

黑龙江省穆棱沸石矿田矿石矿物特征及物化性能分析

孙树文^{1,2}, 刘红梅², 徐旂章³, 胡文瑄¹

(1. 南京大学地球科学系, 南京 210093; 2. 大庆油田有限责任公司地质录井分公司, 大庆 163411; 3. 成都理工大学, 成都 610059)

[摘要] 综合应用显微观测、化学分析和物化检测手段, 对黑龙江省穆棱沸石矿床沸石岩进行了系统研究, 确定其矿物组成主要为斜发沸石和丝光沸石, 二者可单独产出, 也可形成混合型矿石。该矿石在成分上属高硅型沸石, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值均大于8, 有害元素As、Pb等较低。物化性能测试表明, 穆棱沸石矿为高级沸石矿, 矿石平均热失重值达12.8%, NH_4^+ 交换容量为146.10 meq/100 g, K^+ 交换容量平均9.58 mmol/100g, 丝光沸石热稳定性可稳定至800℃~900℃, 具有良好的开发应用前景。

[关键词] 沸石 丝光沸石 矿物特征 物化性能 黑龙江

[中图分类号] P578.974 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2003)02-0040-06

我国沸石资源较为丰富, 但高级沸石矿比较缺乏。最近在黑龙江省穆棱县发现了具有较高品质和较大规模的沸石矿床, 初步研究认为属于火山熔岩蚀变成因^{①②}, 有可能成为我国高品质沸石资源产地。

1 矿床地质特征

研究区位于黑龙江省穆棱市东南, 大地构造处于古亚洲构造域和滨太平洋构造域交接复合部位, 矿床产于敦化—密山深大断裂中段, 主要由5个规模较大的矿床, 由南向北分别编号为M1、M2、M3、M4、M5。研究区内地层发育比较齐全, 主要出露元古宙变质岩和白垩系火山岩, NE和NW向断裂构造发育(图1)。

含矿地层均为下白垩统东大岭组(K_1d), 主要为一套低爆发指数溢流相或近火山口相的火山熔岩、碎屑岩, 局部地段见有沉凝灰砾岩、含砾凝灰岩。成矿母岩主要为流纹质火山岩和珍珠岩, 前者为顶底板岩层, 并与后者一起经热液蚀变而形成工业沸石矿体或矿层(图2)。

矿体总体呈层状、似层状产出, 并以M3矿床为

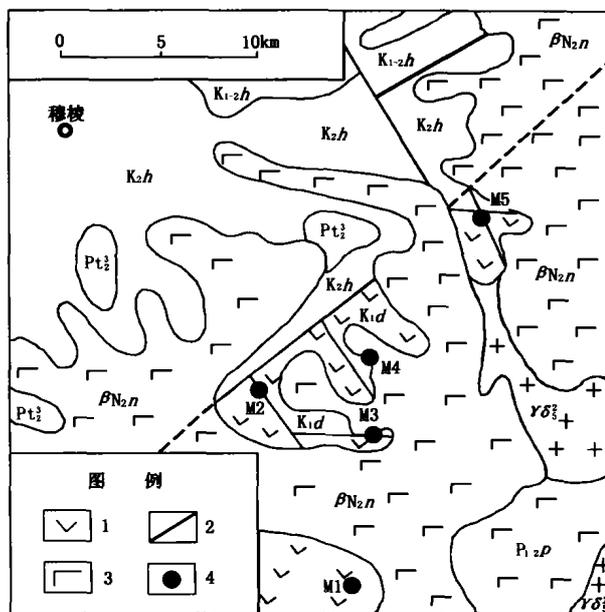


图1 穆棱沸石矿田地质略图

(据黑龙江省区域地质志修改^[5])

βN_2n —宁安组; K_1n —海浪组; K_{1-2h} —候石沟组; K_1d —东大岭组; P_{1-2p} —平阳镇组; Pt_2^3 —黑龙江组; $\gamma\delta_2^2$ —花岗闪长岩; 1—流纹岩; 2—断裂; 3—玄武岩; 4—沸石矿床

[收稿日期] 2002-03-05; **[修订日期]** 2002-06-20; **[责任编辑]** 曲丽莉。

①张寿庭. 松嫩盆地周围沸石矿床类型及成矿时空演变, 成都理工学院, 2000.

②大庆油田有限责任公司地质录井分公司. 黑龙江省沸石资源开发利用可行性研究, 2000.

