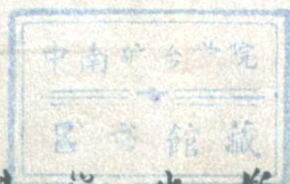


338240

沸石矿物与应用研究

(论文集)

中国科学院地质研究所 著



科学出版社

沸石矿物与应用研究

(论文集)

中国科学院地质研究所 著

科学出版社

1979

内 容 简 介

沸石是一种新的、具有广泛应用前途的矿物资源。由于它除了具有吸附分离性质、离子交换性质、催化性质以及耐酸性、耐辐射性、成本低等特点外,作为敏感的、可靠的指示矿物还具有一定的地质意义,所以国内外对于沸石的研究工作越来越重视。

本文集是近几年来中国科学院地质研究所矿物组及该组与兄弟单位协作完成的部分研究成果,内容较为广泛,包括有关沸石矿物的发展现状、沸石矿床地质、沸石矿物学、沸石的物理化学、沸石应用以及用珍珠岩、叶蜡石合成人工沸石(分子筛)等16篇文章。同时附有国外有关沸石矿物学方面的系统资料。可供地质工作者和从事沸石研究的专业人员参考使用。

沸石矿物与应用研究

(论文集)

中国科学院地质研究所 著

*

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

*

1979年3月第一版 开本:787×1092 1/16

1979年3月第一次印刷 印张:12 3/4 插页:2

印数:0001—3,630 字数:290,000

统一书号:13031·944

本社书号:1335·13—14

定价: 2.05 元

序 言

沸石是含水的骨架状铝硅酸盐。自从 1756 年在冰岛玄武岩杏仁孔内首次发现沸石以来,已发现的沸石种类有 36 种,其中大多数在自然界很少。最常见的作为各种沉积岩和低级变质岩的重要造岩矿物组分的沸石矿物有:钙十字沸石、片沸石、镁碱沸石、斜发沸石、毛沸石、菱沸石、丝光沸石、浊沸石、方沸石等。

沸石的产状类型很复杂,它与各种岩石(岩浆岩、喷出岩、火山-沉积岩、沉积岩等)有关。按照成因特征,可分为内生沸石和外生沸石。内生沸石虽然种类很多,晶形大且好,但这种沸石多为火山岩气孔和裂隙的充填矿物,一般仅具矿物学意义。外生沸石即沉积沸石是分布很广的沸石。由于沉积沸石一般颗粒很细,故长期以来很少发现。自本世纪 50 年代以来,随着 X 射线衍射技术在地质领域中的广泛应用,这种层状沸石广为发现。据报道,在世界 40 多个国家中,已发现的沉积沸石矿床达 1000 多处。

由于天然沸石在各种火山-沉积岩和热液变质产物中广泛分布,所谓的“沸石相”,它代表了一定的地质环境,因此,这个矿物族具有很大的地质意义。它与粘土矿物一样可能成为各种地质环境的敏感的可信的指示矿物。有人认为,在不久的将来,沸石将象粘土矿物一样成为研究的普遍对象。

沸石矿物族具有很大的意义还在于它的独特性质及其在工农业方面的应用。我们知道,在沸石内部硅(铝)氧组成的骨架中,有很多形状规则、大小一定的空腔和连接这些空腔的通道,在这些具有很大大内表面的空腔和通道中存在着水分子和阳离子,而这些水分子和阳离子与结构的维系力较弱。沸石的这种特殊结构决定了沸石具有吸附、分离流体的性质、选择离子交换性质、催化性质等,因此它是一种很好的吸附剂、离子交换剂、催化剂和催化剂载体等。现在,人工合成沸石,即人们常说的分子筛已经在国民经济各部门获得广泛的应用。天然沸石的应用在国外已取得很大进展,这与天然沸石具有优于合成沸石的热稳定性、耐酸性、耐辐射性以及成本低、储量大等特点有关。目前,天然沸石的应用是多种多样的。它可应用于酸性气体的干燥和吸附、空气中富集氧气、火山灰水泥和轻质砖瓦的原料、纸张、塑料、涂料、树脂的充填剂、土壤的改良剂和保肥剂、鸡、猪的辅助饲料及其粪便处理剂、石油化工的某些催化剂、废液和废物中的氨态氮、重金属、放射性 Sr^{90} 、 Cs^{137} 的处理剂等等。可以认为,天然沸石是很有前途的矿物资源。

当前,国外对于天然沸石的研究越来越重视。在 1967—1976 年十年期间,国际上曾先后召开了八次有关沸石专业的会议,1976 年 6 月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“天然沸石委员会”(ICNZ)。

我国也是一个沸石资源丰富的国家,自 1972 年以来,我国也相继在十八个省、自治区内发现了 100 多个矿点、矿床,其中有的在储量、矿石品位和矿石稳定性方面能够满足工农业生产的需要。经过广大地质和科技人员的共同努力,我国已初步摸索和总结出我国沸石的成矿规律、找矿方向和评价方法;研究了我国沸石矿物学、物理化学等方面的性

