

地球化学

铊(含铊)矿床找矿某些问题研究

张忠 张宝贵 胡静 姚林波 田戈夫

(中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要 铊(含铊)矿床系指包括 Tl、Hg、As、S、Sb、Cu、Pb、Zn、Cd、Ge、Sn、Au 和 Ag 等在内的一套亲铜族元素矿床系列。基于铊地质地球化学, 环境地球化学和生物地球化学研究基础, 并以铊矿床为例, 从铊(含铊)矿物、元素组合、多岩性岩、生物成矿、表生地球化学等 5 个方面进行了阐述。

关键词 铊 铊(含铊)矿床 生物成矿 表生地球化学 找矿

中图法分类号 P618.88; **文献标识码** B

1 铊(含铊)矿物

铊在自然界多呈分散状态, 但在特殊成矿环境亦可形成矿物, 甚至铊矿床。铊形成铊(含铊)矿物和铊(含铊)矿床, 明显受其成矿环境和其地球化学性质, 特别是受亲硫和亲砷性制约。迄今为止, 除中国发现铊矿床外, 尚未见其他国家和地区有铊矿床报道^[1]。含铊矿床指一些矿床目前还不够铊矿床工业要求, 但储量可观, 矿石中铊含量已达伴生有益组分回收利用要求的亲铜元素矿床^[2-3]。如云南兰坪金顶含铊铅锌矿, 铊金属储量 8 166 t, 如按大型铊矿床 500 t 计算, 相当 16 个大型铊矿床。

铊矿物是铊矿床工业矿物, 是铊超常富集结果。现已知 49 种铊矿物主要由亲硫和亲砷的元素组成(表 1), 所有已知铊矿物组成元素总共有 19 种, 即 Tl、Hg、Cu、Fe、Pb、Zn、Sb、Sn、Se、Au、Ag、Ni、Al、S、As、Si、K、H、O 等。其中经常出现的主要元素有 10 种即属于铊(含铊)矿床成矿元素地球化学星元素^[4]。铊矿物主要为硫化物、砷化物和硫酸盐矿物共 39 种; 硫酸盐和硫代酸盐矿物 5 种; 硒化物矿物 3 种; 氧化物和硅酸盐矿物各 1 种。含铊矿物是指除铊矿物外, 一切含铊够综合利用品位 ($n \times 10^{-6}$) 的天然矿物的统称。如含铊方铅矿、含铊闪锌矿、含铊黄铁矿等。含铊

矿物是铊矿床和含铊矿床的矿石矿物, 且分布较普遍, 故更有找矿指示意义。

铊(含铊)矿物是区域铊高背景值孕育的结果, 是铊(含铊)矿床直接找矿标志。地质找矿和科研实践证明, 在 Hg-Sb-As-Tl 和 Pb-Zn-Au-Ag 等矿带中发现铊(含铊)矿物所在地区(段)就是铊(含铊)矿床产出场所。南华铊矿床和滥木厂铊矿床均发现数种铊矿物, 且铊矿物就产在富铊矿体中, 是铊矿床中重要工业矿物。云南金顶含铊铅锌矿和广东云浮含铊黄铁矿中产出的硫化物矿物多是含铊矿物。在方铅矿和闪锌矿中铊含量都达到综合利用要求, 它们中铊含量大于 $n \times 10^{-6}$, 已够成含铊矿物。铊(含铊)矿物出现不仅是找铊矿床的直接标志, 也是找与其共(伴)生矿床的直接标志。南华铊矿床中铊(含铊)矿物既是找铊, 又是找雄黄和雌黄的标志; 滥木厂铊矿床中铊(含铊)矿物既是找铊和汞的标志, 又是砷、金、钨的矿化标志。同样, 云南金顶含铊铅锌矿中的含铊矿物既是找铅锌矿的标志, 又是找铊、镉、银和锑的标志^[5]。