[基金项目] 国家自然科学基金项目(编号:49973001)资助。

[第一作者简介] 孙树文(1966年-), 男, 2002年毕业于南京大学, 获硕士学位, 工程师, 现主要从事矿产资源研究工作。

中心向四周呈环状外倾,矿体产状由矿田四周向矿田中心逐渐变陡。矿石呈致密块状,为隐晶质结构,原岩矿化蚀变彻底、均匀。

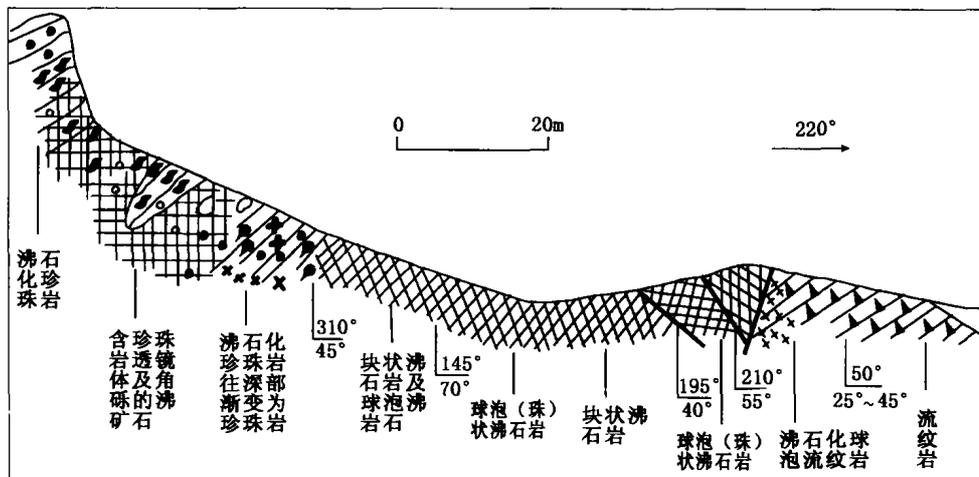


图2 穆棱沸石矿田M2矿采矿场横剖面图

2 矿石矿物组成

通过该矿田不同矿床(体)进行取样分析,发现主要矿石矿物为斜发沸石和丝光沸石。显微镜及电镜观测表明,斜发沸石多呈板状、板条状、板片状及书册状等,集合体多呈平行叠生或格架状(图3A);丝光沸石多呈纤维状、毛发状和少量针柱状,集合体

呈束状、放射状和扇状等(图3B)。也常见斜发沸石与丝光沸石密切伴生(图3C)。根据二者在矿石中的相对发育程度,可把本区沸石矿矿石分为三类:纯斜发沸石、纯丝光沸石和丝光—斜发混合型沸石。总体上看,丝光沸石在大多数矿床中占优势,其X射线衍射分析结果见表1和图4。



A 斜发沸石



B 丝光沸石



C 丝光—斜发沸石

图3 穆棱沸石矿田3种不同类型沸石电镜照片

表1 穆棱矿田丝光沸石X光衍射数据

| 2θ 角度 | d 值 | H 峰高 | 2θ 角度 | d 值 | H 峰高 | 2θ 角度 | d 值 | H 峰高 |
|--------|--------|------|--------|-------|------|--------|-------|------|
| 6.460 | 13.671 | 112 | 19.560 | 4.535 | 569 | 31.960 | 2.798 | 204 |
| 6.920 | 12.763 | 44 | 20.240 | 4.384 | 50 | 32.620 | 2.743 | 126 |
| 7.580 | 11.653 | 65 | 20.800 | 4.267 | 322 | 35.600 | 2.520 | 307 |
| 8.380 | 10.543 | 111 | 22.260 | 3.990 | 1264 | 36.460 | 2.462 | 225 |
| 9.740 | 9.073 | 1028 | 23.140 | 3.841 | 181 | 39.400 | 2.285 | 151 |
| 11.100 | 7.964 | 180 | 24.940 | 3.567 | 58 | 45.820 | 1.979 | 120 |
| 12.080 | 7.320 | 181 | 25.620 | 3.474 | 1503 | 48.460 | 1.877 | 187 |
| 13.000 | 6.804 | 86 | 26.260 | 3.391 | 299 | 50.120 | 1.819 | 219 |
| 13.380 | 6.612 | 411 | 26.580 | 3.351 | 1003 | 53.900 | 1.700 | 97 |
| 15.200 | 5.824 | 244 | 27.620 | 3.227 | 1086 | 59.760 | 1.546 | 190 |
| 17.260 | 5.133 | 245 | 29.940 | 2.982 | 318 | 67.960 | 1.378 | 230 |
| 18.920 | 4.687 | 106 | 30.840 | 2.897 | 472 | | | |

