

广西资源车田辉沸石特征研究^{*}

张 恩 彭明生

(中山大学地球科学系, 广州 510275)

摘 要 通过化学成分、X 射线粉晶衍射和红外光谱分析, 确定了广西车田沸石矿为辉沸石, 而不是红辉沸石; 该辉沸石矿含 Fe、Mn 等杂质低, 质量好; 其差热、热失重及热稳定性测试表明, 该辉沸石的热稳定性较好, 其活化温度范围为 234~500℃ 之间。

关键词 化学成分, X 射线粉晶衍射, 辉沸石

分类号 P 578.974

广西车田大型沸石矿床是目前国内外唯一具有工业意义的沸石矿床。该矿床产于岩体边缘或接触带上的断裂破碎带中, 主要分布于广西资源县的车田、瓜里乡以及兴安县的华江、金石等乡, 其中以车田沸石矿储量最大, 至少达 50×10^4 t 以上。矿石质量好, 白度高, Fe、Mn 等杂质含量特别低, 但目前对该矿物的开发利用仅停留在涂料、饲料及添加剂等低层次水平上, 经济效益很低, 原因之一是目前对其地球化学及矿物学特征研究不够, 对其沸石的定名就有红辉沸石与辉沸石之说, 本文对广西车田沸石的特征等方面作了初步的研究, 以补充其有关资料, 为进一步开发应用该矿产资源做准备。

1 矿床地质概况

车田矿区位于华江—车田—双滑近南北向矿化带中段。矿区出露地层有震旦系的长英砂岩、含砾砂岩, 寒武系、奥陶系组成的复理石沉积, 泥盆系和白垩系也有零星分布。出露的火成岩有苗儿山花岗岩, 是由加里东、海西、印支和燕山期花岗岩组成的复式岩体, 年龄为 160~422 Ma。

矿区构造以苗儿山背斜为主, 断裂发育, 其二级断裂为导矿构造。矿带与构造带一致, 呈线状展布。产状 $320 \sim 350^\circ / 55 \sim 90^\circ$, 局部倒转呈“S”形延伸。矿脉长 100~1000 m, 厚 0.8~3.6 m, 整个矿化带长度大于 2 km 以上。

矿体与围岩界线清楚其上盘为不正常的花岗闪长岩, 下盘为强变质的混合岩, 矿体中局部可见围岩角砾, 大小约为 1~30 cm, 棱角明显, 多为板溪群地层的变质岩; 沸石矿物在矿体中主要有 2 种生长方式。一种呈垂直脉壁方向的对称梳状方式排列, 单晶体长一般为 5~15 cm; 另一种则绕围岩角砾呈放射状生长, 沸石单晶体长与围岩角砾大小有关。局部也见晶洞构造, 在晶洞中往往发育有晶形极好的沸石晶体。矿体中沸石含量可达 95% 以

* 收稿日期: 1998-07-10 张恩, 男, 35 岁, 讲师

上, 局部地段几乎全为沸石充填.

矿体中除沸石、围岩角砾外, 可含极少量玉髓、粒状碳酸盐矿物及粉末状高岭土.

2 沸石的矿物特征研究

2.1 晶形及物理特征

产区沸石晶形发育良好, 单晶体多呈板状、板柱状, 集合体呈束状、放射状或晶簇状. 单晶和集合体的颜色多呈白色、雪白色, 性脆, 水解性好; 单晶体的密度为 2.125 g/cm^3 , 折射率为: $n_p = 1.492$, $n_m = 1.502$, $n_s = 1.506$; 产自矿脉中心部和边部的样品有些差异, 中心部的样品结晶程度好, 为全晶质, 质地纯正, 呈束状, 片状, 板状及放射状集合体, 透明一半透明, 白度高达 90 度以上; 边部的样品结晶程度较差, 呈白色块状.

2.2 化学成分分析

选择产自矿脉中心部位的样品, 分别进行化学分析和能谱分析, 结果见表 1.

