

纳米粒子—胶体溶液—吸附作用 ——对某些金属矿床成因的探讨

朱笑青 王中刚

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

提要:根据物质呈纳米粒级状态时,其物理性质发生显著的变化,认为由其作为分散相分散于不同的分散介质(气体、液体或固体)中所构成的气溶胶、胶体溶液或固体溶胶,尤其是胶体溶液对运移成矿物质尤为重要,而对于被运移的胶粒来说,自身凝聚或被其他载体矿物或岩石的吸附富集将是一种重要的成矿作用,这特别有助于解释微细浸染型金矿、砂金矿及某些稀有及分散元素矿床的成因。

关 键 词: 纳米;金;胶体溶液;吸附作用;矿床

中图分类号: P661 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3657(2002)01-0082-04

物理学界对纳米物质奇异特性的认识,已开始引起了地质与地球化学界的注意与兴趣,并使地学工作者意识到,过去一些不能解释的地质现象、一些没有完善的成矿理论及尚未认识的元素地球化学性质等,运用物理学研究的新成果,也许能得到某种启迪,从而萌发了将纳米科技引入地学领域的新思路,近年来已有若干评论及研究成果发表^[1-8]。

近十多年来,纳米($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)科学研究的重要成果之一就是发现了纳米粒级物质与其同成分的块体在物理化学性质上的巨大差异^[9-11],如:(1)金属纳米级物质的熔点比其块体的熔点要低得多,纳米粒径金的熔点为 327°C ,而块金的熔点为 $1\,060^{\circ}\text{C}$;(2)纳米物质有巨大的比表面积和表面原子的高占有率,因而具有很强的吸附性能;(3)扩散、迁移能力强。过去在成矿理论中多强调温度对扩散的影响而忽略了因粒径变小所引起的高扩散能力,这是其一;再者,纳米物质可以在水体中作布朗运动而长期悬浮于水体,更由于纳米级微粒带有同性电荷而互相排斥,其颗粒之间保持一定距离,使颗粒间不凝聚沉降而能以长距离迁移、搬运。成矿理论也往往忽略了难熔物质的纳米粒级状态具有固态迁移的特性,因此,对难熔于水的化学惰性元素所呈现

的活性无法解释。

综上所述,金属成矿物质如果呈纳米微粒状态,那么对它在成矿过程的活化、迁移以及沉淀富集的条件、过程和机理的认识就需要有一种新的理念。

根据溶液中被分散粒子的大小不同,可以将溶液分为3种类型,即:①分子分散体系,被分散的粒子其半径小于 1nm ,相当于分子或离子的大小。此时分散相与分散介质形成均匀的一相,形成的溶液称为真溶液。②胶体分散体系,被分散的粒子半径在 $1\sim 100\text{nm}$ 的范围内,比单个分子要大得多,分散相的每一粒子均是由许多分子或离子组成的集合体。这样的分散体系为胶体分散体系,是透明的,与真溶液没有区别,但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。③粗分散体系,被分散的粒子半径大于 100nm ,用普通显微镜甚至肉眼已能分辨出是一个多相体系,形成悬浮溶液。

在现代地质、地球化学研究中,比较注重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,尤其近几十年来占据主导地位的所谓金属配合物的形式在热液中迁移是研究者们

所认同的。其实,胶体溶液的成矿作用在地质矿床的研究中也早已被注意,尤其是在金属矿床氧化带的研究中。但在近代热液矿床的研究中并不受到重视。

以金为例,长期以来,主要认为金是以溶解的形式和配合物的形式在热液中存在和迁移的,虽然也有关于胶体金搬运的认识^[12],但没有被引起更多的注意。由于金的丰度很低,而且具化学惰性,其成为纳米粒级的可能性很大。从以下资料可以证明:

- ①国内外在研究卡林型及红土型金矿时,查明金矿石中金多数处在纳米粒级并与黄铁矿等共生在一起^[13~15];
- ②1992年美国地质学家在南极埃里伯斯火山喷出气体中发现有100 nm~20 μm大小的金,并认为当火山喷发速度快时,金的粒度将会更细达到纳米粒级。金随雨水降到地面,随水迁移并在适当条件下沉淀富集;
- ③成都理工学院童纯茵等^[8]用原子力显微镜、透射电子显微镜对地气物质进行观测,结果发现地气物质的颗粒大小为几到几十纳米,已测出的成分有:Cu、Zn、Cr、Au、Si、S等,说明地壳上升气流中有纳米微粒的成矿物质存在和迁移。

综上所述,可以设想在自然界呈纳米粒级的超显微镜分散金属,在被转入流体后,如果不与其他元素化合,那么它将以纳米级微粒的形式被搬运,即构成一个胶体分散体系——胶体溶液。

成为纳米粒级的物质具有惊人的吸附性能,这里先从多相体系中固体或液体表面分子(或离子)与内部的分子(或离子)受力状况的不同来讨论。

如图1所示,液体内部的分子(或离子),因四面八方均有同类分子包围着,所受周围分子的力是对称的,各方向的力可以互相抵消而使总和为零(图1中的A),因此它在液体内部移动时,并不需要消耗

功^[16],这种分子(或离子)就像宇宙飞船中宇航员可以任何方向地“漂浮”在空中。但靠近表面或表面分子(图1中的B和C)则与内部分子A的情况不同,由于下面密集的液体分子(或离子)对它们的引力远大于上面气体分子对它的引力,因而受力不匀,力的总合垂直于液面而指向液体内部。固体表面分子与液体情况一样,由于内部受力不均,向内的力大,界面有剩余力,剩余力是造成表面吸附的主要原因。这种吸附力与固体或液体表面积的大小有着密切的关系,表面积越大,吸附力就越大。

图2示一个边长为1 cm的立方体,它的表面积为6 cm²,如果将其粉碎成边长10⁻⁶cm的小正方体,那么它的总表面积将达到6×10⁶cm²,是原来的1百万倍,这个数字是惊人的,1 cm长的小长方体的吸附能力微不足道,而一旦成为胶粒后,其吸附能力就不容

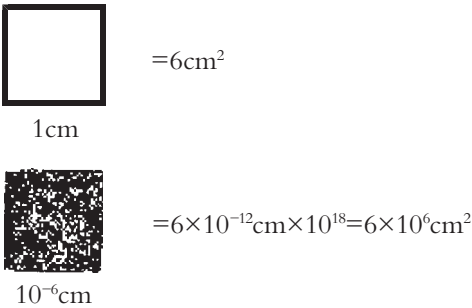


图2 不同粒径颗粒总表面积的比较
Fig. 2 Comparison between the total surface areas of particles of different sizes

忽视了。日常生活中我们常常看到煤烟把光滑的瓷砖,墙壁熏得漆黑,用一般方法很难把它擦净,这就是烟尘的微粒(固体分散相)的强大吸附力所造成的。

作者曾进行过用不同矿物或岩石对纳米金的吸附实验,即配制含纳米粒级金的溶液(用电子显微镜检测,证明溶液中金为单质,粒度在20~100 nm之间,将此种溶液分为若干等份,其中放置不同的矿物或岩石,时间分别为5天或25天。最后测定各份溶液中的含金量,其结果如表1所示。由此可以看出,放置时间越长吸附越彻底,而且表现为自然铜、闪锌矿、辉锑矿、黄铁矿、方铅矿和毒砂对金有明显的吸附作用,其次为碳质岩石、孔雀石和辰砂。硅酸盐、石英、方解石等基本上不吸附金,而前面几种吸附性能强的矿物均为极性矿物,姜泽春等^[5]也做了与本实验相近的实验,所得结果也很一致。

