

## 黑龙江省嫩江县大石砬子沸石矿地质特征及形成机理

岳邦江, 吕 军, 王建民, 刘宝山

(黑龙江省地质调查院 齐齐哈尔分院 黑龙江 齐齐哈尔 161005)

摘 要 :在前人的研究基础上,分析并总结了嫩江县大石砬子沸石矿床地质特征,划分了 5 种矿石类型,并对其物理化学性质进行了测试.结果表明沸石结构稳定,对阳离子吸收能力较强.另外对矿床的形成环境、物质来源及形成机理进行了探讨,认为该矿床主要属火山沉积矿床.

关键词 :大石砬子 沸石 地质特征 机理 火山沉积矿床

中图分类号 :P619.217;P579

文献标识码 :A

沸石,又有天然分子筛之称,因其独特的吸附、催化和离子交换性能,在电子、轻工、建材、石油化工、国防工业及畜牧业等诸多领域具有广泛的应用前景.嫩江县大石砬子沸石矿床是目前东北地区地质研究程度最高的大型沸石矿床,以其发现国内外罕见的高纯度斜发沸石而闻名遐迩.

## 1 区域地质背景

矿区处于小兴安岭—松嫩地块北端,沐河隆起带与松嫩中生代裂谷区汇合处,西临大杨树拗陷,东靠嫩江断裂带.松嫩裂谷区西北边缘内陆断陷盆地中沉积了一套下白垩统上库力组( $K_1s$ )、九峰山组( $K_1j$ )、甘河组( $K_1g$ )及上白垩统嫩江组( $K_2n$ )地层.基底为中生代侏罗纪花岗岩郭家屯单元( $\eta_{\gamma_5}^{2-1}GJ_2$ ).白垩系不整合覆盖其上.

## 2 矿区地质特征

### 2.1 地层

下白垩统上库力组( $K_1s$ )主要分布于矿区北部,构成一个向斜盆地,走向近东西,倾角  $5 \sim 12^\circ$ ,矿区出露 3 个岩性段.由下而上为:一段( $K_1s^1$ ),绿泥石化绿帘石化安山岩,厚  $5 \sim 24.2$  m;二段( $K_1s^2$ ),暗绿色、黄绿色凝灰砂岩、砂砾岩夹膨润土,含植物化石,厚  $7 \sim 50$  m;三段( $K_1s^3$ ),灰绿、灰白、蛋青及灰黄色沸石化凝灰岩、角砾岩、凝灰角砾岩及熔结凝灰岩,夹有不规则状珍珠岩和凝灰熔岩,含碳质页岩碎片及昆虫化石 *Ephemeropsistrisetalis*(三尾拟蜉蝣),厚 80 m.

下白垩统甘河组( $K_1g$ ),分布于矿区西北部,平面及剖面上均呈不规则状,厚度变化较大,岩性主要为英安岩及安山岩,厚  $3 \sim 47$  m,与上库力组呈喷发不整合接触.

上白垩统嫩江组( $K_2n$ ),分布于矿区中部,走向东西,产状近水平,岩性为蛋白石页岩及膨润土,以往称之为“嫩江页岩”,厚  $2 \sim 17$  m,与下伏地层为角度不整合接触.

### 2.2 侵入岩

主要有燕山早期白岗质花岗岩及闪长岩、煌斑岩及石英脉.此外尚见潜火山相英安玢岩以及一些形态不规则的次安山岩和玄武岩.

### 2.3 构造

矿区褶皱构造比较轻微,白垩系火山岩构成了东西向近水平向斜盆地.矿区位于嫩江大断裂带内,断裂构造十分发育.较大断层多为北西向、北东向和北北东向,性质有张性、张扭性和压扭性.断层倾角较陡,在  $40 \sim 80^\circ$  之间.多数已发展为现代沟谷及河谷,在航卫片上可清楚地判读出断层的线状影像和两侧的构造三角面.断裂构造切割上库力组及沸石矿体,造成数米至数十米断距.断裂的形成与燕山晚期构造活动有关.