2 元素组合

铊(含铊)矿床几乎无一例外都是以一种或二种组分为主, 兼多种有益组分的共(伴)生矿床。以金矿为例, 有铊金矿、汞金矿、砷金矿、砷铊金矿、砷汞金矿、钨铊金矿和铊铋金矿等。铊矿床同样也是以一种或二种组分为主, 兼多种有益组分的共(伴)生矿床, 滥木厂铊矿床就是其例, 矿床中铊、汞、砷(雄

表 1 铊矿物一览表

序号	中文名称	英文名称	矿物化学式
1	辉铊矿	Carlinite	Tl ₂ S
2	硫锑铊铁铜矿	Chalcothallite	(Cu,Fe) ₆ Tl ₂ SbS ₄
3	辉铁铊矿	Picotpaulite	TlFe ₂ S ₃
4	硫铊铁铜矿	Thalcusite	TlCu ₃ FeS ₄
5	硫铁铊矿	Raguinite	TlFeS ₂
6	贝硫砷铊矿	Bernardite	Tl(As,Sb) ₅ S ₈
7	斜硫锑铊矿	Pqrapierrotite	Tl(Sb,As) ₅ S ₈
8	硫砷铊矿	Ellisite	Tl ₃ AsS ₃
9	硫砷锑铅铊矿	Chabourneite	(Tl,Pb) ₅ (Sb,As) ₂₁ S ₃₄
10	硫砷铊银铅矿	Hatchite	(Pb,Tl) ₂ AgAs ₂ S ₅
11	硫砷铊铅矿	Hutchinsonite	(Pb,Tl)As ₃ S ₉
12	硫砷铜铊矿	Imhofite	Tl ₆ CuAs ₁₆ S ₄₀
13	硫砷铊汞矿	Galkhaite	(Hg,Cu,Zn) ₁₂ TlAs ₈ S ₂₄
14	硫砷锑铊矿	Rebulate	Tl ₅ Sb ₅ As ₈ S ₂₂
15	硫砷汞铊矿	Routhierite	TlHgAsS ₃
16	硫砷锑汞铊矿	Vrbaite	Tl ₄ Hg ₃ Sb ₂ As ₉ S ₂₀
17	硫砷锡铊矿	Emiggliite	Tl ₂ SnAs ₂ S ₆
18	硫砷铅铊矿	Edenharterite	TlPbAs ₃ S ₆
19	斜硫砷汞铊矿	Christite	TlHgAsS ₃
20	斜硫砷铊汞矿	Simonite	TlHgAs ₃ S ₄
21	斜硫砷铜铊矿	Stalderite	(Tl,Cu)(Zn,Fe,Hg)AsS ₃
22	拉硫砷铊铅矿	Rathite	(Pb,Tl) ₃ As ₅ S ₁₀
23	铜红铊铅矿	Wallisite	PbTl(Cu,Ag)As ₂ S ₅
24	硫锑铊矿	Pierrotite	Tl ₂ (Sb,As) ₁₀ S ₁₇
25	辉砷银铅矿	Jentschite	TlPhAs ₂ SbS ₆
26	斜硫锑砷银铊矿	Sicherite	TlAg ₂ (As,Sb) ₃ S ₆
27	硫锑铊银铅矿	Rayite	Pb ₈ (Ag,Tl) ₂ Sb ₈ S ₂₁
28	硫锑铜铊矿	Rohaite	TlCu ₃ SbS ₂
29	硫锑铊铜矿	Chalcostibite	Cu ₆ Tl ₂ SbS ₄
30	维硫锑铊矿	Weissbergite	TlSbS ₂
31	硫锑金银铊矿	Criddleite	TlAg ₂ Au ₃ Sb ₁₀ S ₁₀
32	红铊矿	Iorandite	TlAsS ₂
33	硫镍铁铊矿	Thalfenisite	Tl ₆ (Fe,Ni,Cu) ₂₅ S ₂₆ Cl
34	锑铊铜矿	Cuprostitibite	Cu ₂ (Sb,Tl)
35	铊黄铁矿	Thallipyrrite	(Fe,Tl)(S,As) ₂
36	硒铊铁铜矿	Bukovite	Tl(Cu,Fe) ₂ Se ₂
37	硒铊银铜矿	Crookesite	(Cu,Tl,Ag) ₂ Se
38	硒铊铜矿	Sabatierite	Cu ₆ TlSe ₄
39	褐铊矿	Avicennite	Tl ₂ O ₃
40	铊明矾	Lanmuchangite	TlAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O
41	水铊铊矾	Monsmelite	H ₈ K ₂ Tl(SO ₄) ₈ ·11H ₂ O
42	硫酸铊矿	Thallisulphate	Tl ₂ SO ₄
43	硫代硫酸铊矿	Thallisulphoacidite	Tl ₂ S ₂ O ₃
44	铁铊铊矾	Doralcharite	(Tl,K)Fe ₃ (SO ₄) ₂ ·(OH) ₆
45	硅铊铊石	Perllialite	K ₈ Tl ₄ Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ ·20H ₂ O
46	硫锑汞铊矿	Vaughanite	TlHgSb ₄ S ₇
47	辉砷锑铊矿	Gillulyite	Tl ₂ (As,Sb) ₈ S ₁₃
48	硫锑砷铊矿	Jankovicite	Tl ₅ Sb ₉ (As,Sb) ₄ S ₂₂
49	斜硫砷铊矿	Orthorhombicite	Tl ₃ AsS ₄

