

FEISHIKUANGWUYUFEISHISHUINI

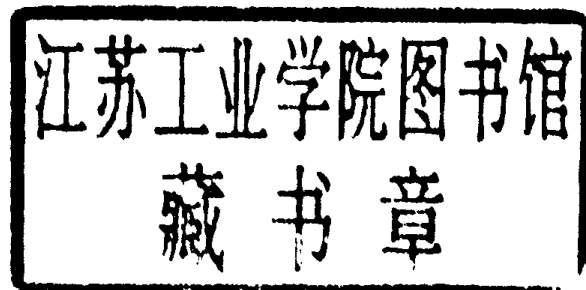
沸石矿物 与沸石水泥

赵黎安 吴俊辉 张洪大 龙安厚 编著
严世才 崔己男 审校

石油工业出版社

沸石矿物与沸石水泥

赵黎安 吴俊辉 张洪大 龙安厚 编著
严世才 崔己男 审校



石油工业出版社

内 容 提 要

本书共六章,分别介绍了沸石矿物,沸石矿床,典型的沸石矿床的成因,沸石的鉴定方法,沸石矿物利用情况,沸石油井水泥的性能及水化、硬化机理,沸石海泡石复合材料油井水泥性能及水化、硬化机理。

本书可供从事沸石矿物研究和油井水泥、油井固井及水泥材料研究的工程技术人员、研究人员参考,也可以作为石油高等院校石油工程、油田化学专业的本科生和研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

沸石矿物与沸石水泥/赵黎安等编著.
北京:石油工业出版社,1997.2
ISBN 7-5021-1821-7

I. 沸…

II. ①赵…

III. ①沸石-矿物②沸石-油井水泥

IV. TQ172.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 19152 号

石油工业出版社出版
(100011 北京安定门外安华里 2 区 1 号楼)
哈尔滨市书刊印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 10.25 印张 300 千字 印 1—1000

1997 年 2 月北京第 1 版 1997 年 2 月哈尔滨第 1 次印刷

ISBN 7-5021-1821-7/TE·1541

定价:17.50 元

前 言

沸石从其矿物学、矿床学到应用，已在国民经济各个领域占有一席之地，本书仅就沸石族矿物性质及在建筑水泥及油井水泥方面的应用进行论述。

有关沸石矿物学，矿床学的研究，自 70 年代起蓬勃兴起。相继人们对天然沸石矿物的开发和利用也极为关注。天然沸石在国民经济中有广泛的应用。天然沸石可以用在离子交换、吸附分离、催化剂、农牧业、建筑材料工业、化工、轻工方面。

天然沸石材料是优良的油井水泥外掺料，它在改善水泥浆的析水、失水，提高其稳定性，降低水泥浆密度等方面均具有明显的作用。沸石做油井水泥的外掺料具有显著的直接和间接经济效益。本书系统地介绍了沸石矿物学，沸石矿床学，典型的沸石矿床的成因，沸石的鉴定方法，沸石矿物利用情况，沸石油井水泥性能及水化、硬化机理，沸石海泡石复合材料油井水泥性能及水化、硬化机理等内容。

该项目在研究过程中得到大庆石油管理局严世才副局长，大庆石油学院周大千教授，中国科学院地质研究所叶大年院士，张乃娴研究员的指导；严世才副局长、崔已男教授级高级工程师审校本书全稿，在此深表谢意。

赵黎安

一九九六年九月

目 录

第一章 沸石矿物	(1)
第一节 沸石矿物的定义和特性	(1)
一、沸石矿物的定义	(1)
二、沸石矿物的物理化学性质	(2)
第二节 沸石矿物的分类	(4)
一、沸石矿物的构造和分类	(4)
二、沸石矿物的分类小结	(6)
第三节 沸石矿物各论	(8)
第二章 沸石矿床	(19)
第一节 沸石矿物的成因	(19)
一、沸石矿物及其产状	(19)
二、沸石的成因	(20)
第二节 沸石矿床	(22)
一、沸石的矿床类型	(22)
二、国外沸石矿床概况	(26)
三、中国沸石矿床的地质特征	(30)
四、中国沸石矿床找矿远景	(34)
第三节 沸石矿床实例简介	(37)
一、浙江缙云县沸石矿	(37)
二、山东潍县沸石矿	(38)
三、河北张家口地区沸石岩	(39)
第三章 沸石的鉴定	(41)
第一节 沸石的简易鉴定法	(41)
一、沸石岩的野外鉴别特征	(41)
二、沸石的简易鉴定方法	(41)
第二节 沸石的专门鉴定方法	(42)
一、X射线衍射法	(42)
二、红外吸收光谱法	(48)
三、热分析法	(49)
四、偏光显微镜法	(50)
五、电子显微镜法	(50)
第三节 沸石阳离子交换容量测定法	(51)
一、铵交换容量的测定	(51)
二、钾交换容量的测定	(51)

