

10079-01-003

P578
444

1

编号: 83032

沸石矿产资源及其应用 情报调研报告

浙江省地质科学研究所
浙江省地质矿产局情报室

一九八三、十一

8.9
48

沸石矿产资源及其应用情报调研报告

1983年1月—1983年11月

编写单位：浙江省地质矿产局情报室

报告编写人：蔡蕙兰

编写日期：1983年11月

单位负责人：叶 逊

提交报告单位：浙江省地质科学研究所

江苏工业学院图书馆

提交报告时间：1983年11月

藏书章

目 录

前 言	(1)
沸石矿产资源概况	(5)
天然沸石的利用现状	(9)
一、天然沸石在吸附分离方面的应用	(9)
(一) 做干燥剂干燥氯化氢气体	(9)
(二) 做吸附分离剂	(10)
二、天然沸石在离子交换方面的应用	(10)
(一) 国内首创天然沸石岩降氟改水法	(10)
(二) 城市污水的处理	(11)
(三) 放射性废物的处理	(11)
(四) 排除和回收工业废水中重金属阳离子	(11)
(五) 海水的淡化和硬水软水	(12)
(六) 净化水的作用	(12)
(七) 利用天然沸石提钾	(12)
1. 海水提钾	(12)
2. 气田水提钾	(12)
3. 用天然斜发沸石从地下黄卤制盐母液中提取氯化钾	(12)
4. 用天然沸石从糖密酒精废胶中提钾	(13)
三、天然斜发沸石在催化剂方面的应用	(13)
(一) 制处理有机废气的催化剂	(13)
(二) 制甲苯歧化催化剂	(14)
(三) 制二甲苯异构化催化剂	(14)
(四) 用天然沸石制八面沸石作固体酸催化剂	(14)
四、天然沸石在农牧业方面的应用	(14)
五、天然沸石在建筑材料工业中的应用	(15)
(一) 作水泥活性混合材料	(15)
(二) 应用沸石岩生产建材新品种	(17)
六、天然沸石在其它方面的应用	(18)
(一) 天然斜发沸石在造纸工业上的应用	(18)
1. 沸石岩粉作造纸填料	(18)
2. 用作纸浆漂白的催化剂	(18)
(二) 沸石岩粉作人造革的填料	(18)
(三) 用沸石制造新型气相防锈剂	(19)
(四) 利用沸石制造红外辐射材料	(19)

(五) 用沸石太阳能供暖.....	(20)
(六) 洗涤剂中沸石—硅酸盐助洗剂的意义.....	(20)
(七) 天然沸石在玻璃加工工业中的应用.....	(20)
应用天然沸石的经济效益和前景.....	(20)
附题录.....	(25)
一、馆藏题录.....	(25)
二、沸石资料目录一览表.....	(30)
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	
(45)	
(46)	
(47)	
(48)	
(49)	
(50)	
(51)	
(52)	
(53)	
(54)	
(55)	
(56)	
(57)	
(58)	
(59)	
(60)	
(61)	
(62)	
(63)	
(64)	
(65)	
(66)	
(67)	
(68)	
(69)	
(70)	
(71)	
(72)	
(73)	
(74)	
(75)	
(76)	
(77)	
(78)	
(79)	
(80)	
(81)	
(82)	
(83)	
(84)	
(85)	
(86)	
(87)	
(88)	
(89)	
(90)	
(91)	
(92)	
(93)	
(94)	
(95)	
(96)	
(97)	
(98)	
(99)	
(100)	

沸石矿产资源及其应用

调研报告

前 言

沸石是1756年由瑞典矿物学家Cronstedt (克劳斯特德)发现,它是一种含碱金属和碱土金属离子的含水铝硅酸盐。沸石内部的孔穴和通道,在一定物理化学条件下,具有精确而固定的直径(约为3—11Å)。由于各种不同沸石,其直径各异,分子或离子小于这个直径的物质能被其吸附,而大于这个直径的物质则被排除在外,这种现象被描述为“分子筛”作用,故沸石又被称为“分子筛”或称晶体铝硅酸盐、分子筛沸石、沸石分子筛等*。

沸石具有独特的吸附、筛分、离子交换、催化和耐酸、耐热等性能,因而它被广泛用作吸附剂、离子交换剂、分子筛和催化剂;也可用于气体的干燥和净化,从气体中提取宝贵的杂质,气体混合物的分离,天然水和污水的净化以及农牧业等方面,成为重要的有用矿产资源。

沸石有天然与合成二种,到目前为止,已报导过的有40种天然沸石(附表一)和150种人工合成的沸石。

在本世纪60年代以前,尚未发现有适于工业开采的天然沸石矿床,世界上工业应用基本上使用合成沸石。合成沸石纯度高、孔径均一,离子交换性能及吸附性能均较好,故应用范围很广。但合成沸石的价格过高。因而,人们转而试图用天然沸石代替合成沸石。自60年代初,美国和日本相继发现了沸石化火山凝灰岩矿床,并开始大规模开采利用,成为一种有价值的新矿产。由于许多天然沸石矿床处于地表附近,容易开采,经过粉碎筛分等简单工序之后,即可使用,故价格要比合成沸石低得多。据美国有关资料报导,单矿层的天然沸石开采成本要比合成沸石低100倍,即使从贫矿层中提取,再经过富选的沸石,其成本也比合成的要低20倍。因此,天然沸石的利用具有广阔的前景。