### 2.4 矿床地质特征

#### 2.4.1 矿体规模、产状及品位

本矿床共有 5 个较大的沸石矿体,均为层状及似层状,与围岩整合接触.其规模、产状、品位及矿石类型见表 1.

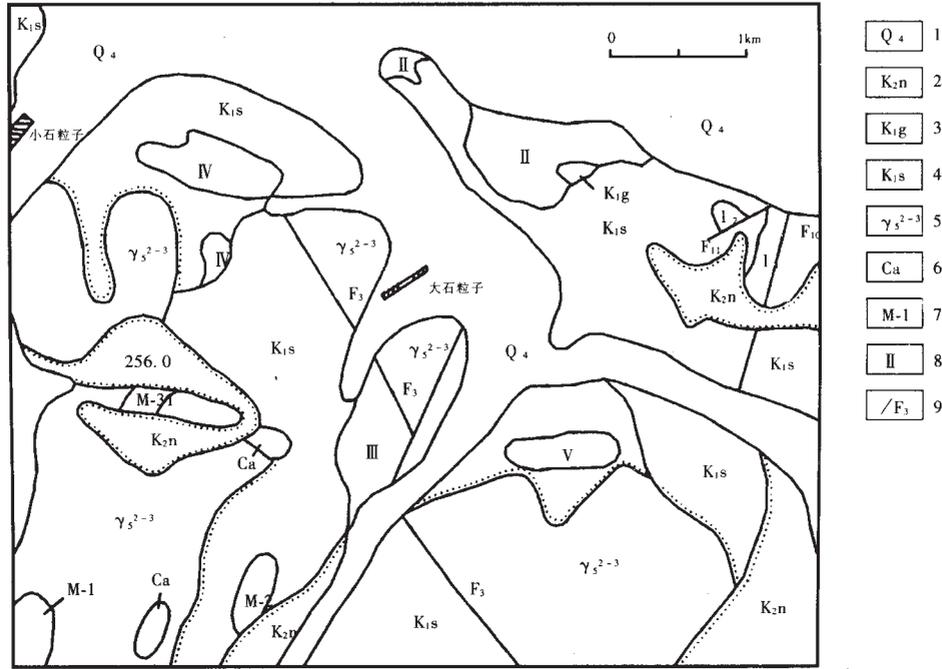


图 1 黑龙江省嫩江县大石砬子沸石矿区地质图

Fig. 1 Geologic map of the Dashilazi zeolite orefield in Heilongjiang Province

1—第四系现代沉积物 (Quaternary) ;2—上白垩统嫩江组页岩泥岩 (shale and mudstone of Nenjiang fm, Upper Cretaceous) ;3—下白垩统甘河组玄武安山岩 (basaltic andesite of Ganhe fm, Lower Cretaceous) ;4—下白垩统上库力组凝灰岩、凝灰角砾岩、安山岩 (tuff, tuff breccia and andesite of Shangkuli fm, Lower Cretaceous) ;5—燕山期二长花岗岩 (Yanshanian adamellite); 6—次安山岩 (sub-andesite) ;7—膨润土矿体及编号 (bentonite ore body and number) ; 8—沸石矿体及编号 (zeolite ore body and number) 9—断层 (fault)

表 1 矿体规模产状及品位统计表

Table 1 Statistics on the occurrence and grades of ore

矿体编号	形态产状	矿体规模			CEC/(meq/100g)	母岩	矿石类型
		长/m	宽/m	厚/m			
I	层状, 倾向南西, 倾角 3°	600	370	24.49 ~ 40.99	124.84 ~ 144.29	角砾凝灰岩、凝灰角砾岩	凝灰粗型及凝灰角砾型斜发沸石岩
II	层状, 倾向南西, 倾角 5°	1080	340	50 ~ 80.29	90.35 ~ 181.67	凝灰岩、角砾凝灰岩、火山角砾岩、熔结凝灰岩	凝灰细型、粗型及角砾型斜发沸石岩
III	层状, 倾向北东, 倾角 4°	620	920	14.57 ~ 53.08	106.28 ~ 204	凝灰岩、角砾凝灰岩	凝灰细型、粗型斜发沸石岩
IV	层状, 产状近于水平	1060	450	11.66 ~ 44.88	120.34 ~ 150.20	凝灰熔岩、珍珠岩、角砾凝灰岩	凝灰熔岩型丝光沸石岩、珍珠岩型、凝灰粗型斜发沸石岩
V	层状, 倾向北东, 倾角 10°	600	370	12.23 ~ 40.00	98.21 ~ 120.60	角砾凝灰岩、凝灰角砾岩	凝灰粗型及凝灰角砾型斜发沸石岩

