与天然纳米-亚微米矿物有关的非传统（非常规）矿产资源*

Unconventional Mineral Resources Related to Natural nm-sized Minerals

刘建明
（中国科学院地质与地球物理研究所矿产资源研究重点实验室，100101 北京）
Liu Jianming
(Key Laboratory on Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100101, China)

摘 要 我国有许多已经显示出巨大的资源潜力、但传统的矿床学、资源学和矿业技术难以实现其资源价值的与天然纳米-亚微米矿物有关的物质堆积体，包括：①华南巨量堆积的天然纳米非金属矿物；②华南微细浸染型金矿床原生矿石中的微粒金；③西藏热泉泉华蛋白石中的微粒铯；④白云鄂博等超大型矿床的尾矿；⑤华南黑色岩系中的贵金属-重金属。它们大都与沉积、风化、微生物-有机作用、地表水解等低温表生作用过程有关。

关键词 非传统矿产资源 天然纳米-亚微米矿物 低温表生作用

非传统（非常规）矿产资源是指受目前理论、技术、经济以及环境等因素的限制尚未被认识或未能开发利用的矿产资源或潜在资源，包括了很多不同类型的矿床（未知的和已知的）。它们或者在人类以往的生产实践中从未被发现、或者由于认识上的局限被完全忽视、或者由于在以往的科学技术条件下进行研究-开发的难度太大而处于极低的研究程度（刘建明，2001）。尤其是那些已经显示出巨大的资源潜力、但传统的矿床学、资源学、矿业技术的理论和方法难以实现其资源价值的地球物质堆积体。

在 1～100 nm 的物质世界里，20 年前科学家们发现了深藏其中的一些物理学和化学上的奇异现象，比如物体的强度、韧性、比热、导电率、扩散率、磁化率等完全不同于我们现有的常识。由这些全新的发现可能导致的全新理论的问世将会给人类带来怎样的影响，会成为一场持续多久的革命呢？这是目前科技界、产业界乃至全人类都十分关注的焦点之一。在地球科学研究的对象中，也有相当多的纳米-亚微米极的物质颗粒，但在传统的地学研究中极少涉及。这当然是由于过去无论是基础理论、技术手段、地质研究工作模型，还是资源类型、产业需求等各个方面都不具备研究条件和前提。近 20 年人们在纳米科技领域的突飞猛进为我们准备了一定的理论和技术条件，而纳米材料等新兴产业的崛起又向地学工作者提出了相关的新型资源的急迫需求。同时，地学界所发现的纳米-亚微米级天然矿物堆积体的数量也急剧增加，而经常由于矿物颗粒太微细而妨碍了其开发利用。本文列述了部分我国目前已经初露端倪的、与天然纳米-亚微米矿物有关的重要非传统矿产资源实例，希望引起关注。

1 华南巨量堆积的天然纳米非金属矿物

在自然界许多非金属矿物的粒度介于纳米-微米之间，并呈不同的晶体形态特征和特殊的物理学-材料学性能，如高岭石、坡缕石、埃洛石、伊利石、蒙皂石、海泡石等。它们在尺寸、形状、和结构构造上都与人工合成的纳米材料十分相似，例如海泡石、坡缕石等与纳米碳管就十分相似。这为开发利用天然纳米

* 基金来源：科技部基础研究重大项目（G1999043210）、国家自然科学基金（49873022）、科学院知识创新工程重大项目（KZCX1-07）联合资助
作者简介 刘建明，男，1958 年生，研究员，矿床学

非金属矿物材料，取代价格昂贵的人工纳米材料，推进纳米产业的发展提供了绝佳的机会。在我国南方已经发现了多个储量达数百万－千万吨级的大型-超大型矿床，含高纯度的纳米-微米粒级的非金属矿物，显示了巨大的资源价值。如川南-黔西北的埃洛石矿床，是世界上最大的埃洛石连片产区，在近六万平方公里的面积上已经发现了 300 多个埃洛石矿床/点，包括数十个大型矿床，以管状 10Å 埃洛石为主，管的内径多小于 10 nm；又如苏皖交界地带的坡缕石矿，仅盱眙地区优质坡缕石探明储量就在 6700 万吨以上，远景资源总量达 5 亿吨以上，占我国储量的 65%～70%。主矿物相坡缕石呈纤维状，直径十几至几十纳米。目前它们只是作为传统的粘土资源被利用，造成了宝贵天然财富的极大浪费，亟待开展相关的基础研究。