70年代以来,随着沸石资源的广泛发现,应用技术的发展,国际上召开过多次有关沸石矿产地质及应用的国际学术讨论会,如1971在日本和1974年在美国先后由日美联合举办了两次环太平洋地区天然沸石的讨论会;1974年苏联召开了全苏首届天然沸石的开发与利用会议;1976年在美国亚利桑那州图桑市,召开了首届天然沸石产状,性质和应用的国际会议,并成立了“天然沸石国际委员会(ICNZ)”;1982年在美国、加拿大、意大利等国都先后召开过沸石应用会议,如美国召开了沸石应用于农业方面的会议,加拿大召开了分子筛会议等。今年在美国西部的内华达州雷诺(Reno)召开了国际沸石会议。据国外报导,截止到1976年初,国际上已发表了一万多篇关于沸石的学术论文,并拥有三千多种专利。有人认

*并不是所有沸石都能起分子筛作用的,有些沸石由于其孔径甚小就没有筛分分子的作用,有些沸石,虽然孔径较大,但由于抗热稳定性较差,在工业上没有实用价值。

附表一 天然沸石矿物表

发现年代	矿物	成分	晶系	结晶习性	产地、产状	沉积岩内产地
1756	辉沸石 (stilbite)	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	单斜	片状结构, 孔道在平面方面彼此通连。	冰岛玄武岩	
1758	钠沸石 (natrolite)	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	斜方	纤维构造, 孔道在平面方面彼此通连。	爱尔兰玄武岩	
1772	菱沸石 (chabazite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	三方	三维架状构造, 孔道大小相等, 彼此通连。	爱尔兰玄武岩	美国亚利桑那、内华达; 意大利等。
1775	交沸石 (harmotome)	$(\text{Ba}, \text{K}_2) (\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	单斜	三维架状构造, 孔道可彼此通连。	苏格兰玄武岩	
1784	方沸石 (anaclime)	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方, 假立方或立方	三维架状构造, 孔道彼此互不通连。	爱尔兰玄武岩	美国西部怀俄明等地, 深海底; 我国新疆、吉林等地。
1785	油沸石 (laumontite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	单斜	孔道彼此互不通连。	美国新科舍岛玄武岩	新西兰、苏联、美国加利福尼亚。
1801	片沸石 (heulandite)	$(\text{Na}, \text{Ca})_4\text{Al}_6(\text{Al}, \text{Si})_4\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	单斜	片状构造, 孔道在平面方面彼此通连。	冰岛玄武岩	新西兰。
"	钙沸石 (scolecite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	单斜	纤维构造, 孔道在平面方面彼此通连。	冰岛玄武岩	
"	杆沸石 (thomsonite)	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	斜方	"	苏格兰玄武岩	
1807	钠菱沸石 (gmelinite)	$(\text{Na}_2, \text{Ca}) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	六方	三维架状构造, 由三维链通孔道组成孔道的孔径大小不等, 孔道可彼此通连。	意大利玄武岩	
1813	中沸石 (mesolite)	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	纤维构造, 孔道在平面方面彼此通连。	美国新科舍岛玄武岩	
1816	水钙沸石 (gismondine)	$\text{CaAl}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	单斜		意大利白榴玄武岩	
1822	锆沸石 (brewsterite)	$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}) \text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	单斜	孔道在平面方面彼此通连。	苏格兰玄武岩	
1823	柱沸石 (eqlstilbite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	单斜	片状构造, 孔道在平面方面彼此通连。	冰岛玄武岩	

续表一

发现年代	矿	物	成	分	晶系	结 晶 习 性	产地、产状	在沉积岩内产地
1824	钙十字沸石 (phillipsite)		(K ₂ , Na ₂ , Ca)	Al ₂ Si ₄ O ₁₂ · 4 1/2 H ₂ O	斜方, 假单斜		冰岛玄武岩	美国西部, 非洲, 太平洋之海底
1825	插晶菱沸石 (Xlevynite)		(Na, Ca) ₂ (Al, Si)	9 O ₁₈ · 8 H ₂ O	三方	三维架状构造, 孔道在平面方面彼此通连。	冰岛玄武岩	
"	银沸石 (edingtonite)		BaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ · 4 H ₂ O		斜方	纤维构造, 孔道在平面方面彼此通连。	苏格兰玄武岩	
"	碱菱沸石 (herschelite)		(Na, Ca, K)	AlSi ₂ O ₆ · 3 H ₂ O	三方		意大利西西里玄武岩	美国业利桑那
1842	八面沸石 (faujasite)		(Na ₂ , Ca)	Ai ₂ Si ₄ O ₁₂ · 6 H ₂ O	立方	孔道大小相等, 所有孔道的自由孔经与方面无关皆相等, 孔道可彼此通连。	西德玻基辉橄岩	
1864	丝光沸石 (mordenite)		(Ca, Na ₂ , K ₂)	Al ₂ Si ₁₀ O ₂₄ · 7 H ₂ O	斜方	三维架状构造, 孔道在平面方面彼此通连。	美国新科舍岛暗色岩	美国西部, 日本, 苏联、中国等。
1871	纤沸石 (gonnardite)		Na ₂ CaAl ₄ Si ₆ O ₂₀ · 7 H ₂ O		斜方	孔道在平面方面彼此通连	法国玄武岩	
1890	斜发沸石 (clinoptilolite)		Ca(Na, K) ₄ Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ · 24 H ₂ O		单斜	孔道在平面方面彼此通连	美国怀俄明玄武岩	美国西部, 日本, 苏联, 保加利亚, 中国等。
"	钾毛沸石 (offretite)		(K, Ca) ₃ Al ₅ Si ₁₃ O ₃₆ · 14 H ₂ O		六方	由三维连通孔道组成, 孔道的孔经大小不等, 孔道可彼此通连。	法国玄武岩	
1897	铜发沸石 (wellsite)		(Ba, Ca, K ₂)	Al ₂ Si ₃ O ₁₀ · 3 H ₂ O	单斜		美国北加罗来纳橄 榄岩片麻岩接触带	美国内华达、俄勒 冈、苏联
1898	毛沸石 (evionite)		(Ca, Na ₂ , K ₂) ₄ Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂ · 27 H ₂ O		六方	孔道大小相等, 所有孔道的自由孔经与方面无关皆相等, 孔道可彼此通连。	美国俄勒冈流纹凝 灰岩	
1905	环晶沸石* (dachardite)		(Ca, Na ₂ , K ₂) ₃ Al ₁₀ Si ₃₈ O ₉₆ · 25 H ₂ O		单斜	孔道在平面方面彼此通连。	意大利爱尔巴岛花 岗伟晶岩	
1909	淡红沸石 (stellerite)		CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ · 7 H ₂ O		斜方		加拿大玄武岩	
1915	绝沸石* (pollucite)		(Cs, Na) ₂ Al ₂ Si ₄ O ₁₂ · H ₂ O		立方		意大利爱尔巴岛花 岗伟晶岩	

