

地质小丛书

沸

石

地质出版社

徐邦梁 编著

地 质 小 从 书

沸 石

徐邦梁 编著

地 质 出 版 社

地质小丛书
沸 石
徐邦梁 编著

国家地质总局书刊编辑室编辑
地 质 出 版 社 出 版
地 质 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10月北京第一版·1979年10月北京第一次印刷

印数1—4,290册·定价0.35元

统一书号：15038·新445

前　　言

近年来沸石已成为工业、农业、国防和尖端科学技术领域中的一种重要原材料。国外在六十年代中期已将天然沸石列为重要矿产资源。七十年代我国也对沸石进行了研究，并开展了普查找矿工作。当前沸石在工农业等许多方面的应用上，已经展示了广阔的前景。

本书是从沸石的晶体化学特征、沸石在工农业中的用途、各种沸石矿物的描述、沸石的各种鉴定方法、沸石的成矿作用和沸石矿床类型，以及怎样寻找沸石等各方面进行了论述。

书中综合和引用了大量的国内外有关沸石的新资料，还介绍了作者创立的三氯化钛对沸石的鉴定方法，并根据国内外沸石矿床的实例划分了外生沸石矿床的类型。全书共分为五章：第一章，沸石的特性与用途；第二章，沸石矿物；第三章，沸石的鉴定方法；第四章，沸石矿床；第五章，怎样寻找沸石。

本书承蒙南京大学地质系季寿元同志，江苏省地质局实验室张佩桦同志提出了不少宝贵意见，仅此表示感谢。

1979年1月

目 录

第一章 天然沸石的特性和用途	1
第一节 天然沸石的特性	1
第二节 天然沸石的用途	6
一、天然沸石在吸附分离方面的应用	6
二、天然沸石在离子交换方面的应用	10
三、天然沸石在作催化剂方面的应用	13
四、天然沸石在农畜业方面的应用	13
五、天然沸石在其他方面的应用	15
第二章 沸石矿物	17
第一节 沸石矿物的分类	17
一、按形态特征分类	17
二、按孔道体系分类	17
三、按内部构造分类	18
第二节 沸石矿物各论	26
1.辉沸石(变种:红辉沸石,亚辉沸石,钙辉沸石),2.钠沸石(变种:锰钠沸石),3.菱沸石,4.交沸石,5.方沸石(变种:钾方沸石、镁方沸石),6.浊沸石(变种:钒浊沸石),7.片沸石(变种:锯片沸石、钡片沸石),8.钙沸石,9.杆沸石(变种:钙钠杆沸石),10.钠菱沸石,11.中沸石,12.水钙沸石,13.锶沸石,14.柱沸石,15.钙十字沸石,16.插晶菱沸石,17.钡沸石,18.碱菱沸石,19.八面沸石,20.丝光沸石,21.纤沸石,22.斜发沸石,23.钾毛	

沸石，24. 钙交沸石，25. 毛沸石，26. 环晶沸石，
27. 锯沸石，28. 镁碱沸石，29. 钾杆沸石，30. 磷方
沸石，31. 条沸石，32. 斜钙沸石，33. 方碱沸石，
34. 十字沸石，35. 镁钾沸石，36. 钠红沸石，37. 刃
沸石，38. 锂沸石，39. 锌磷沸石，40. 异光沸石，
钾丝光沸石，钡十字沸石等。

第三章 沸石的鉴定方法	46
第一节 简易的鉴定方法	46
一、TBAB法	46
二、测温法	47
三、气泡显示法	49
四、三氯化钛法	50
五、沸石岩的肉眼鉴定	57
六、偏光显微镜下的观察	58
第二节 化学分析方法	58
一、化学成分分析法	58
二、铵交换容量的测定	61
三、钾交换容量的测定	65
第三节 X射线衍射法	65
第四章 沸石矿床	78
第一节 沸石族矿物的形成作用	78
一、内生地质条件下沸石的形成作用	79
二、外生地质条件下沸石的形成作用	80
三、变质条件下沸石的形成作用	82
第二节 沸石矿床的类型	83
一、内生沸石矿床	83
二、外生沸石矿床	84
第三节 沸石矿床实例简介	89
一、浙江缙云县沸石矿	89

