

天然沸石离子交换性能 及其应用

张铨昌 杨华蕊 韩 成 著

531

科学出版社

天然沸石离子交换性能 及其应用

张铨昌 杨华蕊 韩 成 著

科学出版社

1986

内 容 简 介

本书比较系统地综合了多方面的材料,包括作者近年来的一些工作,力求反映国内外在沸石离子交换研究领域和天然沸石作为离子交换剂在工、农业生产各个方面应用的最新成就。在基础理论方面介绍了天然沸石的结构,离子交换性能,交换平衡,热力学和动力学;在应用方面介绍了以我国为主的有代表性的应用实例。

本书可供大专院校、科研单位和生产部门从事无机离子交换剂研究和应用的有关人员参考。

天然沸石离子交换性能及其应用

张铨昌 杨华蕊 韩 成 著

责任编辑 谢洪源

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年8月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1986年8月第一次印刷 印张:17 1/4

印数:0001—1,300 字数:397,000

统一书号:13031·3251

本社书号:4801·13—14

定 价: 4.03 元

前 言

沸石是一种架状含水铝硅酸盐矿物,它的发现可以追溯到 200 多年以前,一直到本世纪 50 年代末,在美国等一些国家发现沸石矿物是新生代火山沉积岩的主要组分后,它才从博物馆的陈列品变成一种新型的工业矿物,引起了世界各国地质学家、化学家对于天然沸石的普遍关注。1976 年在美国亚利桑那州图森市举行了首届天然沸石产状、性质与利用的国际会议,并正式成立了天然沸石国际委员会 (ICNZ);1982 年在美国纽约州罗切斯特市召开了天然沸石在农业和水产养殖业中应用的国际会议 (Agriculture' 82);1985 年在匈牙利布达佩斯将召开第二次天然沸石产状、性质与应用的国际会议,这足以说明世界各国对于天然沸石基础和应用研究是何等重视。我国自 1972 年中国科学院地质研究所在浙江省缙云县工业局的协助下发现了第一个沸石矿床后,在天然沸石的研究和应用方面取得了良好的进展。1977 年在山东省潍县召开了我国首次天然沸石应用座谈会,以后陆续召开过一些有关天然沸石的专业会议。我国天然沸石资源丰富,随着工农业生产发展的需要和沸石研究工作的深入,可以预期,它的应用范围将会更加广泛。

离子交换性能是沸石非常有用的重要性能之一,利用这种性能,把天然沸石作为无机离子交换剂,已开始环境保护方面用来处理放射性废水,含重金属阳离子的工业污水;在农业上用作土壤改良剂;在工业上用于钾盐的提取;碱金属 Li, Rb, Cs 的分离;硬水软化等等。在能源方面的潜在用途更是令人瞩目。随着我国天然沸石研究和应用工作的逐步深入和发展,编写较为系统的有关沸石离子交换性能及其应用的参考书已成为一项迫切的任务。

本书比较系统地综合了多方面的材料,包括作者近年的一些工作,力求反映国内外在沸石离子交换研究和应用领域的最新成就。在基础理论方面包括天然沸石的结构,离子交换性能,交换平衡、热力学和动力学。在应用方面以我国实例为主,有选择地对有代表性的应用项目进行了介绍。

本书第一、第二章由张铨昌编写,第三章由杨华蕊编写,第四、第五章由韩成编写,第六章由张铨昌和杨华蕊编写;张铨昌汇总和审读了全书初稿。

康定学、林增泉、陈魁卿、李广居等同志为我们提供了一些有关天然沸石作为离子交换剂应用的资料和报告;在编写过程中,得到中国科学院地质研究所副研究员叶大年同志的支持和指导,在此一并致谢。

由于作者水平有限,缺点、错误在所难免,不当之处敬希批评、指正。

作者

一九八四年十二月

目 录

前言

第一章 概论	1
1.1 历史和现状	1
1.2 天然沸石的成因与成因类型	3
1.3 离子交换性质与晶体结构的关系	9
1.4 几种主要天然沸石的离子交换特性	16
参考文献	30
第二章 天然沸石化学和晶体结构	33
2.1 天然沸石化学	33
2.2 沸石晶体结构模型和表示方法	34
2.3 天然沸石的分类和晶体结构	35
2.4 重要天然沸石的晶体结构数据表	54
参考文献	71
第三章 离子交换平衡与热力学	73
3.1 离子交换平衡	73
3.2 交换等温线与 Kielland 图	77
3.3 热力学函数的计算	86
3.4 离子交换选择性	89
3.5 离子交换热的测定	97
参考文献	102
第四章 离子交换动力学	104
4.1 一般概念	104
4.2 研究方法	106
4.3 沸石离子交换动力学	107
4.3.1 A型沸石和 13X 型沸石中阳离子的自扩散	107
4.3.2 合成 ZK ₄ 沸石中阳离子的自扩散	114
4.3.3 方沸石中碱金属阳离子的自扩散	116
4.3.4 天然毛沸石、钙十字沸石和斜发沸石中阳离子的自扩散	119
4.3.5 菱沸石中的自扩散及交换扩散	121
4.3.6 丝光沸石中阳离子的自扩散及离子交换动力学	126
参考文献	135
第五章 沸石晶体对盐的包藏作用	137
5.1 沸石和熔盐的离子交换	137
5.1.1 研究方法	138
5.1.2 菱沸石、片沸石、方沸石和钠沸石及方钠石在 NaNO ₃ 熔盐体系中的离子交换	139
5.1.3 影响熔盐体系中离子交换的主要因素	144
5.2 沸石的可逆包藏作用	148

