

# 山东沸石化学成分特点和 阳离子交换容量<sup>D</sup>

张天祯 王虹

(山东省地质科学研究所)

**提要** 本文依据山东主要产地丝光沸石和斜发沸石的化学成分,归纳总结山东存在着以K离子系列为主、Ca离子系列居次的两个系列沸石,划分了K、Na-K、Ca-K和Ca、K-Ca、Na-Ca六个沸石类型。它们具有高硅、富铝、富钾的特点;各种类型沸石的 $\text{NH}_4^+$ 交换容量( $10^{-3}$  mol/100g)多在90—130之间,高者达180以上,属中—高级别的沸石,这些都反映了山东沸石的资源特点和应用优势。

沸石的化学成分决定其阳离子类型、硅铝比,影响着沸石的吸附、离子交换、催化及耐酸、耐热等性能及应用效果,因此,对沸石化学成分的研究是沸石研究中的重要内容。山东省内所发现的沸石矿物,目前所知,有丝光沸石、斜发沸石、片沸石、浊沸石、方沸石、辉沸石等,但能够形成工业矿体、可以开发利用的主要是丝光沸石和斜发沸石。据笔者实际工作和有关地质普查勘探资料,对山东沸石化学成分特点和阳离子交换容量作以讨论。

山东一些主要产地的丝光沸石和斜发沸石岩的化学成分与国内(如浙江缙云<sup>[1]</sup>)和国外(如美国、古巴、日本、保加利亚、克罗地亚)一些著名产地沸石相比,化学成分基本一致,但在含量比例上有一定差异。

## 一、丝光沸石化学成分特点

山东丝光沸石岩具有高硅、高铝、富钾、低钙的特点。

1. **高硅**  $\text{SiO}_2$ 含量偏高,百分含量在68—72之间,平均为70左右,比浙江缙云、吉林东风、辽宁彰武、内蒙多伦、湖北鄂城及古巴帕尔马里托、美国爱达荷等国内外一些著名产地丝光沸石的 $\text{SiO}_2$ 百分含量高2—4左右。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值在9—10之间,与国内同类沸石相近,属高硅丝光沸石。

2. **高铝**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 百分含量在12—13之间,比浙江缙云、克罗地亚、美国爱达荷等国外

<sup>D</sup> 均指沸石岩的化学成分和阳离子交换容量。

本文1993年6月收到,1993年8月改回。

著名产地丝光沸石高 1 左右。

3. **富钾**  $K_2O$  含量在 2.30—5.84% 之间,高于浙江缙云丝光沸石(1%),更高于国外一些产地的丝光沸石(0.36—0.70%)。

4. **低钙**  $CaO$  含量在 1.16—2.26% 之间,平均在 1.75% 左右,而浙江缙云丝光沸石为 3.61%,国外几个著名产地丝光沸石在 3—4% 之间,相比较,山东丝光沸石  $CaO$  含量明显偏低。

5. **低钠**  $Na_2O$  含量在 1.82—2.43% 之间,与浙江缙云等国内多数产地的丝光沸石相近,但与美国、克罗地亚等国外一些丝光沸石 3% 左右的  $Na_2O$  含量相比,显著偏低。

