

## \* 专题评述 \*

## 纳米物质地球化学研究的进展\*

朱笑青 王中刚

中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002

**摘要** 将纳米科学与技术应用在地球化学研究中, 获得了一些重要的进展. 除已经在自然界的矿床、火山喷发物及地气中发现金属的纳米微粒外, 对内生金属矿床的成矿机制进行了新的探索, 认为成矿金属有可能成为单质微粒进行迁移, 由于其具有极强的吸附性能, 因此, 吸附作用常常是低温表生条件下金属成矿的重要机制. 此外, 一种捕获随地气上升的金属的找矿方法也应运而生. 在综合以上各方面有关研究成果的基础上, 对纳米物质地球化学研究的理论与实验的进展及其前景作了简要的评述.

**关键词** 纳米 地球化学 吸附作用 成矿理论 找矿方法

纳米物质的地球化学研究是由我国地学界首先提出和开创的一个研究方向, 近年来进行了多方面的实验和研究并取得了一些有意义的成果. 研究工作虽然是刚刚起步、不很成熟, 但已让我们看到这一研究方向潜在的生命力及其有关的科学问题.

最近十余年, 物理学界对纳米物质奇异特性的认识以及纳米科学与技术的发展不仅使材料科学的研究突飞猛进, 化学、生物学、医学等学科也在不遗余力的加以应用和研究, 同时也已开始引起地质与地球化学界的关注并意识到对过去一些不能解释的地质现象、一些尚未认识的元素地球化学性质、一些不够完善的成矿理论, 运用纳米科学研究的新成果, 也许会得到新的启迪、新的认识、新的发现. 1993年, 章振根等首先应用纳米效应探讨了微细浸染型(卡林型)金矿的成因, 在其撰写的论文中提出了将纳米科技引入地学研究的建议<sup>[1]</sup>, 并在国家自然科学基金的资助下开展了初步的实验研究并取得了一些积极的成果<sup>[2-4]</sup>, 任天祥等也发表了将纳米科学引入地球化学找矿的论述, 并认为在地气测量中捕获的超显微物质

实际上就是纳米粒级的物质<sup>[5]</sup>; 刘岫峰提出了纳米地质学的学科概念<sup>[6]</sup>; 朱笑青等在实验的基础上撰文论述了纳米粒子、胶体溶液与吸附作用三者的关系<sup>[7]</sup>.

我们注意到, 近几年来, 已有相当多的研究纳米物质的地质、地球化学论文发表, 申请与批准的有关纳米地质、地球化学的项目数也在逐年增长, 可以说已经有了不少的收获. 2001年在 *Geotimes* 上一篇地球化学的述评文章这样写道: “纳米科学开始崭露头角……, 像纳米颗粒的聚集生长在自然界可能广泛存在”<sup>[1]</sup> 本文拟就这方面取得的进展、研究中发现与存在的问题及这一研究方向的前景作一简要的评述, 希望能为这一领域的研究起到一点推波助澜的作用.

## 1 各类地质体中纳米物质的发现

### 1.1 在卡林型金矿中的不可见金是纳米粒级的自然金

卡林型金矿是一种微细浸染型金矿, 虽然金的

2004-07-29 收稿, 2004-10-12 收修改稿

\* 国家自然科学基金(批准号: 40072036)及中国科学院重点知识创新(KZCX3-SW-125)资助项目

E-mail: zhuxqcas@sohu.com

1) 张秋明. 地球化学: 2000年述评(译自 *Geotimes*, July 2001). 国土资源情报, 2002, 4, 22

含量很高,但是用常规方法见不到金的独立矿物,因而产生了不少猜测和间接的推论.刘永康等<sup>[8]</sup>使用多种微束分析技术(ATEM, PPMA, ASEM及EPMA等),直观地证明了卡林型金矿中有自然金的独立矿物存在,并拍摄了小到7—10 nm粒径的自然金颗粒.美国在卡林型金矿的黄铁矿和辰砂中发现自然金的微粒为5—20 nm;在伊利石中发现自然金的微粒为20—100 nm<sup>[9]</sup>.