续表一

发现年代	矿物	成分	晶系	结晶习性	发现产地、产状	在沉积岩内产地
1918	镁碱沸石 (ferrierite)	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{MgAl}_3\text{Si}_{15}\text{O}_{36}(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	斜方	孔道在平面方面彼此通连。	加拿大不列颠哥伦比亚玄武岩	美国犹他、内华达
1932	钾杆沸石 (ashcroftine)	$\text{NaKCa}[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	正方			
1943	棒方沸石 (viseite)	$\text{Na}_2\text{Ca}_{10}(\text{Al}_{20}\text{Si}_6\text{P}_{10}\text{H}_{36})\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	单斜			
1952	汤河原沸石* (条沸石) (yugawaralite)	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	单斜	孔道在平面方面彼此通连	日本性河源热泉的安山凝灰岩中发现	
1955	斜钙沸石 (wairakite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜、假立方		新西兰凝灰砂岩、灰角砾岩	日本
1960	方碱沸石 (paulingite)	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Ba})_{76}\text{Al}_{152}\text{Si}_{525}\text{O}_{1344} \cdot 700\text{H}_2\text{O}$	立方		美国华盛顿州玄武岩	
1962	十字沸石 (garronite)	$\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	斜方、假正方		爱尔兰玄武岩	
1974	镁钾沸石* (mazzeite)	$\text{K}_2\text{CaMg}_2(\text{Al}, \text{Si})_{36}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	六方	孔道彼此互不通连。	法国撒脱玄武岩	
1975	钠红沸石* (纳淡红沸石) (barrerite)	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	斜方		意大利撒丁岛安山岩、流纹岩	
1975	刃沸石* (cowlesite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$	斜方		美国俄勒冈玄武岩	
1976~1977	锂沸石 (bikitaile)	$\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜			
1976~1977	昇光沸石 (ashtonit)					

* 带*号者为在原译名基础上改译名或新译名。

备注：一、目前应用较广的矿物有丝光沸石、斜发沸石、菱沸石、毛沸石、钙十字沸石、八面沸石等，多属沉积成因的沸石或沸石岩。这些矿物有一共同特点是主要孔道孔经较大，如八面沸石主要孔道孔经为7.4埃；丝光沸石具二维孔道体系：一组||c轴分布，孔经为6.7~7.0埃，一组||b轴分布，孔经为2.9~5.7埃；毛沸石主通道方向3.6~5.2埃等。（据浙大化工系吴平东老师实验结果，我省缙云丝光沸石能够容纳茶分子，应属于大孔经沸石类型）。方沸石现在利用不多，其中原因之一一是方沸石具有一维孔道体系，沸石族矿物晶体一般都十分细小，如丝光沸石和斜发沸石晶体长度只有几微米，宽度只有零点几微米。它们又常常与石英、玉髓、蛋白石、鳞石英、高岭石、蒙脱石、蛭石、绿泥石等多种矿物及晶屑、玻璃、石膏等共生在一起。由于其折光率和双折射率均低，极易与蛋白石混淆，故用肉眼与一般显微镜很难鉴定，即使使用一般化学分析方法也不能把沸石族铝硅酸盐矿物与其它铝硅酸盐矿物区别开来，因此，目前除主要依靠X射线衍射法外，还结合电子显微镜、差热分析、红外吸收光谱、偏光显微镜、化学分析等进行鉴定。其中铈交换容量的测定及钾交换容量的测定，对沸石评价很重要。

二、关于沸石的鉴定：沸石选择交换阳离子的能力，是其重要特征之一，因此测定沸石的总交换容量，对于综合评价沸石是一个重要的指标。 NH_4^+ 和 K^+ 是很容易被沸石交换的阳离子， NH_4^+ 的直径为2.86埃，大多数沸石孔道的孔经皆大于此数据，碱和碱土金属离子位于孔道之中，所以 NH_4^+ 完全可以进入丝光沸石、斜发沸石等矿物的晶格之中，交换出其间的碱和碱土金属离子，用它来测定沸石总交换容量。钾交换容量的测定：斜发沸石对钾有特殊的交换选择性，它可以从含钾、钠、镁的混合盐水中选择性的交换钾离子。工业上用它进行海水提钾，因此沸石的钾交换量也是一个重要指标。