质。更为可喜的是,天然沸石在从海水、盐湖水等提取钾盐、制备甲苯歧化和烷基转化催化剂、含氯化氢的氯甲烷的干燥、工业废气中 SO_2 、 NO 的消除和回收、农业上的土壤改良、制备辐射源等研究方面都取得很大的成绩,其中有的已达到或接近了实际应用水平。1977年9月由中国科学院地质研究所召开了全国沸石应用座谈会;1977年11月份由国家地质总局召集了全国沸石矿地质工作现场会。这两个全国性会议促进了我国沸石研究工作的发 展。

为了进一步促进对沸石在各个领域的研究和实验,为了交流有关沸石方面的研究资料以供各方面专业人员的参考,我们根据几年来的研究成果,整理和汇编了这本文集。这本文集包括了沸石的矿床地质、矿物学、物理化学、晶体化学、应用实验等方面的内容,同时还加进了我们过去研究用天然原料合成分子筛的内容。其中有的文章是与天津市制盐工业研究所、国家建委地质中心实验室、浙江省地质局、浙江省非金属地质队、浙江省丽水地区科委、浙江省缙云县科委、天津大学等单位协作完成的。

限于我们的水平和试验技术、条件,我们的工作还不够深入、细致,反映在文集 中的缺点错误在所难免,恳请读者批评指正。

中国科学院地质研究所

1978年3月

目 录

近二十年来天然沸石矿物研究的概况·····	赵宗溥 (1)
浙江缙云沸石矿地质矿床概况·····	赵宗溥 苏明迪 李达周 (13)
浙江缙云白垩纪蚀变火山岩中的斜发沸石和丝光沸石·····	茅祖兴 冯锦江 张振禹 曹天民 (49)
Na 型丝光沸石和H型丝光沸石的X射线粉晶衍射分析·····	张振禹 (57)
从四面体平均体积谈沸石的形成及某些性质·····	曾荣树 (68)
沸石的离子交换性质与沸石含量的测定·····	茅祖兴 冯锦江 (76)
● 丝光沸石岩的物理化学性质·····	张铨昌 张振禹 郭伯芝 刘蔚玲 纪蔚秀 (85)
浙江缙云斜发沸石岩物理化学性能的初步研究·····	杨华蕊 韩 成 梁春林 邱秀文 别婉林 刘加林 (95)
利用天然丝光沸石岩制备甲苯歧化催化剂的研究·····	天津大学化工系基本有机化工教研室 中国科学院地质研究所六室 (103)
利用天然沸石改良土壤的试验·····	中国科学院地质研究所 浙江省缙云县科学技术委员会 (112)
利用气相色谱法对天然沸石氧氮分离性能的实验研究·····	戴长禄 (123)
天然沸石岩在海水提钾应用中质量检验方法的初步研究·····	海水提钾质量检验方法工作组 (131)
沸石交换容量的测试·····	沸石交换容量测试小组 (140)
利用珍珠岩合成13X型分子筛的实验研究·····	茅祖兴 杨华蕊 (149)
利用叶蜡石合成A型分子筛的实验研究·····	陈开惠 刘秉光 戴长禄 (161)
我国若干沸石和沸石岩的X射线粉晶衍射、差热、热重和红外吸收图谱·····	张振禹 茅祖兴 李幼琴 (173)
附录: 天然沸石矿物学资料汇编·····	(179)

近二十年来天然沸石矿物研究的概况

赵 宗 溥

在不到二十年时间里,沸石矿物已从博物馆陈列品转为有广泛用途的工业矿物。这种变化是由于在 50 年代后期,在北美发现沸石矿物是新生代火山沉积岩的主要组分。这一重新发现在地质科学上具有很大的意义。自从天然沸石在美国、日本沉积岩内大量发现,并在工、农业许多领域开始利用以来,才引起世界各国对天然沸石的重视。产于世界各国沉积岩中的沸石已发现一千多处,其中有的产量非常大,并可低价开采。1972 年在日本和 1974 年在美国举行两次太平洋沿岸地区沸石讨论会。1974 年在苏联巴库举行苏联首届天然沸石开发与利用会议。1976 年在美国图桑市举行首届天然沸石产状、性质与利用国际会议,并成立了天然沸石国际委员会(ICNZ)。虽然天然沸石的工业利用还处在初期阶段,实际上它已广泛地应用于水泥、造纸、建材、土壤改良、三废处理、天然气、煤气净化、氧氮分离和石油化工催化剂等方面。许多国家均在从事勘查和开采沸石矿床,在日本月产约 7000 吨,在国外 12 个国家年产约 500,000 吨。在当前处于环境污染、能源和资源保护时代,天然沸石突出的物理化学性质在今后解决这些问题的过程中,将会得到更广泛地发现和利用。