2　西藏冈底斯中段北麓热泉泉华蛋白石中的微粒铯

铯是典型的稀有碱金属元素，在自然界很少聚集成独立矿床。目前世界上的铯主要采自含铯伟晶岩中的铯榴石或铯锂云母（98%），而上世纪 80 年代我国郑绵平院士则在西藏冈底斯中段北麓热泉硅华堆积体中发现了铯的工业富集，而且其总储量惊人的巨大，据初步工作可达目前全世界已知铯储量的 3 倍！在搭格架、布雄朗、谷露等硅华体中，铯的含量均高于或达到伟晶岩型铯矿床的工业品位。西藏许多现代热泉的热水中铯的含量也很高。由于在西藏，既有数十万年前沉淀的古硅华，又有今天正在沉淀的新鲜硅华，因此有可能对含铯硅华从沉淀析出到发生一系列的后期变化的全过程开展系统研究。根据目前的研究结果，这实际上是从刚沉淀的非晶质水合二氧化硅，经 A 型蛋白石、CT 型蛋白石、C 型蛋白石，最后向鳞石英和　石英转变的过程。由于从含铯硅华中未分离出铯的独立矿物，在光学显微镜和扫描电镜下均未见铯的矿物，铯在硅华中的赋存状态尚不完全清楚，推测铯是以纳-微米级的微细形式赋存在蛋白石中。郑绵平等（1995）认为，铯可能主要存在于蛋白石类的“结合水”中（以 OCs^{-}的形式与 OH^{-}一起共存于蛋白石中）。最新研究表明，铯在蛋白石中的富集机制可能与热水中微生物活动以及有机质演化有关（郑绵平，2001，个人交流）。

3　华南沉积岩容矿的微细浸染型金矿床原生矿石中的微粒金

沉积岩容矿的微细浸染型金矿床，70 年代后期首次发现于我国的贵州。短短的 20 多年，异军突起，在我国南方相继发现了 200 多个类似的矿床点，约占我国岩金总储量的 20%，而且显示越来越好的找矿前景。这类矿床具有矿化标志不明显、矿体界限不清楚、岩石就是矿石、金为次显微不可见金（纳-微米级）、金品位低等特征，因此其找矿难度非常大。同时由于矿石具有微粒金、高有机碳、高砷、高泥质等特点，其选冶工艺也大大有别于传统的金矿石。“微细浸染”是指矿石中的金和硫化物颗粒细微且弥散分布。由于美国西部的卡林型金矿也具有这种“微细浸染”的特征，因此经常将其与卡林型金矿床相对比。研究表明，这类矿床乃是特定沉积盆地演化过程中盆地流体活动的产物，不同于卡林型金矿床。尽管人类开采利用黄金已经有数千年的历史，尽管对微细粒金矿床的研究和开采已经有 20 多年经历，但对于这类矿床原生矿石中金的回收却仍然是一大难题。目前绝大多数的微粒金矿山都是开采浅部的氧化矿石。原生矿石不仅很难提金，而且当其与氧化矿石混合处理时反而成为“嗜金”物质，能吸附从氧化矿石中淋滤出的金从而大大降低金的总体回收率，成为这些矿山持续发展的致命障碍。那些缺乏氧化矿石的 SMG 矿床则只能成为“呆矿”无法利用，如川西北著名的东北寨矿床，早在 80 年代末就已探明 70 多吨黄金储量，但至今仍然是“呆矿”。仅就甘肃的高楼山、四川的东北寨、贵州的烂泥沟和灰家堡、广西的金牙这几个矿床，已探明原生矿石的黄金储量就在 300 t 以上，远景储量超过 600 t。因此，怎样从非传统资源的角度引入新的理论知识和技术方法，尽快研制出有效的选冶工艺技术，已经到了刻不容缓的地步。

4　与纳米-亚微米矿物有关的“人工矿床”——尾矿的开发利用

当前，矿业领域面临双重挑战：一是已知矿产资源的枯竭和找矿难度的加大；二是矿产资源综合利用

程度低、尾矿数量巨大、资源浪费与环境恶化问题严峻。因此，人工堆积矿——尾矿的综合利用就作为一个十分紧迫的问题摆在了我们的面前。其中许多尾矿无法利用的原因就是由于矿物颗粒太微细，现仅以内蒙白云鄂博矿床和川南-黔西北与埃洛石共生的黄铁矿床和煤矿为例加以论述。