5.3 小孔沸石的不可逆包藏作用	149
5.4 大孔沸石的不可逆包藏作用	151
5.4.1 包藏方法	151
5.4.2 Y型沸石对于卤化物的包藏作用	152
5.4.3 沸石对于卤化物的包藏速度	153
5.4.4 非卤化物的不可逆包藏作用	154
5.4.5 沸石-盐包藏复合物的结构	155
5.4.6 Y型沸石-盐包藏复合物的稳定性	157
5.5 沸石对盐包藏作用的特殊形式——沸石的复合作用	157
5.5.1 银型斜发沸石的制备	158
5.5.2 银型斜发沸石对 Cl^- 的复合作用	158
5.5.3 银型斜发沸石质准玻璃对 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 和 CO_3^{2-} 的复合性能	166
5.5.4 复合体中复合阴离子的化学稳定性	169
参考文献	171
第六章 天然沸石作为离子交换剂的应用	173
6.1 除去污水中的 $\text{NH}_3\text{—N}$	173
6.1.1 斜发沸石对 NH_4^+ 的选择性	173
6.1.2 污水成分、沸石产地和预处理对除去 $\text{NH}_3\text{—N}$ 的影响	175
6.1.3 沸石的再生	176
6.1.4 污水处理实例	178
6.2 从海水、卤水、气田水等含钾盐水中提取钾	182
6.2.1 沸石对钾的选择性	183
6.2.2 沸石海水提钾工艺	185
6.2.3 沸石海水提钾工艺的改进	187
6.2.4 从其它含钾盐水提钾的试验	189
6.3 从废水中除去重金属阳离子—— Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+}	191
6.3.1 样品和试验方法	191
6.3.2 试验及其结果	193
6.3.3 结论	198
6.4 天然沸石用作硬水软化剂	199
6.4.1 沸石的预处理	199
6.4.2 工艺路线选择	199
6.4.3 沸石产地、粒度、柱高、浓度等因素对沸石除硬的影响	200
6.4.4 实例	201
6.5 分离、提取卤水中的钾、铷、铯	207
6.5.1 性能试验	207
6.5.2 工艺条件试验	209
6.5.3 工艺流程及条件	211
6.5.4 工艺循环实验结果	212
6.5.5 小结	213
6.6 除去水中的微量铁	213
6.6.1 载锰沸石的除铁性能	213

6.6.2	天然沸石对 Fe^{2+} 的离子交换性能	215
6.6.3	用天然沸石处理含铁水	218
6.7	放射性污水的处理——除 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr	219
6.7.1	沸石的物理性质	220
6.7.2	沸石的离子交换性质	223
6.7.3	放射性 Cs 的分离和净化	224
6.7.4	放射性污水的处理	225
6.7.5	附录 I 湿磨损试验	226
6.7.6	附录 II Cs 的吸附试验	227
6.8	天然沸石在农业上的利用	228
6.8.1	浙江省	228
6.8.2	福建省	238
6.8.3	黑龙江省	250
6.8.4	日本	253
6.9	沸石岩的定性和定量	255
6.9.1	沸石岩的定性检验	255
6.9.2	沸石岩中沸石的定量	256
6.9.3	TBAB 定量法	262
6.10	利用斜发沸石处理镀铜漂洗水	263
6.10.1	工艺流程	264
6.10.2	试验工艺参数	264
6.10.3	试验及结果	264
6.10.4	解吸(再生)过程	266
6.10.5	铜的回收	267
6.10.6	结语	267
	参考文献	267

第一章 概 论

天然沸石从发现到今天成为一种引人注目的工业矿物是经历过一段发展过程的,它的发展历史对于我们认识和了解天然沸石是有帮助的。从它的历史和发展现状,我们可以展望它的未来。同时,天然沸石种类繁多,性质各异,这都和沸石的不同成因和产状以及它们的晶体结构有密切关系。因此,本章除了简要地介绍天然沸石的发展历史外,还将对天然沸石的成因和产状以及它的离子交换性能与结构的关系作必要的讨论。在进一步深入讨论天然沸石的离子交换行径之前,为了对天然沸石的离子交换性能有一个全面而又概括的了解,本章第四节还对几种主要天然沸石的离子交换特性作扼要的介绍。

1.1 历史和现状

1756年,瑞典矿物学家 F. A. F. Cronstedt 在瑞典 Lappmak 的 Svappavari 铜矿发现一种形态美观的晶体,因为它在进行吹管分析加热时,具有独特的发泡特性,根据意思为“沸腾的石头”——希腊文“ $\zeta\epsilon\iota\upsilon$ ”和“ $\lambda\iota\theta\omicron\sigma$ ”,所以他把这种新矿物命名为“Zeolite”,即“沸石”。以后,这种矿物很快就为世界上许多地质学家和矿物学家所认识。不过,那时候的沸石都是在玄武岩和暗色岩所形成的空洞和晶簇中发现的,这些美丽的晶体,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。这些沸石对于实验室研究来说是相当丰富的,但它的数量毕竟不足以供开采,以用于工农业。然而,从玄武岩孔洞中得到的这些沸石,在沸石的历史发展上无疑有它一定的地位。

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) 的先驱工作揭示: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。McBain (1932) 论述这种现象时称之为“分子筛”。在 30 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,多半是在英国 Barrer (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—1960 年,化学家致力于低温水热合成。美国联合碳化物公司林德分公司 (Union Carbide Corporation's Linde Division) 的 Milton (1959) 进行了合成沸石的试验。他试图合成能从空气中分离 O_2 和 N_2 的菱沸石,但没有成功,因为合成的产物完全是一种新类型沸石,它的吸附性能和分子筛性质比菱沸石好。实际上,这种沸石就是现在大家非常熟悉、用途广泛的最重要的合成分子筛吸附剂之一——林德 A 型沸石 (Linde type A zeolite)。