表2 滥木厂铊矿床铊砷汞钨金银 含量/ 10^{-6}

样号	矿石名称	Tl	As	Hg	W	Au	Ag
1	铊砷矿石	5 300	11 900	170	951.6	0.50	17.09
2	砷铊矿石	3 400	303 000	770	222.0	3.15	8.55
3	砷铊矿石	2 400	502 900	580	198.3	0.09	4.27
4	铊矿石	500	250	120	103.1	0.08	4.26
5	铊砷矿石	300	13 900	12	182.4	0.04	3.80
6	铊砷矿石	5 200	23 000	1 200	380.7	0.07	4.77
7	铊砷矿石	26 000	34 000	880	119.0	0.06	4.67
8	铊砷矿石	425 000	79 000	1 910	951.6	0.06	2.22
9	砷铊矿石	4 700	182 000	750	682.0	0.16	1.67
10	砷铊矿石	3 700	339 200	510	396.5	0.18	1.13
11	铊矿石	600	450	47	206.2	0.10	1.03
12	铊矿石	400	480	23	79.3	0.11	3.72
13	铊砷汞矿石	51 000	338 500	7 081	95.2	0.248	7.55
14	汞铊矿石	189	25	18 431	52.3	0.077	4.77
15	汞铊矿石	130	250	13 268	150.7	0.074	4.26
16	铊汞矿石	102	100	6 067	174.5	0.055	4.67
	平均值	33 057.6	114 309.7	3 238.7	298.1	0.316	4.90

分析单位:中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室

黄和雌黄)均有工业价值,并伴有钨、金、银矿化(表2);南华铊矿床,铊和砷(雄黄和雌黄)均有工业价值,并伴有金和银矿化。贵州省开阳白马铜铊矿床,以铊为主,伴有铊、汞、锑矿化。这些就足以说明铊(含铊)矿床具有多种元素组合特点,故可利用元素组合找矿。

3 多岩性岩

相变带是沉积物质交互沉积和不同物源物质聚集场所。其组成复杂岩性是铊(含铊)矿床成矿最佳选择岩性。通常赋矿的沉积岩主要为碎屑岩、碳酸盐岩、硅质岩和页岩等。单一岩性组成岩不利于矿化,而只有相变带中多种岩性组成的多岩性岩石有利于成矿,贵州滥木厂铊矿床就是其例。矿床产在由上二叠统龙潭组泥岩、砂岩、灰岩、硅岩、页岩和煤岩等多种岩性岩石组成的相变带中,而在其上的长兴组单岩性的粉砂岩几乎无矿化。又如:云南南华铊矿床,在较纯的白云岩、灰岩和砂岩中无矿化,而在相变带中不纯岩石即泥质白云岩、白云质灰岩和钙质粉砂岩中是赋矿最佳岩性。为便于比较,将南华铊矿床单岩性岩和多岩性岩的岩石化学