为,从长远意义来看,天然沸石在非金属矿产中将具有重要地位。

我国1973年首次在浙江缙云发现天然沸石后,对沸石资源的研究日趋深入,中国科学院地质所于1977年9月和1978年11月在山东潍坊分别召开了全国第一、二次天然沸石应用座谈会;地质矿产部亦于1977年11月在浙江缙云召开了全国沸石矿地质工作现场会议。由于对沸石基本性质的深入研究和工农业生产发展的需要,天然沸石的开发和利用发展很快,开采量不断增加,应用领域越来越广泛,从工农业部门扩大到国防工业,尖端科学技术领域。特别是浙江、山东、河北、辽宁、吉林、黑龙江等省八十年代以来对天然沸石的利用取得了较大进展,黑龙江省自1979年以来在嫩江等地陆续发现一些较大型沸石岩矿床后,省人民政府已将“沸石综合应用试验”列为省重大科研项目。浙江省1984年科研规划中,也将“沸石应用攻关”列为省13个重点科研项目之一。

为了促进对沸石矿床的找矿、勘探、开发、利用,使我省丰富的沸石矿床资源更好地为四个现代化服务,我局情报室在1983年度计划中列入了“沸石应用现状”的调研任务。现将收集到的情报资料作一系统综述(并附详细题录),以供读者利用。

在本报告的调研工作中,共收集有关沸石资料200多份,其中公开出版的刊物17份占总数的8.29%。属馆藏资料占49.1%;来源于馆藏以外*的资料占50.9%。在工作中得到了中国科学院地质所苏明迪副研究员;地质矿产部情报研究所俞永刚工程师;河北三队钱祖廉工程师;杭州化工研究所张彩宝工程师及北京师范大学化学系放化教研室以及各省地质矿产局、地质队、研究所、厂矿、院校等有关同志的大力支持,在此一并致谢。

沸石矿产资源概况

(一)

迄今为止,世界上已有美、¹⁴日等40多个国家发现了沸石矿床,总数已达一千个以上。沸石岩一般产在发生厚层沉积和同生的火山作用较年轻的(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。¹⁵ 中国沸石资源分布图

沸石矿床的成因类型很多,分类方法也不一致,现将具有代表性的三种分类方案列表说明(附表二)。

内生沸石一般不能形成单矿物矿石的大规模堆积,目前尚不具工业意义,所以世界上沸石的工业矿床主要是外生成因的,特别是产于沉积岩中的沉积型高硅沸石矿床,常常形成大型工业矿床,具有很大的工业价值,表二反映了外生沸石矿床类型很多,但比较常见的类型,基本上可归纳为6—7个类型,其中最主要的矿床类型:一、产于“封闭系统”的盐湖中,由火山物质形成的矿床;二、产于“开放的”淡水湖或地下水系统中,由火山物质形成的矿床;三、由火山玻璃蚀变或以前存在的硅酸盐矿物被交代而形成的埋藏变质作用生成的沸石矿床,这类矿床通常产于厚层的海相火山碎屑岩系中;四、产于滨海或深海环境中,由火山物质形成的矿床。另外还有风化壳型、热水型以及产于海相、陆相及含煤层中非火山物质沉积型矿床等。在自然界,也常有二种以上类型彼此重叠形成的复杂类型。

*馆藏以外的资料包括来自各省局、队、厂矿、院校及报刊等处资料。

附表二

天然沸石成因类型分类方案对比表

Sheppard和Mumpton (1973)*	Михайлов (1977)*	A. Iijima (1980)*
(1) 在“封闭”的盐碱湖水文体系中生成的沸石；** (2) 在“开放”的淡水湖或地下水体系中生成的沸石；** (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) 在火成的、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璃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；** (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；** (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；** (6) 风化作用生成的沸石； (7) 碱、盐湖沉积物生成的沸石；** (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。

注*：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)、Михайлов (1977)、G. Gottardi 和 J. Obradovic (1978)、A. Iijima (1980) 等。其中具有代表性的是 R. A. Seppard (1973)、Михайлов (1977) 和 A. Iijima (1980) 的分类方案（附表二）。据《国外地质》一九八二年五期资料。

注**：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矿床分布广泛，工业意义较大。其它沸石矿床类型的意义因地而异，但自然界，常有二种以上类型彼此重叠形成的复杂类型。

世界上含沸石沉积岩产出的地质时代，一般是从白垩纪到第四纪，其中以第三纪分布最为广泛，白垩纪前的沸石仅少部分地区产出。如美国新泽西州三迭纪盐湖沉积岩，加里福尼亚州的侏罗纪海相沉积岩；澳大利亚的泥盆纪、二叠纪、侏罗纪海相沉积岩中。值得注意的是在现代大洋沉积岩中也有不少沸石（斜发沸石、钙十字沸石等）形成，是值得注意的潜在资源。

含沸石沉积岩的种类繁多，主要与时代较新的酸性火山岩和火山碎屑岩有关，如凝灰岩、流纹岩、珍珠岩、松脂岩、黑曜岩等。

(二)