第四章 沸石矿物的利用	(52)
第一节 沸石岩用作水泥的活性混合材料的历史与现状	(52)
一、火山灰、凝灰岩和水淬渣的水硬性的发现	(52)
二、沸石的水硬活性性质的认识	(53)
三、国外用沸石岩做水泥活性混合材料的实例	(54)
四、沸石岩作活性混合材料的评价标准	(55)
五、中国沸石岩用作水泥活性混合材料的初步成果	(56)
第二节 高活性水泥混合材料——斜发沸石	(57)
一、高活性水泥混合材料——斜发沸石	(57)
二、沸石改善水泥安定性	(58)
三、沸石对水泥强度的影响	(59)
四、关于提高沸石水泥早期强度问题	(61)
五、用沸石配制无熟料和低熟料水泥	(61)
六、其它性能	(62)
第三节 沸石在水泥中作用机理	(62)
一、沸石与石灰的反应过程	(63)
二、沸石在水泥中的存在状态	(66)
三、沸石掺量对水泥强度的影响	(71)
四、沸石水泥的凝固	(74)
第五章 沸石油井水泥	(76)
第一节 沸石用作油井水泥外掺料的可行性	(76)
第二节 沸石油井水泥浆的性能	(76)
一、抗压强度	(76)
二、游离水	(82)
三、失水	(83)
四、稠化时间	(83)
五、密度	(84)
六、流动度	(84)
七、流变性	(85)
八、渗透性	(90)
九、胶结特性	(90)
第三节 沸石油井水泥水化、硬化机理	(92)
一、沸石油井水泥的水化反应	(92)
二、X 射线衍射分析	(95)
三、扫描电镜及能谱分析	(95)
图版说明	(100)
第六章 沸石海泡石复合材料油井水泥外掺料	(116)
第一节 海泡石矿物	(116)
第二节 沸石海泡石水泥浆体系的性能	(117)

一、沸石海泡石油井水泥体系水灰比的确定	(117)
二、沸石海泡石复合材料体系流变性	(118)
三、稠化时间及初始稠度	(119)
第三节 复合材料油井水泥水化、硬化机理	(121)
一、海泡石对水泥浆的稳定性作用	(121)
二、X 射线衍射分析	(121)
三、扫描电镜及能谱分析	(122)
第四节 沸石海泡石油井水泥体系的抗盐性	(122)
一、盐水水质对沸石海泡石体系性能的影响	(124)
二、氯化钠及氯化钙对沸石海泡石油井水泥体系性能的影响	(125)
三、硫酸盐对沸石海泡石油井水泥体系性能的影响	(126)
参考文献	(127)

第一章 沸石矿物

第一节 沸石矿物的定义和特性

一、沸石矿物的定义

沸石是一族架状构造含水铝硅酸盐矿物的类属性名称,已发现的 36 种沸石矿物,都具有 $(\text{Si}+\text{Al})$:格架 $\text{O}=1:2$ 和可逆地脱水的特征。它主要含 Na 和 Ca,较少为 Sr,Ba,K,Mg 等金属离子,并且这些阳离子有相当地运动自由,在一定限度内,有可逆离子交换性。天然沸石的 Si/Al 比(除钙沸石外)和阳离子(除方沸石外)都是变化的。它们的一般化学式可用 $(\text{Na},\text{K})_x(\text{Mg},\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_y[\text{Al}_{x+2y}\text{Si}_{n(x+2y)}\text{O}_{2n}]\cdot m\text{H}_2\text{O}$ 表示,式中的方括号表示格架构造的组成原子,其 SiO_4 四面体的 $R=\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ 值,通常在 0.5 至 0.87 的范围内,亦表示阳离子交换的一定值,水分子数 m 表示空腔量,通常 $n/2<m<n$,脱水后的空腔有相当的比表面,容许小至能通过孔道口径的分子可逆地吸附,并完全排除直径较大的分子,这也被称为分子筛效应。沸石化学结构式如图 1-1 所示。表 1-1 给出了我国典型矿床的沸石化学成分;表 1-2 给出了硅铝和孔隙特性。

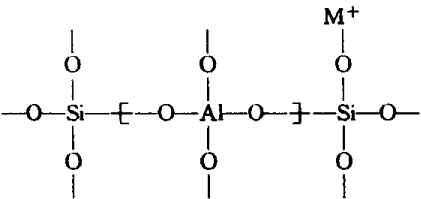


图 1-1 沸石化学结构式

表 1-1 沸石的化学成分

原始矿床	化 学 成 分,%							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	烧失量
中国东北	66.52	13.70	1.38	3.73	1.09	1.95	0.64	10.00
中国南方	60.90	13.67	1.46	3.66	1.83	2.54	0.49	14.97

表 1-2 硅铝和孔隙特性

原始矿床	溶解性,%		BET N_2 吸附量 m^2/g	最大孔隙直径 10^{-10}m	粒子平均直径 μm
	SiO_2	Al_2O_3			
中国东北	8.0765	8.2002	19.54	25.0	5.00
中国南方	3.2056	5.9321	34.30	23.3	5.90

沸石所以具有脱附自由的沸石水,吸附和阳离子交换性能等特点,是与它的结晶构造特征相关的。沸石虽然是由 $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ 四面体组成的格架构造的硅酸盐,但它的构造开放性较大,有很多大小均一的空洞和孔道,在这些空洞和孔道中占据有阳离子和水分子。在烘烧使它部分或全部地脱水后,并不破坏其结晶格架,而且那些空腔有较大的内表面,使沸石具有

一种吸附水、气体或其它分子的能力。又因格架中的阳离子与格架的联系比较弱,所以这些阳离子又具有可为其他阳离子交换代替的性质。每种沸石有一定直径的空洞和孔道,即沸石的构造不同则孔径不同,它们对一些物质吸附能力的大小也有不同,这称为选择吸附性,所以,能用它筛分大小不同的分子,也能筛分某些分子大小虽然相似,但物理化学性质不同的物质,这就是分子筛作用。由于沸石的表面积大,其结晶格架上和平衡离子上的电荷有局部的高电场密度,并在格架上出现酸性位置,使它具有固体酸性质,所以它也是有效的固体催化剂。

二、沸石矿物的物理化学性质

1. 沸石的吸附性能

沸石的物理化学性质都与其特有的晶体结构密切相关。一切固体物质表面的原子或分子和固体内部的原子或分子所处的状态是不同的。在固体内部原子或分子所受的吸引力是对称的,它均匀地分布在周围的原子或分子上,处在力场饱和的平衡状态;而表面的原子或分子所受的力则是不对称的,也就是说固体表面有过剩的表面自由能,即表面有吸附场存在,这种吸附称为色散力,是固体表面对气体或液体具有吸附作用的原因。当气体或液体进入吸聚力场作用范围时,就会被吸附,从而降低固体表面的自由能。这种不饱和力场的作用范围,大约相当于分子直径的大小,也就是零点几个纳米左右。