一、沸石矿物定义和特性

沸石是一族架状构造含水铝硅酸盐矿物的类属性名称,包括已发现的 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。主要含 Na 和 Ca, 较少为 Sr, Ba, K, Mg 等金属离子,并且这些阳离子容许有相当运动自由,在一定限度内,有可逆地离子交换性。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 $(\text{Na}, \text{K})_x(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_y[\text{Al}_x + 2y\text{Si}_n - (x + 2y)\text{O}_n]m\text{H}_2\text{O}$ 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,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,称为分子筛效应。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。沸石虽然也是由 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 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。在烘烤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。还有,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,称为选择吸附性;能用它筛分大小不同

表1 沸石矿物发现年表*

发现年代	矿物	成 分	晶 系	发现产地、产状	在 沉 积 岩 内 产 地
1756	辉沸石 (stilbite)	$\text{NaCa}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{38} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	单斜	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	爱尔兰玄武岩	美国亚利桑那、内华达, 意大利
1772	菱沸石 (chabazite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	三方	爱尔兰玄武岩	
1775	交沸石 (harmotome)	$(\text{Ba}, \text{K}_2)(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	单斜	苏格兰玄武岩	
1784	方沸石 (analcime)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方、假立方或立方	爱尔兰玄武岩	美国西部怀俄明等地, 深海底
1785	浊沸石 (laumontite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	单斜	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)	$(\text{Na}, \text{Ca})_4\text{Al}_6(\text{Al}, \text{Si})_7\text{Si}_{12}\text{O}_{42} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	单斜	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	冰岛玄武岩	
	杆沸石 (thomsonite)	$\text{NaCa}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	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	意大利玄武岩	
1813	中沸石 (mesolite)	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	美国新科舍岛玄武岩	
1816	水钙沸石 (gismondine)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	单斜	意大利白榴玄武岩	
1822	锶沸石 (brewsterite)	$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	单斜	苏格兰玄武岩	
1823	柱沸石 (epistilbite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	单斜	冰岛玄武岩	
1824	钙十字沸石 (phillipsite)	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	斜方, 假单斜	冰岛玄武岩	美国西部, 非洲, 太平洋深海底
1825	插晶菱沸石 (levynite)	$(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_{11} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	三方	冰岛玄武岩	
	钡沸石 (edingtonite)	$\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	斜方	苏格兰玄武岩	
	碱菱沸石 (herschelite)	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	三方	意大利西西里玄武岩	美国亚利桑那

1842	八面沸石 (taujasite)	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	立方	西德玻基辉橄岩	
1864	丝光沸石 (mordenite)	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{44} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	斜方	美国新科舍岛暗色岩	美国西部, 日本, 苏联
1871	纤沸石 (gonnardite)	$\text{Na}_2\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{20} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	斜方	法国玄武岩	
1890	斜发沸石 (clinoptilolite)	$\text{Ca}(\text{Na}, \text{K})\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	单斜	美国怀俄明玄武岩	美国西部, 日本, 苏联, 保加利亚
	钾毛沸石* (offretite)	$(\text{K}, \text{Ca})_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	六方	法国玄武岩	
1897	钡交沸石 (wellsite)	$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	单斜	美国北加罗来纳橄辉岩片麻岩接触带	
1898	毛沸石 (erionite)	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_4\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{42} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	六方	美国俄勒冈流纹凝灰岩	美国内华达, 俄勒冈, 苏联
1905	环晶沸石** (dachardite)	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{40} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	单斜	意大利爱尔巴岛花岗岩晶岩	
1909	淡红沸石 (stellerite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{40} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	斜方	加拿大玄武岩	
1915	铯沸石** (pollucite)	$(\text{Cs}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{42} \cdot \text{H}_2\text{O}$	立方	意大利爱尔巴岛花岗岩晶岩	
1918	镁碱沸石 (ferrierite)	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{MgAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{40}(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	斜方	加拿大不列颠哥伦比亚玄武岩	美国犹他, 内华达
1952	汤河原沸石** (yugawaralite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	单斜	日本安山凝灰岩	
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	新西兰凝灰砂岩凝灰角砾岩	日本
1960	方碱沸石 (paulingite)	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{Al}_{13}\text{Si}_{13}\text{O}_{344} \cdot 700\text{H}_2\text{O}$	立方	美国华盛顿州玄武岩	
1962	十字沸石 (garronite)	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{44} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	斜方, 假正方	爱尔兰玄武岩	
1974	镁钾沸石** (mazzite)	$\text{K}_2\text{CaMg}_2(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{42} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	六方	法国橄辉玄武岩	
1975	钠红沸石** (barrerite)	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{40} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	斜方	意大利撒丁岛安山岩, 流纹岩	
1975	刃沸石** (cowlesite)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{40} \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$	斜方	美国俄勒冈玄武岩	