目前，世界上日本、美国是沸石的主要生产国。日本是个多火山的国家，具有形成沸石的优越自然条件，自1949年首先发现沉积沸石矿床以来，又陆续找到一些新矿床，沸石矿床（点）几乎遍布全国，特别是在所谓的“绿色凝灰岩”区（由火山碎屑岩蚀变成绿色而得名）。日本沸石岩的成矿时代主要在第三纪（其中晚第三纪是重要成矿期），矿床多属埋藏变质作用生成的沸石矿床，成矿母岩主要为凝灰岩及其伴生的流纹岩、英安岩和玄武岩。由于发生埋藏变质作用，在垂直方向上有明显的垂直分带现象，自上而下依次为：新鲜凝灰岩带；丝光沸石和毛沸石带；方沸石和片沸石带；浊沸石带。日本绿色凝灰岩地区沸石种类主要以丝光沸石、斜发沸石、方沸石、片沸石和浊沸石为特征。

日本沸石资源丰富，仅山形县板谷地区，沸石矿床储量可能达数亿吨。

美国也是沸石的主要生产国之一。据报导，美国至少有100多个沉积沸石产地，主要分

布在西部各州。沸石主要产在第三纪和第四纪更新世，产于“封闭系统”盐碱湖沉积的火山凝灰岩中，是由火山物质形成的矿床，其特征矿物为钙十字沸石、方沸石、斜发沸石及大孔隙的菱沸石、毛沸石。如内华达州的一些大型沸石矿床。其生成时代为第三纪渐新世—上新世，矿源层为流纹质凝灰岩。斜发沸石是在淡水或微咸水碱性湖中转化形成的。美国西部一些含斜发沸石、丝光沸石、片沸石、菱沸石、方沸石的沸石矿床，生成时代为中新一上新世，矿源层属流纹质、流纹英安质和硅质凝灰岩，沸石是在淡水湖和河谷中转化成的。著名的加利福尼亚特科帕湖沸石矿床，就是产于沉积的凝灰岩中，沸石化凝灰岩有水平分带现象，在靠近湖岸和淡水入口处，玻璃质未被交代或部分交代成粘土矿物，而从湖岸往里，在适度盐水中，凝灰岩转化为沸石带（主要为钙十字沸石、斜发沸石和毛沸石），在湖的中心部位，由于高盐碱度的关系，则出现钾长石核心。

美国的沸石资源比较丰富，其中高品级沸石（斜发沸石、菱沸石、毛沸石和钙十字沸石）矿床储量就有1.2亿吨，总储量估计约有10亿吨。

苏联的沸石普查工作开始较晚，直到1969年尚未找到重要有价值的矿床。但由于对沸石资源的需要，也加强了沸石矿产的找矿，近年来，在土库曼、外高加索等地已找到质量较好的20多个沸石矿床（点）。苏联沸石矿床类型主要为埋藏变质作用类型，沸石是由酸性（间或为中性）的火山凝灰岩的火山玻璃发生蚀变而形成的，而这些凝灰岩是产于年轻火山作用发育区的火山—沉积建造内。沸石化岩层的时代从第四纪到晚白垩世（有时到侏罗纪）。矿床中特征矿物以斜发沸石为主，间有丝光沸石和钙十字沸石。沸石岩中的沸石含量为60—95%。矿床除埋藏变质型外，尚有海相沉积型和盐、碱湖型等沸石矿床。

欧洲的沸石岩主要也产在第三纪地层中，只是浊沸石例外，大部分产在侏罗纪地层中。目前，意大利和东欧诸国也都在加紧进行沸石找矿和利用的研究，并拥有一定的储量。

总之，最近几年来，环太平洋地区和地中海沿岸地区不断发现一些大型矿床，储量亦有新的增长。

（三）

我国也是一个沸石资源丰富的国家，自1973年首次在浙江缙云发现以丝光沸石和斜发沸石为主的沸石矿床以来，相继在山东、安徽、江西、江苏、辽宁、黑龙江、吉林、河北、山西、内蒙、河南、湖北、广东、广西、新疆等21个省、自治区内发现有140多个沸石矿床（点）。其中浙江缙云、河北独石口、黑龙江海林等地是我国较大型的三个沸石矿，储量均在亿吨以上。

我国沸石矿床形成环境和矿床特征，与世界上其它矿床有相似之处，但也具有我国自己的特点。

我国沸石岩的产出地质时代为中侏罗统一上白垩统。总的趋势有由西向东沸石岩产出的地层时代有变新的倾向。与国外主要沸石岩地层时代均集中在第三纪不一致，这与我国大规模火山活动的时期是一致的。

我国沸石岩矿床类型产于近似“开放的”淡水湖或地下水系统，由火山物质形成的矿床。其形成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（与沉积作用及

埋藏变质作用无关)。进一步可分为两种成因亚类：一种是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，多呈层状、似层状，甚至多层状，规模较大，质量较均匀等特点，以产出斜发沸石为特征，如黑龙江海林县、勃利县，河北省围场县、宣化县等地的沸石岩属此种类型；另一类则为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沸石岩，多呈透镜体状、似层状、规模不等，以产出丝光沸石为特征，浙江缙云、吉林九台、辽宁彰武、安徽宣城等地皆属此类型。

总之，我国沸石矿床主要赋存于中—新生代火山岩系中，形成沸石岩的原岩有火山熔岩（珍珠岩、松脂岩、流动角砾岩等）和火山碎屑岩，沸石是由这些岩石中的火山玻璃蚀变形成的，沸石矿物主要为斜发沸石和丝光沸石，少数地区有片沸石、方沸石等；均为水介质中性至弱碱性条件下生成的高硅沸石类，矿物的形成与水介质阳离子浓度和比率有关，如水介质的 K^+ 、 Ca^{2+} 离子浓度高，有利于斜发沸石生成， Na^+ 、 Ca^{2+} 离子浓度高，有利于丝光沸石的生成，很高的 Na^+ 离子浓度则有利于方沸石的形成。