从上述情况可知,一切固体物质的表面都有吸附作用。实际上,只有多孔物质或磨得很细的物质,由于具有很大的表面积,才有明显的吸附作用,被称为吸附剂。如活性炭、硅胶、活性氧化铝和沸石等。

脱水后的沸石,由于空腔和通道中的水分均已丧失,但晶体并未破坏,变成了一个疏松多孔的海绵状体,因而具有吸附性。

1896 年发现脱水沸石能吸留酒精、苯等液体。

1909 年发现脱水的菱沸石能吸附氨、硫化氢等气体。至本世纪 20 年代开始对沸石的吸附性能进行了系统的研究(徐邦梁,1980)。同其它吸附剂相比,沸石的吸附有它自己的特点。

1) 吸附量大

沸石之所以能大量吸附其它物质,主要是由它独特内部结构决定的。当沸石格架中的水被赶走后,形成一个个内表面很大的孔穴,可吸附并储存大量的分子。以 A 型分子筛为例,其内表面积可估算如下:A 型分子筛的晶胞参数为 $a=12.3$,每个晶胞中含有一个 α 笼的表面积为 $\pi r^2=4\pi(11.4/2)\approx 4002$ 。每个晶胞含有 $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$,表面积约 $(400\times 10^{-20})/(364\times 10^{-23})\text{m}^2/\text{g}\approx 1100\text{m}^2/\text{g}$ (但实际上八元环为两个相邻的 α 笼所共用,加上晶体不完整,部分内表面不能利用等原因,还需打些折扣,内表面积要偏低些)。沸石的内表面远比一般颗粒外表面大。一微米大小的一般固体颗粒每克仅有几个平方米的表面积,而每克沸石的内表面积竟有近千平方米。因此,沸石的吸附量远远超过其它吸附性物质。

沸石具有高效吸附性能,特别是对 H_2O 、 NH_3 、 H_2S 、 CO_2 等极性分子具有很高的亲和力。尤其是对水,即使在低相对湿度和低浓度、高温等不利条件下仍能吸附。一般沸石相互沟通的孔道和孔穴,其孔径仅零点几个纳米,最大孔穴的直径也只有几个纳米,它们刚好能装得下分子。这样处于脱水沸石孔道或孔穴中的分子,受到各方面孔壁表面的吸聚力(即色散力)的作用,便产生孔壁场叠加,形成超孔效应,使其吸引力特别强。因为色散力随距表面的距离增大而迅速减小,再加上硅胶和活性氧化铝的孔径较沸石大得多,所以它们的吸附作

用力远比沸石小。

另外沸石与活性炭等吸附剂不同,活性炭的吸附力完全是色散力,而沸石不仅色散力很大,而且还有较大的静电力,这种静电力,主要是因为沸石晶格孔穴中分布有阳离子,同时部分格架氧也具有负电荷,这样在这些离子周围便形成强大的电场。

沸石因有色散力和静电力的共同作用,故其吸附力特别强大,以致对低浓度、高温和高速的极性流体,仍有较大的吸附作用。正因为静电力的关系,沸石对极性、不饱和以及易极化分子具有优先的选择吸附作用。

2) 选择性吸附

1925 年发现脱水菱沸石能强烈地吸附水、甲醇、乙醇而完全不能吸附乙烷、丙酮和苯,即具有选择性吸附的特性。如上所述,沸石晶体内部存在很多孔穴和孔道,它们的体积占沸石总体积的 50% 以上,而且孔穴、孔道大小均匀、固定,和普通分子的大小相当。一般孔穴直径在 $(6\sim 15)\times 10^{-10}\text{m}$ 之间,孔道直径约在 $(3\sim 10)\times 10^{-10}\text{m}$ 之间。很明显只有那些直径比较小的分子,才能通过沸石孔道被吸附,而直径大的分子,由于不能进入沸石孔穴,则不能被沸石吸附,因此沸石的选择吸附、筛分分子性能决定于沸石的孔径和被吸附分子的大小。沸石除了有巨大内表面之外,还有约占总表面 1% 的外表面,这些外表面是不具有选择吸附特性的,因而能吸附一部分直径较大的分子。

3) 静电吸附

沸石具有较大的静电吸引力,在它的铝硅酸盐格架上的电荷,即阴离子晶格上的负电与平衡阳离子正电的电荷中心,在空间上是不重叠的,所以其空穴有很高的静电吸引力,因而对具有偶极矩或四极矩分子的物质,以及具有可极化分子的物质,显示出很大的亲合力。对极性物质的吸附容量,一般是随着沸石晶胞中阳离子数的增加而升高。

2. 沸石的离子交换性能

沸石另一个重要性能是可以进行可逆的阳离子交换。通过这种交换,又改进了沸石的吸附和催化性能,从而使沸石获得了更广泛的应用。离子交换性能是沸石油井水泥抗盐侵的关键。而纯油井水泥受盐侵时性能变坏,加入沸石之后,大量的金属离子转移到沸石颗粒的可交换性表面上,减少了水泥浆中水泥颗粒受盐侵的程度,使良好的水泥浆性能得以保持。

常见的天然沸石,如斜发沸石和丝光沸石都具有很高的阳离子交换容量。斜发沸石的理论交换容量为 213 毫克当量/100g,丝光沸石的理论交换容量为 230 毫克当量/100g。而片沸石的离子交换性能不如斜发沸石和丝光沸石。