二、山东潍县沸石矿	91
三、河北张家口地区沸石岩	93
四、法国昂儒地区上白垩统泥灰岩—灰岩沉积层中的 斜发沸石	95
第五章 怎样寻找沸石	97
一、从形成沸石的物理化学条件分析研究	97
二、从形成沸石的物质成分分析研究	99
三、从形成沸石的地质时代分析研究	100
四、从火山喷发作用以及地质构造、古地理环境分析 研究	102
五、根据沸石岩的岩性特征分析研究	102

第一章 天然沸石的特性和用途

沸石是 1756 年由瑞典矿物学家 Baron Cronstedt 在玄武岩气孔中发现的，他用希腊文命名为 Zein 和 Lithos，其意义是“沸腾的石头”。沸石在吹管焰中强热，能冒泡，似沸腾状，故称沸石。自从 Baron Cronstedt 第一次在冰岛玄武岩气孔中发现的杏仁状辉沸石到现在，人们对沸石的研究已继续进行了两个多世纪，直至本世纪五十年代发现大规模沉积型沸石矿床以来，随着对沸石特性和用途方面研究的深入，沸石才从博物馆中单纯的展品变为工农业上的一种极有前途的矿物原料。

第一节 天然沸石的特性

沸石是沸石族矿物的总称。它是一种含水的碱或碱土金属的铝硅酸盐矿物，其一般化学式为： $A_mX_pO_{2p} \cdot nH_2O$ 。式中 A 代表 Ca、Na、K、Ba、Sr；X 代表 Al 和 Si。也可用下列化学式表示：

(Na, K)_x(Mg, Ca, Sr, Ba)_y[Al_{x+2y}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}]·mH₂O
布烈克 (Donald W. Breck) 提出的通式 (结构式) 为：
 $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot WH_2O$ 。式中 M 为阳离子，n 为其电价；W 为水分子数；y/x 通常在 1—5 之间；(x+y) 是单位晶胞中四面体 (指硅氧及铝氧四面体) 的个数。有的沸石里还可出现 [PO₄] 和 Zn 等之类的离子。它是由硅氧铝氧四面体组成的架状硅酸盐，其铝氧四面体中，氧原子有一价未得

到中和，整个铝氧四面体带有负电，而由附近带正电的阳离子如 K, Na, Ca, Mg 等碱或碱土金属离子来补偿平衡（图 1）。

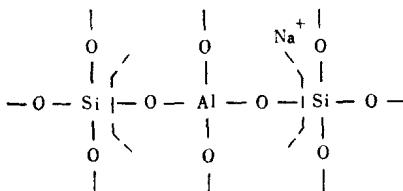


图 1 硅氧铝氧四面体的构造式

沸石具有多种不同的类质同象交换作用，一种类型与长石族矿物相似，即： $\text{K} \rightleftharpoons \text{Ba}$ 、 $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Si}$ 、 $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ 、 Al ；一种类型只改变阳离子的数目，即： $\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{K}^+$ 、 $\text{Ca} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$ ；还可有 $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$ 的型式。沸石的内部结构与长石以及似长石相似，但沸石的晶格和它们不同，它具有开放式的结构（图 2）。沸石晶格内部有很多大小均一的孔穴和通道，孔穴

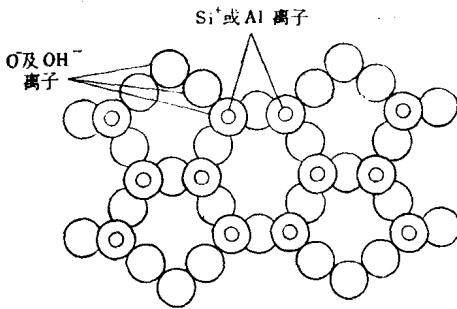


图 2 开放式的晶格结构 (Jenny)

之间通过开口的通道彼此相连，并与外界相沟通（图 3）。孔穴和通道的体积有的可占沸石晶体体积的 50% 以上，其

中存在着许多脱附自由的沸石水。沸石水的多少，可随外界的温度和湿度变化而变化。当加热或减压时，这些沸石水可以部分或全部失去，大多数沸石，失水后还能从空气中或水中重新复水，但其晶格结构不被破坏。

沸石内部的孔穴和通道，在一定的物理化学条件下，具有精确而固定的直径（约为3—11 Å），各种不同的沸石，其直径也不同，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。在沸石晶格中的空腔（孔穴）中，K、Na、Ca等阳离子和水分子与格架结合得不紧，极易与其周围水溶液里的阳离子发生交换作用，交换后的沸石晶格结构也不被破坏。