根据碱金属氧化物和碱土金属氧化物含量比例及参照划分沸石离子类型的主、次阳离子和单离子原则<sup>[2]</sup>,可将山东丝光沸石划分为三种类型(表 1)。

表 1 山东丝光沸石化学成分

组分 (%)	产地								
	潍坊 涌泉庄	莱阳 白藤口	胶州 李子行	荣成 龙家— 大岚头	莱西 于家洼	缙云 天井山 (浙江)	克罗地亚	爱达荷 (美国)	帕尔 马里托 (古巴)
$SiO_2$	69.24	69.43	72.77	68.20	71.24	67.94	67.22	66.06	65.00
$TiO_2$	0.07	0.05	0.28	0.23	0.08	0.07			0.19
$Al_2O_3$	13.24	12.18	12.69	13.36	12.86	11.34	11.07	12.32	11.24
$Fe_2O_3$	1.65	0.77	1.50	1.82	0.88	0.48	1.12		1.56
$FeO$	0.37	0.10	0.41	0.60	0.29				0.27
$MnO$	0.03	0.04		0.01	0.03	0.01			0.03
$MgO$	1.24	0.85	0.41	0.84	0.54	0.06	0.28	0.36	0.39
$CaO$	2.26	1.39	1.16	2.04	1.92	3.61	3.72	3.02	4.13
$Na_2O$	1.85	2.43	1.83	2.10	1.82	1.89	2.39	3.86	1.86
$K_2O$	2.30	2.85	5.84	2.95	4.32	1.00	0.36	0.50	0.70
$H_2O^+$	7.96		4.91	7.82	5.60	13.59	14.33	9.19	8.28
$H_2O^-$			2.24					4.68	5.03
$SiO_2 + Al_2O_3$	8.88	9.67	9.73	8.67	9.40	10.18	10.30	9.10	9.82
类型	Ca—K	Na—K	K	Na—K	K	Na—Ca	Na—Ca	Ca—Na	Ca

1. **钾型丝光沸石** 化学成分特点是,碱和碱土金属氧化物中以  $K_2O$  含量最高(大于 4%), $CaO$  和  $Na_2O$  小于 2%, $K_2O > CaO + Na_2O$ 。胶州李子行、莱西于家洼丝光沸石属于此类型。

2. **钠钾型丝光沸石** 化学成分特点是,碱和碱土金属氧化物中  $K_2O$  最高,其次是

$\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{CaO}$ 。莱西白藤口、荣成龙家一大岚头丝光沸石属于此类型。

3. **钙钾型丝光沸石** 化学成分特点是, 碱和碱土金属氧化物中  $\text{K}_2\text{O}$  最高, 其次是  $\text{CaO}, \text{K}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{Na}_2\text{O}$ 。潍坊涌泉庄丝光沸石属于此类型。

## 二、斜发沸石化学成分特点

山东斜发沸石具有高硅、高铝、富钙的特点。

1. **高硅**  $\text{SiO}_2$  含量偏高, 其百分含量一般在 69—71 之间, 平均在 70 左右, 这与我国多数产地斜发沸石相当; 而国外一些著名产地斜发沸石一般在 65—69 之间, 平均在 66 上下, 比山东斜发沸石低 4 左右。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比值在 9—10 之间, 属高硅沸石, 这与国内外多数产地斜发沸石是一致的。

2. **高铝**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  百分含量一般在 11—13 之间, 平均在 12 左右, 这与我国多数产地斜发沸石相当, 而比国外一些产地斜发沸石(平均在 11 左右)高 1 左右。

表 2 山东斜发沸石化学成分

组分 (%)	产地									
	潍坊涌泉庄	诸城青墩一芦山	安丘胡峪	莱西日庄	胶州黑山前	缙云老虎头(浙江)	盖克托尔(美国)	罗多波(保加利亚)	留萌(日本)	拉斯维里阿斯(古巴)
$\text{SiO}_2$	69.76	71.89	69.50	70.72	71.41	68.60	66.21	69.20	66.16	65.53
$\text{TiO}_2$	0.09	0.16	0.07	0.10	0.13	0.12	0.21	0.10	0.04	0.25
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12.38	12.58	13.29	13.28	11.05	10.91	11.07	11.48	11.70	11.00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.29	1.06	0.18	1.54	0.76	1.08	0.84	0.38	0.16	1.16
$\text{FeO}$	0.36	0.22	0.58	0.22	0.08				0.13	
$\text{MnO}$	0.05	0.04	0.06	0.03	0.02	0	0.01		0.08	1.06
$\text{MgO}$	1.43	1.05	1.32	0.82	0.67	0	0.36	0.45	0.47	0.79
$\text{CaO}$	2.67	2.74	3.00	2.38	4.15	2.13	1.33	2.70	1.79	4.14
$\text{Na}_2\text{O}$	1.06	1.16	2.44	1.24	1.80	3.75	5.82	1.59	1.55	1.06
$\text{K}_2\text{O}$	1.64	2.77	2.20	4.43	0.40	1.48	1.04	2.86	3.09	14.34
$\text{H}_2\text{O}^+$	9.49	6.51	5.86	5.32	9.35	11.91	7.12	11.48	14.63	
$\text{H}_2\text{O}^-$			2.40				4.66			
$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$	9.56	9.70	8.88	9.04	10.97	10.67	10.16	10.25	9.78	10.11
类型	K—Ca	Ca—K	Na—Ca	Ca—K	Ca	Cu—Na	Na	Ca—K	Ca—K	K