有人曾利用竞争阳离子对丝光沸石岩铵容量的影响进行碱金属和碱土金属阳离子交换顺序的研究。研究结果指出,碱金属交换顺序为: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, 碱土金属为: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。

沸石的离子交换性能,主要与沸石结构中的硅铝比的高低、沸石孔穴的大小、阳离子位置以及阳离子的性质有关。

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。硅铝比高,则铝替代硅少, Al_2O_3 四面体所形成的电荷较少,格架电荷亦较低。为平衡这些电荷而进入沸石中的阳离子也少,因此影响离子交换。

沸石孔穴的大小,直接影响离子交换的进行。沸石中阳离子的位置,一般在沸石的孔穴或孔道内,在结构比较密集的沸石中,只有一种阳离子位置,并为阳离子完全占据。在结构比

较开阔的沸石中,通常有几种阳离子位置,它有时仅部分地被占据。

除此之外,沸石的离子交换作用还与阳离子的性质有关。对不同的阳离子,交换的顺序和难易程度不同。如 A 型沸石对阳离子选择性交换的顺序为 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$ 。除 Li^+ 之外,沸石 A 对离子交换的选择性随阳离子半径的增大而降低,这主要是由于离子半径增大,与格架氧的作用力减小的原因。 Li^+ 离子因为强烈水合的屏蔽效应,降低了与格架氧离子的作用能,从而对它的选择性也降低。与 Ag^+ 和碱土金属离子 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 等交换能力很强。沸石的离子交换作用改变了晶体内的电场,从而使吸附和催化性能发生重大变化。同时,阳离子总会部分堵塞沸石的孔道,造成有效孔径的改变。而孔径也直接影响着沸石的吸附性能。

第二节 沸石矿物的分类

一、沸石矿物的构造和分类

沸石是包括一大群架状构造的铝硅酸盐,已知有 30 多种(包括合成沸石)不同的格架拓扑(结构)和无限数的可能。简单说来,沸石的构造是由三维硅(铝)氧四面体格架组成,一般具有下列特点:(1)每个四面体中心为硅(或置换的铝)原子,周围有 4 个四面体配位的氧原子,形成沸石构造的基本单位。(2)硅(铝)氧四面体以公用顶角彼此相接,形成各种形式的格架,但两个铝氧四面体一般不能直接相连。(3)由铝氧四面体所产生的电荷不平衡是由碱金属或碱土金属阳离子(平衡离子)来抵偿的,它们占据在格架构造中的空洞和孔道的一定位置。(4)硅(铝)氧四面体排列成单和双 4,6,8 元环(S4R , S6R , S8R , D4R , D6R , D8R)以及其他构形单位,如 4-1,5-1 和 4-4-1 单位,称为次级单位(SBU, Meier, 1968 年),由它们和它们联合起来形成各种沸石的空洞和孔道。(5)沸石的构造单位有时包括一些多面体,如截角立方八面体(α 或 26 面体,型 I),截角八面体(β 或 14 面体,型 I),方碱沸石单位(γ 或 18 面体),双 8 元环(δ 或 10 面体),钙霞石单位(ϵ 或 11 面体),以及钠菱沸石单位(14 面体,型 I),插晶菱沸石单位(17 面体),菱沸石单位(20 面体),毛沸石单位(23 面体),八面沸石单位(26 面体,型 I)等,称为三级单位(Barrer, 1968 年)。(6)由这些构造单位——单 4 元环至大型多面体的连结形式的不同构成,形成了带有各种形式的空洞和孔道的,多种架状构造的沸石矿物。

沸石的结晶构造的研究,到本世纪 30 年代才开始,第一个沸石的构造分析为方沸石(Taylor, 1930 年),同年也提出钠沸石的格架构造方案(Pauling, 1930 年)。菱沸石的结晶构造虽在 1933 年曾有报告(Wyart, 1933 年),后来发现并不正确(Dent & Smith, 1958 年)。同年,还发表了纤维状沸石(钠沸石、中沸石、钙沸石、杆沸石、钡沸石)的构造研究的报告(Taylor et al., 1933 年)。以后直到 1956 年新合成的沸石 A 构造的分布,几乎 20 多年间未见有关沸石构造的研究报告。在这段时期,直到近年来,都是根据形态特征将沸石矿物分为 4 种类型:(1)三维架状构造,具有三方向的均匀结合力,包括方沸石,菱沸石,钠菱沸石,交沸石,插晶菱沸石,丝光沸石等;(2)片状构造,弱结合的片状铝硅酸盐,包括柱沸石、片沸石、辉沸石等;(3)纤维状构造,横向弱结合的链状铝硅酸盐,包括钡沸石、中沸石、钠沸石、钙沸石、杆沸石等;(4)未分类的,如锶沸石、八面沸石、水钙沸石、浊沸石、钙十字沸石等(Bragg, 1937 年)。这里需要重申的是所有沸石都是架状构造的铝硅酸盐,并且所有沸石构造都是三维的。