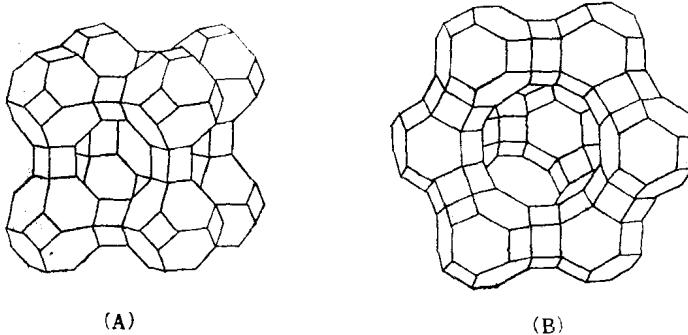


图3 A型沸石（A）和八面沸石（B）的晶格构造

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，所以在其孔穴中有很高的静电吸引力，因而使沸石对具有偶极矩或四极矩分子的物质（如 H_2O 或 N_2 ）以及具有可极化分子的物质（如 CO_2 和不饱和烃），显示出很大的亲和力。对极性物质的吸附容量，一般是随着沸

石晶胞中阳离子数目的增加而升高。基于沸石所具有的这种性质，可利用混合物极性的不同而将其分离，如从含CO₂的变换气体中除去CO₂。

沸石具有很大的比表面积（500—1000米²/克），如我国浙江缙云县天然丝光沸石的比表面积约为300—350米²/克，因而能产生较大的扩散力，故可用作出色的吸附剂。对于主要由扩散力起作用的吸附过程，在大多数情况下，特别是在低分压范围内、沸石的吸附容量很大，高于其他许多吸附剂。相反，在高分压范围内、沸石的吸附容量则往往较小。还可以利用沸石凝聚性质的不同来选择分离物质，如从氢中分离氩或甲烷。

由于沸石具有很大的吸附表面、可以容纳相当多数量的吸附物质，因而能促使化学反应在其表面进行，所以沸石又可作为有效的催化剂和催化剂载体。用作催化剂和催化剂载体的沸石有三种形式：（1）使天然沸石进行改型，可以加速碳离子的反应；（2）在天然沸石上载上具有催化性能的金属，使之成为高表面积的分散，以显示更高的催化性质；（3）将某些天然沸石与具有某种催化性质的天然沸石、合成沸石、活性氧化铝等混合使用，可增强某种催化作用。

沸石具有反应性，它可与四氯化碳和卤化碳在室温至摄氏几百度下，反应产生成二氧化碳和卤化的沸石表面，这种表面具吸附性，反应非常活跃。

沸石具有较高的热稳定性和耐酸性，不同种类的沸石，对热的稳定性也不相同。例如富钙的天然沸石，在500℃以下时，结构就遭到破坏，但是若以相同的样品，经钾离子交换后，则在温度高达800℃时，其结构仍然能够不被破坏。菱沸石的热稳定性为600—865℃；浊沸石为345—800℃；丝

光沸石可达 800—1000℃，然而钙十字沸石的热稳定性只有 260—400℃。

沸石具有很强的耐酸性。我国山东潍县所产的丝光沸石，经 10 NHCl 处理 2 小时后，其结构仍不被破坏、具有很强的耐酸性。

此外，沸石对水的吸附和脱水具有非线性等温吸附的特性。我国山东潍县丝光沸石，以不同温度处理 2 小时后，其吸水量如下（表 1）：

表 1 山东潍县丝光沸石不同温度下的吸水量

温度℃	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850
吸水量 %	4.13	9.53	10.79	10.14	9.6	9.15	8.07	8.25	8.10	7.44	7.34	5.93	1.74	1.15

由上表可以看出，丝光沸石经 300℃ 灼烧后，其吸水量为最大，随灼烧温度的升高、其吸水量依次渐减。再如山东潍县的斜发沸石的热重分析曲线（图 4）。其脱水特点是在

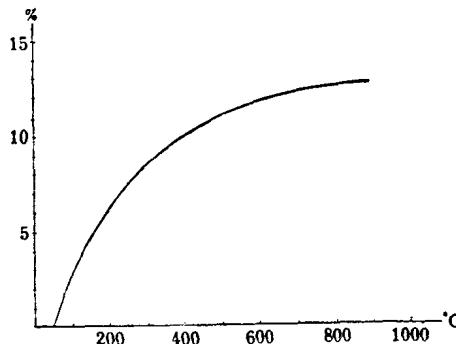


图 4 山东潍县斜发沸石热重曲线
(常压下空气中, 升温速度5°C/分, 记录纸速度2.5mm/分)