3. **富钙**  $\text{CaO}$  百分含量在 2.38—4.15, 平均在 3 左右, 与我国多数产地斜发沸石近似, 而国外斜发沸石  $\text{CaO}$  百分含量除苏联和古巴较高而外, 多数在 1—3 之间, 平均在 2

左右,较山东斜发沸石低 1 左右。

4. 钾、钠百分含量与国内外多数产地斜发沸石相近似,  $K_2O$  含量变化较大,在 0.4—4 之间,平均为 2.3;  $Na_2O$  含量变化较小,平均在 1.5 左右。

山东斜发沸石  $CaO > Na_2O$ , 这与我国绝大多数产地斜发沸石一致,而国外则多数是  $CaO < Na_2O$  或  $CaO < K_2O$ , 明显地反映出山东和我国多数产地斜发沸石富钙的特点;此外,山东多数产地斜发沸石  $K_2O > Na_2O$ ,  $K_2O$  与  $CaO$  含量相近,又显示出山东斜发沸石富钾的趋势。

根据碱金属氧化物和碱土金属氧化物含量比例及参照划分沸石离子类型的主、次阳离子和单离子原则<sup>[2]</sup>。可将山东斜发沸石划分为四种主要类型(表 2)。

1. 钙型斜发沸石 化学成分特点是,碱和碱土金属氧化物中以  $CaO$  含量最高(大于 4%),  $K_2O$  和  $Na_2O$  含量均小于 2%,  $CaO > K_2O + Na_2O$ 。胶州黑山前斜发沸石属于此类型。

2. 钾钙型斜发沸石 化学成分特点是,碱和碱土金属氧化物中以  $CaO$  含量最高,其次是  $K_2O$ ,  $CaO > K_2O > Na_2O$ 。潍坊涌泉庄斜发沸石属于此类型。

3. 钙钾型斜发沸石 化学成分特点是,碱和碱土金属氧化物中以  $K_2O$  含量最高,其次是  $CaO$ ,  $K_2O > CaO > Na_2O$ 。诸城青墩—芦山及莱西日庄斜发沸石属于此类型。

4. 钠钙型斜发沸石 化学成分特点是,碱和碱土金属氧化物中以  $CaO$  最高,其次是  $Na_2O$ ,  $CaO > Na_2O > K_2O$ 。安丘胡峪斜发沸石属于此类型。

### 三、丝光沸石与斜发沸石化学成分比较

如上所述,山东丝光沸石与斜发沸石的主要氧化物组成基本一致,但某些组分含量及比例存在一些差异。两种沸石均具有高硅、富铝、富钾、低钠的特点,其中  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  和  $Na_2O$  含量及  $SiO_2/Al_2O_3$  比值十分接近,而  $CaO$  和  $K_2O$  含量差别较大。 $CaO$  百分含量平均值,斜发沸石比丝光沸石高 1.24;  $K_2O$  百分含量平均值,丝光沸石比斜发沸石高 1.36(表 3)。目前所知,山东丝光沸石和斜发沸石分属 K 离子和 Ca 离子两个系列,尚未发现 Na 离