60 年代,当美国联合碳化物公司和其它一些公司大量投资发展合成分子筛工艺和致力开拓市场的同时,地质学家在世界各地的沉积岩中发现了沸石矿物,有些地方沸石矿物占整个岩石组成的 90% 以上,甚至可达 100%。从此宣告了沸石再也不是一种稀有矿物了。其实,在这以前,在一些不出名的文章中,早就有过有关沉积岩产出沸石的报道,不

过,这些报告往往为地质界所忽视。其中如 Johannsen (1914) 指出过,在美国科罗拉多,怀俄明和犹他州的尤因塔盆地的始新世凝灰岩层主要由非常细小的沸石矿物所构成。Bradley (1928) 和 Ross (1928) 各自讨论过亚利桑那和怀俄明盐湖底的沸石。美国地质调查所成地学家 Bramlette 和 Posniak (1933) 列举了美国西部玻璃质凝灰岩斜发沸石的产状。Kerr (1931) 指出,加利福尼亚州膨润土中有沸石矿物存在。Fenner (1936) 描述过黄石钻孔岩心中的沸石。Murray 和 Renard (1891) 讨论过深海沸石等等。可能最早记录沉积岩沸石的是在 1875 年,Loew 讨论过亚利桑那州附近 Bowie 凝灰岩层的菱沸石,这篇文章直到 1957 年才被 Finnell 和 Sheppard 发掘出来。

20 多年前,许多地质学家对于沸石仍不十分了解,因此,在海洋和湖泊环境中形成的层状凝灰岩中发现沸石,无疑受到一些早期工作的影响,这些工作是: Sudo (1950) 有关日本绿色凝灰岩的沸石工作; Coomb (1954) 在新西兰轻度变质岩中发现一些不同类型的沸石矿物;苏联发表了沉积岩中丝光沸石的文章以及报道了 1958 年意大利的沸石工作情况。受到上述工作的启发,美国一些有远见的地质学家 (Ames, Sand, and Goldich, 1958; Deffeyes, 1959a; Mumpton, 1960; Hay, 1962; Van Houten, 1964) 开始用 X 射线衍射方法重新鉴定了一些以往被地质学家称之为“蚀变凝灰岩”和“脱玻流纹岩”的岩石,结果令人惊奇。乍看起来似乎没有什么特殊的细颗粒蚀变玻璃,原来沸石的含量达 95%。研究结果,于 1957 年在内华达州中部和俄勒冈东北的湖泊沉积物中发现了数百万吨“稀有”毛沸石矿 (Deffeyes, 1959b),忽然间,斜发沸石也变成为在沉积岩中发现的最普通的自生硅酸盐矿物之一 (Mumpton, 1960)。

自从沸石“再发现”以来,40 多个国家发现的沸石矿床超过 1,000 处(此数字不包括中国,据不完全统计,截至 1984 年,在中国发现沸石矿床达 140 多处)。美国、日本、意大利、匈牙利、保加利亚、南斯拉夫、南朝鲜和德意志联邦共和国年开采量超过 30,000 t。中国年开采量达 2,000,000 t,远超过上述国家。和欧洲一样,在中国绝大部分天然沸石是用在建筑材料上,特别是水泥。目前,天然沸石广泛用在造纸工业,水泥和混凝土作填料和活性材料;在土壤和肥料中作为轻质聚集剂;在水的净化和控制污染方面作为离子交换剂;在畜牧业中作为饲料添加剂;在工业上从空气富氧、催化反应、气体净化和干燥过程中作为吸附剂等等。由于天然沸石有价廉的优点和独特的物理化学性质,因此,预期它将更多地用于土壤改良和解决有关环境和能源保存的问题。

根据 Clarke (1980) 统计材料(不包括中国),天然沸石在世界上的销售量,1965 年为 12,000 t;1970 年为 80,000 t,1975 年为 180,000 t;1979 年为 280,000 t。显然这只是粗略的估计,但也足以说明从 1965 年到 1979 年天然沸石的销售量有很大的增长。

1978 年,天然沸石在欧洲的销售量为 155,000 t,其中 90% 是用于建筑业(水泥,轻质绝缘材料),只有 9% 用于气体吸附、污水处理等较为考究的工艺过程。在远东,1978 年日本产出的天然沸石有 65% 用于造纸工业作填料;土壤改良占 15%;家畜用 9%;气体和水处理为 2%;其它占 9%。估计 1978 年远东总销售量(不包括中国)为 88,000 t。北美销售量非常小,1978 年为 5,000 t。

从天然沸石应用的现状可以得出这样的结论,天然沸石有很大的潜在用途,但目前和人工合成分子筛比较,它的工业应用仍处于幼年阶段。对于合成分子筛来说,总是能提供详细的技术数据,可以根据不同的要求满足用户的需要。显然,对于天然沸石生产者来

说,目前还做不到这一点。但随着大量详尽的天然沸石研究工作的开展,这种情况会很快地改变。现在大家普遍承认,无论是合成沸石,还是天然沸石都有自己的特殊用途。很可能,合成沸石除将保持目前已经建立起来的,特别是在催化剂方面的优势外,对于其它很多具有巨大潜力的领域,将面临来自天然沸石较之以往一直存在的要剧烈得多的角逐。而在某些领域,例如在农业、水产养殖业和环境保护方面,无疑天然沸石是占优势的。