### 2.4.2 矿石类及特征

(1) 凝灰细型斜发沸石岩。母岩为细凝灰岩、沉凝灰岩,灰绿、灰白及蛋青色。凝灰结构,块状构造,致密、性脆,在地表常见化成碎块。由极细小的火山灰、火山尘组成。矿化均匀而强烈,是矿区质量最佳的矿石类型,但数量不多,仅见于Ⅱ号和Ⅲ号矿体。

(2) 凝灰粗型斜发沸石岩。母岩为角砾凝灰岩、晶屑凝灰岩、熔结凝灰岩等,灰绿、黄绿及灰黄色。角砾凝灰结构、熔结凝灰结构,块状构造。含大量晶屑、岩屑和玻屑。沸石化主要发生于胶结物及玻屑中。本矿石类型是矿区最主要矿石类型,各矿体均有所见。

(3) 凝灰角砾型斜发沸石岩。母岩为凝灰角砾岩,含角砾熔岩。灰绿、黄绿及灰黄色。角砾状结构,块状构造。角砾成分为安山岩、英安岩及火山玻璃,局部见花岗岩,含量 50%~80%。沸石化发生在胶结物及火山玻璃角砾中。矿化较弱,与凝灰粗型矿石常呈相变关系。

(4) 珍珠岩型斜发沸石岩。母岩为珍珠岩,暗绿、棕褐及灰绿色。斑状结构、隐晶结构,块状构造。斑晶为中—更长石,含量不超过 8%。基质为玻璃质,具明显的珍珠构造。沸石化较强但不均匀。

(5) 凝灰熔岩型丝光沸石岩。母岩为凝灰熔岩、熔结凝灰岩。棕—黄褐色。斑状结构、熔结凝灰结构,块状构造。由 5% 的长石斑晶和 95% 的基质组成。基质中含有数量不等的晶屑、玻屑和火山灰。沸石化不太强,但沸石种类单一,仅见于Ⅳ号矿体北部。

### 2.4.3 矿石矿物主要特征

对矿石作了电镜、偏光显微镜及 X 光衍射、差热、红外光谱综合鉴定和分析。矿石中主要沸石矿物为斜发沸石,次为丝光沸石,共生及伴生矿物有蒙脱石、方英石、绿磷石、伊利石及长石、石英。

斜发沸石,无色,折光率低于树胶,负突起,干涉色一级灰,平行消光,负延长,可见平行延长方向的解理。电镜下斜发沸石多为板状、板条状、书册状晶体。板状者一部分发育在玻屑中心,一部分沿珍珠构造裂纹分布。其他形状者均分布在矿石溶洞中。

丝光沸石,无色,干涉色低,不规则脉状。电镜下丝光沸石多为条状、针状晶体,毛发状、放射状、扇状集合体,分布在熔结凝灰岩及凝灰熔岩中,少见其与斜发沸石共生,多形成单一丝光沸石岩。

蒙脱石,呈薄片状或卷边片状分布在玻屑或珍珠粒最外层。方英石往往分布于绿磷石及斜发沸石的中间,呈纤维状垂直玻屑壁或珍珠球粒边缘生长,形成环

带,折光率低于树胶,负突起,可见方英石环与沸石之间的见克线,干涉色一级灰,平行消光。绿磷石分布在珍珠球粒外层,鳞片状,平行消光,突起中等,干涉色二级。X 光衍射分析、差热分析、红外光谱分析曲线特征见图 2、3、4、5。