表 3 山东丝光沸石与斜发沸石化学成分比较

类型	含量 (%)	$SiO_2$	$TiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$MgO$	$CaO$	$Na_2O$	$K_2O$	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$
丝光沸石	最高	72.77	0.28	13.36	1.82	1.24	2.26	2.43	5.84	9.73
	最低	68.20	0.05	12.18	0.77	0.41	1.16	1.82	2.30	8.67
	平均	70.18	0.14	12.87	1.32	0.78	1.75	2.01	3.65	9.27
斜发沸石	最高	71.89	0.16	13.29	1.54	1.43	4.15	2.44	4.43	10.97
	最低	69.50	0.07	11.05	0.18	0.67	2.38	1.06	0.40	8.88
	平均	70.66	0.11	12.52	0.97	1.06	2.99	1.54	2.29	9.63

子系列的沸石。就资源量看,山东沸石以K离子系列者居首,Ca离子系列者为次。山东丝光沸石均属K离子系列,有K、Na—K和Ca—K三个类型;斜发沸石以Ca离子系列为主,K离子系列居次,有Ca、K—Ca和Na—Ca及Ca—K四个类型。K、Ca两个离子系列沸石的化学成分和硅铝比接近,只是K<sub>2</sub>O和CaO含量存在明显差别(表4),但它们均具有较好的离子吸附和离子交换及较强的耐酸和耐热性能。

表4 山东不同类型沸石化学成分

种 类		丝光沸石					斜 发 沸 石			
系 列		K 离 子 系 列					Ca 离 子 系 列			
类 型		K	Na—K	Ca—K	Ca—K	平均	Ca	K—Ca	Na—Ca	平均
组 分 (%)	SiO <sub>2</sub>	72.01	68.82	69.24	71.31	70.35	71.41	69.76	69.50	70.22
	TiO <sub>2</sub>	0.18	0.14	0.07	0.13	0.13	0.13	0.09	0.07	0.10
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.78	12.77	13.24	12.93	12.93	11.05	12.38	13.29	12.24
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.19	1.30	1.65	1.30	1.36	0.76	1.29	0.18	0.74
	FeO	0.35	0.35	0.37	0.22	0.32	0.08	0.36	0.58	0.34
	MnO	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02	0.05	0.06	0.04
	MgO	0.48	0.85	1.24	0.94	0.88	0.67	1.43	1.32	1.14
	CaO	1.54	1.72	2.26	2.56	2.02	4.15	2.67	3.00	3.27
	Na <sub>2</sub> O	1.83	2.27	1.85	1.20	1.79	1.80	1.06	2.44	1.77
	K <sub>2</sub> O	5.08	2.90	2.30	3.60	3.47	0.40	1.64	2.20	1.41
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5.26	7.82	7.96	5.92	6.74	9.35	9.49	5.86	8.23	
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		9.59	9.17	8.88	9.37	9.25	10.97	9.56	8.88	9.80
主要产地		李子行 于家洼	白藤口 龙家	涌泉庄	青墩 日庄		黑山前	涌泉庄	胡峪	

#### 四、阳离子交换性能

各地沸石矿因矿石中沸石含量、矿石类型、化学成分、矿物组合等不同,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等阳离子交换容量有一定差别。

##### 1. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 交换容量

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 交换容量(单位为 10<sup>-3</sup>mol/100g,下同),就不同矿区而言,差别较大,低者 50 左右(如莱阳白藤口丝光沸石低者 53.34,莒南仕沟斜发沸石为 53),高者达 182(胶州黑山前斜发沸石)。从总体看,各主要产地沸石的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 交换容量近似,多在 90—130 之间,平均