测试单位:天津地质矿产研究所,2000。

表3 穆棱矿田各矿床沸石矿常量微量元素组成

$\omega_B/10^{-6}$

| 矿区(床) | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 | 备注 |
|-------|-----------|------------|------------|-----------|------------|-----|
| Cu | 5.36~24.0 | 5.93~23.2 | 6.30~10.4 | 7.14~13.8 | 7.14~74.8 | |
| Pb | 11.1~30.7 | 12.5~50.0 | 16.7~46.4 | 16.7~38.7 | 17.5~43.3 | |
| Zn | 27.6~76.4 | 26.4~154.0 | 26.3~150.0 | 43.3~92.1 | 32.4~160.0 | |
| Sb | 0.1~0.3 | 0.1~0.2 | 0.1~0.3 | 0.1~0.2 | 0.1~0.2 | |
| Bi | 0.1~0.5 | 0.01~5.1 | 0.01~0.7 | 0.1~1.4 | 0.1~1.9 | |
| Hg | 0.03~0.07 | 0.03~0.09 | 0.02~0.06 | 0.04~0.12 | 0.03~0.07 | |
| W | 0.7~3.8 | 0.5~14.0 | 0.7~7.6 | 0.5~3.1 | 0.6~2.4 | [1] |
| Mo | 0.10~0.40 | 0.14~1.70 | 0.10~0.18 | 0.13~1.70 | 0.12~0.80 | |
| Se | 0.03~0.20 | 0.01~0.20 | 0.10~0.20 | 0.10~0.30 | 0.10 | |
| Sr | 8~750 | 20~220 | 55~170 | 70~720 | 17~700 | |
| Sn | 5.3~32 | 2.8~25 | 3.0~17 | 3.1~18 | 3.5~18 | |
| Cd | 0.40~1.08 | 0.70~1.12 | 0.56~0.93 | 0.59~0.89 | 0.37~0.81 | |
| S | 80~460 | 55~740 | 55~310 | 320~550 | 55~740 | |
| As | 0.1~3.0 | 0.4~35.0 | 0.5~5.0 | 0.7~7.0 | 0.4~5.0 | |
| Ba | 66.4~244 | 31.0~653 | 607~844 | 68~145 | 19~87.5 | |
| Co | 0.28~0.67 | 0.13~1.10 | 0.95~1.70 | 0.3~2.4 | 0.44~1.70 | |
| Cr | 6.5~11.8 | 3.2~9.0 | 3.5~7.2 | 7.7~11.4 | 5.4~10.7 | |
| Cs | 18.1~37.2 | 4.0~41.4 | 3.0~15.4 | 5.7~29.6 | 7.8~15.2 | |
| Fe* | 0.75~1.28 | 0.75~1.29 | 0.49~1.16 | 1.19~1.55 | 0.74~1.59 | |
| Hf | 7.2~9.8 | 4.7~11.3 | 4.6~5.8 | 8.4~10.6 | 3.1~5.6 | |
| K** | 0.63~2.36 | 1.21~2.06 | 1.59~3.48 | 0.77~4.57 | 0.88~4.86 | [2] |
| Na* | 1.61~2.11 | 0.24~1.69 | 0.24~1.51 | 0.48~0.91 | 1.11~2.62 | |
| Rb | 59.2~121 | 55.0~227 | 58.6~308 | 66~228 | 123~278 | |
| Sc | 0.80~1.03 | 0.16~1.40 | 1.30~1.60 | 0.38~0.45 | 1.0~1.5 | |
| Ta | 1.9~2.8 | 1.2~2.8 | 1.3~1.5 | 2.0~2.6 | 1.3~2.1 | |
| Th | 12.9~17.8 | 13.6~18.5 | 16.9~19.7 | 14.9~18.7 | 10.4~16.4 | |
| U | 1.0~2.7 | 1.4~4.9 | 3.1~4.1 | 2.2~3.9 | 1.5~3.8 | |
| Zr | 123~194 | 85~750 | 49~97 | 385~564 | 100~188 | |