另外，沸石也有在碱性介质条件下经脱玻化而形成的，如西沙群岛中高尖石岛，出露更新世的玻基辉橄岩质的火山角砾岩中，含有钙十字沸石，其成因可能是由基性的火山玻璃在海水（碱性）的介质条件下经脱玻化而形成的。

（附表三—天然沸石各主要产出国沸石矿床地质特征表）

天然沸石的利用现状

一、天然沸石在吸附分离方面的应用

沸石的结构开放性较大，有很多大小均一的空腔和孔隙。在这些空腔和孔隙中有金属阳离子（通常是 Ca^{++} 、 Na^+ 、 K^+ ）和脱附自由的沸石水，升温时部分或全部地脱水后，不但不破坏其结晶格架，而且使其具有一种吸附水、气体或其它分子、离子的能力。由于不同的沸石结构不同，孔径、空腔和孔隙亦不同，因而对一些物质的吸附能力也有所不同（即选择性吸附，分子或离子小于沸石格架的能通过，反之排除在外）。同时它对某些分子在大小虽相似，但物理化学性质不同的物质亦能进行选择分离，这就是沸石具有的分子筛和离子筛的作用。

被吸附的成分可用降压、升温来取出再生，只要再生的温度不超过分解温度，吸附和解吸作用可以无限制的重覆。

根据上述沸石的性能，工业上利用沸石作如下用途：

（一）做干燥剂干燥氯化氢气体

浙江缙云县科委和浙江大学表面化工研究室共同研制的JMT—1型高效耐酸干燥剂，对氯化氢、硫化氢、氯甲烷、氯气等酸性物质，不但具有高效的干燥性能，而且干燥剂吸水后可经加温活化反复使用。经上海电化厂等单位使用证明，干燥后的氯化氢气体含水量，可降至10—50PPM，耗电量比原来的冷冻法干燥降低70%，设备投资和操作费用不到冷冻法的50%，经省科委组织有关同行专家鉴定，一致认为该工艺在技术上是可行的、先进的，是酸

性气体深度干燥的新的有效方法，并荣获浙江省优秀科技成果奖。

现在这项成果已可提供不同规格的耐酸干燥剂产品（JMT—1型干燥剂每吨2000元），而且还可以根据用户的需要，负责提供技术服务和有关资料。

此外，缙云还生产JMT—2型干燥剂，可用于非酸性物质的深度干燥，价格每吨1200元。

吸附法比冷冻法不但干燥效果好，而且耗电量只有冷冻法的32%，操作费用和一次性投资都比冷冻法低得多，证明具有较大的经济效益。

另外，自贡市鸿鹤化工厂利用天然沸石作酸性介质干燥剂也已试验成功，并投产，年盈利约70万元。四川石油管理局天然气研究所，曾用河北独石口沸石作干燥天然气的试验，经测定含水量亦降低。我省衢州化工厂、杭氧制氧机厂也已应用沸石作干燥剂。

（二）作吸附分离剂

天然沸石可以用作气体、液体的分离、净化、纯制以及防止污染等。如日本已利用天然丝光沸石凝灰岩，通过适当的解吸方法进行 SO_2 的回收；浙江化工研究所、杭州硫酸厂用改型天然丝光沸石做了硫酸厂尾气二氧化硫的吸附回收试验，取得满意的效果；浙江丽水地区工科所从1976年开始研究“利用改善丝光沸石回收氧化氮尾气的研究”，在取得比较理想的小试数据后，于1980.5—1981.1与利民化工厂协作经改型处理后的沸石吸附剂（定名为LGX—1型）的单塔吸附容量达到48—52毫升/克（超过省科委下达的40毫升/克的指标），经双塔串联后的吸附容量达64毫升/克以上，经初步经济估算表明，采用本法治理回收常压法硝酸生产中 NO_x 尾气，在消除污染同时，经济上有一定的收益。

另外，用丝光沸石、斜发沸石可以分离空气中的氧、氮，以制取富氧气体和氮气体以及除掉其他有用气体中痕量的 N_2 。在日本已利用天然丝光沸石作吸附剂，制成富氧装置，这种装置早已用于工厂及处理城市废水。我国尚处于试验阶段，已取得一定效果。

美国洛杉矶用菱沸石处理产生沼气的垃圾，使沼气与城市煤气混合使用，这是一种巨大的未开发的能源，沸石的净化作用是实现这种技术方法，并使其经济合理的关键。

二、天然沸石在离子交换方面的应用

沸石格架中的阳离子与格架的结合力比较弱，使得这些阳离子具有可为其它阳离子交换代替的性质。如硅氧四面体中的硅可被铝置换成铝氧四面体，由于硅被铝置换而产生的电荷不平衡由碱和碱土金属离子来抵偿，所以沸石中的阳离子完全是由于沸石中部分硅被铝置换后，产生不平衡电荷而进入其中的。进入晶格中的金属离子被其它金属离子如 Ca^{++} 、 Sr^{++} 、 Ba^{++} 、 Cu^{++} 、 Zn^{++} 、 Ni^{++} 、 Ag^+ 及稀土金属离子等置换。沸石的离子交换，改变了晶体内的电场，从而又改进了沸石的吸附和催化性能，因此使沸石获得了更广泛的应用。