* 粒硅硼石 (bikitaite), 土磷铈铝石 (kchoeite), 沸方磷石 (viscite), 沸钾钨石 (ascrofine), 杆硅碱钙石 (mountainite) 及最近发现的沸钠钙石 (hiltairite), 沸钠钛石 (penkvilskite) 等, 虽皆含沸石水, 皆非沸石族矿物。

** 名称原则上采用旧有译名, 但有所选择。带**号者为在原译名基础上改译名或新译名。

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。还有,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,也是有效的固体催化剂。

二、沸石矿物及其产状

沸石的研究历史可追溯到220多年以前,最初发现的沸石矿物是产在冰岛玄武岩杏仁孔内的辉沸石,由于有自形美好的晶体和在吹管下加热时显示发泡现象,当时称为 zeolite,取自希腊文“沸”“石”两字 (cronstedt, 1756)。此后,陆续发现许多沸石矿物,沸石的研究继续进行了两个世纪。到二十世纪初,记载了近百种的沸石矿物。但自X射线结晶学兴起后,对许多早先命名的沸石名称发生怀疑,并证明其中有的是同义语,有的是命名错误,才逐渐消除了许多混乱的名称。最近通行的沸石矿物包括36种沸石,这些沸石矿物是根据化学成分,结晶构造和有关的物理性质确定的,其中有近年来发现的镁钾沸石 (mazzite, 1974)、钠红沸石 (barrerite, 1975) 和刃沸石 (cowlesite, 1975); 如表1所示。

如前所述,直到约二十年前,沸石矿物的典型的产状被认为是玄武岩和火山岩裂隙和空洞充填矿物。就在这里产出许多引人注目的、晶形美好的沸石矿物。虽然早在1879年就在温泉沉淀物和1891年在深海红粘土内有发现钙十字沸石的报道 (Daubree, 1879; Murray & Renard, 1891), 1928年在盐碱湖沉积岩有方沸石的产出 (Ross, 1928), 1933年在火山碎屑沉积物内有斜发沸石的发现 (Bramlette & Posnjak, 1933)。可是直到50年代后期,沸石作为各种沉积岩和低度变质岩重要的造岩矿物组分,才开始普遍的被地质界所尝识。这是由于沉积岩内由成岩作用形成的沸石是极为细小的晶体,在X射线衍射仪问世以前,对这些沸石矿物的鉴定和识别是很困难的。最初的突破是那些火山灰碎屑在碱性环境由脱玻作用形成的几种沸石矿物 (Hay, 1966)。在已发现的36种沸石矿物中,有20种也产于沉积岩内,其中仅9种沸石: 方沸石、菱沸石、斜发沸石、片沸石、毛沸石、镁碱沸石、浊沸石、丝光沸石、钙十字沸石形成沉积岩的主要组分,尤以方沸石、斜发沸石、钙十字沸石的产量最为丰富,可构成大规模的工业价值的矿床。

三、沸石矿物构造和分类

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 员环 (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), 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 员环(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 II),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 II)等,称为三级单位(Barrer, 1968)。(6)由这些构造单位——单 4 员环至大形多面体的连结形式的不同构成,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),同年也提出钠沸石的格架构造方案(Pauling, 1930)。菱沸石的结晶构造虽在 1933 年曾有报告(Wyart, 1933)后来发现并不正确(Dent & Smith, 1958)。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)。以后直到 1956 年新合成的沸石 A 构造的公布,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)。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),八面沸石(1956, 1958, 1964),菱沸石(1958, 1963),毛沸石(1959),插晶菱沸石(1959),钠沸石(1960, 1964),丝光沸石(1961),交沸石(1961),钙十字沸石(1962),环晶沸石(1963),水钙沸石(1963),锶沸石(1964),纤沸石(1965),方沸石(1965),钠菱沸石(1966),辉沸石(1966),八面沸石(1966),镁碱沸石(1966),钾毛沸石(1967),浊沸石(1967),柱沸石(1967),汤河原沸石(1967, 1969),片沸石(1967, 1968),镁钾沸石(1974, 1975),斜发沸石(1975),钠红沸石(1975)。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, 1968; Breck, 1971)。这些沸石的构造分类主要是根据已知的格架拓扑(结构)作出的,根据布雷克(Breck, 1974)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 2 所示。

表内 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 α , β , γ , δ)。2 群矿物包括毛沸石(并含三级的多面体笼 ϵ , 23 面体),钾毛沸石(并含三级的多面体笼 ϵ , 14 面体 II 型),插晶菱沸石(本身含椭圆形 17 面体),镁钾沸石(并含 14 面体 II 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 II 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 II 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