全分析和硫、铊含量一并列于表3。研究还表明,铊(含铊)矿床赋矿岩性组合越复杂,越有利于多种元素矿化,特别是在角砾带和破碎带地段更有利于多种元素成矿;相反,岩性单一,有益矿化组分相对比较简单,每每多是单一矿种成矿。前者以滥木厂和南华铊矿床为例,由于赋矿岩石组成复杂,则出现Tl、Hg、As、Au、Pb、Zn、Ag、W等多种组分成矿和矿化;后者以湖南锡矿山锑矿和贵州万山汞矿为例,均产在单一岩性的碳酸盐岩石地层中,分别仅产出有单一锑和汞^[6]。

4 生物成矿

铊矿床成矿与含铊矿床不同的是生物参与铊矿床成矿全过程。无论是早期沉积成矿阶段,亦无论是晚期热液改造成矿阶段,生物,特别是微古生物(有孔虫和苔藓虫类)均参与了铊成矿^[7],只不过在二个成矿阶段成矿机制有所不同^[8]。在铊沉积成矿阶段,生物活体通过新陈代谢摄取铊起重要作用,而在热液改造成矿阶段,生物死亡体(有机质)和生物残骸易被含铊矿液交代和/或吸附铊成矿^[9]。

生物成因铊矿床岩石中含丰富生物化石,且

表3 南华铊矿床岩石化学成分及铊含量

化学成分 (%)	多岩性岩				单岩性岩	
	钙质泥质白云岩	泥质白云质灰岩	钙质粉砂岩	白云岩	石灰岩	砂岩
SiO ₂	16.52	12.06	76.36	0.78	-	73.26
Fe ₂ O ₃	2.92	1.93	4.47	0.39	0.08	3.45
Al ₂ O ₃	5.41	1.35	40.94	6.15	0.31	14.35
CaO	22.83	31.27	0.35	28.99	55.55	0.20
MgO	14.97	10.40	1.48	19.94	0.24	0.30
K ₂ O	0.77	0.61	1.65	0.12	0.03	3.59
Na ₂ O	0.19	1.36	0.14	0.09	0.07	0.42
MnO	0.058	0.04	0.087	0.032	0.009	0.01
TiO ₂	0.10	0.11	0.67	0.02	-	0.57
P ₂ O ₅	0.10	0.21	0.13	0.05	-	0.31
H ₂ O ⁺	1.01	3.05	1.85	0.38	0.17	2.51
H ₂ O ⁻	0.39	0.82	0.62	0.04	0.02	0.10
CO ₂	31.94	36.35	0.35	42.61	42.69	-
S	2.46	-	-	-	-	-
Tl/10 ⁻⁶	410	16.8	36.1	0.2	1	0.40
合计	99.07	99.56	99.10	99.58	99.17	99.07

分析单位:中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室

铊含量,南华铊矿床化石中铊含量高出岩矿石中铊含量的(3.3—100)倍不等,而濫木厂铊矿床生物化石中铊含量高出周围岩矿石中铊含量的(2.1—549.5)倍。有机分析表明,在铊矿石中含有0.5%—5%有机碳,亦能说明生物死亡体(有机质)参与铊成矿。经腐殖酸溶液中吸附铊实验证明,腐殖酸对铊可产生吸附或萃取作用,使溶液中铊含量明显减少。萃取率变化在8.4%—60.4%范围,且随含铊溶液pH值升高,腐殖酸对铊的吸附呈明显增加趋势(表4)。刘兴芝等(1992)用P₅₃₈有机萃取剂研究镓、铟、铊性能表明,三种元素萃取能力顺序为Tl³⁺>In³⁺>Ga³⁺ [10]。这一实验结果表明,在偏酸性成矿溶液中,有机质对金属离子,特别是铊离子有明显的捕获作用。上述这些研究均说明生物(化石)和有机质对铊成矿起重要作用,故它们是铊特征找矿标志。