### 3 沸石的矿物学特征及物理性质

根据化学全分析数据,以正负电价平衡氧原子法进行晶体结构式的计算,斜发沸石的近似晶体结构式: $(Ca_{1.81}, Mg_{1.10})_{2.91}(K_{1.21}, Na_{0.28})_{1.49}(Al_{6.2}, Fe_{0.33}, Ti_{0.04}, Si_{29.06})_{35.68}O_{72} \cdot 15.21H_2O$ ,  $Si/Al = 4.65$ ,  $SiO_2/Al_2O_3 = 9.13$ ,  $(Ca + Mg)/(Ca + Mg + K + Na) = 66.14$ , 沸石水 15.21。属钙型斜发沸石,为片沸石族,其结构是由四元环和五元环连接而成的层状结构,与我国大部分同类矿床相同。丝光沸石的近似晶体结构式: $(Ca_{1.92}Mg_{0.35}Fe_{0.76})_{2.58}[(Al_{8.666}, Fe_{0.59}, Ti_{0.53})_{9.78}Si_{37.54}O_{96}] \cdot 10.64H_2O$ ,  $Si/Al = 4.32$ ,  $Si_2O/Al_2O_3 = 8.64$ ,  $K + Na + Ca + Mg = 5.77$ , 与日本及国内缙云的丝光沸石相比有很大不同,化学成分中碱金属和碱土金属含量相差悬殊,本矿区碱土金属含量大于 3%,日本及缙云小于 2%。碱金属本矿区为 6.21%,缙云仅 3.62%, $SiO_2/Al_2O_3$  本矿区为 8.64,而日本及缙云为 7.35~14.72,但本区单位晶胞中  $K + Na = 2.48$ ,  $Ca + Mg + Fe = 2.58$ ,  $Ca \approx Na$ ,符合自然界丝光沸石的特征。本矿区丝光沸石单位晶胞中 K 原子数大于缙云的 K 原子数,这是地球化学背景造成的,区内盆地中含大量 K 离子, Ca 相对偏低,仅 1.889,日本及缙云的均大于 2。

本区沸石对阳离子吸收能力较强,吸钾 19~21mg/g,吸铵 90~204 meq/100g。

本区斜发沸石及丝光沸石结构稳定,耐酸耐碱性较强。用 2 mol/L HCl 及 5% 和 10% NaOH 处理,结构未完全破坏,其谱线仅略有降低。斜发沸石热稳定性较差,丝光沸石热稳定性较强。斜发沸石加热至 400℃ 4 小时结构开始破坏,加热至 1000℃,4 小时开始转变为方英石。

### 4 矿床形成机理

#### 4.1 火山岩相与沸石矿化关系

矿区上库力组火山岩经历了 3 次喷发活动,发育完整的复式火山机构。火山岩相十分复杂,有陆地喷溢相、爆发相、静水盆地爆发—沉积相,还有填充于火山颈中的通道相和潜火山相。沸石矿化主要发生在爆发—沉积相中的火山凝灰岩中,其次在爆发相的含角

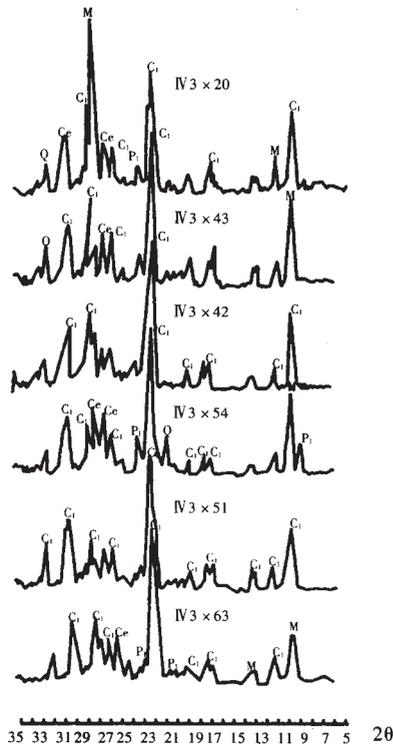


图 2 斜发沸石 X 光衍射曲线图

Fig. 2 X-ray diffraction curve of clinoptilolite

C<sub>1</sub>—斜发沸石 (clinoptilolite); P<sub>1</sub>—长石 (feldspar); Ce—绿磷石 (celadonite); M—蒙脱石 (montmorillonite); Q—石英 (quartz)