除了卡林型金矿外,我国红色粘土型金矿中亦确认金的矿物主要为自然金,呈次显微颗粒分布在粘土矿物和针铁矿的边缘<sup>[10]</sup>.

过去,人们对于某些矿物中含有“杂质”元素的现象,一般都用类质同像的理论概念来解释.然而,姜泽春等、范国传等分别用顺磁共振方法和Mössbauer谱检测含金高的黄铁矿时并没有发现存在有“晶格金”的证据<sup>[4,11]</sup>.正如上文所述,那是呈纳米级微粒的独立金矿物,这也是矿物学研究的一个重要进展.除了黄铁矿的含金外,还有方铅矿的含银、铊;闪锌矿的含锗、镉、铟;辉钼矿中含铯等,随着检测技术的发展,相信会像在黄铁矿中发现自然金的微粒一样也会有其他新的发现.

## 1.2 在火山喷气中发现了微粒金

1992年美国地质学家在南极埃里伯斯火山喷出气体中发现有0.1—20 μm大小的自然金,并认为当火山喷发速度越快,金的粒度将会更细,达到纳米粒级<sup>[12]</sup>.墨西哥Colima火山喷出的高温火山气的沉积物中存在微米级自然金<sup>[13]</sup>.国外绿岩带金矿主要产在变质火山岩中.李景春<sup>[14]</sup>统计国内所确定作为矿源层的许多含金建造也都与火山物质有密切的关系,如:太古宙含金变质岩系(胶东群、太华群、乌拉山群、夹皮沟群等)的原岩主要为钙碱性拉斑玄武岩、中酸性火山岩、火山碎屑岩夹碎屑沉积岩等;元古宙含金建造(熊耳山群、陈蔡群、板溪群、云开群、老岭群、辽河群等)主要是火山-沉积岩系;古生代含金建造有两大类:一类是产出有微细浸染型金矿的沉积-火山岩系(滇黔桂及秦岭地区),另一类则主要为火山岩(如西天山、东西准噶尔及北山地区);中、新生代含金建造也主要为火山岩系<sup>[14]</sup>.以上事实说明了火山活动为主的岩浆作用也是产生微细金的过程,这种微细粒金以后或转

入岩浆、或转入热液而发生再迁移、再富集.

## 1.3 在地气中捕获了纳米金属微粒

童纯茵等<sup>[15,16]</sup>采用高吸附性能、低本底的采样片在矿化体上方收集到被地气运载上来的物质,采用了原子力显微镜(AFM)、分析型透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)等表面测试及微区成分分析技术观察到最小呈1—2 nm的微粒,并可见到小微粒向大微粒聚合的趋势,直接得到了地气物质为纳米微粒的证据,在新疆、云南等金、铜矿床上方捕获的地气物质已有Au, Ag, Sb, As, Zn, Fe, Cr, Sc, Cu, Mo等金属的纳米级粒子<sup>[15,16]</sup>.任天祥等<sup>[5]</sup>在内蒙古某隐伏金矿上方所做的粒级试验表明,用220 nm滤膜过滤后,捕集到处于纳米尺寸范围内的Au, Ag, Cu等物质;刘应汉等<sup>[17]</sup>在进行地气测量时,捕获到呈纳米状态的Ag粒子.

## 1.4 在黄土中获取的纳米级物质

易惟熙等<sup>[18]</sup>从洛川黄土中分选出来的小于30 nm的物质,经鉴定主要为伊利石,并发现这一粒级物质的<sup>10</sup>Be含量明显增加,认为<sup>10</sup>Be主要吸附于超细颗粒的表面.

另据报道,太平洋底锰结核中也有纳米级物质.在陨石中也发现微细(0.1—10 μm)物质<sup>[19]</sup>.

## 2 内生金属矿床成矿理论的新探索

涉及内生金属矿床的成矿理论主要解决两方面的问题,一是元素的活化迁移的方式,二是元素的沉积富集的条件.