低温成连续脱水，失水量 11.2%。

综上所述，可知沸石具有独特的内部结构和结晶化学性质，因而使沸石拥有多种可供工农业利用的特性。概括起来，其主要特性有：离子交换性和交换的选择性；吸附分离性（筛分性）；反应性和催化性；稳定性和耐酸性以及非线性等温吸附等。这些特性在工农业中已逐渐得到广泛的应用。据报导，国外目前在火箭和导弹工业、石油化工、冶金、电子、宇宙空间技术、原子能工业、轻工、农畜牧业、控制环境污染方面都得到应用。

第二节 天然沸石的用途

一、天然沸石在吸附分离方面的应用

（一）用作干燥剂

斜发沸石、丝光沸石、菱沸石、毛沸石具有很高的耐热性和耐酸性，可作为特殊的干燥剂，其优点是：在气体水分含量低时，沸石能比其他吸附剂吸收更大容量的水分；随着温度的升高，沸石对水的吸附能力不会象其他吸附剂那样明

表 2 斜发沸石对天然气中水份和CO₂吸收情况

编 号	气流中CO ₂ 浓度体积 %		水份含量 克/米 ³	
	净 化 前	净 化 后	干 燥 前	干 燥 后
1	0.5	—	0.9	0.024
2	1.0	—	1.0	0.025
3	1.5	—	1.2	0.027
4	2.0	—	1.2	0.027
5	2.5	—	1.2	0.027
6	3.0	—	1.2	0.027

显减低；在气流通过沸石层移动时，沸石对吸附物质产生的阻力低，沸石对不同的物质具有选择吸收性，例如利用斜发沸石作为天然气的干燥净化剂，能有效地同时吸收水分和CO₂。经研究证明，斜发沸石能有效地吸收天然气中的水份和CO₂（表2）。辉沸石可用次干燥船舶冷却装置的氟氯烷—12、

表 3 沸石对不同物质的吸附情况

分 子	临界分子直径 (Å)	在各种孔径沸石上的吸附可能性			
		3 Å	4 Å	5 Å	9 Å
He	2	✓	✓	✓	✓
Ne	3.2		✓	✓	✓
Ar	3.8		✓	✓	✓
Kr	3.9			✓	✓
Xe	4.7			✓	✓
H ₂	2.4	✓	✓	✓	✓
O ₂	2.9		✓	✓	✓
N ₂	3		✓	✓	✓
H ₂ O	2.6	✓	✓	✓	✓
CO	3.2		✓	✓	✓
CO ₂	2.8	(✓)	✓	✓	✓
NH ₃	3.8	(✓)	✓	✓	✓
H ₂ S	3.6	(✓)	✓	✓	✓
CH ₃ OH	4.4	(✓)	✓	✓	✓
CH ₄	4.0		✓	✓	✓
C ₂ H ₂	>3		✓	✓	✓
C ₂ H ₄	4.3		✓	✓	✓
C ₃ H ₆	5		✓	✓	✓
C ₂ H ₆	4.4		✓	✓	✓
C ₂ H ₅ OH	4.4	(✓)	✓	✓	✓
C ₄ H ₈	5.1				✓
苯	6.7				✓
甲苯	6.7				✓

注：✓ = 可吸附 (✓) = 吸附性较小

还可用次干燥乙醇、使之含水量从 5.3%降到 0.7%。

(二) 作吸附分离剂

天然沸石具有筛分性，故可作为分子筛，可对气体、液体进行分离、净化和提纯。

沸石根据其内部孔穴直径的大小、对各种不同临界分子直径的分子具有不同的吸附性（表 3）。

1. 丝光沸石可以清除空气中的 SO₂，大气中 SO₂ 的浓度在 0.5 ppm 以上时，对人体健康已有某种潜在性影响。1—3 ppm 时，多数人开始受到刺激，对人体粘膜及呼吸道有损害，产生结膜炎、流泪、羞明、鼻流涕、咽干、咽痛、支气管炎等症状。在 10 ppm 时刺激加剧，个别人出现严重的支气管痉挛。SO₂ 氧化形成的酸雾危害更大，它可浸入肺泡，引起肺水肿和肺硬化。用丝光沸石可清除工厂排出的废气中的 SO₂，防止环境污染。