测试单位:[1]化学分析;西南冶金地质测试所;[2]中子活化分析;成都理工学院中子活化室,2000(*含量单位: $\omega_B/\%$)。

表4 穆棱沸石矿田各矿床(体)沸石矿热失重分析结果

| 矿床 | 矿体 | 取样数量 | 热失重值/% | | | |
|----|-------|------|-----------|------|------|------|
| | | | 范围 | 矿体平均 | 矿床平均 | 矿田平均 |
| M1 | X-I | 12 | 7.2~15.8 | 13.5 | 13.3 | 12.8 |
| | X-VI | 8 | 11.0~11.5 | 11.3 | | |
| M2 | T-N | 12 | 10.7~15.7 | 12.3 | 12.3 | |
| | T-W-1 | 7 | 9.6~13.2 | 11.3 | | |
| | T-W-2 | 6 | 11.8~12.7 | 12.2 | | |
| | T-E | 5 | 11.8~12.7 | 14.1 | | |
| M3 | Y-I | 8 | 13.0~16.6 | 15.4 | 14.7 | |
| | Y-III | 5 | 8.0~15.6 | 12.6 | | |
| M4 | G-I | 3 | 11.7~14.0 | 12.8 | 12.3 | |
| | G-II | 4 | 10.9~11.0 | 11.0 | | |
| | G-III | 3 | 10.8~13.5 | 12.4 | | |
| M5 | F-I | 22 | 13.1~15.3 | 13.6 | 11.9 | |

测试单位:天津地质矿产研究所,2000。

表5 穆棱沸石矿田各矿床(体)矿石阳离子交换容量

| 矿床 | 矿体 | 取样数量 | NH_4^+ 交换容量 mmol/100g | | K^+ 交换容量 | |
|----|-------|------|----------------------------|--------|-------------|-------|
| | | | 范围 | 平均 | 范围 | 平均 |
| M1 | X-I | 56 | 80.50~157.57 | 122.81 | 3.47~12.00 | 7.41 |
| | X-VI | 32 | 85.63~118.14 | 100.08 | 6.87~12.97 | 9.88 |
| M2 | T-N | 42 | 83.39~172.54 | 130.43 | 6.12~13.99 | 9.74 |
| | T-W-1 | 35 | 81.54~153.34 | 111.70 | 3.02~16.29 | 10.56 |
| | T-W-2 | 28 | 81.31~118.00 | 103.19 | 5.09~11.61 | 8.03 |
| M3 | T-E | 31 | 131.23~206.77 | 175.71 | 11.40~20.54 | 16.28 |
| | Y-I | 32 | 122.48~214.30 | 183.17 | 6.29~15.21 | 10.63 |
| M4 | Y-III | 18 | 165.87~193.82 | 181.53 | 8.87~14.53 | 11.77 |
| | G-I | 36 | 149.28~185.80 | 166.61 | 5.88~12.44 | 9.78 |
| M5 | G-II | 28 | 143.27~167.78 | 155.65 | 7.21~9.66 | 8.27 |
| | G-III | 25 | 132.57~199.00 | 164.17 | 5.81~12.95 | 9.33 |
| M5 | F-I | 80 | 137.56~210.15 | 182.59 | 7.41~17.67 | 12.56 |

测试单位:天津地质矿产研究所,2000。

阳离子交换性能 对穆棱沸石矿田各矿床系统剖面443件矿石样品阳离子交换性能分析结果见表5。全区矿石的 NH_4^+ 交换容量在80.50~214.30 mmol/100g之间,按标准纯沸石 NH_4^+ 交换容量为218 mmol/100g理论值换算,沸石含量为37.0%~98.3%。500件样品平均 NH_4^+ 交换容量为146.10 mmol/100g,换算沸石含量为67.02%。 K^+ 交换容量在3.02~20.54 mmol/100g之间,平均9.58 mmol/100g。根据中国沸石矿床评价的工业指标^[5],可知穆棱矿田沸石矿 NH_4^+ 交换容量非常高,是十分罕见的。

热稳定性测试 对穆棱矿田94件矿石样品进行热稳定性测试(表6),结果表明,丝光沸石矿石的热稳定性强于斜发沸石或以斜发沸石为主(弱丝光沸石化)的沸石矿;斜发沸石和混合型沸石矿在600℃处理后吸湿率(与原样相比)一般为60%~100%,部分仍大于100%,少数样品在800℃处理后仍可达50%~70%;丝光沸石矿在800℃处理后吸湿率多数为100%~160%,少量样品在900℃~920℃处理后仍可达50%~100%。这表明本区斜发沸石和混合型沸石矿热稳定性为760~800℃,丝光沸石矿热稳定性为800℃~900℃。

