	
27	1909	淡红沸石 Stellerite	加拿大玄武岩	
28	1915	金色沸石 Pollucite	爱尔兰岛花岗伟晶岩	
29	1918	镁碱沸石 Ferrierite	不列颠、哥伦比亚玄武岩	美国犹他、内华达
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	日本
32	1960	方碱沸石 Paulingite	美国华盛顿玄武岩	
33	1962	十字沸石 Garronite	英国爱尔兰玄武岩	

续表

序号	年代	矿物名称	产地、产状	沉积岩内产地
34	1974	铍钾沸石 Mazzite	法国橄榄玄武岩	
35	1975	钠红沸石 Barrerite	撒丁岛安山岩流纹岩	
36	1975	刃沸石 Cowlesite	美国俄勒冈玄武岩	
37	1976	钾丝光沸石 Svetlozarite		
38	1977	钼十字沸石 Merlinoite		

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

二、几种主要沸石矿物的特征

斜发沸石

化学组成 $\text{Na}_4[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 通常含有K、Ca、Mg, 其含量 $\text{Na}、\text{K} \gg \text{Ca}、\text{Mg}$ 。 $\text{Si}/\text{Al}=4.25\sim 5.25$ 。沉积岩中产出的 $\text{Si}/\text{Al}+\text{Fe}=4.1\sim 5.6$ 。单斜晶系。晶体常呈板状、片状,不规则粒状及细脉状等,见图1-1,图1-2。粒径一般在0.02~0.05毫米之间。颜色为白色,淡黄色。玻璃光泽。[010]解理完全。硬度4~5。比重2.16。折射率 $N_g=1.479$, $N_m=1.479$, $N_p=1.476$, 二轴晶负光性。热重分析:连续;14%。差热分析:吸热125~300°C,放热大于1000°C。热稳定性仅次于丝光沸石,加热到650°C,持续12小时,结构不变。加热至800°C,持续12小时,结构破坏,成无定型物质。耐酸性能:用3.6N HCl溶液在温度100°C下处理4小时,晶体结构受到部分破坏。耐碱性能:用5%NaOH溶液



图 1-1 宽板条状斜发沸石×320单偏光



图 1-2 板条状斜发沸石二次电子图象

在温度 100°C 下处理 4 小时，其结构受到部分破坏，用 15% 的 NaOH 溶液，在同样条件下处理 4 小时，其结构完全破坏。斜发沸石的离子交换性能突出，其阳离子交换顺序为 $\text{Cs}^{+} > \text{Rb}^{+} > \text{NH}_4^{+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{Li}^{+}$ ， $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。阳离子吸附容量为 218 毫克/100 克。

斜发沸石多见于侏罗纪以后第三纪火山碎屑岩中，特别是在凝灰岩中。凝灰岩的沉积环境多种多样，有海洋、近海、泻湖、淡水湖和陆相等。主要是通过间隙溶液与火山玻璃蚀变形成。根据斜发沸石常与冰长石、蛋白石、方解石、蒙脱石、黄铁矿等共生，可以认为间隙溶液是弱~中碱性的。但是产于湖相纹泥粘土中的斜发沸石则是在淡水环境中形成的。产于盐湖沉积的蚀变酸性凝灰岩中的斜发沸石，常与钙十字沸石、菱沸石共生，它们则是火山玻璃在接近地表条件下与盐湖水反应生成的。一般认为，较为酸性的凝灰岩对形成斜发沸石有利，而较基性的凝灰岩则有利于生成蒙脱石。

丝光沸石

化学组成 $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{160}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ，有时含Ca、K，其含量 $\text{Na}, \text{Ca} > \text{K}$ 。 $\text{Si}/\text{Al} = 4.17 \sim 5.0$ 。斜方晶系。晶体呈纤维状、毛发状，集合体呈束状、放射球粒状、扇状等如图1-3，图1-4所示。纤维状集合体大小一般在 $0.01 \sim 0.03$ 毫