1.2 天然沸石的成因与成因类型

沸石是岩石圈上部分布最广的架状硅酸盐矿物之一,从古生代到新生代都有产出。它不仅可以在岩浆期后的热液阶段生成,而且在沉积-成岩作用阶段、表生作用(风化作用)阶段、低级变质阶段都可以生成。因此,它可以产在属于某些岩浆岩(碱性岩)、火山岩(从基性到酸性)、火山-沉积岩、沉积岩的各种类型的岩石中,但是,沸石作为常见的造岩矿物之一,则大量而广泛地存在于中生代和新生代的火山岩和火山-沉积岩中。本节主要涉及产在中-新生代的火山岩和火山-沉积岩中的天然沸石。

到目前为止,虽然已发现的沸石种类近四十种,但产出规模较大又较为常见的沸石有方沸石、斜发沸石、片沸石、浊沸石、钙十字沸石、菱沸石、毛沸石、丝光沸石、钠沸石、斜钙沸石等。这些天然沸石可产在各种地质环境中,它们既可以广泛地产在海相环境中,也可以产在湖相(包括盐碱湖和淡水湖)、河流相、温泉相、陆相等环境中。而且产在不同地质环境的天然沸石在化学成分、物理化学性质、晶体结构与晶体化学等方面都有差异性,因此,天然沸石的形成可以提供各种地质环境的形成条件的信息。

根据长期以来对天然沸石各种地质特征的研究以及大量的实验研究认为,天然沸石是准稳定生成的矿物,它主要由火山玻璃(如火山熔岩的玻璃质、火山-沉积岩的玻璃碎屑)、铝硅酸盐矿物(粘土类矿物、长石类矿物、早期生成的沸石等)、硅铝水凝胶等物质与各种水介质(温泉水、热液水、渗透地下水、淡水湖水、盐碱湖水、海水、间隙水等)在低温、低压条件下经水化、水解、结晶等反应生成的。这样,沸石的生成条件主要由三方面的因素决定:1)原始物质(即反应物质)的物理化学性质;2)水介质(即反应溶液)的物理化学性质;3)外界环境条件(包括温度、压力、环境的封闭程度、气候等)。

一般认为,天然沸石的生成方式有三种:1)以火山成因或冲击成因的玻璃质、无定形物质以及硅铝凝胶的蚀变产物的方式;2)以交代霞石、斜长石、蒙脱石等粘土矿物、早期生成的沸石等结晶物质的方式;3)以在孔洞和裂隙中从热或冷的溶液中沉淀的方式。在这三种方式中,以第1)种方式为主。第2)种方式只是在强烈沸石化时才发生。第3)种方式生成的沸石量小。由于火山玻璃分布广泛,又具有较强的反应性以及某些沸石成分的相似性,因此,它是沸石生成最重要的原始物质来源。

原始物质的成分对沸石生成的影响主要在两个方面。一方面影响沸石生成的种类,另一方面影响沸石的生成速度。比如,玄武质成分和粗面岩质成分(即含 SiO_2 较低)的火山熔岩或火山碎屑岩,通常蚀变为菱沸石、钙十字沸石、方沸石、钠沸石等低硅沸石种类;而流纹质和英安质成分(即含 SiO_2 高的)火山熔岩或火山碎屑岩则通常蚀变为斜发沸石、丝光沸石等高硅沸石种类。而且, SiO_2 含量低的基性火山玻璃蚀变沸石的速度大于 SiO_2 含量高的酸性火山玻璃蚀变沸石的速度。对于结晶矿物的原始物质来说,由于它的反应

性较弱和与沸石化学成分相差较大,因此它对沸石生成的影响较小。除了化学成分外,原始物质的孔隙度也对沸石化的发生产生影响。

沸石的生成反应一方面在水介质存在的条件下进行的;另一方面又从水介质中获得沸石生成所必须的成分。因此,水介质的物理化学性质是影响沸石生成的重要因素。水介质的物理化学性质包括 SiO_2 活度、pH 值、各组分阳离子浓度、 P_{CO_2} 等。一般说来,在其它条件固定的情况下,水介质中 SiO_2 活度越高,越有利于生成高硅沸石的反应,反之,则利于生成低硅沸石的反应。另外,沸石是在碱性条件下生成的。水介质的碱性过低,在其它条件有利的情况下,则倾向于生成蒙脱石等粘土矿物;水介质的碱性过高,则倾向于生成钾长石矿物。在沸石生成的碱度范围内,碱度偏低,有利于高硅沸石的生成;碱度偏高,有利于低硅沸石的生成。同样,碱度大小也影响沸石的生成速度,碱度偏高可以加速沸石的生成。需要指出,水介质的碱度随着水介质与围岩、火山玻璃本身的反应的进行而变化,当然,这种变化还与气候条件、环境的封闭性有关。对于具有特别阳离子类型的沸石来说,水介质的阳离子类型和浓度也起一定的作用。比如,方沸石是在有较多 Na^+ 存在的情况下生成的;浊沸石是在有较多 Ca^{2+} 存在的条件下生成的;在 $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ 和 K^+/Na^+ 高比例的情况下,钙十字沸石比菱沸石易生成,斜发沸石比丝光沸石易生成。水介质中 P_{CO_2} 也可能是对沸石生成的重要因素,因为它至少直接影响溶液中的 pH 值和 Ca^{2+} 离子浓度。

对沸石生成有影响的外界条件主要有:温度、压力、环境的封闭性、气候、时间等。其中温度的影响最为重要。温度与沸石生成种类之间的关系大致有这样的趋势:随着温度的增加,生成沸石的水合量和 Si/Al 比将减少。比如,丝光沸石和斜发沸石(高硅少水沸石)一般在 50°C 以下生成,而斜钙沸石、浊沸石、汤河原石等(低硅多水沸石)常在 100°C 以上生成。斜发沸石和丝光沸石虽然 Si/Al 比相同,但斜发沸石水合量稍多,所以,它的生成温度略低于丝光沸石。