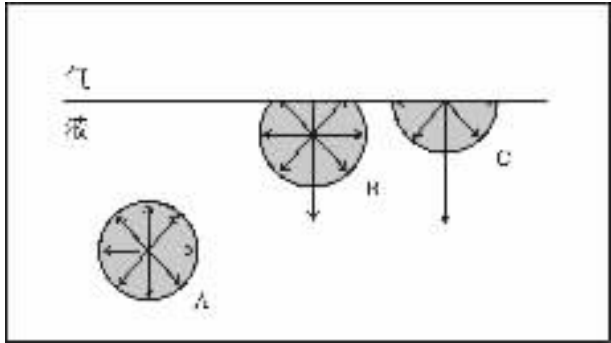


图1 内部分子与表面分子的能量不同(据罗淑仪等,1990)
Fig. 1 Difference in energy between internal molecules and surface molecules (after Luo Shu-yi et al., 1990)

表 1 纳米金溶液中放置矿物后金含量($\mu\text{g/ml}$)的变化
Table 1 Variation of the gold content ($\mu\text{g/ml}$)
in solution after minerals are laid

样品名	放置 5d	放置 25d	样品名	放置 5d	放置 25d
自然铜	70	0.2	石 英	247	227
闪锌矿	222	3.5	凹凸棒石	248	228
辉锑矿	250	15	方解石	250	238
黄铁矿	238	48	铝土矿	254	241
方铅矿	236	63	长 石	235	246
毒 砂	203	67	膨润土	247	253
碳质岩石	250	118	高岭石	256	264
孔雀石	237	184	硅藻土	256	264
辰 砂	254	198	石榴石	251	275

注：1) 纳米金溶液用氯金酸按化学凝聚法(还原反应) 配制，
溶液中原始金含量为 $250\mu\text{g/ml}$ ，允许误差 $<10\%$ ；
2) 置入矿物(或岩石) 的粒度为 $1\sim2\text{mm}$ ，重量为 2g 。

以上关于纳米物质的特性以及关于胶体溶液和吸附作用的叙述和实验结果，能够有效地、成功地解释一些矿床的成因：

①微细浸染型金矿。微细浸染型金矿，包括卡林型金矿，有以下几点主要的特征：多为低温成矿；金的载体多数是硫化物，尤其是黄铁矿，而金在黄铁矿中的赋存形式却不甚明了；含碳岩系常常是金的富集者。上述几方面的特征，用纳米粒级金的地球化学行为来解释是最好不过的。因为纳米粒级金的单质适宜在低温溶液中迁移，它可以被硫化物类矿物及含碳岩石吸附而富集成矿，在硫化物中的存在并不是以类质同像形式对其他金属离子的置换而是分布在硫化物表面或裂隙中的微细金的单质。

②砂金矿。近些年来，在砂金矿的研究中出现了一些用传统的对砂矿成因理论难以解释的现象，如：有许多砂金矿找不到源头；砂金矿的粒度常常比原生金矿粒度大，狗头金多出现在砂金矿里，砂金的成色要比原生金好，砂金矿多出现在寒冷地带等。这些问题的关键是砂金金粒有次生长壳层的现象^[17]而且外壳金的成色比内核还高，这种在常温（甚至寒冷）条件下的成矿作用，用过去一些成矿理论是难以解释的，而用纳米胶粒凝聚及吸附作用则可以较好地说明。一方面说明砂金矿的源头不一定要有明金，它可以是微细分散的不可见（肉眼和显微镜）金，当其转入水体后，可以凝聚、吸附生长长大而成为可见的砂金粒，甚至成为狗头金，这也是为什么砂金矿金的粒度比原生金矿粒度大，为什么狗头金多出现在

砂金矿里的原因。含纳米粒级的金单质适宜在低温条件下存在于水体，在寒冷地带结冰（纯化）的过程中，金还可能进一步在水体中富集（作者的推测），这样也就解释了砂金矿的成色比原生金好，砂金矿多出现在寒冷地带的原因。