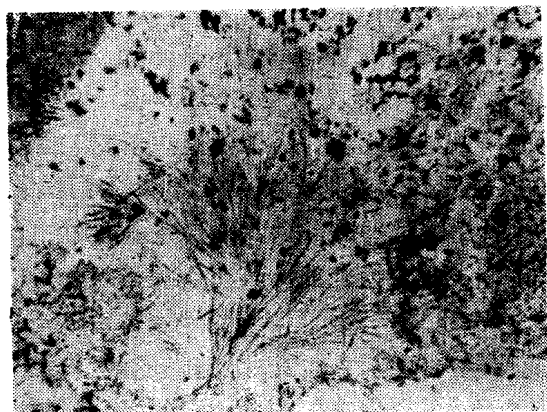


图 1-3 毛发状丝光沸石 $\times 78$ 单偏光



图 1-4 束状丝光沸石 $\times 1000$ 二次电子图象

米，白色。丝绢光泽。 $[010]$ 解理完全。硬度 $3\sim 4$ 。比重 2.12 。折射率： $N_g=1.477\sim 1.487$ ， $N_m=1.475\sim 1.485$ ， $N_p=1.472\sim 1.483$ ，二轴晶正（或负）光性， $2V=76\sim 104$ 度。热重分析：连续； 14% 。差热分析：吸热 $250\sim 300^\circ\text{C}$ ；放热大于 1000°C 。热稳定性：加热到 750°C 时，持续 12 小时，晶体大部分仍保持原有结构，加热到 850°C 时，持续 12 小时，结构才破坏。耐酸性能：用 3.6NHCl 溶液在温度 100°C 下处理 4 小时，其结构不变。耐碱性能：用 5% 的 NaOH 溶液在温度 100°C 下处理 4 小时，其结构不变。同样条件下，用 15% 的 NaOH 溶液处理时，则其结构完全破坏。丝光沸石亦具有较好的阳离子交换性能，其交换顺序为： $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ ； $\text{Ba}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++}$ 。阳离子吸附容量为 223 毫克当量/ 100 克。

丝光沸石多见于白垩纪到第三纪的海洋、近海、陆相等沉积环境的凝灰岩中，以间隙溶液交代玻璃质或充填在间

隙空洞方式形成。根据共生矿物常有蛋白石、玉髓、石英、海绿石、黄铁矿等，表明其形成的环境是弱碱性的。丝光沸石常与斜发沸石共生，说明它们的生成条件相似，但丝光沸石生成的温度比斜发沸石稍高。

毛沸石

化学组成 $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4.5} [\text{Al}_3 \text{Si}_{27} \text{O}_{72}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 。
 $\text{Si}/\text{Al}=2.9\sim 3.7$ 。 H_2O 可达31个， Fe^{2+} 置换 Al^{3+} 可达15%。
 六方晶系。晶体呈针状，纤维状。如图1-5。比重 $2.02\sim 2.08$ 。折射率： $N_g=1.473\sim 1.476$ ， $N_o=1.468\sim 1.472$ ，一轴晶正光性。热重分析：连续400度；14.8%。差热分析：吸热 $50\sim 400^\circ\text{C}$ ；放热 920°C 。热稳定性： 750°C 时，结构仍然稳定，约 950°C 时变为无定形物质。

毛沸石常与斜发沸石共生，大量见于第三纪酸性凝灰岩和现代深海沉积岩中。



图 1-5 束状毛沸石 $\times 900$ 二次电子图象

菱沸石

化学组成 $\text{Ca}_2[\text{Al}_4 \text{Si}_4 \text{O}_{44}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 。有时含 Na 、 K ，其含

量 Na 、 $\text{K} < \text{Ca}$ 。 $\text{Si}/\text{Al}=1.6\sim 3$ 。在沉积岩中产出的 $\text{Si}/\text{Al}=3.2\sim 3.8$ 。三方晶系。晶体近于立方体的菱面体。如图1-6,