这里的构造形态仅能用以表示形态特征或结晶习性或解理,如片状沸石具有纤维状习性。

随着合成沸石的迅速发展,沸石构造的研究也兴盛起来。近年来 X 射线衍射、红外光谱、核磁共振等方法的显著进展,使我们对沸石的构造有了进一步的深入了解。可以说,除了 30 年代已明确的纤维状杆沸石、钡沸石和钙沸石外,所有其他沸石构造包括方沸石、钠沸石、中沸石构造的再分析,都是在 50 年代后期以后确定的,它们的年代顺序是斜钙沸石(1955 年),八面沸石(1956 年,1958 年,1964 年),菱沸石(1958 年,1963 年),毛沸石(1959 年),插晶菱沸石(1959 年),钠沸石(1960 年,1964 年),丝光沸石(1961 年),交沸石(1961 年),钙十字沸石(1962 年),环晶沸石(1963 年),水钙沸石(1963 年),锶沸石(1964 年),纤沸石(1965 年),方沸石(1965 年),钠菱沸石(1966 年),辉沸石(1966 年),八面沸石(1966 年),镁碱沸石(1966 年),钾毛沸石(1967 年),浊沸石(1967 年),柱沸石(1967 年),汤河原沸石(1967,1969 年),片沸石(1967 年,1968 年),镁钾沸石(1974 年,1975 年),斜发沸石(1975 年),钠红沸石(1975 年)。因此,沸石的构造分类主要是在 60 年代才提出的(Smith,1961;Fisher & Meier,1965 年,1968;Breck,1971 年)。这些沸石的构造分类主要是根据已知的格架拓扑(结构)做出的,根据布雷克(Breck,1974 年)沸石构造分类包括 7 个群,每个群的沸石有共同的次级单位(SBU),在某些沸石并含有各种多面体的三级单位。沸石的构造分类,如表 1-3 所示。

表 1-3 沸石矿物的构造分类

群	次 级 单 位 (SBU)	代 表 矿 物
1	单 4 元环(S4R)	方沸石
2	单 6 元环(S6R)	毛沸石
3	双 4 元环(D4R)	合成沸石 A 型
4	双 6 元环(D6R)	菱沸石
5	复合 4-1, T_5O_8 单位	钠沸石
6	复合 5-1, T_8O_{16} 单位	丝光沸石
7	复合 4-4-1, $T_{10}O_{20}$ 单位	片沸石

表 1-3 内 1 群矿物包括方沸石、交沸石、钙十字沸石、水钙沸石、浊沸石、汤河原沸石和方碱沸石(并含三级的多面体记 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$)。2 群矿物包括毛沸石(并含三级的多面体片笼 ϵ , 23 面体),钾毛沸石(并含三级的多面体笼 ϵ , 14 面体 I 型),插晶菱沸石(本身含椭圆形 17 面体),镁钾沸石(并含 14 面体 I 型)。3 群矿物包括合成沸石 A 型, N-A 型, ZK-4 型, 未发现天然对应物。4 群矿物包括菱沸石(本身含 20 面体),碱菱沸石(本身含 14 面体 I 型),碱菱沸石(与菱沸石为同构造型),八面沸石(并含三级的多面体笼 β , 26 面体 I 型)。5 群矿物包括钠沸石、钙沸石、中沸石、杆沸石、纤沸石、钡沸石。6 群矿物包括丝光沸石、环晶沸石、镁碱沸石、柱沸石。7 群矿物包括片沸石、斜发沸石、辉沸石、锶沸石。5, 6, 7 群矿物皆不含三级单位。多数沸石的构造是相当复杂的,并且不容易想像;就是多数沸石的格架构造也是复杂的,比较容易理解的是合成沸石 A;立方体排列的 β 笼,由 D4R 连结。其它沸石格架只用简单的词句来解说也是很困难的,对各种沸石构造的解说,可参阅有关著作。现在对各种沸石的结晶学数据和构造性质,如格架密度(克/毫升)、空腔体积(毫升/毫升)、孔道体系(维

数,方向)、主要自由孔径(环元数、环数、开口直径A)等都取得了测定数据。其中以脱水后空腔和孔道的性质对确定其物理与化学性质有重要关系,如毛沸石由于在构造上有与A型分子筛相似的孔径,其吸附性亦相似。现已认出沸石有三种类型的孔道体系:(1)一维体系,孔道不彼此连通,如方沸石、浊沸石、镁钾沸石等。(2)二维体系,孔道在平面方向彼此连通,如5,6,7群沸石和插晶菱沸石,汤河原沸石。(3)三维体系,孔、道可彼此连通,A型:孔道等大小,所有孔道的自由直径与方向无关皆相等,如菱沸石、八面沸石、毛沸石等;B型:由三维连通孔道组成,孔道是非等大小的,其中一个或二个等大小孔道与较小的第二或第三孔道连通,如钠菱沸石和钾毛沸石,主要孔道平行c轴与两个平行α轴的较小孔道连通。沸石构造中的阳离子和水分子的位置,对于了解沸石的吸附、催化、离子交换等性能有很大的帮助。过去由于精确的资料较少,从阳离子对吸附分子的大小直接地影响来看,曾推测这些阳离子占据在接近孔道的开口处;再从沸石的脱附自由的水分子和阳离子交换过程对其格架构造影响甚微来看,认为它们一般是占据在孔道体系内。在构造比较密集的沸石中,如钠沸石和水钙沸石,就是这样。所有阳离子和水分子都是在孔道内定位的,并且仅有一种阳离子位置是被完全占据着。钠沸石的钠离子和4个格架氧,2个水分子直接结合,水分子通过氢键与格架氧和钠离子结合。水钙沸石的钙离子位于孔道交叉处与4个水分子和2个阳离子结合,水分子与钙离子结合, $H_2O/Ca^{2+}=4$ 。属于这种类型的沸石尚有锶沸石、交沸石、片沸石、中沸石、丝光沸石、钙十字沸石、钙沸石、辉沸石、杆沸石、汤河原沸石等。钡沸石、柱沸石的阳离子虽位于空洞内,亦与格架氧和水分子结合,水分子则位于空洞或孔道内,亦应属此种类型。在构造比较疏阔的沸石中,通常有几种阳离子位置,如沸石A型起码有两种阳离子位置,八面沸石起码有三种阳离子位置。它们分别占据构造的部分位置,阳离子与包围的水分子配位,而不是与格架氧直接配位。沸石A型钠离子有8个在α笼6元环中央的三次轴位置(SⅠ),4个在8元环与水分子结合(SⅡ)。水分子在α笼排列成五角十二面体,4个在β笼内。它们都不占据在孔道内。沸石构造内含有三级单位多面体或本身具多面体单位的矿物,都属此种类型。这些沸石的阳离子和水分子的位置如表1-4所示。