③稀有分散元素矿床。稀有及分散元素由于含量低，往往没有自己的独立矿物而赋存于其他（寄主）矿物中，对于这种现象常常一言以蔽之曰“类质同像”。但是确有许多公认为吸附成因的矿床如褐煤中的锗、沉积锰矿中的铈、铁锰黑土中的稀土等，锗、铈、稀土等虽没有自己的独立矿物，但其中未必是类质同像的赋存形式，而是被寄主（载体）矿物吸附的离子或粒子，而且这些矿床多半也是低温或常温条件下形成的。作者相信，随着研究的深入，“类质同像”的阵地会逐渐缩小，吸附作用成矿会越来越多人被人们认识。

参考文献：

[1] 章振根，姜泽春. 纳米矿床学——一门有前途的新科学[J] 矿产与地质，1993，(3)：161~165.
[2] 章振根. 纳米技术与地质研究的思考[J] 大地构造与成矿学，1995 (1)：77~82.
[3] 姜泽春. 纳米矿物物理特征[A] 见 地球化学研究所编. 矿物物理矿物材料新研究[C]，1993 33~34.
[4] 姜泽春. 纳米物质的地球化学活性[A] 见 地球化学研究所编. 30届国际地质大会文集[C]，1996 80~83.
[5] 姜泽春，莫德明，陈大梅. 极性矿物对纳米金的吸附实验[J] 矿物学报，1999，(2)：358~361.
[6] 朱笑青，章振根. 矿物、岩石对纳米金吸附作用的实验研究[J] 矿产与地质，1996，(2)：126~130.
[7] 朱笑青，章振根，姜泽春. 黔西南卡林型金矿成因的实验研究[J] 科学通报，1998，(43)：22，2431~2434.
[8] 董纯菡，李巨初，葛良全，等. 地气物质纳米微粒的实验观测及其意义[J] 中国科学(D辑)，1998，28(2)：153~156.
[9] 解思深. 超微粒子物理[J] 物理，1989，19(10)：577~582.
[10] 文学敏. 材料发展的新趋向[J] 科学实验，1984，(8)：2~5.
[11] 赵家龙，张继森，靳春明，等. CdS半导体超微粒子的光学性质[J] 发光学报，1992，13(2)：117~121.
[12] Wilkinson J，Herrington R and Nolan J. The Behavior of Colloidal Gold and Silica in Hydrothermal Systems：An Experimental and Field Study，Annual Report of Imperial College of Science[J] Technology and Medicine，1992，25：30~31.
[13] 刘永康，王奎仁. 卡林型金矿中微细粒金的赋存状态及选冶实验研究[A] 见：中国金矿研究新进展[C] 北京：地震出版社，1993. 280~324.

[14] 李德忍. 黄铁矿中金赋存状态的电子探针研究和超微细金的发现[J] 矿物学报, 1992, (3): 284~288.

[15] 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[J] Econ. Geol., 1989, 84 (1): 171~179.

[16] 罗淑仪, 臧希文, 范景辉. 地学无机化学[H] 北京: 北京大学出版社, 1990. 357~388.

[17] 蔡尚波, 吴尚全, 王春宏, 等. 黑龙江省砂金的成色特征[J] 黄金地质, 1997, 13 (2): 1~6.

Nanometer-sized Particles , Colloidal Solution and Adsorption—
Exploration on the Genesis of Some Metal Deposits

ZHU Xiao-qing , WANG Zhong-gang

Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550002 , Guizhou , China

Abstract According to the significant change of the physical properties of nanometer-sized particles , the authors consider that aerosol , colloidal solution or solid solution , especially colloidal solution , formed by dispersion of dispersed phases in different dispersed media (gas , liquid or solid) is very important for the transport of ore-forming substances. For the transported colloidal particles , their coagulation or adsorption by other carrier minerals or rocks and concentration is a kind of important mineralization. This view is particularly conducive to explaining the genesis of finely disseminated gold deposits , placer gold deposits and some rare and dispersed metal deposits.

Key words nanometer ; gold ; colloidal solution ; adsorption ; ore deposit