表 1 广西车田辉沸石的化学成分对比 %

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	H ₂ O 烧失量	总计
1 ¹⁾	59.33	14.69	7.21	0.03	0.75	0.41	0.05	0.20	-	15.82	17.81	98.49
2	58.76	14.13	8.8	-	0.11	0.18	0.004	-	1.25	16.87	17.79	100.1
3	70.45	15.89	13.66	-	-	-	-	-	-	-	-	100.0

1) 1为文献 [1]; 2为文献 [2]; 3为本文, 中山大学测试中心分析

可以看出, 车田沸石的主要成分为 Si, Al, Ca, 同时含有少量 K, Na, Mg, Fe, Ti 等离子, 但不含 Mn 离子, 所含的 Fe 离子量对该矿物的颜色也几乎没有影响, 据杨敏之^[3]红辉沸石在化学成分上含有铁和锰, 从而与辉沸石及辉沸石簇其它矿物相区别, 另外, 红辉沸石呈有程度不同的红或黄色, 所以, 车田的沸石矿物可能是辉沸石. 将 1 的分析结果换算成辉沸石的结构化学式为 $(\text{Na}, \text{K})_{0.82}(\text{Ca}, \text{Mg})_{3.64}(\text{Al}, \text{Fe})_{8.14} \text{Si}_{27.85} \text{O}_{72} \cdot 26.24 \text{H}_2\text{O}$

2.3 X射线粉晶衍射分析

选质地纯正的沸石矿进行 X 射线粉晶衍射分析. 其测试条件为: 日本 D/MAX-3A 衍射仪, CuK α (铜靶), 石墨片单色滤波, 管压 35 kV, 管流 35 mA, 硅粉校正.

测试结果如图 1 和表 2 示.

表 2 广西车田辉沸石 X 射线衍射强峰值对比

1 ¹⁾		2		3		1		2		3	
d	强度	d	强度	d	强度	d	强度	d	强度	d	强度
9.090	68 725	9.158	7 978	9.15	10	1.822	1 011	1.824	705	1.823	3
4.647	1 669	4.669	609	4.65	5	1.807	344	-	-	-	-
4.561	1 922	4.272	575	4.26	2	1.782	482	1.783	115	1.775	2
4.058	7 991	4.068	2 264	4.05	9	1.591	623	1.591	141	1.593	4
3.731	1 475	3.741	213	3.73	4	1.554	485	1.555	115	1.552	4
3.395	3 880	3.349	1 223	3.40	5	1.444	382	1.442	85	1.440	3
3.181	1 457	3.186	420	3.19	3	-	-	1.374	139	1.378	1
3.031	5 378	3.041	1 623	3.03	8	-	-	1.357	94	1.358	3
2.772	1 893	2.780	468	2.77	4	1.289	429	-	-	1.274	3

1) 1为文献 [2]; 2为本文, 中山大学测试中心分析; 3为贵阳地化所, 《X射线粉晶衍射手册》

从衍射谱图及衍射强峰数据对比结果来看, 与张良钊所测结果有一定差距, 突出的衍

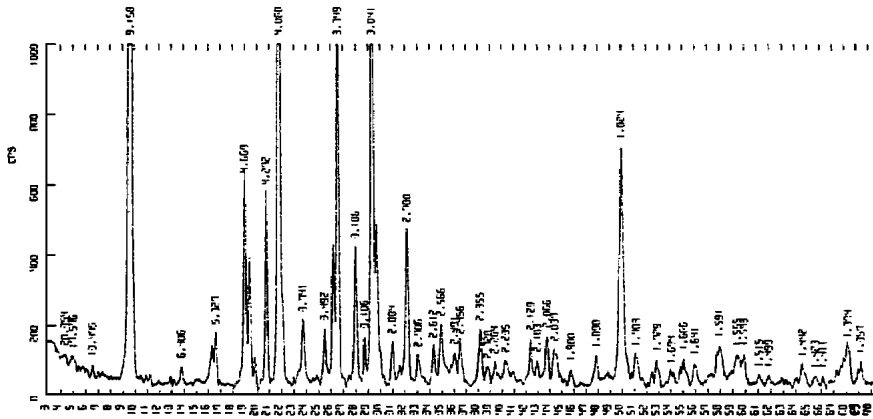


图 1 广西车田辉沸石 X 射线粉晶衍射图谱 (中山大学测试中心)

射峰有第一个强峰值, 张良钊的结果更接近于红辉沸石, 而本文的则接近于辉沸石; 其次, 张良钊所测的 $d = 1.807$ 在本文中并没有测到; 其余的衍射峰及其衍射数据两者则均近于或等于辉沸石的, 进一步表明车田沸石为辉沸石。