（一）国内首创天然沸石岩降氟改良水质

氟是一种有毒的化学元素，人们长期饮用高氟水，就会造成氟中毒，轻者牙齿变黄，弯腰驼背，重者四肢萎缩，甚至瘫痪。山东地质局实验室以天然斜发沸石岩为离子交换吸附剂，经硫酸铝钾再生系列处理，降低高氟水中的氟含量，使之达到饮用水卫生标准。根据此研究成果设计的日产四十八吨低氟饮用水的小型供水站，已在山东省高密县大牟家公社毛家大队和孙刘屋子大队运行。

1982年8月16—18日，来自中国科学院、地质矿产部和八个省区的40名专家和工程技术

人员,在山东省高密县对这项科研成果进行了评审,认为利用天然斜发沸石岩经硫酸铝钾再生系列降氟改水,并应用于高氟地区,是国内首创。这种方法能大幅度地降低氟含量至国家卫生标准范围内,而又保持了原水中的其它化学成分基本不变、废水的处理也符合国家规定的排放标准,成本比较便宜(建成给水站一次性投资后,处理每吨水的成本约在0.17~0.51元),方法易于掌握,可以推广。

(二) 城市污水的处理

斜发沸石、丝光沸石能在含有 Ca^{++} 、 Mg^{++} 离子存在的废水中,高选择性地提取氨态氮 $\text{NH}_3\text{—N}$ (即可除去废水中的 $\text{NH}_3\text{—N}$)用于工厂废水、养鱼池、下水道的污水净化。日本、美国已利用天然沸石处理废水,例如美国明尼苏达州的某污水处理工厂使用三根离子交换柱(每根柱内填充6.8吨斜发沸石),使其中 $\text{NH}_3\text{—N}$ 含量从45PPm降到1PPm,斜发沸石的氨态氮饱和后可用含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶液进行再生后,可反复循环使用。美国华盛顿附近1977年建成一个废水处理工厂,用340吨斜发沸石每天处理85000立方米废水。

印染厂排放的含染料、颜料的污水亦可通过沸石吸附变为清水。例如河北张家口市毛纺织厂的染毛废水1100吨/日,排入河道造成公害,污染环境,采用独石口20—60目沸石改型后,作为第二级脱色处理试验,并扩大到生产实际,使原透光率为3—28%的污水,变为透光率为95—98%的无色透明水,解决了污水排放、染料回收等课题。

某钛白粉厂,年产钛白粉1500—1800吨,每月污水排放量高达1200吨。含有大量的铁离子(含铁量高达2—3g/L,还含有硫酸钛)的污水曾一度使附近水域受到污染,不但每月收排污费2万元,而且给环境造成的污染,严重的破坏了生态平衡,活化沸石*对重金属离子铁即具有离子交换功能又具吸附功能(活化沸石交换能力和吸附能力比天然沸石提高300—500倍以上)。钛白粉厂与宣化化工厂采用活化沸石对铁进行处理试验,每吨活化沸石可处理污水564吨,交换吸附铁离子57.2公斤,取得较好效果。试验表明采用活化沸石对含铁污水进行工业规模处理是完全可行的。它必将为祖国环境保护事业做出重大贡献。

(三) 放射性废物的处理

从动力堆元件1Aw**中,*分离回收 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、超铀及贵金属元素,已成为当前和长远高放裂变废液综合利用与安全处理的发展方向。

某些天然沸石如斜发沸石和丝光沸石具有耐辐射并对 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 具有高选择性的交换能力,所以在一些国家,尤其是原子能工业发达的国家,如美国、日本、匈牙利等国利用天然沸石除去放射性废物中半衰期较长的 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、而且通过熔化沸石可以将 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 长久固定在沸石晶格内,不使放射性物质扩散污染,甚至可以回收含 ^{137}Cs 的结晶盐。

北京师范大学化学系放化研究室用河北独石口沸石对 ^{137}Cs 的交换性能进行试验,在模拟的 INHNO_3 介质的1Aw**中, ^{137}Cs 的回收率达96%,试验结果表明,我国的斜发沸石是一种优良天然无机离子交换剂。

据报导,核工业部一些部门已将天然沸石应用于原子能领域进行放射性废水处理。

(四) 排除和回收工业废水中重金属阳离子

有色金属矿山、冶炼厂以及金属表面处理和化学工业等部门排放含重金属阳离子的废

* 宣化化工厂现已小批量的生产活化沸石,是以天然斜发沸石为原料经活化改型后得到的。

** 1Aw一般指强放(射性)废液。

水，会造成严重的环境污染，危及人们的健康。例如，湖北江陵县由于县农药厂大量向该县观桥河排放含砷废水，致使今年4月分发生一起严重的重金属污染事故，中毒人数高达1046人。

利用天然沸石对某些金属阳离子具有较高的交换能力，可以除掉工业废水中有害金属离子，并回收这些金属。特别是天然斜发沸石和丝光沸石岩经处理后改为钠型、铵型，对于 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的交换力都比原样高，钠型斜发沸石和钠型丝光沸石对一些重金属离子的选择交换顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。这就提供了利用天然沸石除掉工业废水中有害金属离子或回收某些金属的理论基础。在这方面日本已逐步付诸实施。

1981—1983年北京完成“利用斜发沸石除去镀锌纯化废水中的锌离子扩试研究”，试验结果表明，除 Zn^{2+} 效果良好，完全达到排放标准。

（五）海水的淡化和硬水软化

用银交换的天然沸石可以淡化海水。

天然沸石也能脱除硬水中的阳离子，使硬水软化。山东软化锅炉水现已在省地质矿产局、实验室、探矿厂等小范围试验应用三年来，取得较好效果；河北张家口七一化纤纺织厂与地质三队利用天然沸石软化水试验，认为河北独石口的天然沸石经改型后，变硬水为软水的效果很好，使软水质量达到或超过一般工业生产和取暖锅炉用水标准，沸石交换能力达280—340克当量/立方米，经济技术指标均取得较好的水平。