5 表生地球化学找矿

铊(含铊)矿床遭受风化淋滤时,使铊进入表生地球化学循环。铊进入地表水体、岩矿石、土壤、生物和表生矿物之中,使它们中铊含量增加,形成含铊的各种异常。表生地球化学找矿就是基于含铊异常

进行找Tl、Au、Cu、Hg、Sb、As等矿床[11—13]。由于铊在地质找矿中的明显效果,故称铊是矿床找矿的一种潜在指示剂[14]。

由于不同种类植物对铊的选择吸收各异,故可利用摄取铊含量高的特征植物异常寻找铊(含铊)矿床。有的植物如Biscutella摄取铊含量高,其干重可达1.4%,已成植物铊矿石[15],有的植物如濫木厂铊矿田地植物铊异常对找Tl、Hg、Sb、Au已取得良好效果[16]。在铊表生地球化学找矿异常中含铊表生矿物异常对找矿有明显指示作用。因为含铊表生矿物不仅含铊高,多在地表,且分布普遍。含铊表生矿物含铊一般在 $(n-100n) \times 10^{-6}$,个别可达32%(表5)。

6 结语

(1)铊(含铊)矿物是铊在自然界超常富集的表现,是铊内外生地质地球化学成矿条件共同作用的结果,是铊成矿物质最集中的代表,因而铊(含铊)矿物是铊矿床的典型找矿标志。

(2)铊(含铊)矿床的元素组合,是铊矿物和铊矿床的主要组成元素,是亲铜族元素组合,故其元素组合不仅对Tl,而对Hg、As、Sb、Au、Pb、Zn等亦有找

表4 腐殖酸溶液中吸附铊的实验

样品编号	1	2	3	4	5	6
pH	2.0	4.01	6.0	4.03	4.0	3.63
介质	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
介质浓度/mol	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1
溶液中铊的浓度/mol	1.092	0.84	0.684	0.96	0.78	23.544
6天浸取液中铊的浓度/mol	0.056	0.732	0.828	0.924	0.684	23.088
12天浸取液中铊的浓度/mol	1.000	0.360	0.420	0.380	0.456	18.66
吸附率/%	8.4	57.1	38.6	60.4	41.5	20.70

分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室

矿标志作用。

表5 含铊表生矿物^[17]

矿物名称	化学成分式	含量/(%)×10 ⁻⁶
镁毒石	H ₂ Ca ₄ Mg(AsO ₄) ₄ ·11H ₂ O	3.7
泻利盐	MgSO ₄ ·7H ₂ O	198.0
水绿矾	FeSO ₄ ·7H ₂ O	13.1
铁铝矾	FeSO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·22H ₂ O	24.7
铊黄钾铁矾	KFe ₃ ⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	20400.0
黄钾铁矾	KFe ₃ ⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	19.0
铅铁矾	PbFe ₆ ²⁺ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	27.0
铊明矾	TlAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	320000.0
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	243.0
胆矾	CuSO ₄ ·5H ₂ O	3.0
砷铅矿	Pb ₃ (AsO ₄) ₂ Cl	41.0
明矾石	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	2.0
硬锰矿	MnO·BaO·MnO ₂ ·H ₂ O	154.0
水锰矿	γ-MnO(OH)	3.8
针铁矿	α-FeO(OH)	100.0
褐铁矿	Fe ₂ O ₃ (OH) ₆	6.0

(3)在铊(含铊)矿床赖以赋存的地层中,铊等亲铜族元素更易在多岩性的岩石中。这主要是由于多岩性岩形成的相变带地层有利于铊成矿的物理化学和生物化学条件,并能提供较丰富的铊等亲铜元素成矿的物质。