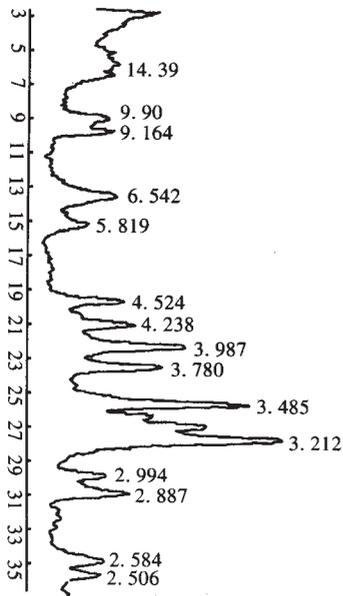


图 3 丝光沸石 X 光衍射曲线图

Fig. 3 X-ray diffraction curve of mordenite

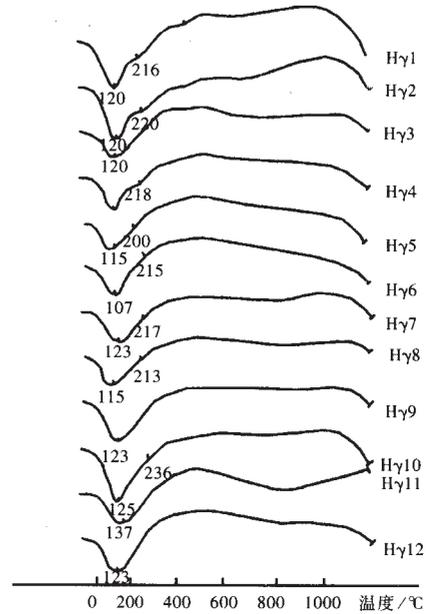


图 4 斜发沸石差热曲线图

Fig. 4 Differential thermal curve of clinoptilolite

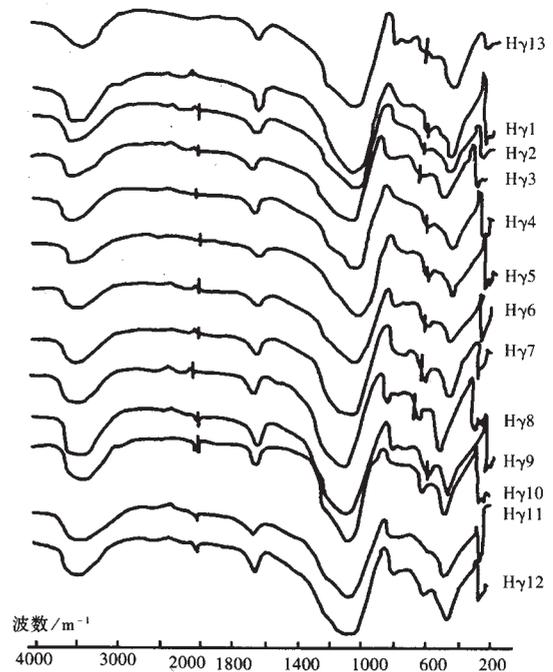


图 5 斜发沸石红外光谱图谱

Fig. 5 Infrared spectrogram of clinoptilolite

表 2 大石砬子斜发沸石化学成分及各种参数表

Table 2 Chemical composition and parameters of clinoptilolite from Dashilazi

组分	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	合计	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
化学成分	63.95		11.65	1.04	1.63	3.72		2.13	0.34	10.37	4.58	99.86	9.31
组分	Si	Ti	Al	Fe <sup>3+</sup>	Mg	Ca	K	Na	P	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	$\frac{Ca+Mg}{Ca+Mg+Na+K}$	Si/Al
单位晶胞原子数	29.06	0.14	6.25	0.33	1.10	1.81	1.21	0.28	72	15.21	7.00	66.14	4.65

测试单位:黑龙江省地矿局第二地质调查所实验室,1983.