在内生热液金属矿床形成过程中,成矿元素以配合物形式迁移的理论占据着统治地位,尽管早期已有人以金为例提出过胶体金、气态金的迁移模式,但并没有得到重视,这对成矿理论的发展可能是个障碍.近些年来,随着金矿地质、地球化学研究的日益深入,人们对金主要呈络离子迁移的假说提出了质疑<sup>[4,7,14,20,21]</sup>.

姜泽春等<sup>[4]</sup>撰文论述金呈单质气相迁移的主要依据有:

(1)金和汞有相似的电子构型,金的6s轨道收缩与5d轨道一起形成最外层的价轨道,从而又具有类似于卤族元素的电子构型,与卤族元素一样,

可以通过共价单键生成 Au<sub>2</sub> 气态分子存在于气相之中；

(2) 物质呈纳米粒级状态时，其大部分的原子均为表面原子，表面原子越多，表面能越大，物质的沸点和熔点温度也就越低，因此，纳米金在上地幔就能气化；

(3) 已有实验证明，陶瓷上金的涂层在 850℃ 的温度条件下，金层很快收缩而消失。实际上 850℃ 比块金的熔点 1014℃ 低，这种现象可以用纳米金在低熔点和低沸点的条件下能气化或气溶胶化来解释。

姜泽春等<sup>[4]</sup>还指出为什么卡林型金矿中存在 Au-Sb-Hg-As-Tl 这样特殊的元素组合关系，恰恰是这几种金属都是在较低温度条件下能气化的物质，尤其是当它们呈纳米微粒时。一旦地球内部出现深断裂，或发生火山、地震、岩浆侵入活动时，气化物质或气溶胶就够沿裂隙从地球内部向地壳表层迁移，在通道上遇到合适的条件，如体系物理化学条件的变化或强吸附力矿物的存在，就会滞留而富集成矿。姜泽春等提出的论点与现在地气测量的依据和获得的证据是基本一致的。

范国传等<sup>[11]</sup>做了这样的实验：把含金高但见不到金矿物的光片放在石英玻璃管中，在真空状态下持续加热 5 h，温度为 350℃，在主要矿物未发生分解或氧化的情况下，然后在光学显微镜下观察却发现可见金的出现，粒度为 1—10 μm。表明在加热过程中金发生了归并，推测在归并前这些超显微金都是以金属单质存在并发生了固态迁移。李景春<sup>[14]</sup>认为金是各种金属中最具惰性的，它具有很高的电离势和氧化还原电位，很难被离解为离子态，而且金的配合物的稳定性亦是很有限制的，难以在溶液中长距离迁移。因此李景春认为金在热液流体中可能是以微粒云状金属态的形式迁移。

孙宝田<sup>[21]</sup>认为，纳米物质的气相迁移是成矿过程的主要条件，并且认为 Au，PGE，稀散元素、放射性元素，以及 As, Sb, Bi, Hg, Tl 等金属元素很可能主要以纳米相参与成矿过程。

近 10 年来，国内外兴起的寻找深部隐伏矿体的地气 (geogas) 测量法就是建立在元素气相迁移的基础上的。任天祥等<sup>[5]</sup>提出地气测量实质上是对地下纳米级物质的测量，因为物质处于纳米尺寸时，

一半以上的原子分布在表面上，使其具有很强的固态迁移能力 (类气体性质) 和极高的扩散速度。在深部隐伏矿体的上面埋置捕集器便能捕获下部随气流上升的成矿金属的纳米物质。以往的勘测隐伏矿体的方法主要是测量与矿体伴生的间接元素并且主要是能呈气相运移的非金属化合物如：CO<sub>2</sub>，SO<sub>2</sub>，CS<sub>2</sub> 以及汞蒸气等，而对纳米粒子的测量则主要是检测金属元素，即能直接指示成矿的元素。是其他间接方法所无法比拟的，是勘查深部隐伏矿体的一大进步<sup>[5]</sup>。

成为纳米粒级的物质不仅具有上述的扩散迁移能力而且由于其巨大的比表面积因而还具有极强的吸附性能。作者曾进行过用不同矿物和岩石对纳米金、纳米银的吸附实验，所获结果与地质实际情况符合得很好，如表 1 及表 2。