在 110 左右。丝光沸石和斜发沸石的  $\text{NH}_4^+$  交换容量近似,丝光沸石一般在 80—130 之间,平均在 100 左右;斜发沸石一般在 90—130 之间,平均在 120 左右(表 5)。从全省来说,斜发沸石  $\text{NH}_4^+$  交换容量高于丝光沸石。在地域分布上,各地沸石的  $\text{NH}_4^+$  交换容量存在着东高西低的趋势,如大体从高密划一近南北的直线(大致在东经  $119^\circ 45'$  左右),其以东地区(包括诸城凹陷东段、即墨凹陷、莱阳凹陷)的一些产地的丝光沸石和斜发沸石的  $\text{NH}_4^+$  交换容量多偏高一些(如胶州李子行—黑山前、崂山东大洋、莱西于家洼等矿区);而其以西地区(包括诸城凹陷西段、潍坊凹陷)的一些产地的丝光沸石和斜发沸石的  $\text{NH}_4^+$  交换容量多偏低一些(如诸城青墩—芦山、潍坊涌泉庄等矿区)。

表 5 山东主要产地沸石阳离子交换容量

种类	产地	类型	$\text{NH}_4^+$ 交换容量( $10^{-3}\text{md}/100\text{g}$ )		$\text{K}^+$ 交换容量( $\text{mg}/\text{g}$ )	
			区间	平均	区间	一般
丝光沸石岩	潍坊涌泉庄	Ca—K	72—151	106	1.0—12.0	3—8.5
	莱阳白藤口	Na—K	53.34—123.06	76	0.4—5.5	4—5
	荣成龙家	Na—K	82.90—134.76	100		1.9
	荣成大岚头	Na—K	80.04—112.54	85		1.9
	胶州李子行	K	80—110	100	4—16	4—7
	莱西于家洼	K	123.0—152.4	138		
	平均			100		
斜发沸石岩	潍坊涌泉庄	K—Ca	70—153	121	5.7—19.4	10—18
	诸城青墩—芦山	Ca—K	77.9—158.00	110		
	胶州黑山前	Ca	80—182	130		>9
	莱西日庄	Ca—K		100		
	崂山东大洋	Ca—K	113.21—149.35	130		
	安丘胡峪	Na—Ca	122.67—129.98	126		
	平均			120		

由于沸石矿石中含有一定量的蒙脱石,因此,所测得的  $\text{NH}_4^+$  总交换量较  $\text{NH}_4^+$  净交换量要高。经统计,在潍坊涌泉庄矿区,不同种类沸石的  $\text{NH}_4^+$  净交换量与总交换量之间呈正相关关系,相关系数为 0.88,相关较密切(图 1)。

## 2. $\text{K}^+$ 交换容量

$\text{K}^+$  交换容量(单位为  $\text{mg}/\text{g}$ ,下同),因沸石岩种类不同差别较大,如潍坊涌泉庄矿区丝光沸石  $\text{K}^+$  交换容量小于 9(一般为 3—8.5),而斜发沸石大于 9(一般为 10—18);胶州

李子行—黑山前矿区丝光沸石  $K^+$  交换容量一般为 4—7, 而斜发沸石一般大于 9。已有的测试资料说明, 山东斜发沸石  $K^+$  交换容量大于丝光沸石, 这种现象可能反映了两种沸石晶体结构的差异性(表 5)。

山东沸石  $NH_4^+$ 、 $K^+$  交换容量除各具自身的一些特点外, 它们之间尚存在一定联系, 以潍坊涌泉庄矿区的丝光沸石和斜发沸石为例, 经统计, 其  $NH_4^+$  与  $K^+$  交换容量之间均存在着正相关关系, 但相关系数有一定差别: 丝光沸石为 0.37( $n=198$ ), 斜发沸石为 0.88( $n=27$ ), 看来后者较前者更为密切(图 2)。