表 1-4 某些沸石的阳离子和水分子位置

矿 物	阳 离 子 位 置	水 分 子 位 置
菱沸石	在空洞(20面体)中与4水分子配位	在空洞中,5水分子/钙离子
钠菱沸石	在双6元环中央,2阳离子/单位晶胞	可能在孔道内
毛沸石	在ε笼(11面体)内	不详
钾毛沸石	K ⁺ 在ε笼,不能交换,Ca ²⁺ 在双6元环内,Mg ²⁺ 在14面体内	10个与阳离子配位,5个在孔道内移动
八面沸石	17个阳离子(Na ⁺ ,Ca ²⁺)在β笼内近SⅠ与水分子成四面体配位;每笼内有4个这种阳离子位置,每阳离子被5个格架氧和3个水分子成歪扭八面体状围绕。26个阳离子未准确定位,但可能占据在β笼内邻近单6元环位置	235个水分子,每β笼内4个,其余分配在大形的笼内

二、沸石矿物的分类小结

1. 按形态特征分类

上面讲过,沸石是架状构造的铝硅酸盐。它们的构造都是三维的,但根据晶体形态特征

或结晶习性,可将沸石矿物分为四种类型:

(1)三维架状构造。具有三方面的均匀结合力,包括方沸石、菱沸石、钠菱沸石、交沸石、插晶菱沸石、丝光沸石等;

(2)片状构造。具弱结合的片状铝硅酸盐。包括柱沸石、片沸石、辉沸石等。

(3)纤维构造。横向弱结合的链状铝硅酸盐。包括钡沸石、中沸石、钠沸石、钙沸石、杆沸石等;

(4)未分类的如锶沸石、八面沸石、水钙沸石、浊沸石、钙十字沸石等。

2. 按孔道体系分类

沸石有三种类型的孔道体系:

(1)一维体系:孔道彼此互不连通,如方沸石、浊沸石、镁钾沸石等。

(2)二维体系:孔道在平面方向彼此连通,如钠沸石、钙沸石、中沸石、杆沸石、纤沸石、钡沸石、丝光沸石、环晶沸石、镁碱沸石、柱沸石、片沸石、斜发沸石、辉沸石、锶沸石以及插晶菱沸石、条沸石等。

(3)三维体系:孔道可彼此通连,分 A、B 型两种。

A 型:孔道大小相等,所有孔道的自由孔径与方向无关,皆相等,如菱沸石、八面沸石、毛沸石等。

B 型:由三维连通孔道组成,孔道的孔径大小不等,其中第一个方向或第二个方向孔道大小相等与较小的第二方向、第三方向孔道相连通,如钠菱沸石和钾毛沸石,其主要平行 c 轴的孔道与两个平行 a 轴的较小的孔道连通。

3. 按内部构造分类

随着合成沸石的迅速发展,沸石构造的研究也随之深入,近年来由于 X-射线衍射、红外光谱、核磁共振等方法的显著进展,对沸石内部构造有了进一步的了解。沸石的构造分类主要是在六十年代才提出的,布里克(Breck, 1974 年)根据沸石构造分类分为 7 个群,见表 1-5;梅尔(Meier)将沸石分为八个族。

表 1-5 沸石矿物的构造分类

群	次级单位 (SBU)	代表矿物	矿物
1	单 4 元环 (S4R)	方沸石	交沸石、钙十字沸石、水钙沸石、浊沸石、条沸石、方碱沸石
2	单 6 元环 (S6R)	毛沸石	钾毛沸石、插晶菱沸石、镁钾沸石
3	双 4 元环 (D4R)	合成沸石 A 型	N-A 型、ZK-4 型(未发现天然对应物)
4	双 6 元环 (D6R)	菱沸石	碱菱沸石、八面沸石
5	复合 4-1, T_3O_8 单位	钠沸石	钙沸石、中沸石、杆沸石、纤沸石、钡沸石
6	复合 5-1, T_3O_{16} 单位	丝光沸石	环晶沸石、镁碱沸石、柱沸石
7	复合 4-4-1, $T_{10}O_{20}$ 单位	片沸石	斜发沸石、辉沸石、锶沸石

(1)布里克的分类。布里克将沸石分为七个群,各群代表矿物分别为:方沸石、毛沸石、合成沸石 A 型、菱沸石、钠沸石、丝光沸石和片沸石。

(2)梅尔的分类。梅尔将沸石分为八个族。它们是:方沸石族、钠沸石族、菱沸石族、钙十字沸石族、片沸石族、丝光沸石族、八面沸石族和浊沸石族。

此外,根据沸石所含阳离子的不同,尚可分为 Ca—Na 和 K—Ba 两类。K—Ba 沸石的相对密度和折光率一般都较高,并可根据相对密度和折光率进行区别如图 1—2 所示。Ca—Na 类沸石的延长符号和双折射率则是其主要区分特征。