表 1 含纳米金溶液中放置矿物 15 d 后 Au 含量 (ρ<sub>Au</sub>) 的变化<sup>a)</sup>

编号	矿物	ρ <sub>Au</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )	编号	矿物	ρ <sub>Au</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )	编号	矿物	ρ <sub>Au</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )
1	黄铁矿	58	7	石英	181	13	地开石	182
2	黄铁矿	28	8	方解石	183	14	蒙脱石	43
3	黄铁矿	28	9	萤石	184	15	埃洛石	182
4	方铅矿	167	10	电气石	186 <sup>b)</sup>	16	伊利石	190 <sup>b)</sup>
5	闪锌矿	162	11	白云母	167	17	粘土	4
6	辉锑矿	176	12	坡缕石	189 <sup>b)</sup>	18	空白	185

a) 泡塑吸附-原子吸收光谱测定, 分析误差: ±20%; b) 高于空白系分析误差所致

表 2 含纳米银溶液中放置矿物 15 d 后 Ag 含量 (ρ<sub>Ag</sub>) 的变化<sup>a)</sup>

编号	矿物	ρ <sub>Ag</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )	编号	矿物	ρ <sub>Ag</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )	编号	矿物	ρ <sub>Ag</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )
1	黄铁矿	160	7	石英	175	13	地开石	139
2	黄铁矿	178	8	方解石	112	14	蒙脱石	160
3	黄铁矿	119	9	萤石	170	15	埃洛石	128
4	方铅矿	6	10	电气石	175	16	伊利石	141
5	闪锌矿	107	11	白云母	147	17	粘土	87
6	辉锑矿	168	12	坡缕石	103	18	空白	180

a) 原子吸收光谱测定, 分析误差: ±20%

图 1 为本文作者在实验工作中用扫描电子显微镜拍摄到纳米银微粒被吸附在方铅矿晶体表面上的照片。

这些实验能够有效地、成功地解释一些矿床的成因，例如对于微细浸染型金矿，为什么多为低温成矿，为什么难以见到金的独立矿物，为什么载金矿物

总是黄铁矿等硫化物以及粘土矿物；为什么含碳岩系常常是金的富集者，但是这些现象用金呈纳米微粒迁

移(气溶胶、胶体溶液或固体溶液)并通过吸附作用富集成矿的解释已逐渐被研究者们接受了。

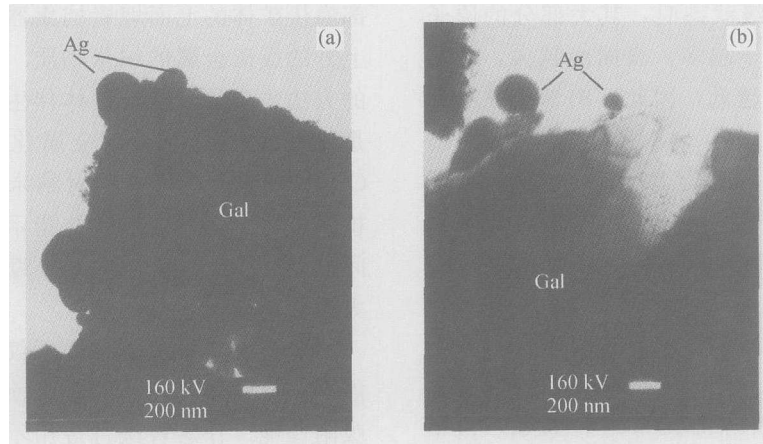


图1 SEM照片示

(a) 纳米银微粒(Ag)被吸附在方铅矿(Gal)晶体表面；(b) 完美的球形银粒子

然而，关于吸附作用的机理仍然还是一个值得进一步探讨的问题，因为实验表明，吸附是有选择性的，因此，吸附与被吸附不只是个简单的力学作用，它受多种因素制约，即：吸附强度与比表面积成正比，并与介质条件、电荷性质、地球化学亲和性相关。