表 2 沸石矿物的构造分类

群	次 级 单 位 (SBU)	代 表 矿 物
1	单 4 员环 (S 4 R)	方沸石
2	单 6 员环 (S 6 R)	毛沸石
3	双 4 员环 (D 4 R)	合成沸石 A 型
4	双 6 员环 (D 6 R)	菱沸石
5	复合 4-1, T_8O_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

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、铈沸石。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 D4 R 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 (环员数、环数、开口直径 $\text{\AA}$) 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, 孔道可彼此通连, 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通连, 如钠菱沸石和钾毛沸石, 主要孔道平行 c 轴与两个平行 a 轴的较小孔道通连。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和完全占据着。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铈沸石、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 员环中央的三次轴位置 (SI), 4 个在 8 员环与水分子结合 (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 3 所示。

表3 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员环中央, 2阳离子/单位晶胞	可能在孔道内
毛 沸 石	在6笼(11面体)内	不 详
钾毛沸石	K^{+1} 在8笼, 不能交换, Ca^{+2} 在双6员环内, 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^{+1} , 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员环位置	235个水分子, 每 β 笼内4个, 其余分配在大形的笼内

四、沸石矿物成因与矿床类型

可以说在二十年前,沸石矿物都是采自玄武岩和火山岩的孔隙和空洞,并且认为这是沸石矿物的典型产状。这些沸石每形成发育良好的自形晶体,认为是从相当于岩浆活动晚期的水溶液在玄武岩的空洞内结晶而成。在多数空洞内,可见几种不同的沸石继续生长,并伴有其它矿物,如方解石,石英及其他含水矿物。虽然在新科舍岛一些地方玄武岩内含丝光沸石可达全体岩石的20%,但其他地方含沸石超过岩体5%的并不多见。一些沸石产于含石英的矿脉内,如辉沸石、片沸石、浊沸石和方沸石等。在巴西南部有富硅沸石如丝光沸石、片沸石、菱沸石和辉沸石等与石英或蛋白石共生。丝光沸石的典型的产出在硅酸活动能高的地热地区。相反,北爱尔兰玄武岩内所产出主要的钙质沸石,如菱沸石、插晶菱沸石、杆沸石、钙沸石、中沸石和钙十字沸石皆倾向低硅,而产生在硅酸活动能低的岩石或环境。在冰岛玄武岩和火山碎屑岩地层内,菱沸石、中沸石或钙沸石,辉沸石和浊沸石的分带现象出现在低温区(150—200℃),相反,丝光沸石,浊沸石、片沸石和方沸石的组合出现在较高温度地区(>200℃)。如前所述,在过去50年来,也有过在沉积岩内发现由火山岩和其他火山碎屑物蚀变形成的沸石的记载,只当作个别问题而已。50年代后期,用X射线衍射仪检查北美沉积岩内极细的亚显微镜的碎屑,鉴定出几种沸石以后,才重新发现沸石的主要产状。这些沸石是火山灰碎屑在碱性环境成岩作用形成的。钙十字沸石早就(1891年)在中太平洋海底红粘土中发现了,今天相信它是地球上最丰富的矿物之一,在太平洋的广大区域的沉积物中发现钙十字沸石的含量超过50%,说明沸石的主要产状是沉积岩。对沉积成因的沸石来说,它的前身大多数是由铝硅酸盐物质形成的硅质火山玻璃,它在被埋没在地下后,与间隙水反应形成了各种沸石矿物。当然象粘土矿物、长石、副长石和凝胶等也能局部地形成沸石矿物。一般认为自生沸石矿物和伴生的硅酸盐矿物的形成是受下列的因素支配的:(1)母岩的成分、粒度、透水性和年代;(2)间隙水的成分,包括pH值,盐浓度和溶液离子的比例;(3)母岩的埋藏深度。从世界各地发现的各种产状的沸石沉积岩来看,可分为下述的七种矿床类型:

(1) 风化型: 一般认为产量较小,但许多矿床曾被忽略,如美国加利福尼亚东圣华金

谷盐碱土内的方沸石,分布 1.2 米深度范围,底部含量减少。非洲坦桑尼亚奥杜瓦伊峡谷盐碱土剖面内曾发现方沸石、菱沸石、钠沸石和钙十字沸石等,肯尼亚卢博伊平原红色植物根印痕粘土岩有表生富集的方沸石。

(2) 热水型: 可以温泉沉积为代表,包括与金属矿床伴生的沸石。美国黄石公园、新西兰韦拉开和日本鬼首地方为近代地热活动区产有巨厚的沸石建造,一般表现垂直分带的现象,矿物组合的下向顺序与温度增加相对应。在韦拉开和鬼首所见沸石矿物有往下依次为 A 丝光沸石, B 浊沸石, C 斜钙沸石的特征。美国黄石公园酸性火山碎屑岩在热水强烈蚀变带形成以方沸石为主的沸石建造,在较弱蚀变带亦有丝光沸石、斜发沸石的形成。日本花轮矿山明通矿床的母岩及附近地表以下所产斜钙沸石、浊沸石、辉沸石,局部亦有斜发沸石、丝光沸石、柱沸石等矿物组合,为古期 (N_2-Q) 温泉热水作用的产物。土烟矿山附近的珍珠岩杂岩体受本身火山活动晚期的初生热水蚀变作用,亦形成斜发沸石,丝光沸石为主的矿物组合,伴有绿鳞石、绿泥石、蒙脱石及硅酸矿物。