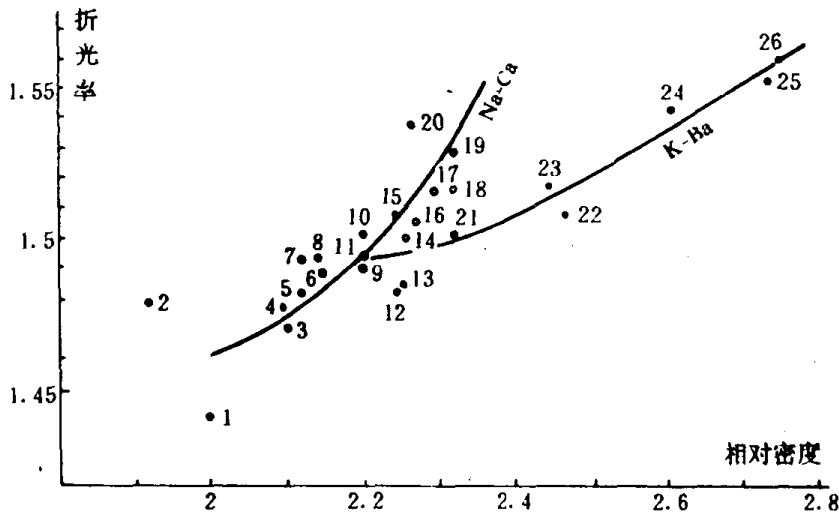


图 1—2 Ca—Na 沸石和 K—Ba 沸石的折光率与相对密度关系

1—毛沸石;2—八面沸石;3—钠菱沸石;4—丝光沸石;5—菱沸石;6—环晶沸石;7—钙钠菱沸石;
8—束沸石;9—条沸石;10—片沸石;11—钙十字沸石;12—钠沸石;13—方沸石;14—斜钙沸石;
15—柱沸石;16—中沸石;17—钙沸石;18—浊沸石;19—杆沸石;20—水钙沸石;21—钡钙十字沸
石;22—交沸石;23—锶沸石;24—钾杆沸石;25—钡沸石;26—钡钙沸石

第三节 沸石矿物各论

(1)辉沸石(束沸石)Stilbite $\text{NaCa}_2[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{38}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$,化学成分中部分 Ca、Al 置换 Na、Si,Na、Al 置换 Si。Si/Al 在 2.47~3.85 之间。

单斜晶系,针状、片状、束状集合体,如图 1—3 所示。主要为白色或黄色,少数为棕色到红色。双晶通常沿(001),互成连晶。解理(010)。解理面呈珍珠光泽。相对密度 2.09~2.20,硬度 3.5~4.0,二轴晶(—), $2V=30^\circ\sim 50^\circ$,光轴面平行(010),折光率 $\alpha=1.489\sim 1.491$; $\beta=1.498$, $\gamma=1.499\sim 1.503$ 。 $\alpha \wedge \alpha=5^\circ$ 。辉沸石具有二维孔道体系, $\perp a$ 方向孔径为 $4.1 \times 6.2 \times 10^{-10}\text{m}$; $\perp c$ 方向孔径为 $2.7 \times 5.7 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

热重分析:阶段 100℃,200℃,17%。

差热分析:吸热 191℃,262℃,放热 500℃。

热稳定性:超过 200℃,结构开始破坏;温度高于 400℃结构完全破坏。

辉沸石是 1756 年在冰岛玄武岩的气孔中发现的第一个沸石矿物。辉沸石是热液蚀变产物,可产于火山岩的气孔或裂隙中,也可产于浅岩、深成岩和变质岩的裂隙中。

红辉沸石(淡红沸石或红束沸石)Stellerite $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 是辉沸石中不含 Na 的变种。斜方晶系,板状,解理(010)完全,相对密度 2.13,二轴晶(—), $2V=47^\circ \pm 20^\circ$ 。折光率 $\alpha=1.4848$, $\beta=1.4964$, $\gamma=1.4979$ 。

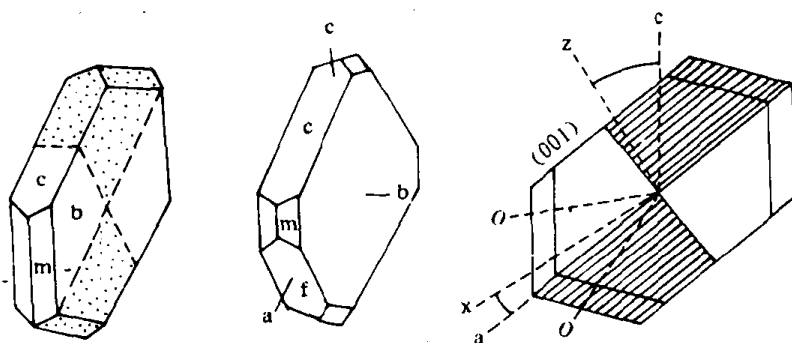


图 1-3 辉沸石的晶体(左、中)和光性方位(右)

热重分析:17%。

热稳定性:300℃结构不变。

红辉沸石是 1909 年在加拿大玄武岩中发现的。

亚辉沸石 Hypostilbite 是一种 SiO_2 含量为 52%~53% 的低硅沸石。

钙辉沸石 Puflerite 是一种 Ca 的低硅沸石。

(2) 钠沸石 Natrolite $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 常含有明显的 Ca, 以 $2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ 的形式出现。Si/Al 在 1.44~1.58 之间, 斜方晶系, 如图 1-4 所示, 为针状、柱状, 放射状或纤维状集合体, 白色, 也可呈浅灰、淡黄、淡红至红色。双晶(110), 解理(110)($\bar{1}\bar{1}0$)。相对密度 2.20~2.26, 硬度 5。玻璃光泽, 有时略带丝绢光泽, 以纤维状者最明显。二轴晶(+), $2V=58^\circ \sim 64^\circ$, 折光率 $\alpha=1.473 \sim 1.483$, $\beta=1.476 \sim 1.486$, $\gamma=1.485 \sim 1.496$ 。钠沸石具有强双折射率($\gamma-\alpha=0.013$)。钠沸石的结构中有两种类型孔道: 一种平行 c 轴, 自由孔径为 $2.08 \times 10^{-10}\text{m}$; 另一种垂直 c 轴, 自由孔径为 $2.6 \times 3.9 \times 10^{-10}\text{m}$ 。钠沸石在酒精灯火焰上可以烧融, 熔融后的钠沸石呈透明球体。