需要指出的是,不同沸石具有较大的成分变化,甚至同一种沸石也是如此,特别是方沸石、钙十字沸石、菱沸石、斜发沸石-片沸石、毛沸石、镁碱沸石等。这些成分变化是不同产状作用于沸石生成的各种因素的综合结果。

由于天然沸石是在不同时代(主要是新生代和中生代,还有古生代)、不同的岩石种类、不同的地质环境中生成的,因此,它的成因类型的分类非常复杂。Iijima (1980) 根据生成沸石的主要控制因素是生成沸石时水介质的化学成分和温度,把沸石的产状成因类型分为九种(表 1.2-1)

各种成因类型的沸石产出特点分述如下:

1. 岩浆的原生的沸石类型

这种成因类型的沸石通常是在岩浆晚期生成的,生成的沸石种类局限于方沸石,而且产出不多。这类沸石以原生组分的形式可见于沸绿岩、厄塞岩、正长岩、粗玄岩、响岩和某些玄武岩中。

2. 接触变质作用的沸石类型

接触变质类型的沸石与深成的岩浆岩体的侵入有关,它产于火山碎屑岩和长石砂岩

表 1.2-1 天然沸石产状的成因类型

A. 在增温条件下生成的沸石;沸石分带主要由温度梯度引起的
(1) 岩浆的原生沸石
(2) 接触变质作用生成的沸石
(3) 热液生成的沸石
(4) 埋藏成岩作用生成的沸石
B. 在地表或近于地表生成的沸石;沸石分带主要由化学梯度引起的
(5) 由渗透地下水生成的沸石
(6) 风化作用生成的沸石
(7) 由盐碱湖沉积物生成的沸石
C. 在低温条件下生成的沸石;看不到沸石的分带现象
(8) 海洋环境中生成的沸石
D. 冲击陨石坑中生成的沸石
(9) 冲击陨石坑中生成的沸石

与侵入体的接触带中。原始物质除了火山玻璃外,尚有斜长石等。这种成因类型的沸石常有:斜钙沸石、汤河原石、浊沸石、方沸石等。变质矿物(包括沸石)围绕着侵入体大致形成同心圆状带状分布。比如,在日本的 Tanzawa 山的安山质火山碎屑岩和长石砂岩中,朝石英-闪长岩岩体方向分布有五个变质带:1)辉沸石-(斜发沸石、丝光沸石、片沸石、方沸石)-蛭石带。2)浊沸石(斜钙沸石、汤河原石)-混合层矿物-绿泥石带。3)绿帘石-葡萄石-绿泥石带。4)阳起石绿色片岩带。5)角闪岩带。

3. 热水作用的沸石类型

这种类型的沸石广泛地产于活动地热区,沉淀在碱性到近中性的热水中。形成的沸石集合体和蚀变带主要受温度、主岩化学成分控制,其次受热水成分、渗透性控制。这种产状的沸石种类比较多,受温度梯度的影响,沸石及其伴生矿物带状分布明显。在酸性岩分布地区,斜发沸石和丝光沸石是深度最浅、温度最低带的特征沸石矿物。随着深度的增加和温度的增高,将逐步过渡到含有方沸石或片沸石、浊沸石、斜钙沸石的带。在基性岩分布地区,上部带以菱沸石、杆沸石、中沸石等为代表;下部带以浊沸石为代表。这种成因类型的沸石的代表性产地是新西兰的怀拉基和日本的鬼首。在日本的鬼首,垂直方向上从上到下分布四个沸石带:1)丝光沸石带;2)浊沸石、汤河原石、方沸石带;3)浊沸石-斜钙沸石带;4)斜钙沸石带。

4. 埋藏成岩作用的沸石类型

这种成因类型的沸石在日本最为典型。它是在厚层岩层内,随着埋藏深度的增加(因而地热温度随之增加)而渐进地生成,常常产在海相的酸性火山碎屑岩中。它有两种沸石反应序列,一个是碱性沸石反应序列:酸性火山玻璃+ H_2O →碱质斜发沸石+丝光沸石+低温方石英→方沸石+石英+ H_2O →钠长石+ H_2O 。另一个是钙质沸石反应序列:碱质斜发沸石→片沸石+石英→浊沸石+石英。前者反应序列更为常见。这种

类型沸石的分带是与这些反应序列一致的。从上到下常组成四个成岩作用带。第一带是无沸石的玻璃碎屑带,玻璃碎屑部分地或有时整个地蚀变为蒙脱石和蛋白石。第二带是斜发沸石和(或)丝光沸石带,它们是由酸性玻璃质生成的。第三带是方沸石带,它替代早期生成的沸石。丝光沸石及(或)斜发沸石是以残余的形式与方沸石共生。第四带是钠长石带,钠长石交代了方沸石。这些带的界限是不明显的、过渡的、渐变的,这是由于这种分带性主要受地热梯度控制的。据日本新潟油田等钻孔资料,第一带和第二带的转变是在25—60℃(深度在635—1900 m)下发生的;第三带顶部的温度范围在84—91℃,深度范围在1700—3500 m;第四带顶部的温度范围在120—124℃,深度范围在2500—4500 m。从这种分带性可以看出,随着温度和深度的增加,沸石的水化程度逐渐减小。还应指出,在这种成因类型中,不存在钙十字沸石、菱沸石、毛沸石。