2.4 红外光谱分析

样品特征同上, 测试结果见图 2

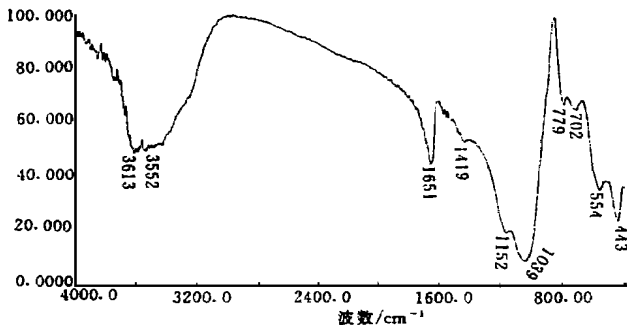


图 2 广西车田辉沸石的红外光谱图 (中山大学测试中心)

由图 2 可以看出, 辉沸石特征吸收频率明显, 主要特征如下:

(1) $3600 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收, 峰较宽, 为沸石水的伸缩振动带。

(2) 1651 cm^{-1} 峰窄而尖, 为沸石水的弯曲振动。

(3) $1152 \sim 1039 \text{ cm}^{-1}$ 处呈强吸收区, 由 1152 cm^{-1} 和 1039 cm^{-1} 组成, 为 Si-O, Si(Al)-O 伸缩振动带;

(4) $779 \sim 442 \text{ cm}^{-1}$ 吸收区, 有 4 个吸收峰, 即 $779, 702, 554$ 和 442 cm^{-1} , 另外还有一些分裂峰或宽肩, 分别为 Si-Si, Si-Al^{IV}(Si) 伸缩振动和 $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$ 及 Ca-O 振动的耦合。

2.5 差热-热重分析

选择较纯的沸石样品, 磨碎后进行差热-热重分析, 结果如图 3 示。

结果表明, 辉沸石开始脱水的温度为 43°C , 结束温度为 101°C . 吸热谷为 66°C , 属于沸石失去吸附水的阶段, 失重量为 1.45% ; 第二个吸热谷为 192°C , 与沸石失去沸石水有关, 失重量为 8.09% ; 随着温度的增高, 在 $237\sim 343^{\circ}\text{C}$ 之间继续吸热, 在 272°C 处出现吸热谷, 失重量为 4.77% , 其原因是沸石再水合作用和沸石水的失去所致; 在 502°C 度处出现一个较小的放热峰, 失重逐渐减小.

总体来看, 该地辉沸石热反应范围较窄, 热稳定性较好.

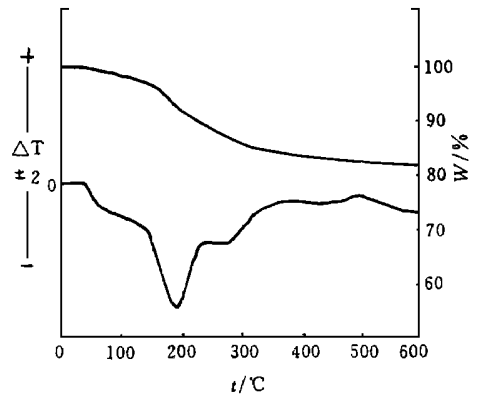


图 3 广西车田辉沸石差热-热重分析图
(中科院广州地球化学研究所)

3 辉沸石热稳定性分析

将辉沸石样品分别加热到 $200, 300, 400$ 及 450°C 后, 进行 X 射线粉晶衍射分析, 结果如图 4 示.