纳米粒子由于其巨大的比表面积而且具有极强的吸附性能，然而近来的研究表明纳米粒子是带电荷的，极性矿物的表面也带有电荷，异性电荷相吸<sup>[4]</sup>。1981年由于扫描隧道显微镜及原子力显微镜的问世，使原子和分子世界的研究成为现实，在对黄铁矿表面的观测中证实有电流的分布，所以黄铁矿对纳米金粒子吸附的机理就变得很明朗了。Widler的实验充分证明了介质pH条件对硫化物吸附金的制约作用<sup>[22]</sup>。

20世纪70年代，我国江西发现花岗岩风化壳离子吸附型稀土矿床并在邻近地区找到多个类型相似的矿床，使华南地区在稀土的资源开发中也占据了重要的地位，不仅如此，一下子突破了人们原以为稀土元素必须高温成矿的固有概念，引起了研究吸附成矿作用的兴趣。此后由于在金的成矿作用研究中发现了更多的吸附作用成矿的现象，并把它作为表生、低温的一种重要成矿作用形式提了出来<sup>[7]</sup>。

可以认为，目前地球化学家们已不再拘泥于传统的均匀相溶液的化学反应，并已经注意到发生在

固、液、气相共存的不均匀多相体系的表面反应，在一些矿床的形成过程中，吸附作用扮演了重要的角色。

### 3 纳米物质的迁移与找矿技术的拓展

20世纪中后期间世找矿技术与方法，有一些是以纳米的迁移理论为基础的，例如“地气”法，该方法能有效地用于勘探油气田、金矿床以及铜、铅、锌和汞矿床等，这是典型的建立在纳米微粒迁移理论基础上的方法。

童纯茵等<sup>[15]</sup>及吴慧山<sup>[23]</sup>指出，地气测量不同于气体地球化学方法，气体地球化学方法研究的对象是与矿化有关的气体所形成的动态或静态的气体晕、测试对象是气态元素或气态化合物等挥发组分，如Rn，CO<sub>2</sub>，Ar及汞蒸气等，而地气测量找矿研究的则是被地气携带的元素微粒，它可以直接是深部矿体的矿化元素，如：Au，Ag，Cu，Pb，Zn以及油气等，为研究上升气流对纳米微粒物质的作用，童纯茵等<sup>[15]</sup>设计了捕获上升气流的实验，用AFM，TEM对采样片的表面分析，可以见到密集的纳米金属微粒堆积，并随着时间的积累而增加。这样可以判断深部是否有、有什么矿体的存在。任天祥等<sup>[6]</sup>用地气测量法在内蒙古、青海对金、铜、锌及多金属矿的探测，杨凤根等<sup>[16]</sup>在四川对油气的探测都取得了成效。

#### 4 结束语

在发现自然界广泛存在着纳米物质的基础上,应用近代纳米科技理论与方法,探讨纳米物质的地球化学特性及其运动规律,在地质与地球化学,尤其是在成矿理论与找矿方法的研究方面取得一些新的进展。

(1) 认识到纳米尺度的金属单质具有与自身块体完全不同的物理化学性质,它的巨大的比表面积、低熔点、低沸点、强扩散性,使其地球化学活性增强;

(2) 注意到金属物质呈纳米粒级的单质迁移,它可以构成气溶胶、液溶胶或固溶胶,是介于分散体系与粗分散体系的中间状态,是一种胶体分散体系<sup>[24]</sup>,与真溶液的区别仅在于实际分散相与分散介质已不是一个相,存在着相界面,超显微镜下可见,是为胶体溶液;

在以往的地质、地球化学研究中,比较注意于分子分散体系及粗分散体系,后者是研究沉积作用及沉积岩形成过程的主要内容,而前者是研究热液成矿作用所热衷探讨的问题,尤其是关于金属配合物在热液中的迁移形式的观点,占据着主导地位。现在看来以胶体溶液为主导的成矿过程,应该给予足够的重视和研究,它将开扩成矿理论的视野<sup>[25]</sup>。不仅如此,找矿方法也会有新的发展;