内蒙白云鄂博矿床系铁、稀土、铌多种金属共生的超大型矿床, 稀土总储量约占世界储量的 80%。目前被回收利用的主要是铁矿物和少部分稀土（稀土回收率只有 15%～20%），铌则根本没有回收。尾矿坝内的尾矿量约为 1～1.1 亿吨，每年还以 500 万吨的速度增加。这些尾矿中的稀土和铌含量非常高，甚至比原矿还富。一方面这些流失的稀土和铌在地表造成严重的环境污染，另一方面我国每年必须从巴西大量进口铌以满足我国日益增大的对铌钢的需求。根据目前的研究，妨碍矿石中稀土和铌有效回收的主要因素是：①有用矿物的晶体极细（多为微米-亚微米级）；②有用矿物的种类十分复杂；③多种有用矿物之间密切镶嵌连生，难以分离。因此，所涉及的关键科学问题是，在复杂矿物组合（并具复杂交生微结构）的情况下超微粒矿物晶体的形成机制和物性特征。

前述川南-黔西北的高岭石-埃洛石矿床产在上二叠底部的龙潭组煤系地层中，共生有大量的黄铁矿床和煤矿，在黄铁矿床和煤矿的开采过程中这些粘土层被作为尾矿/煤矸石扔掉。几十年来满山遍野堆满了这种微细粒粘土矿物，在雨水和风的作用下造成了大面积的严重污染。许多单位试图将其提纯作为陶土用，但由于陶土的附加值太低而得不偿失。但若将其作为纳米材料的原料则其附加值大大提高，有可能达到既为新兴产业提供了矿物原材料，又治理修复了生态环境的目的。

5 我国南方黑色岩系中特殊赋存状态的贵金属-重金属元素

黑色岩系是指含有机碳（≥1%）和微粒硫化物的暗灰-黑色的硅岩、碳酸盐岩、泥质岩组合的总称，导致岩石呈黑色的原因是：有机碳，细分散硫化物及其颗粒的超微粒度（纳-微米级）（范德廉等，2000）。黑色岩系中富含多种性质差异极大的金属元素和非金属矿物，包括铂族元素、金、银、钒、镍、钼、钴、稀有分散元素、锰等，可能构成多种金属元素矿床。而且其中不乏超大型矿床的例子。我国南方广泛发育的震旦纪和寒武纪的黑色岩系绵延滇、黔、川、鄂、湘、渝、赣、桂、浙等十余个省市，以数十米—数百米厚的规模在前寒武纪-显生宙界面上呈大区域面型稳定分布，并显示多种有用元素共生富集的特征，其潜在的经济价值非常巨大。尽管从 60 年代起就不断有铂族元素、金、银、钒、镍、钼、钴、铀等金属矿床的报道，如湘西北慈利-大庸一带的下寒武统木昌组，贵州遵义天鹅山-黄家湾一带的下寒武统牛蹄塘组等。但是，这类岩石/矿石的特殊性（高有机碳和金属的超微粒分散状赋存）严重阻碍了研究工作、勘探生产和选冶工艺研制的开展，至今仍然极少有建立矿山的报道。近期研究表明，黑色岩系中异常富集的有机质与金属元素之间的复杂相互作用可能是解决这两个问题的关键，它不仅在宏观上控制了金属元素在黑色岩系中聚集的数量和品位，而且有机质-金属之间特殊的微观结构关系可能制约着金属矿物的超微粒分散状赋存状态及其从矿石中可分离的特性。

6 其它天然纳米-亚微米矿物堆积体

自然界还有很多天然纳米-亚微米矿物堆积体。①现代大洋底的软泥；②大洋多金属结核，其晶形呈纤维状，长度为数十纳米至数百纳米，直径在几纳米至十几纳米左右，许多锰结核矿物内部布满了与延长方向一致的隧道孔（Post, 1999）；③硅藻土中的硅藻蛋白石；④沉积磷块岩中的胶磷矿的粒度多在亚微米级；⑤在多孔沸石中有许多纳米数量级的网眼。