表6 研究区不同矿床沸石矿热稳定性综合特征

| 矿床 | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 |
|----------|--------------|--------------|--------------|-----------------|-----------|
| 矿石(沸石)类型 | 斜发—丝光混合型沸石为主 | 斜发—丝光混合型沸石为主 | 丝光—斜发混合型沸石为主 | 丝光,丝光—斜发混合型沸石为主 | 丝光沸石为主 |
| 400~600℃ | 最佳活化域 | 400℃± | 400℃± | 400℃± | 400℃± |
| 热稳定性 | >800~900℃ | 600℃± | 600℃± | >600~800℃ | >800~900℃ |

测试单位:天津地质矿产研究所,2000。

表7 穆棱矿田沸石矿比辐射率测定

| 矿区(床) 样号 | M1 | | | M2 | | | M3 | |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------------|---------|--------|
| | Y1-1-36 | Y1-1-38 | Mx1 | Y2-2-10 | Y2-4-15 | M ₀ | Y3-1-15 | Y3-3-6 |
| 在8~15μm远红外波段法向发射率 | 0.87 | 0.82 | 0.85 | 0.85 | 0.91 | 0.83 | 0.87 | 0.88 |
| 平均 | 0.85 | | | 0.88 | | | 0.88 | |
| 矿区(床) 样号 | M4 | | M5 | | M1 | M2 | | |
| | Y4-1-10 | Y4-3-20 | Y5-1-13 | Y5-4-8 | | | | |
| 在8~15μm远红外波段法向发射率 | 0.86 | 0.90 | 0.86 | 0.90 | 0.85 | 0.88 | | |
| 平均 | 0.88 | | 0.87 | | | | | |

测试单位:天津地质矿产研究所,2000。

比辐射率测定 沸石矿的比辐射率测定,是以黑体为基准(其辐射率设为1)进行对比研究,待测样品的发射率越高(即越接近1),表明其远红外的发射效能越强。一般认定,法向发射率达0.85~0.90以上者属优质沸石的发射率^①。对穆棱矿田天然沸石矿比辐射率测定结果见表6,其变化区间为0.82~0.91,平均达0.87,这在天然沸石矿中十分少见。这是穆棱矿田天然沸石矿又一突出特征。为此,它们可作为制作远红外辐射元件,特别是保健产品的优质矿物材料,具有广阔的开发应用前景。

5 讨论与结论

1)通过对研究区各矿床系列样品的物化性能测试,确认了穆棱沸石矿为一高级沸石矿。根据矿石阳离子交换容量换算该区各矿床(体)平均沸

石含量为67.02%,最高可达98.3%,其品位之高国内外罕见。根据我国天然沸石评价使用的工业指标^[6],穆棱矿田沸石岩应属特级品或尖端技术级沸石类。

2)分析表明,研究区沸石矿主要矿石类型为斜发沸石和丝光沸石,且以斜发沸石和丝光沸石密切共生、以丝光沸石相对发育为特征。对比我国已知主要沸石矿床的资料^[7-11],本文研究区沸石矿,尤其是丝光沸石矿具有优良的阳离子交换性能和热稳定性,有很好的比辐射率,是用于建筑、冶金、炼化等领域的优质矿物材料,具有广阔的开发应用前景。本文研究为合理地开发利用这一资源提供了依据。

① 李忠鸣.沸石岩物化性能测试分析研究报告,天津地矿所非金属研究中心,2000。

致谢:参与本文研究工作的还有成都理工大学张寿庭教授、杨耕东副教授、大庆油田有限责任公司地质录井分公司马秀华等,在此致以最诚挚的谢意。本项研究得到大庆油田有限责任公司地质录井分公司“黑龙江省固体矿产资源勘探开发目标优选研究”项目的资助。

[参考文献]