表 3 大石砬子丝光沸石化学成分及各种参数表

Table 3 Chemical composition and parameters of mordenite from Dashilazi

组分	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
化学成分	67.87	0.29	13.44	1.35	0.66	0.02	0.64	2.37	3.84	2.28	5.97	9.31
组分	Si	Ti	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn	Mg	Ca	K	Na	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Si/Al
单位晶胞原子数	37.45	0.53	8.66	0.59	0.76		0.53	1.29	1.32	1.16	10.64	4.32

测试单位:黑龙江省地矿局第二地质调查所实验室,1983.

砾凝灰岩、凝灰角砾岩中,潜火山相中珍珠岩仅部分发生沸石化,矿化不均匀.前3种岩相沸石种类均为斜发沸石,而喷溢相中凝灰熔岩则生成单一的丝光沸石.不同岩相代表了不同的火山喷发-沉积环境.矿化与火山岩赋存层位、喷发条件及介质性质有关.

#### 4.2 成矿围岩和矿石化学成分特点

利用所有成矿围岩及矿石的平均化学成分计算了瑞特曼指数,围岩细、粗凝灰岩  $\delta = 2.26$ ,熔岩  $\delta = 1.72$ ,矿石凝灰岩  $\delta = 1.33$ ,矿石熔岩  $\delta = 1.43$ .岩石系列介于高铝玄武岩—拉斑玄武岩系列之间,属太平洋型钙碱性岩石.矿石化学成分与围岩比较具有继承性,岩石类型、酸度、碱度、系列与围岩基本相同.

通过矿区围岩及矿石的化学成分对比,可以看出:熔岩型矿石仅失去 SiO<sub>2</sub> 3.69%, K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O 2.84%, 带入 CaO 0.92%; 含角砾凝灰型矿石失去 SiO<sub>2</sub> 0.07%, K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O 1.91%, 带入 CaO 0.04%,基本上没有大的带出、带入现象.曾荣树指出:“无序的火山玻璃很容易通过扩大四面体平均体积或增大阳离子的充填率而变为沸石矿物,它几乎不其他外来金属带入.”

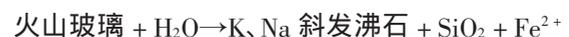
#### 4.3 成矿的沉积环境

矿层赋存于上侏罗统上库力组沸石化凝灰岩、含角砾凝灰岩、凝灰角砾岩段内.该段沉积韵律清楚,分选好,含动植物化石.在矿化过程中, SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 均有带出, CaO、MgO 均有带入,说明有水介质参与化学反应.区内未发现任何盐类及有关的各种大孔径沸

石,只有斜发沸石、丝光沸石及与其共生的少量蒙脱石、绿磷石等.表明成矿环境为淡水湖盆地,水介质为中-弱碱性.

#### 4.4 形成沸石矿物的物质来源

矿化最强之岩石为沉凝灰岩、凝灰角砾岩、珍珠岩等.据岩矿鉴定资料,沸石化只发育在各种类型岩石的火山玻璃中,而晶屑、岩屑则没有沸石化.酸性火山玻璃是主要成矿物质,它具有较高的自由能,易于通过脱玻化转变为较稳定的沸石矿物.对此,哈伊和长岛提出了如下反应式:



火山碎屑中富含火山玻璃,为沸石矿形成创造了有利条件.