钠沸石变种: 锰钠沸石 Manga-natrolite。

热重分析: 阶段 240℃, 9.7%。

差热分析: 吸热 350℃。

热稳定性: 565℃形成新结构, 785℃变为无定形。

钠沸石是 1758 年在爱尔兰玄武岩中发现的。



图 1-4 钠沸石晶体结构

(3) 菱沸石 Chabazita $(\text{Ca}, \text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 化学

成分中部分 $(\text{Na}, \text{K})\text{Si} \rightleftharpoons \text{CaAl}$, 以及 $\text{Ca} \rightleftharpoons 2\text{Na} \rightleftharpoons 2\text{K}$ 。菱沸石是一种主要的 Na-Ca 沸石。Si/Al 在 1.6~3 间, 沉积作用形成者在 3.2~3.8 之间, 常常含多量的钠或钾以及钠钾。它属三方晶系, 菱面体如图 1-5 所示, 集合体成致密块状。无色、白、红等色。沿(0001)形成的贯穿双晶, 最为常见如图 1-6 所示, 解理($10\bar{1}1$)清楚。相对密度 2.05~2.10。硬度 4~5。一轴晶(-), 折光率 $\epsilon=1.48 \sim 1.50$, $\omega=1.480 \sim 1.50$ 。Richard L. Hay 所研究的低温沉积菱沸石的折光率, 稍低于非沉积的菱沸石, 一般为 1.465~1.468。菱沸石对阳离子的选择交换顺序如下: $\text{K}^+ > \text{Ag}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+$ 。菱沸石具有三维孔道体系, 其孔径分别为 $6.7 \times 10 \times 10^{-10}\text{m}$; $3.7 \times 4.2 \times 10^{-10}\text{m}$; $2.6 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

热重分析: 连续 23%。

差热分析: 吸热 250~300℃。

热稳定性:700℃结构不变。

菱沸石是1772年在爱尔兰玄武岩中发现的。在美国阿利桑那、内华达、意大利的沉积岩中均有产出。菱沸石作为低温硫化物矿脉的脉石矿物之一,近代热泉中也有产出。

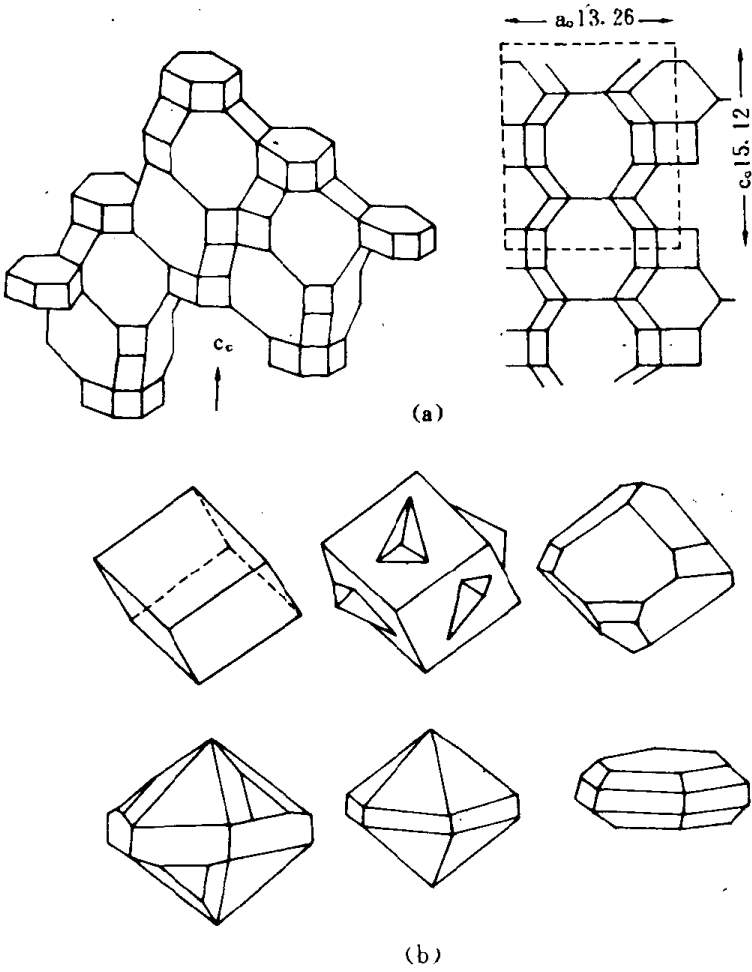


图 1-5 菱沸石的结构(a)和晶体形状(b)

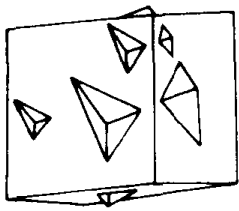


图 1-6 菱沸石的贯穿双晶

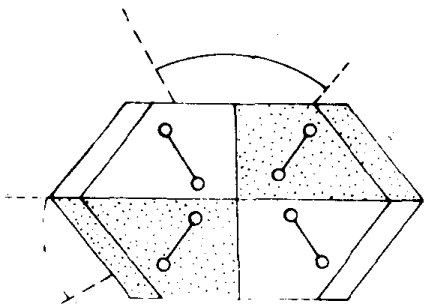


图 1-7 交沸石的光性方位

(4)交沸石 Harmotome $Ba[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 6H_2O$, 交沸石常含少量 K,单斜晶系,Si/Al 在 2.31~2.53 间。柱状。无色透明、白色、肉红色、灰色、黄色等,玻璃光泽。双晶依(001)、(021)、(110),常成相互穿插的贯穿双晶,解理(010)。相对密度 2.35~2.442,硬度 4.5。二轴晶(+), $2V=80^\circ$,折光率; $\alpha=1.503\sim1.508$; $\beta=1.505\sim1.509$; $\gamma=1.508\sim1.514$,如图 1