- [1] Tschernich R W. Zeolites of the World[M]. Phoenix, Arizona: Geosciences Press, Inc., 1992, 1~351.
- [2] Riberio F R, Rodrigues A E, Rollmann L D, et al. Zeolites: Science and Technology[M]. Hague, Nijhoff: NATO Scientific Affairs Division, 1984, 1~698.
- [3] Jacobs P A, van Santen R A. Zeolites: facts, figures, future[A]. In: Anon. Proceedings of the 8th International Zeolite Conference, Amsterdam, the Netherlands[C]. New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1989, 1~1466.
- [4] 刘伯元. 沸石及其开发应用[J]. 地质与勘探, 1994, 5: 21~24.
- [5] 黑龙江省地矿局. 黑龙江省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1993, 1~232.
- [6] 矿产资源综合利用手册编委会. 矿产资源综合利用手册[S]. 北京: 科学出版社, 2000, 663~672.
- [7] 钱祖廉, 蒋威, 徐荣校. 沸石·矿产资源战略分析(23)[Z]. 地质矿产部全国地质资料局, 1986, 1~135.
- [8] 李嘉, 陈代璋, 周张健. 内蒙古多伦县沸石岩特征研究[J]. 矿物岩石, 1998, 3: 17~22.
- [9] 王先琼, 孙善平, 李家振, 等. 河北省赤城县独石口沸石岩矿物学特征及其性能研究[J]. 现代地质, 1993, 9: 317~325.
- [10] 孙淑荣, 李汉业, 许敬龙. 甘肃某地蚀变火山岩中的斜发沸石[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 1994, 30(4): 111~115.
- [11] 蔡蕙兰, 樊培仁, 郑小明, 等. 缙云沸石的开发应用[M]. 北京: 地质出版社, 1992. 1~232.

STUDY OF MINERAL CHARACTERISTICS AND PHYSICAL - CHEMICAL PROPERTIES OF MULING ZEOLITE DEPOSIT, HEILONGJIANG PROVINCE

SUN Shu - wen^{1,2}, LIU Hong - mei², XU Zhan - zhang³, HU Wen - xuan¹

(1. Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093; 2. Daqing Oil Field Company Ltd., Petro China, Daqing 163411; 3. Chengdu Science and Technical University, Chengdu 610059)

Abstract: This paper studies the characteristics and physio - chemical properties of Muling zeolite deposit in Heilongjiang province, northeast China. Mordenite and clinoptilolite are the main zeolite minerals in the deposits. The minerals are chemically rich in silica, with relatively high $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio more than 8. Zeolite ores are of very high quality with good physio - chemical properties. The average thermo - gravimetric lost is 12.8%, the mean NH_4^+ exchange is up to 146.10 meq/100g and K^+ exchange is up to 9.58 mmol/100g, the mordenite can keep structure stable when heated to 800°C ~ 900°C.

Key words: zeolite, mordenite, mineral characteristics, physio - chemical properties, Heilongjiang

冶金地质勘探工作已初步实现战略西移

据报讯:记者从中国冶勘 2003 年工作会议上了解到,我国冶金勘探工作已初步实现战略西移,据中国冶勘总局局长闫学义介绍,2002 年,冶金地勘系统共执行各类地质项目 62 项,重点安排开展内蒙古中东部、胶东、鄂东南等地区的金、银、铜、铅锌多金属矿,西南天山的铁、铜矿,新疆阿尔泰地区的富铁矿,西藏“一江两河”地区以铜、铬为主的多金属矿,桂西南、滇西南优质锰矿等找矿工作。经过一年的工作,初步确定了西南天山、新疆阿尔泰、晋东北、中蒙边境大兴安岭西坡、胶东、鄂东南、云南三江、桂西南等找矿战略选区,部分项目已取得重要成果。

大调查项目中,“广西桂西南优质锰矿评价”在泥盆系和石炭系中发现了资源量达数千万吨的优质富锰矿;“新疆阿尔泰富铁矿调查评价”项目,在阿巴官矿床以西发现较大规模的磁异常,并发现与铁矿伴生、有连续的铜矿化,扩大了找矿远景;“西昆仑北段富铁(铜)资源评价”、“云南澜沧江中下游地区优质锰矿评价”、“中国西部地区富铁矿、铬铁矿资源远景调

查”等项目也取得进展,相关成果已引起中国地质调查局的高度关注。

国家资源补偿费项目中,“山东省招远市玲珑金矿田东风矿床外围普查”项目,新增金矿资源量 9.75 t;“广西靖西县岷爱山优质锰矿普查”、“云南鹤庆锰矿外围优质富锰矿普查”等都取得了较好效果。

此外,一批风险勘探项目也取得了成果。在西藏雅江成矿带曲水—乃东地区发现具有进一步找矿前景的铜、金矿(化)点;在新疆博乐地区发现了多条金铜铂多金属矿脉;在内蒙古中、东部地区的普查工作取得进展,东毛忽洞初步查明一斑岩型金铜矿。部分项目已争取到国家地质工作立项,其中战略西移重点地区争取了 4 个国家项目。“广西昭平湾岛金矿普查”、“云南鹤庆锰矿外围优质富锰矿普查”等项目的找矿成果,具有较好的市场开发前景。通过执行风险勘查项目,新增探矿权区 62 块、面积 1369 km²。