5. 渗透地下水的沸石类型

该类型的沸石是由含有高反应性的玻璃质多孔状的火山碎屑岩与渗透其中的地下水反应生成的,它也称为开放的水文体系类型的沸石,多产在非海相的岩石中。随着地下水通过多孔隙的玻璃质火山碎屑岩,使水介质的pH值和溶解的阳离子浓度达到形成沸石的程度。形成这种沸石的深度一般不超过潜水面。这种类型的沸石分布也具有分带现象,并且与酸性火山碎屑岩分布地区的埋藏成岩类型沸石的分带现象类似。在开放水文体系形成沸石的分带现象,必须以造成厚层堆积(达几百m厚)为前题。在美国俄勒冈州中部的渐新统-中新统的沉积建造是由600—900 m厚的陆相凝灰岩、凝灰质粘土岩组成。在上部200—500m厚的带中,为新鲜玻璃或者蚀变的蒙脱石和蛋白石;在其下部的500 m厚的带中,含有近90%的斜发沸石,它与上覆带接触明显,并以2—20 mm厚的孔隙带为分带标志;在沸石带底部常见有钾长石。渗透地下水类型沸石的这种分带性,与埋藏成岩作用类型的分带性的不同,仅在于前者界限更为明显。

6. 风化作用的沸石类型

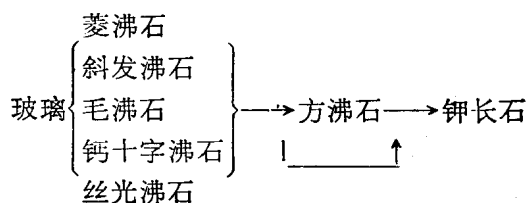
在一些干旱或半干旱地区,由于蒸发作用而在地表富集了 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 ,使地表土壤中的pH值升高,造成一些凝灰物质易于变为沸石的有利条件。在坦桑尼亚的奥尔杜韦峡谷地区土壤中沸石的形成是这种成因的典型实例。这里是一个半干燥地区,由于地表造成了碳酸钠和碳酸氢钠的高度富集,使沉积在这里的霞石质风化成凝灰岩蚀变为钙十字沸石、菱沸石、钠沸石、方沸石以及伊利石等。在这种环境下,沸石的生成速度较快,类似于盐碱湖中沸石的生成速度。这种成因的沸石一般产出较薄,最深只能扩展到地下潜水面。而且,它的产出不显示明显的分带现象。

7. 盐碱湖沉积物的沸石类型

这种类型的沸石亦称封闭水文体系类型的沸石,它是美国西部和东非新生代盐碱湖沉积物中常见的自生硅酸盐矿物。这些湖分布在干旱或半干旱地区的封闭水文体系的盆地中,湖水富含可溶性的碳酸钠-碳酸氢钠、硼酸钠,pH值可达9.5。在这种碱性环境中,各种物质都能反应生成沸石,而且反应速度较快,据报道,玻璃凝灰岩只需1000年就可蚀变为沸石。较为常见的反应物质有火山玻璃、结晶程度差的粘土矿物(高岭石和蒙脱石

等)、生物成因的氧化硅、斜长石、霞石、石英。生成的沸石种类有钙十字沸石、毛沸石、菱沸石、斜发沸石、丝光沸石、方沸石。另外,在沸石化过程中常伴生有以蒙脱石为主的粘土矿物、蛋白石氧化硅矿物、某些含硼矿物(如水硅硼钠石 $\text{NaBSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 以及含氟矿物(如萤石)等。

与埋藏成岩类型、渗透地下水类型沸石垂直分带相反,盐碱湖类型的沸石分布具有横向分带性。在美国特科帕湖沉积物中,岸边和入水处的外部淡水带,一般为未蚀变的新鲜玻璃带或部分蚀变为蒙脱石等矿物带。在湖中心部分的高盐度带,通常是钾长石带。在这两个带中间部分则为钙十字沸石、斜发沸石带,在靠近钾长石带部分,这些沸石为方沸石取代。对上述矿物排列特征,可根据湖水盐分浓度差异来解释。下面是这种成因类型沸石生成的反应序列:



8. 深海沉积物类型的沸石

在太平洋、大西洋、印度洋的深海沉积物中,广布有钙十字沸石、斜发沸石。交沸石常与钙十字沸石伴生,方沸石只见于玄武质沉积物中。其它类型沸石少见。与沸石伴生的自生矿物有蒙脱石、坡缕石、海泡石、方石英和石英。这种类型的沸石是在较低的温度和较浅的深度下,由火山玻璃质、结晶不好的物质与富含 SiO_2 的海水反应生成的,其形成速度非常缓慢。在大西洋,斜发沸石比钙十字沸石多,而在印度洋和大西洋,钙十字沸石居多,但往深处,斜发沸石逐渐成为主要沸石矿物。

9. 冲击陨石坑中的沸石类型

这种类型的沸石产出很少,它主要由陨击变岩的玻璃质蚀变的。主要蚀变矿物有方沸石、斜发沸石,其它沸石很少。另外尚有蒙脱石。

值得指出,上述分类是典型地质产状的概括,在自然界常常出现复杂的情况。成矿的多期性和不同产状类型的重叠性将使人们难以区分,而且,有些特殊的产状类型,如浅埋藏的成岩作用类型、渗透地下水类型、低温热水作用类型、轻度接触变质作用类型之间就比较难于识别。

由上所述,沸石的生成主要与火山玻璃的存在有关,因此沸石的分布与发生火山作用的位置有关。从世界范围内来看,大量的沸石主要分布在发生厚层沉积和同生的火山作用的年青的造山带,集中在两个地区——环太平洋地区和古地中海地区。环太平洋地区包括新西兰、日本、朝鲜、苏联远东地区、阿拉斯加、美国西部、墨西哥、古巴、智利等;古地中海地区包括西班牙、法国、意大利、瑞士、南斯拉夫、保加利亚、罗马尼亚、匈牙利、土耳其、伊朗、南俄罗斯盆地、乌拉尔盆地、中亚细亚等。此外,还有夏威夷、冰岛、东非(坦桑尼亚、肯尼亚)等地。