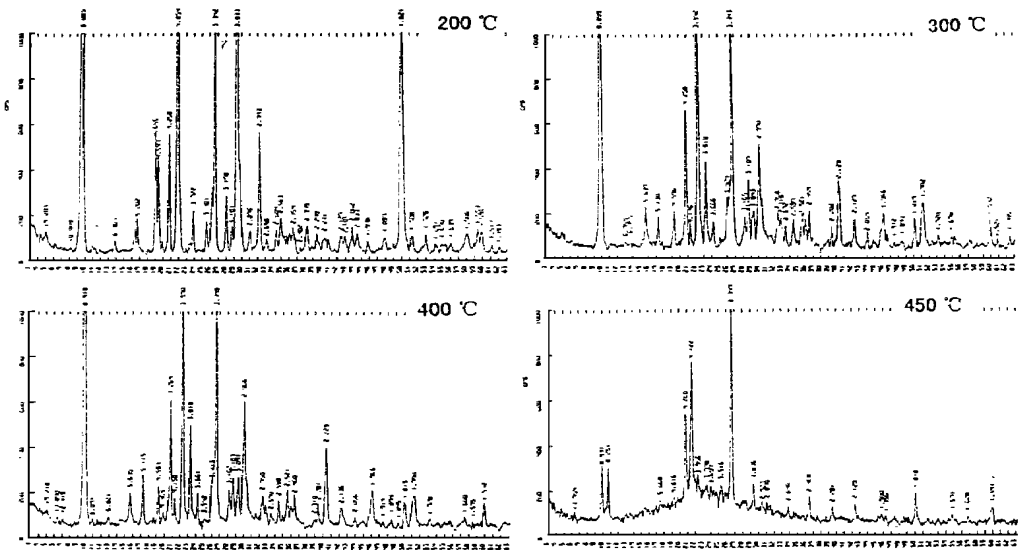


图 4 不同温度下加热过的辉沸石的 X 射线图谱

比较图中结果发现, 加热到 200°C 时所得到的衍射图与加热前基本一致, 说明该温度并不能改变辉沸石的基本骨架. 只是个别 d 值发生了变化, 如原来的 $d=9.158$ 收缩为 9.085 等发生了微小的变化, 这可能与沸石脱去少量水而发生微小的结构调整有关; 在加热到 300°C 和 400°C 后, 明显有 $d=1.828$ 和 $d=3.042$ 等消失, 而且其它的衍射峰也都相应缩小, 说明由于不断的有水份逸出使得晶格收缩, 并且结构逐渐有所破坏, 到 450°C 时, 所得到的衍射图已经与原来发生了很大的变化, 说明辉沸石晶体已经有很大部分变成非晶质,

形成一定的无定形物质; 如果继续加热到一定温度, 那么, 辉沸石会生成新的矿物相. 说明该区辉沸石具一定的热稳定性, 但较相对高硅的斜发沸石和丝光沸石的热稳定性差 (它们分别在 600°C 和 800°C 以上才能变成非晶质).

通过以上分析研究, 可以得出如下结论:

(1) 广西车田沸石其质量纯, 含 Fe, Mn 杂质少, 白度高, 不具有红辉沸石呈现的程度不同的深浅红或黄色; 结合其 X 射线粉晶衍射结果, 确定该沸石矿属辉沸石. 这一结果与张良钜的有差距, 可能与样品的采集或分析方法等有关, 尚需作进一步的研究.

(2) 根据差热失重分析来看, 产区辉沸石热稳定性较好, 但其吸热谷窄而尖, 吸收峰面积较小, 表明其吸附量一般或较差.

(3) 对该地辉沸矿进行适当地改性 (活化), 它将仍不失为一种用途广泛的非金属材料. 据有关资料报导, 产区辉沸石对氨离子等的吸附性较好. 在其它高效益产品的开发应用方面也具有很大的潜力. 研究表明, 产区辉沸石的活化温度范围在 $234\sim 500^{\circ}\text{C}$ 之间, 若高于 500°C , 则会使辉沸石结构发生破坏.

参 考 文 献

- 1 彭明生, 张惠芬. 矿物物理与矿物材料新工艺. 广州: 中山大学出版社, 1995. 177~ 178
- 2 张良钜. 广西资源车田红辉沸石特征的初步研究. 矿物学报, 1997, 2: 1
- 3 杨敏之. 我国某细脉浸染型铝矿床内淡红辉沸石及其成因. 地质科学, 1965, (3): 1

Study of Stilbite from Chetian in Ziyuan, Guangxi

Zhang En* Peng Mingsheng

Abstract The zeolite of Chetian in Guangxi is stilbite, not epidesmine, based on the data of chemical composition, X-ray diffraction and infrared spectroscopic analysis. The stilbite contained less admixture elements, such as Fe, Mn, etc., has a good heat-stability and its activated temperature ranges from 243 to 500°C according to the differential thermal analysis and thermo-gravimetric analysis.

Keywords chemical composition, X-ray diffraction, stilbite

* Department of Earth Sciences, Zhongshan University, Guangzhou, 510275, China