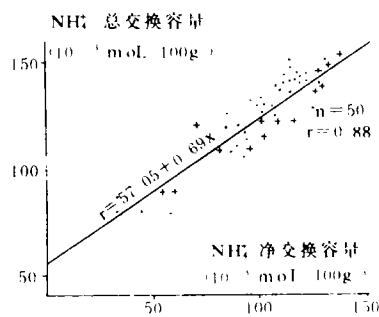


图 1 潍坊涌泉庄沸石  $NH_4^+$  总交换容量与净交换容量相关图  
(据山东省地质矿产局第四地质队, 1981)  
• 丝光沸石; + 斜发沸石

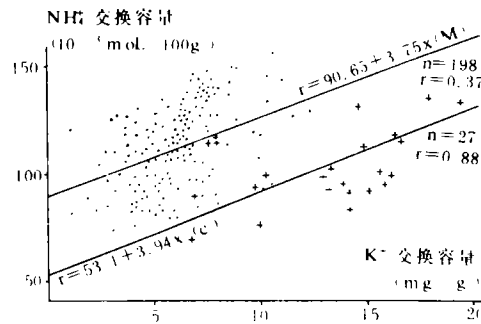


图 2 潍坊涌泉庄沸石  $NH_4^+$  与  $K^+$  交换容量相关图  
(据山东省地质矿产局第四地质队, 1981)  
• 丝光沸石; + 斜发沸石

沸石  $NH_4^+$ 、 $K^+$  交换容量大小, 除主要决定其晶体结构外, 与其化学组分可能存在一定关系。山东省地质矿产局第四地质队在对潍坊涌泉庄沸石研究时认为<sup>①</sup>, 当斜发沸石中的钛、铁、钙、镁含量降低, 或铝、钠含量增高时, 其  $NH_4^+$ 、 $K^+$  交换容量有增高趋势; 而当丝光沸石中的硅、铝、镁、钠含量降低, 或钛、铁、钙含量增高时, 其  $NH_4^+$ 、 $K^+$  交换容量亦有增高趋势。此外, 笔者曾对山东几处主要产地沸石矿物的稀土含量进行统计, 发现同一矿带上不同种类沸石矿物的稀土总量存在一定差别, 斜发沸石的稀土总量(平均为  $180.02 \times 10^{-6}$ )。高于丝光沸石(平均为  $164.87 \times 10^{-6}$ ), 沸石矿物的稀土总量与  $NH_4^+$  交换容量呈正相关关系。

山东丝光沸石和斜发沸石具有硅铝比值高的特点, 因而具有较强的耐热性能和热稳定性能(试验结果表明, 丝光沸石比斜发沸石的耐酸性能和热稳定性能要强一些); 它们又具有富钾、以钾离子系列沸石为主、有较高阳离子交换容量的特点, 因而又具有较好的离子吸附、离子交换和催化性能。山东沸石所表现出的这些基本特点, 反映了山东沸石的资源特色和应用优势。

① 山东省地质矿产局第四地质队, 1981, 山东省潍县涌泉庄矿区膨润土、沸石岩、珍珠岩初勘报告。

### 参 考 文 献

- 〔1〕 蔡蕙兰、樊培仁、郑小明等,1992,缙云沸石的开发应用,4—10页。地质出版社。  
〔2〕 高浩中,1990,我国斜发沸石、丝光沸石的阳离子类型和硅铝比。地质科学,1990年,第一期,87—88页。

## CHEMICAL COMPOSITIONS AND CATION EXCHANGE VOLUMES OF THE ZEOLITES IN SHANDONG

Zhang Tianzhen and Wang Hong

(*The Shandong Institute of Geological Sciences*)

### Abstract

Based on the study of the chemistry of clinoptilolite and mordenite of the main zeolite deposits in Shandong province two series—a major K—ion series and a subordinate Ca—ion series of zeolites are classified which include six types of zeolites, i. e. K—, Na—K, Ca—K, Ca—, K—Ca and Na—Ca types. They are characterized by high silica content and rich in aluminium and potassium. The  $\text{NH}_4^+$  exchange volumes ( $10^{-3}\text{mol}/100\text{g}$ ) of different zeolites are between 90—130 in general with some even higher than 180; So they belong to medium—high grade zeolites which is the feature and advantage of zeolite resource in Shandong.