7 讨 论

纳米物质是指晶粒直径在 1～100 nm 之间的物质，它介于宏观物体和微观原子、分子的中间领域，从

而把人们探索自然、创造知识的能力延伸到介于宏观和微观之间的中间领域，开辟了人们认识自然的新层次，成为当今知识创新的重要源泉（张立德等，1992）。当矿物晶体进入纳米-亚微米量级时，会出现许多与常规晶体不同的性质，如气相吸附与催化能力、极高的物理强度、电磁波吸收能力等。在自然界，许多非金属和金属矿物的粒度介于纳米-微米之间，并呈不同的晶体形态特征和特殊的物理学-材料学性能。一方面，大量出现的天然纳米非金属矿物，如高岭石、坡缕石、埃洛石、蛋白石等，为开发利用天然纳米非金属矿物材料、以取代价格昂贵的人工纳米材料提供了机会。另一方面，许多天然纳-微米金属矿物，如微细浸染型金矿床原生矿石中的微粒金、西藏泉华蛋白石中的微粒铯、黑色岩系中的金属矿物、白云鄂博矿床的微粒稀土和铌矿物等，由于其特殊的状态和性能，又为选矿和冶炼带来了极大的困难，使许多探明储量无法利用，极大地限制了类似资源的进一步发现和开发。实际上，天然纳-微米颗粒的研究不仅与上述非传统的金属和非金属矿产资源有关，而且在研究沉积盆地中微粒质点矿物对油气形成的催化作用(任磊夫等，1992)、地气法（深穿透法）寻找隐伏矿床的原理等科学问题时，都涉及到地壳浅部纳米颗粒状物质的物理化学特性和迁移特性。因此，天然纳-微米矿物可能是自然界普遍存在、却又被人类所忽视的一种重要现象。因此，目前是把研究天然纳米-亚微米矿物有关的非传统矿产资源列入议事日程的时候了。这不仅具有巨大的资源意义，而且更可能开拓地球物质研究、乃至地球科学研究的全新领域，正如纳米物质研究在物理化学领域所引起的。

天然纳-微米矿物的产出具有如下的一些共性：①都产在沉积岩（表壳岩）中，不出现在“结晶岩”中。②都形成于较低的温度和压力条件下，与地表及地表浅部的沉积作用和风化作用过程有关。③经常与有机质演化过程和微生物的作用紧密相伴。④非金属纳-微米矿物的聚集大多是在成核质点高度集中的高浓度分散体系出现物理化学条件剧变时发生快速沉淀的结果（如胶体溶液的快速凝聚沉淀）。⑤后期作用（成岩-变质以及其它后期改造）非常微弱，否则矿物颗粒将变大，因此地质时代往往偏新。

8　结　语

纳米科技乃是最近二十年才广为人知的新兴科学技术领域，而尝试将其引入地球科学领域则更是最近几年的事。由于物理学基础理论和实验室观测技术上的限制，天然纳-微米矿物晶体的发现、确认和研究，无论在国内还是在国外都处于刚刚起步的阶段。与天然纳-微米矿物有关的各种矿产资源，如前所述，尽管已经显示出了巨大的经济价值和广阔的应用前景，但对于它们的控矿因素和成矿规律、找矿标志和勘查模型、直至选矿冶炼和矿产品开发加工技术工艺等，都亟待开展研究。因此，与天然纳-微米矿物有关的非传统矿产资源的研究，既涉及到了地学研究领域的一个空白区，在学术上具有原始创新的特点，又具有巨大的应用前景和明确的国家目标。

致　谢　衷心感谢赵鹏大院士、叶大年院士和黄鼎成、张培善、陈建平、叶瑛、杨主明、范德廉、张寿庭、何宏平、焦养泉、蔡峰、周永璋等老师和同事的讨论和帮助。

参　考　文　献

范德廉，张涛，叶杰． 2000. 与黑色岩系有关的超大型矿床．见：中国超大型矿床（I），涂光炽主编. 北京：科学出版社. 204～219．

刘建明.2001.我国非传统矿产资源的实例及其所涉及的科学问题。地球物理学进展，16(4)：133～143.

任磊夫，关平．1992．油气生成过程中的微粒-质点矿物．北京：地质出版社.

张立德，牟季美．1992. 开拓原子和物质的之间领域——纳米微粒与纳米固体．物理， 21(3)：167～173．

郑棉平等．1995. 水热成矿新类型——西藏铯硅华矿床．北京：地质出版社. 1～114．

Post J E. 1999. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999, 96: 3447～3454.