(3) 吸附成矿作用也是过去成矿研究中的一个薄弱环节,对于内生热液的成矿过程来说,要么是成矿物质的沉淀,要么是化学反应的结果,却没有充分考虑到吸附作用还有着强大的威力。在有了以上关于纳米物质特性及胶体分散体系运移的认识后,吸附作用机理的研究将成为一个重要的课题。

#### 参 考 文 献

- 章振根,姜泽春. 纳米矿床学——一门有前途的新科学. 矿产与地质, 1993, 7(3): 161—165
- 章振根. 纳米科技与地质研究的思考. 大地构造与成矿学, 1995, 19(1): 77—82
- 朱笑青, 章振根. 矿物、岩石对纳米金吸附作用的实验研究. 矿产与地质, 1996, 10(2): 126—130
- 姜泽春, 章振根, 莫德明, 等. 纳米金的迁移富集与黄铁矿富金关系. 矿产地质, 1998, 12(8): 367—371
- 任天祥, 刘应汉, 汪明启. 纳米科学与隐伏矿藏——一种寻找隐伏矿的新方法、新技术. 科技导报, 1995, 8: 19—20
- 刘岫峰. 纳米地质学: 一门正在兴起的战略性地学科技领域. 地质科技管理, 1995, 1: 22—24
- 朱笑青, 王中刚. 纳米粒子—胶体溶液—吸附作用——对某些金属矿床成因的探讨. 中国地质, 2002, 29(1): 82—85
- 刘永康, 王奎仁, 张海华. 卡林型金矿床金的赋存形式分析结果. 中国金矿研究新进展, 北京: 地震出版社, 1994, 291—321
- Bakken B M, Hochella M F, Marshall Jr A F, et al. High-resolution microscopy of gold in unoxidized ore from the Carlin mine, Nevada. Econ Geo, 1989, 1. 84(1): 171—179
- 高振敏, 杨竹森, 罗泰义, 等. 中国红色粘土型金矿. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(1): 48—53
- 范国传. 金矿床中超显微金的判定方法及其伴生砷铋矿物的研究. 贵金属地质, 1988, 1—2
- 周道其. 火山喷金之谜. 科学画报, 1992, 8: 4
- Taran A, Bemard A, Gavilanes J C, et al. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico. Applied Geochemistry, 2000, 15: 337—346
- 李景春. 金在热流体中存在形式的讨论. 贵金属地质, 1995, 4(4): 307—311
- 童纯茜, 李巨初. 地气测量寻找深部隐伏矿及其机理研究. 地球物理学报, 1999, 42(1): 135—141
- 杨风根, 童纯茜. 宣汉气田的地气测量及其机理研究. 地球科学——中国地质大学学报, 2000, 25(1): 103—106
- 刘应汉, 任天祥, 汪明启. 应用于矿产勘查的地下纳米物质. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16(4): 250—253
- 易惟熙, 沈承德, 刘东生. 洛川黄土微米级至纳米级物质颗粒度分布规律. 地球化学, 1995, 4: 327—333
- 王道德. 宁强碳质球粒陨石学及化学组成研究. 地球化学, 1988, 4: 289—300
- 郑大中, 郑若锋. 金银铂族元素成矿机理新探索. 四川地质学报, 2002, 22(4): 210—218
- 孙宝田. 纳米物质及对金成矿作用的思考. 中国地质, 2001, 28(5): 12—14
- Widler A M, Seward T M. The adsorption of gold(I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces. Geochim et Cosmochim Acta, 2002, 66(3): 383—402
- 吴慧山. 纳米技术与找矿(一). 国外铀金地质, 2002, 19(1): 53—55
- 罗淑仪, 臧希文, 范景晖. 地学无机化学. 北京: 北京大学出版社, 1990, 373—388
- Zhang Z G, Zhu X Q. Potential applications of nanoscale science and technology in geosciences and experimental studies of nanometer-sized gold adsorption on minerals and rocks. Chinese Journal of Geochemistry, 1997, 2: 133—138