（六）净化水的作用

西沙群岛的地下水带浅黄色，含较多的有机质，矿化度较高，不能饮用。

地质矿产部第二海洋地质调查大队利用该岛含沸石的火山角砾岩对该岛地下水进行处理，水不但脱色，而且可以软化，降低了矿化度，减少氨离子和硝酸根，从而达到饮用水的标准。

（七）利用天然沸石提钾

1. 海水提钾：

利用沸石的离子交换性，以 Na^+ 、 K^+ 离子的互相置换，达到从海水中提取钾盐的目的，河北秦皇岛化工厂、广东惠阳钾肥厂、青岛化工研究所等单位均已取得了扩大试验的成果。但能量消耗大，目前尚未大规模投产。

2. 气田水提钾试验：

四川峨眉矿产综合研究所利用天然沸石从气田水中提取氯化钾在国内还是首次，经试验后认为利用天然沸石从气田水中提取氯化钾在工艺和技术上都是可行的，经济上是合理的，本方法与现有海水提钾相比具有品位高、产量大，生产周期短，成本低等优点。

3. 用天然斜发沸石从地下黄卤制盐母液中提取氯化钾

四川蓬菜地下卤水比较丰富，有一定的含钾量，特别是通过制盐后的母液，钾的浓度要比卤水提高5~7倍以上，如年产原盐5万吨，每年可生产氯化钾约500吨。蓬菜盐厂科技人员进行提钾试验，其结果表明缙云天井山斜发沸石能很好地从制盐母液中吸附分离钾。一次吸附洗脱能使钾提高1倍以上，经二次吸附和洗脱能达到钙、钾的良好分离，符合工业生产要求，经洗脱液浓缩分离钠、钾产品质量达到工业标准，收率较好，为扩大试验提供了依

据。本方法工艺设备简单，易于自动化，没有污染环境问题，在盐化工一条龙的综合利用上比较适宜，特别是有余热的条件下更有利。在没有余热的条件下耗煤量较大，沸石纯度要求较高。

4. 用天然沸石从糖密酒精废胶中提钾

甘蔗清汁有千分之一点二的钾离子，通过工业生产富集于糖密酒精废胶中，钾离子浓度每升达5~7克，比海水0.38克/升高13~18倍。每万吨甘蔗所得废胶含 K^+ 约9.6吨（目前机制糖厂处理的甘蔗，全国约1200万吨）。云南省轻工业科学研究所等单位，以天然沸石为交换剂，用离子交换法直接从糖密酒精废胶中提钾。1980年经云南省轻工局主持的鉴定会认为：（1）工艺流程简短，设备简单，原材料容易解决，生产成本低廉，不污染环境；（2）目前达到的经济技术指标已具有应用于生产的经济价值；（3）制出的碳酸钾质量符合部颁标准。

利用天然沸石从海水、气田水、地下黄卤制盐母液、糖密酒精废胶中提取钾为我国新的钾矿资源；为解决我国钾肥不足提供了新的途径。

三、天然沸石在催化剂方面的应用

沸石具有良好的催化性能，是有效的催化剂和催化剂载体。沸石之所以能作催化剂或催化剂载体，主要和沸石结构中的酸性位置*、孔穴大小以及阳离子交换性能有关，同时由于沸石具有很大的吸附表面，可以容纳较多的吸附物质，促使化学反应在其表面进行，因而沸石可作为有效的催化剂和催化剂载体。天然沸石一般不能直接用作催化剂，需要用离子交换法将其改为H型沸石后才能应用。利用天然沸石作载体，载上具有催化性能的金属可以显示更好的催化活性。

目前，石油化工等采用的大多数催化剂是合成沸石。我国利用天然沸石作催化剂始于七十年代末，至今已取得一定成果。

（一）制处理有机废气的催化剂

汽车排气以及油漆、涂料和其它化工产品生产过程中产生大量的有机废气污染环境，危害人体。目前，对这种废气的处理大体上有水洗法、吸附法、直接燃烧法、催化燃烧法等。前两种方法，实际上并没有根本解决问题；第三种方法要求可燃物的点火温度在300~600°C左右，全部烧尽在600~800°C之间，还会产生氧化氮，造成二次污染，所以也不够理想；第四种方法是通过可燃性气体在固体催化剂表面吸附活化而进行的，各种可燃物在200°C以下的温度范围内开始反应，全部烧尽只需350°C左右，且能避免产生氧化氮，无二次污染，所以国际上广泛应用，但这种催化剂的主要活性组分是贵金属铂，其价格昂贵，资源较少，使推广应用受到一定限制。因此，如何使用贱金属氧化物代替贵金属铂已成为当前国内外科研的一个课题。

杭州大学催化研究室采用缙云天然沸石为载体，经过一定的改型处理，并用特殊方法载上微量的贵金属（0.03~0.025%）和某些过渡金属的氧化物，研制成功了处理有机废气的

*沸石中硅被铝置换，也就是电性中和的 $[SiO_4]$ 四面体被负一价的 $[AlO_4]$ 四面体取代，而使格架中的部分氧出现负电荷。为了中和这些负电荷，就有阳离子加入，这样便产生了局部的高电场和格架上的酸性位置。