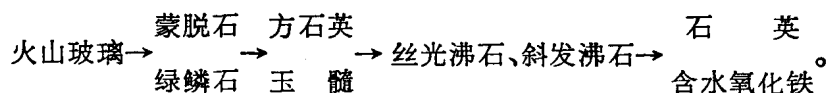
中国东部濒临太平洋,属环太平洋带的一部分。在这一地区,从印支运动到早燕山运

动,普遍发育复杂的地台盖层褶皱、压性及压剪性断裂系统以及中酸性为主的火山活动,形成了我国东部大面积的中生代火山岩和火山碎屑岩以及大大小小的构造盆地,这些火山喷发产物和供其沉积的构造盆地提供了沸石形成的丰富的物质来源以及适宜的地质环境。据不完全统计,在中国东部的黑龙江、吉林、辽宁、内蒙古、河北、河南、山西、山东、江苏、安徽、浙江、福建、湖北、广西、广东等省、自治区四十个县内,分布达数十亿t的沸石岩,其中绝大部分是有工业价值的斜发沸石和丝光沸石,片沸石、方沸石等也有少量发现。

我国东部沸石岩的产出层位的时代从中侏罗统一直延续到上白垩统,主要在上侏罗统到下白垩统,而且,从总的趋势来看,从西向东,沸石岩产出层位的时代有变新的趋势。

迄今为止,在我国东部中生代火山岩中,具有开采价值的沸石岩,均与酸性火山岩有关。在玄武质、安山质的火山岩中,仅在气孔和裂隙中充填有少量的方沸石、斜发沸石、片沸石、辉沸石、钠沸石、浊沸石等,无开采价值。

形成沸石岩的原岩有珍珠岩、松脂岩、流动角砾岩、凝灰岩、层凝灰岩、球泡流纹岩、凝灰质沉积岩等。沸石就是这些岩石中的火山玻璃质蚀变形成的。火山玻璃蚀变形成的矿物主要有:斜发沸石、丝光沸石、蒙脱石、绿磷石、方石英、玉髓、石英、含水氧化铁。根据这些矿物之间的结构关系,火山玻璃蚀变矿物的生成顺序大致如下:



根据沸石的形成条件和沸石岩的地质特征,苏明迪等(1983)认为,中国东部中生代火山岩中的沸石主要是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,在开放水文体系中,与湖水、渗透地下水或火山活动后期的热水反应形成的。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淡水湖水或间隙水反应生成的沸石岩。这种沸石岩见于火山碎屑岩与正常沉积层互层的地层中,并以产出单一斜发沸石的沸石种类为特征。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。黑龙江省海林县、勃利县,河北省围场县、宣化县、赤城县、蔚县等地的沸石岩便属此种成因亚类。另一种成因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,在它们形成以后,与渗透地下水或火山活动后期的热水反应形成的。这种类型的沸石岩见于陆上沉降的或喷溢的火山熔岩与火山碎屑岩交互出现的岩层中,并以常常出现丝光沸石为特征。它多呈透镜状、似层状。产出规模多数不如前者类型大,而且质量变化较大,在不太远的距离可从纯丝光沸石岩变为混合沸石岩,甚至可以变为斜发沸石岩。属于此种成因亚类的沸石岩产在浙江省缙云县、吉林省九台县、辽宁省彰武县、安徽省宣城县等地。这两种成因亚类都可能具有工业意义。中国东部中生代火山岩中沸石的产出类型可归并于上述的渗透地下水类型,但与之又不尽相同,显示了独特的地质特点,比如,产出的沸石种类较为简单,基本属于高硅沸石类型;缺少明显的分带性;斜发沸石多属钙型,钾钙型等。这些都反映了我国沉积型的沸石岩在形成时的特殊的内部和外部条件。比如,原始组分(主要是火山玻璃)具有高硅含量的酸性组分;水介质的碱度不高,形成斜发沸石时 Ca^{2+} 阳离子浓度较高;形成沸石岩的火山岩堆积厚度通常不厚(很少超过 500 m),受地热、侵人体影响较小,形成沸石时的环境温度不高;环境水文体系较为开放等等。

除了中国东部外,在新疆和西藏地区分别发现斜发沸石和浊沸石。据资料报道,前者成因类型与中国东部中生代火山岩中沸石岩类似;后者属低级变质作用类型。

总之,我国火山岩中的沸石岩分布广泛。因此,认识天然沸石的形成条件,正确确定我国天然沸石的成因类型,对于寻找国民经济需要的沸石资源,回复沸石成矿的地质环境,都将具有指导意义。

1.3 离子交换性质与晶体结构的关系

晶体结构特征在很大程度上决定矿物的离子交换性质,所以,确定具有离子交换性能矿物的特殊基团和活性中心位置是很重要的。对于铝硅酸盐,要特别注意它的结构活性置换中心位置。在硅酸盐晶体结构中,铝原子或者是和 Fe, Mn 及其它阳离子一起处于六次配位,或者部分地取代硅氧四面体中的硅原子。当硅酸盐结构中部分四价硅被三价铝取代时,过剩的负电荷一般由碱金属和碱土金属离子所补偿。这些阳离子和铝硅酸盐格架结合相当弱,具有很大的流动性,可以参加离子交换反应而不破坏矿物的晶体结构。铝硅酸盐的最高交换容量和晶体结构中四配位的铝原子数目有关,一个三价铝取代一个四价硅相当于一个一价的活动的阳离子。如果阳离子的数量超过铝的当量时,在铝硅酸盐晶体结构中可能有象 SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- 等这样的阴离子,补偿过剩的正电荷。这些阴离子同样具有相当大的活动性并倾向于离子交换。因此,铝硅酸盐具有阳离子交换性质,也可能具有阴离子交换性质。