(3) 盐碱湖沉积型: 多数盐碱湖由于大陆块状断层或裂谷断层而成,是在干燥地带分布的水文学的封闭盆地。这里是交沸石、斜发沸石、菱沸石、钙十字沸石、毛沸石、丝光沸石的理想环境。火山活动供给的玻璃碎屑与盐碱湖水会合最适于沸石的生成。盐碱湖水通常有碳酸-碳酸氢钠的变化。卤水的 pH 值 > 9 时,有利于玻璃的快速溶解和沸石的沉淀。自生硅酸盐矿物亦可与沸石矿床的盐浓度相对应。粘土矿物与铝硅酸凝胶亦可变化为沸石。在盐碱湖沉积物中的成岩矿物是呈水平分带状分布的,即走向湖心依次为: A 未蚀变玻璃带或部分变为粘土矿物, B 富硅钠、钾的沸石带(斜发沸石、毛沸石或菱沸石),或有 C 方沸石带, D 钾长石带。它们反映出地下水、湖水、间隙水的化学成分的分带的结果。大孔径的沸石(菱沸石和毛沸石)一般只产于这种环境。从 A 至 D 带盐分逐渐增加。美国加利福尼亚特科帕湖更新世沉积是典型代表,沸石主要由钙十字沸石、斜发沸石和毛沸石组成,菱沸石有少量。但菱沸石有时局部地为其其他盐碱湖沉积的沸石的主要成分。在加利福尼亚中新世巴尔斯托组和怀俄明始新世格林河组内有方沸石带分布于 B 与 D 带之间,局部地带含自生的蛋白石或玉髓,水硅硼钠石,萤石或片铝钠石等。

(4) 淡水湖沉积型: 在陆相淡水湖或干燥陆地上的火山碎屑或火山灰流,其中的玻璃物质与湖水或地下水发生反应,亦能形成沸石矿物。这类矿床的特征是有斜发沸石和丝光沸石的存在,而实际上没有毛沸石和菱沸石,即大孔径沸石。美国俄勒冈约翰迪组富含斜发沸石的凝灰岩和美国西部许多地方富含斜发沸石或丝光沸石的火山灰流凝灰岩为典型代表。这类矿床在南美及欧洲等地都有发现,如保加利亚晚第三纪火山碎屑岩组富含钙十字沸石、丝光沸石和斜发沸石等。一般说来,矿层的厚度变化较大,由下降火山灰形成的矿床,厚度为几厘米至几米,而火山灰流形成的矿床,厚度可达几百米。有时这类矿床与盐碱湖型沸石凝灰岩共生,如美国西部的格林河组。

(5) 埋藏变质型: 在五十年代中叶,发现新西兰南岛南地向斜的三迭纪沉积岩内有区域性规模的沸石矿物的分布,随着向地下深处温度与压力的增加。矿物组合亦有垂直分带的现象。向下依次为: A. 斜发沸石、片沸石、方沸石带, B. 浊沸石、钠长石带和 C. 葡萄石、绿纤石、钠长石带的矿物组合。富含葡萄石和绿纤石的岩石一般逐渐向下变为典型的绿片岩变质相。局部地区在浊沸石、钠长石带和葡萄石、绿纤石、钠长石带之间或超覆这些矿物带上另有富斜钙沸石带的产出。日本北部和中部中新世绿色凝灰岩内酸性火山碎

屑,主要在埋藏变质作用下形成多数沸石矿床。沸石矿物的分布有明显的垂直分带现象,从地表往下依次为: A. 未蚀变玻璃带, B. 斜发沸石、丝光沸石带, C. 方沸石、片沸石带, D. 浊沸石带, E. 钠长石带。这类沸石矿床通常产于海相火山碎屑岩地层,厚度甚大,通常3000米以上,局部可达15000米左右。矿物组合的垂直分带顺序是一个随深度增加而减少水化作用和温度升高的关系,但化学成分的变异也证明有同等重要关系。这种类型沸石矿床亦见于澳大利亚、波多黎各、加拿大不列颠哥伦比亚、美国、苏联等地。