#### 4.5 沸石矿物形成过程

火山喷发提供了大量成矿物质和热量.含有玻璃质的火山碎屑进入淡水湖盆地,使湖水温度迅速升高,火山玻璃水化, K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 溶于水,溶液中的 pH 值增高.火山口附近露出水面,处于氧化环境, Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 浓度较高,利于形成丝光沸石.远离火山口,随着气水溶液转变为水溶液, SiO<sub>2</sub> 活度增加, K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 离子浓度增高,大量斜发沸石结晶,同时有方英石、绿磷石及长石共生.未喷出地表的珍珠岩在地下水作用下原地发生水化、水解,玻璃质转变成斜发沸石.

## 5 结论

综上所述,本矿床矿石分为 5 种类型,矿石矿物以

斜发沸石为主, 丝光沸石少量。矿石纯度高, 结构稳定, 对阳离子吸收能力较强。成矿母岩化学成分与沸石矿物一致, 低 Si 高 Ca、Al 是其最大特点。火山玻璃脱玻化是形成沸石矿物的主要原因。矿床成因属淡水湖火山碎屑岩喷发-沉积矿床, 部分为地下水珍珠岩蚀变型矿床。

#### 参考文献:

- [1] 黑龙江省地质矿产第四调查研究所. 黑龙江省嫩江县大石砬子沸石矿地质特征[A]. 东北三省地质学会地质矿产学术讨论会论文摘要汇编[C], 1983.
- [2] 王国臣. 黑龙江省嫩江县大石砬子沸石矿床地质特征及沸石应用研究[J]. 辽宁地质科技情报, 1986, (1).

## THE GEOLOGICAL CHARACTERISTICS AND FORMING-MECHANISM OF THE DASHILAZI ZEOLITE DEPOSIT IN HEILONGJIANG PROVINCE

YUE Bang-jiang, LU Jun, WANG Jian-min, LIU Bao-shan

(Qiqihar Branch, Heilongjiang Institute of Geological Survey, Qiqihar 161005, China)

**Abstract:** Based on previous studies, this paper summarizes the geological characteristics of the Dashilazi zeolite deposit. The ore is classified into 5 types. Testing on its physical and chemical natures shows that the texture of zeolite ore is stable, with a strong adsorption capability to anion. By discussing on its environment, source of material and its forming-mechanism, the Dashilazi zeolite deposit is of volcanic-sedimentary origin.

**Key words:** Dashilazi; zeolite; geological characteristics; mechanism; volcanic-sedimentary deposit

**作者简介:** 岳邦江(1951—), 男, 高级工程师, 1975年毕业于长春地质学院综合找矿专业, 多年来一直从事金属及非金属矿产普查及勘探工作, 通讯地址 黑龙江省齐齐哈尔市龙沙区德被胡同39号 黑龙江地质调查院齐齐哈尔分院 邮政编码 161005.

(上接第 128 页)

## THE LAPLACE SOLUTION OF TERZAGHI EQUATION

ZHANG Qi, WANG Sheng-zhi, XU Da-di

(Liaoning Institute of Chemical Geological Survey, Jinzhou 121000, China)

**Abstract:** The Terzaghi unidirectional consolidation differential equation has long been dominant in the soil consolidation theory and practices. Its classical solution is on the basis of the ideal boundary conditions, which do not accord with those of the common soil layers. Based on the special regularity of the unidirectional permeation and consolidation of saturated soil, this paper avoids the conditions of drainage and impermeation at the bottom boundary, in a simplified assumption for initial and boundary conditions, to find the alternative Laplace solution for the Terzaghi unidirectional consolidation differential equation. A conclusive formula about the excess hydrostatic pressure  $u$ , consolidating degree  $U$  and average consolidating degree  $\bar{U}$  is obtained. The analysis and discussion on the solution by corresponding curves have concluded that the assumption for initial and boundary conditions is practical and the conclusive formula objectively reflects the regularity of soil consolidating process.

**Key words:** Terzaghi equation; Laplace integral; theory on soil consolidation

**作者简介:** 张琦(1964—), 男, 辽宁锦州人, 工程师, 1989年毕业于长春地质学院水文地质工程地质专业, 主要从事水、工、环地质调查工作, 通讯地址 锦州市文兴里34号 邮政编码 121000 E-mail//Lnyzq@tom.com