架状铝硅酸盐表现出明显的离子交换性质,在架状铝硅酸盐中,所有铝都处于四次配位,所以活动阳离子的数目和交换容量可能达到相当高的数值。架状铝硅酸盐的结构决定于铝硅酸盐格架,后者是由 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体通过共用所有氧连结在一起所组成。铝取代硅所产生的过剩负电荷由阳离子补偿。似长石和沸石(特别是沸石)的格架有比较大的空腔和孔道。在空腔中配置有代换性阳离子(还可能有阴离子),在沸石中同时存在水分子。因为沸石中的阳离子和格架结合比较弱,而且不是充满所有空腔,故不用改变铝硅四面体的硅铝比, Ca 就可以取代 Na 和 K。此外,沸石结构中的孔道允许一定大小的分子自由移动,决定沸石对于气体和液体的吸附性质。

β -锂辉石按离子交换性质接近沸石,甚至在室温下也显示出离子交换的性质。方钠石,钙霞石和天青石既有阳离子交换性质,也有阴离子交换性质,而且最大交换容量很高,方钠石为 7.20 meq/g。方钠石,黝方石和天青石中的钠离子可以被锂和钾交换; Li 和 Ag 可以完全交换钙霞石的阴离子, K, Tl 和 Rb 只能交换部分 Na; 大离子 Cs 一般不参加交换。在方钠石、天青石和钙霞石的阴离子中发现有 Cl^- , SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 和 OH^- 。

对沸石用作选择性阳离子交换剂和分子筛吸附剂的离子交换性质已进行过很好的研究。沸石的最大离子交换容量接近长石和似长石。沸石离子交换的选择性和交换阳离子的大小以及沸石结构中孔腔的大小有关,譬如,大离子 Cs^+ 和菱沸石起交换反应,菱沸石格架的自由容积占总体积的 50%;但是 Cs^+ 和方沸石却不能产生交换反应,因为方沸石的自由容积只占总体积的 20%。

沸石的晶体化学特征是由铝硅氧格架的结构所决定的。根据铝硅氧格架三个方向键的强度不同,可以把沸石分为三维的,层状的和纤维状的三种类型。有关沸石的结构,

表 1.3-1 一些沸石的结构特点

名 称	格架类型	理 想 组 成	孔道直径 (Å)	容量 (meq/g)
方钠石	三维	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{NaCl}$	2.6	7.04
钙霞石	三维	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.2	7.04
八面沸石	三维	$(\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mg})_{29}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	7.4	5.02
方沸石	三维	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2.6	4.95
菱沸石	三维	$\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{74} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	3.7—4.2	4.95
钠菱沸石	三维	$(\text{Na}_2\text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.4—4.1; 6.9	4.95
毛沸石	三维	$(\text{Na}_2\text{Ca})_{4.5}\text{Al}_9\text{Si}_{17}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.6—4.8	3.86
丝光沸石	三维	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2.9—5.7; 6.7—7.0	2.62
辉沸石	层状	$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	4.1—5.7	4.24
片沸石	层状	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.9—5.4; 4.2—7.1	3.45
斜发沸石	层状	$(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.8—4.5; 4.1—6.2	2.64
钠沸石	纤维状	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2.6—3.9	5.30

Meier (1961) 等人进行过详细的研究,这将在第二章讨论。

对于离子交换,沸石的最大交换容量取决于阴离子格架电荷,即铝原子取代四面体硅的数目。而离子交换的选择性和分子筛效应首先取决于铝硅氧格架中孔道和空腔的大小和数量。无论是孔道的大小,还是最大交换容量,对于不同的沸石是很不一样的(表 1.3-1)。上述因素在很大程度上决定天然和合成沸石的各种不同的离子交换和分子筛性质。

决定沸石离子交换性质的结晶化学因素主要是沸石格架结构。例如,从具有单 6 元环 $[\text{Si}_6\text{O}_6]$ 的绿柱石结构类型变为双 6 元环 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ 的整柱石类型会使晶体内部空腔的体积显著增加,从 3 Å 的方沸石到 10—13 Å 的八面沸石便是一例。同时,在沸石中不等价的阳离子交换不是凭借等值的交换,而是依靠出现的空位保持原子价的局部补偿来实现。

有相同的铝硅氧格架并不意味着就具有相同的离子交换性质,因为沸石的交换容量和选择性也和取代四面体硅原子的铝原子数有关,也就是说,沸石的离子交换性质和它的硅铝比也有密切关系。在这方面,片沸石 $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 和斜发沸石 $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_3$

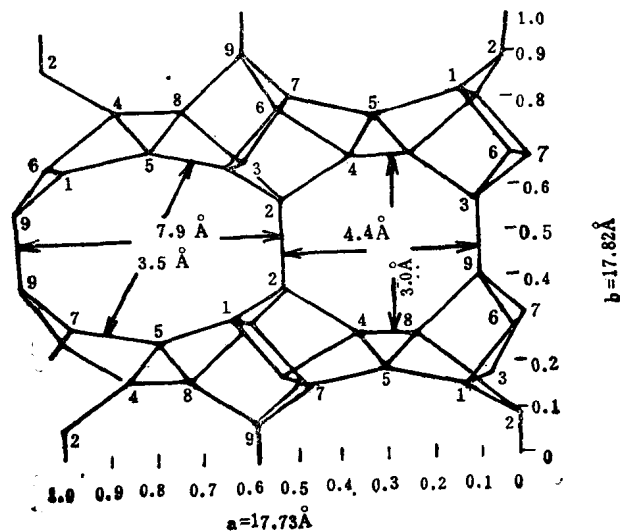


图 1.3-1 片沸石的 a、b 晶面