浙江省化工研究所曾以浙江缙云沸石岩（主要成分为丝光沸石）进行饱和吸附量测定，其结果如表 4。

表 4 丝光沸石对不同吸附物质的饱和吸收量

吸 附 质	饱和吸附量毫克/克
二 氧 化 硫	200.00
空 气	80.95
氮	26.76
氢	0
二 氧 化 碳	81.30

由以上数据可知，沸石对 SO₂ 有较高的吸附能力，日本利用天然丝光沸石凝灰岩通过适当的解吸方法进行 SO₂ 的回收，SO₂ 的浓度可高达百分之几到百分之几十。

2. 毛沸石、菱沸石、丝光沸石能清除气流中的氧和氮。NO、 NO_2 是一种有强烈辛辣窒息性的气体，对皮肤、粘膜和眼鼻、喉粘膜都有强烈的刺激作用，容易引起气管和支气管炎，吸入量多时易使喉头水肿以至窒息死亡。氧化氮对农作物也有极严重的危害，造成山林枯黄，按规定大气中氧化氮最高浓度不得超过 5 毫克/米³。沸石也可清除工厂废气中的 NO_x ，防止空气污染。日本采用 Cu 型天然沸石作催化剂，以氨为还原剂、使 NO 还原为氮，排到大气中去，达到消除氧化氮污染大气的目的。试验证明，在 400℃ 时，天然 Cu 型丝光沸石对 NO 的除去率为 99.4%。

浙江省丽水地区科委曾用浙江产的以丝光沸石为主的沸石岩，经 HCl 或 NH_4Cl 溶液处理后，大大提高了对氧化氮的吸附容量，再生时则升高温度，使氧化氮从孔道内脱附出来，解吸后的高浓度氧化氮，可直接回收利用。经解吸后的沸石冷却后又可反复吸附循环使用。

3. 丝光沸石和斜发沸石可分离空气中的氧和氮，以制取富氧气体和富氮气体，以及除掉其他有用气体中痕量的 N_2 。日本已做成 500 米³/小时的富氧装置，氧化纯度可达 70—90%。保加利亚采用铂交换的斜发沸石作富氧吸附剂。

日本推广利用天然丝光沸石作吸附剂，用吸附、分离方法富集一定纯度的氮气和氧气，为了改善天然沸石对氧、氮的吸附容量和吸附速度，并对天然沸石进行改型处理。现有三种处理方法：第一种是用稀无机酸处理天然丝光沸石，使形成 H 型丝光沸石，这种沸石对气体的吸附速度快；第二种是用过量钠盐溶液浸渍天然沸石，使形成 Na 型丝光沸石，这种沸石对气体的吸附容量增大；第三种处理方法是把上述两种方法结合起来，即先按第一种方法处理，再按第二种方法

处理。

4. 丝光沸石可吸附氢气中杂质气体纯制氢气。日本采用天然沸石经钠盐(NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3)处理和无机酸(HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HClO_4)浸渍处理，把这两种处理过的丝光沸石纯制氢的工序结合起来，一方面可使吸附，解吸速度加快，另一方面也能有效地除掉氢气中的杂质(如氮、氧、氩、一氧化碳、二氧化碳、乙烷等)，最后纯制的氢气纯度可达99.99%以上。

5. 煤在气化而生成甲烷时，其中的氯可用钙十字沸石除去，但不会吸附其他的碳氢化合物。

6. 菱沸石、毛沸石可消除有用气体中不纯的 CO_2 和 H_2S ，除去碳氢化合物中的 HCl 和 H_2SO_4 ，毛沸石可从苯溶液中除去 Cs_2 ；菱沸石族的沸石可净化一氯甲烷，以除去不饱和的异丁烯、异戊二烯；菱沸石。毛沸石可分离出正烷烃—异烷烃，正烷烃—烯烃等；菱沸石也可用来分离醇、醛、酮混合物；菱沸石，钠菱沸石是汞蒸汽的极好吸附剂；菱沸石是具有较高的吸附氧化氯的性能，因此可用来富集重水。

7. 天然沸石可用于天然气和其他小分子物质的贮存和运输。

二、天然沸石在离子交换方面的应用

天然沸石具有离子交换性和选择交换性。某些沸石阳离子交换量(表5)和对一价阳离子的交换能力(表6)如下：

(一) 废水处理

斜发沸石、丝光沸石对于有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子存在的废水，能高选择性地提取氨态氮 NH_3-N ，因此可用于工厂废水，养鱼池、下水道的污水以除去 NH_3-N 。美国明尼苏达州的