(6) 深海沉积型: 在太平洋和大西洋远海沉积物内都发现有大量沸石, 主要为斜发沸石和钙十字沸石, 两者反映原来前身物质的不同。钙十字沸石多产于太平洋区主要在现代至始新世火山沉积物及粘土内, 在海水沉积物分界面开始形成, 通常至150米以下不见大量, 深至500米消失不见。Si/Al比2.4—2.8, $K > Na, Ca$, 其原始物质为玄武岩玻璃。斜发沸石多产于大西洋区主要在中新世至白垩纪钙质与粘土质沉积岩内, 在分界面下850米地区仍有存在。矿物的Si/Al比4.6—5.25, $K:Na:Ca$ 的比值取决于沉积物的组分, 玄武岩、流纹岩玻璃的起源为重要的而非本质的。此外, 发现少量的浊沸石、毛沸石、菱沸石、方沸石、杆沸石、钠菱沸石、钙沸石、钠沸石等, 大半皆未伴有玄武岩, 其成因多半受局部的温度上升的因素支配。

(7) 无火山物质沉积型: 这种类型沉积是未发现直接的火山前身物质, 在湖相或海相环境中形成的沸石矿床。可分三种亚型: A. 海相沉积亚型, 如美国新泽西州西部三迭纪拉克卡唐组的方沸石层。旋迴式沉积特征表明, 方沸石来自饱和的海水或泻湖水中。在黑色泥岩中形成的。苏联白垩纪、二迭纪许多沉积岩中有少量斜发沸石和方沸石, 也被认为是非火山成因的, 但它与蒙脱石共生。这些矿物可能实际上是从火山碎屑中结晶出来的, 只是破坏了火山物质的证据。法国昂儒地区晚白垩世泥灰岩中也有斜发沸石层的产出, 被认为气候条件是这种沸石形成的主要因素。B. 陆相红层亚型: 如乌拉尔上二迭统, 下部为陆源沉积岩, 中部是海相沉积岩, 上部为碱化泻湖相岩层。下部和上部地层都由砂岩、粉砂岩、泥灰岩、白云岩和石膏互层组成。方沸石在泻湖相岩石内与白云石、方解石和石膏共生见于砂岩胶结物中, 也见于下部红色砂岩的孔隙方沸石被认为是在干燥气候条件下形成的。C. 陆相含煤层亚型: 苏联东西伯利亚煤田地层中普遍发现有浊沸石和片沸石, 并且后者与热液成因的片沸石成分相似。钙质沸石被认为在湿润气候条件下从新鲜铝硅酸盐物质形成的。

五、沸石矿物性质与利用

天然沸石在国外早已用于水硬水泥的混合材, 造纸的充填料, 改良土壤的材料, 处理工业废水和氧氮分离的富氧装置等方面。近年来对沸石的利用正在不断的扩大, 有的正在试验或推广。在我国用于海水提钾, 制取钾盐和甲苯歧化, 生产化工原料, 以及改良土壤等方面的科学试验工作, 也都是有成效的。天然沸石所以在工、农业生产和三废处理、能源利用等方面有广泛地应用价值, 主要还是利用它与构造有关的物理性质, 包括(1)高度的水化作用和“沸石水”的行为, (2)脱水后有较低密度和较大内表面的空腔, (3)脱水后晶体有稳定的构造, (4)离子交换性能, (5)脱水后晶体有均匀的分子大小的空洞和孔道, (6)脱水后晶体对气体和蒸气的吸附性能, (7)催化性能, (8)其它物理性质。

沸石的这些性质是经过一个世纪和一个世纪的漫长岁月里不断发现和逐渐认识的, 简明说来:

1. 1840 年发现沸石的可逆地脱水性质 (Damous, 1840)。
2. 1896 年发现脱水沸石能吸留酒精、苯、二硫化碳等各种液体 (Friedel, 1896)。
3. 1909 年发现脱水菱沸石能吸附氨、硫化氢、汞蒸气等各种无机分子气体 (Grandjean, 1909)。
4. 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基、丙酮和苯 (Weijel & Sreinhoof, 1925)。
5. 1926 年认为沸石的选择吸附作用具有分子筛效应, 其吸附界限是由分子直径来决定的 (Mc Bain, 1926)。
6. 1930—1936 年对沸石特别是离子交换性质进行系统的研究 (Hey, 1930—1936)。
7. 1944 年在研究菱沸石对碳化氢的吸附作用同时, 发现正丙烷、正丁烷、正戊烷、正庚烷在 100℃ 以上能很快的被吸附, 而带有侧链的碳化氢, 如异丁烷和异辛烷完全排除在外, 并且此吸附平衡是可逆的 (Bauer & Ibbitson, 1944)。