(4)生物和有机质是铊矿床成矿必须条件,是铊生物成矿标志,矿床中生物(化石)和有机质中铊含量明显高,无疑是找铊(含铊)矿床的标志。

(5)铊表生地球化学找矿标志,是基于各种地物中含铊高的岩矿石、土壤、生物和水体的异常进行综合找矿。在滥木厂铊矿田用含铊的植物和含铊表生矿

物异常找Tl、Hg、As、Sb、Au已取得明显效果,在杨家湾找到了铊的工业矿体是以铊找铊矿的典型实例^[18]。

参 考 文 献

- 1 Tu Guangzhi, et al. Low-temperature geochemistry. Beijing: Science Press, 1996:8—15
- 2 朱训,中国矿情,第二卷,金属矿产.北京:科学出版社,1999:631—635
- 3 中国科学院贵阳地球化学研究所,《简明地球化学手册》编译组编译.简明地球化学手册.北京:科学出版社,1977:27—49
- 4 张宝贵,胡静,王三学.西南低温成矿域铊(含铊)矿床地球化学和生物成矿.矿物岩石地球化学通报,2000;19(4):341—342
- 5 朱为方.西南矿产资源优势与开发战略.北京:中国科学技术出版社,1991:157—171
- 6 涂光炽,等.中国层控矿床地球化学,第一卷.北京:科学出版社,1984:189—218
- 7 张宝贵,张忠.贵州兴仁生物成因红铊矿地质意义.高校地质学报,2000;6(2):349—355
- 8 Zhang Zhong, Zhang Baogui, Tang Chunjing, Hu Jing. The main geochemical biological and reworking metallogenic models of the Lanmuchang independent Tl deposit. Chinese Journal of Geochemistry, 2000;19(1):45—51
- 9 张忠,张宝贵,胡静,田代夫.铊成矿地质地球化学特征.科学与技术,2005;5(21):1569—1603
- 10 刘兴芝,宋玉林,龙海燕. P538 萃取铊、铊性能研究.有色金属,1992;(2):28—41
- 11 龙江平,张宝贵,张忠,等.铊的地球化学异常与金矿找矿.地质与勘探,1994;30(5):56—49
- 12 潘家永,张宝贵.铊——寻找微细浸染型金矿床的指示元素.矿物学报,1997;17(1):45—49
- 13 陈代演,王华,任大银,等.铊的地球化学与找矿的若干问题讨论——以黔西南主要铊矿床(点)为例.矿物岩石地球化学通报,1999;18(1):57—60
- 14 Ikramuddin M, et al. 铊:矿床的一种潜在指示剂.地质地球化学,1985;(5):6—12
- 15 Anderson C W N, Brooks R R, Chiarucci A, et al. Phytomining

- for nickel, thulium and gold. *Journal of Geochemical Exploration*, 1999;67:407—415
- 16 邹振西,陈代演,任大银,植物灰分法在黔西南某些铊矿床(点)的初步应用. *贵州工业大学学报(自然科学版)*,2000;(6):15—24
- 17 涂光焱,等. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京:地质出版社, 2003: 23—68
- 18 李德先,高振敏,朱咏焯,等. 铊矿物及其铊的植物找矿,地质与勘探,2003;39(5):44—48

Problems of How to Search for Tl(Tl-Bearing) Ore Deposits

ZHANG Zhong, ZHANG Baogui, HU Jing, YAO Linbo, TING Yifu

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002)

[Abstract] Tl (Tl-bearing) ore deposits studied refer to a suite of ore deposits of the chalcophile element, including Tl, Hg, As, S, Sb, Cu, Pb, Zn, Cd, Ge, Sn, Au, Ag and so on. Prospecting for Tl (Tl-bearing) ore deposits is based on geological geochemistry, environmental geochemistry and bio geochemistry, as exemplified by Tl ore deposit. This paper further deals with problems of how to search for Tl (Tl-bearing) ore deposits from the following five aspects: 1. Tl (Tl-bearing) mineral; 2. Element assemblages; 3. Polyolithological rock; 4. Biomineralization; 5. Hypergene geochemistry.

[Key words] thellium Tl(Tl-bearing)ore deposits biomineralization hypergene geochemistry prospecting for