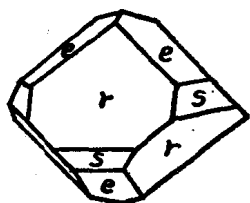


图 1-6 菱沸石的晶体

图 1-7 所示。常有以 c 轴为双晶轴的贯穿双晶。白、肉红或浅黄色。玻璃光泽。 $[1011]$ 解理中等。硬度 4.5。比重 $2.05\sim 2.10$ 。折射率： $N_o=1.480\sim 1.500$ ， $N_e=1.480\sim 1.500$ ，沉积成因的 $n=1.46\sim 1.47$ 。一轴晶负光性。热重分析：

连续；23%。差热分析：吸热 $250\sim 300^\circ\text{C}$ ；放热 900°C 。热稳定性： 700°C 时结构仍不改变。

菱沸石与其他沸石、方解石等见于喷出岩的气孔中或在某些温泉的出口处，但大量产于新生代的盐碱湖沉积岩中或现代深海沉积岩中。

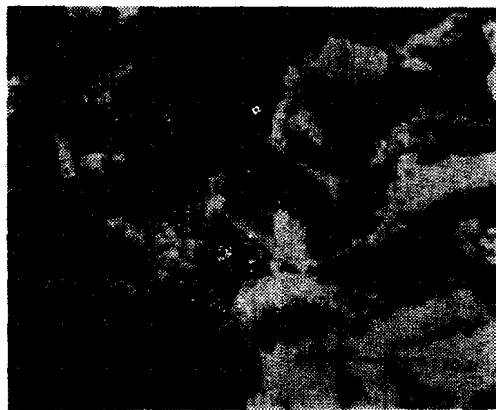


图 1-7 假立方体状菱沸石、束状或棒状毛沸石和板条状斜发沸石 $\times 2600$ 二次电子图象

片沸石

化学组成 $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。有时含 Na ，其含量

Na < Ca。Si/Al=2.47~2.73。单斜晶系。晶体为三向等长或板柱状，常见的是平行连生的片状集合体或成分泌体放射片状。如图1-8所示。颜色为无色，白色或黄色，含Fe₂O₃机械混入物而呈砖红色。玻璃光泽，解理面呈珍珠光泽。[010]解理完全。硬度3.5~4。比重2.18~2.22。折射率 $N_g=1.500\sim 1.512$ ， $N_m=1.493\sim 1.503$ ， $N_p=1.491\sim 1.505$ ，二轴晶正光性，光轴角有变化，通常为34度左右。热重分析：阶段100°C，250°C；17%。差热分析：吸热200°C，300°C。热稳定性：250°C时变为片沸石B，高于360°C则结构破坏。

片沸石主要产于安山质玻璃岩中，由火山玻璃蚀变形形成。在玄武岩等喷出岩孔洞中或某些沉积岩中亦有产见。

钙十字沸石

化学组成 $(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})_{10}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{12}\text{O}_{44}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 。Si/Al=1.3~2.2，深海沉积的Si/Al+Fe=2.4~2.8，湖相沉积的Si/Al+Fe≥3.0。斜方晶系。晶体呈放射状、球粒状，穿插双晶常见。图1-9颜色为无色透明或呈白色、肉红色、灰色、黄色等，玻璃光泽。[010]，[100]解理中等。硬度4~4.5。比重2.15~2.19。折射率： $N_g=1.486\sim 1.514$ ， $N_m=1.484\sim 1.511$ ， $N_p=1.483\sim 1.505$ ，二轴晶正光性，2V=60~80度。热重分析：阶段130°C，300°C；18.2%。差热分析：吸热100°C、200°C、300°C。热稳定性：160~200°C形成新的结构相。

钙十字沸石形成的条件比较广泛，它常见于深海沉积的红色或深褐色的粘土中，一般是在低温（约5度）高压（几百个大气压）弱至中碱性的条件下形成的。它亦见于盐湖沉积凝灰岩中，由流纹质玻璃与盐湖水或间隙水反应形成。钠