在二次大战时, 就是利用这种研究成果, 建立了用天然沸石为吸附剂的正烷烃的分离法, 提高了当时汽油辛烷值。由于天然沸石供应量较少, 为了打开产品不足的狭路, 到 50 年代中叶合成沸石 A、X 型应运登场。从此, 分子筛沸石的应用和性能在许多科学领域受到重视, 到 60 年代发现合成沸石的石油化工的催化作用, 进一步加速合成沸石的研究和发展。据说到 1976 年初有 10000 多篇关于沸石科学技术的论文和 3000 多个专利。与此同时, 在美国发现许多产量丰富的天然沸石矿床, 并开展利用方面的研究, 如用斜发沸石从放射性废弃物中除去 Cs 和 Sr、从污水中除去氨态氮, 以及从盐水中选择性提取钾元素等。这些研究后来在其它国家有所发展, 而美国停滞下来。在日本较为活跃, 在短期内勘察了沸石资源, 并广泛地利用于造纸充填料、合板接着剂、冷藏吸水剂、空气中浓缩氧、重金属处理、石油化工催化剂等, 尤其是在农业方面, 从鱼肥工厂脱臭到家禽、畜饲料和排泄物处理和农药用载体、肥料固结防止剂, 土壤改良材料等, 都使用天然沸石或其制品。

各种沸石的具体利用和使用研究的成果, 可列举如次。

1. 可逆地脱水性的利用

(1) 斜发沸石和菱沸石用于太阳能体系。脱水和再水化沸石的极端非线性等温线能使用于加热水, 其空间加热效率至 80%。(2) 多种沸石可用于冷冻剂脱水及干燥剂。

2. 气体及液体吸附性的利用

(1) 钙十字沸石可从煤炭气化的甲烷中移去氨气。(2) 菱沸石或毛沸石的变压吸附作用可从纯并气中除去 CO_2 和 H_2S 。(3) 菱沸石可用于从垃圾处置场不纯天然气中吸附 CO_2 , 净化回收甲烷。(4) 丝光沸石或钾斜发沸石在变压吸附过程能从空气中分离氮和氧, 制成富氧装置。(5) 菱沸石能干燥氯、卤化碳及吸附氧化氮等。(6) 辉沸石和片沸石能吸附和扩散稀有气体。

3. 离子交换性的利用

(1) 斜发沸石能从海水中选择性提取钾离子,可用以制取钾盐。(2)斜发沸石可选择性吸附 Cs,现已用来除去放射性废料中的放射性 Cs¹³⁷ 和 Sr⁹⁰。(3)斜发沸石对 NH₄⁺ 离子高选择吸附,可控制民用和工业污水的氨量 (<3ppm NH₃-N),可用于废水的第三级处理。(4)斜发沸石能选择吸附某些重金属,对 Na 的顺序依次为 Ba > Pb > Cd > Zn > Cu,可用于重金属离子的吸附除去。(5)方沸石对 Cu, Cr, Cd 等有高阳离子交换量,可用于工厂、矿山排水的处理剂,除去有害的金属离子。(6)天然沸石凝灰岩的阳离子交换性,能使土壤变肥沃,并延长肥料的氮、钾等成分的保留时间,为有效的土壤改良材料。

4. 催化性能の利用

(1) 丝光沸石对碳离子反应的异构化有较高的活性和选择性,并可用于石油化工的甲苯歧化催化剂,转化为苯和二甲苯等化工原料。(2) 镁碱沸石可用于克劳法(硫回收装置)尾气催化剂。

5. 化学反应性的利用

(1) 斜发沸石凝灰岩可用于水硬水泥的混合材。(2) 沸石凝灰岩可用以制造轻质建筑材料(孔隙度 23—32%)。

6. 其它物质性质的利用

(1) 制纸和塑料的充填料,(2) 烟火的担体,(3) 农药用载体,(4) 肥料固结防止料,(5) 洗剂混合剂,(6) 家禽畜饲料添加剂。

六、结 语

以上所述为近二十年来对沸石矿物的研究和利用的基本情况。天然沸石的开发和利用毕竟才开展不久,对其性能的认识和使用还应有较大的潜力和远景。尤其是在农业方面,还大有作为,有待今后有关方面的研究和试验。目前天然沸石在利用上,主要是在工业上的应用,存在的问题一是质量问题,二是品种问题。因为沸石凝灰岩是蚀变的火山碎屑岩,不免含有原岩的石英、长石和残留的火山玻璃,并且在沸石化过程还有新生的石英、方英石和蛋白石等。因此,它的吸附量和离子交换量都不如合成沸石。把天然沸石原封不动的作为分子筛和催化剂那样高性能的材料来利用,一般是困难的;并且那些大量产出的几种天然沸石,除斜发沸石和丝光沸石外,尚未能广泛地使用为吸附剂和催化剂,这些天然沸石在产状上有些不合时宜,某些沸石矿物产量丰富,但还不适于已知的受重视的应用,如方沸石和钙十字沸石;有些广泛用于工业的合成沸石,又缺乏相应的天然矿物,如八面沸石、镁碱沸石。有些沸石矿物产量有限,目前还没发现具有工业价值的矿床。这一切问题有待我们今后的努力,注意寻找有用的沸石矿床,同时广泛开展天然沸石的应用实验工作。