

天文学、地球科学

铊成矿地质地球化学特征

张忠 张宝贵 胡静 田戈夫

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要 迄今为止,铊成矿仅见我国,故研究铊成矿我国应是首开先河。从铊矿床成矿作用研究铊矿床地质地球化学特点,其目的在于强调从生物成矿角度研究微古生物在新陈代谢过程中吸收富集铊成矿和生物残骸积累铊成矿。进而从本质上认识铊在成矿演化过程中地质地球化学和生物化学等多种因素相互作用的特殊成矿机制。

关键词 铊 铊矿床 地球化学 超常富集 生物成矿作用

中图法分类号 P578.297; **文献标识码** A

1 西南低温热液成矿域中铊矿床

参照矿床工业类型划分标准,尝试性提出铊矿床的概念。凡是矿石中铊品位大于 $n \times 10^{-5}$,铊赋存状态清楚,有铊独立矿物,在现有技术条件下可供单独开采和选冶利用的含铊地质体称铊矿床^[1]。我国已发现二个铊矿床,分别是贵州兴仁县滥木厂汞铊矿床和云南南华县南华砷(雄黄,雌黄)铊矿床。它们均位于西南低温热液改造矿床成矿域之中^[2]。

滥木厂汞铊矿床位于兴仁汞铊矿带中段,汞铊矿带受东西向灰家堡背斜控制,铊矿床受(4—5)级北东向断裂密集带控制。铊含矿体和铊矿体沿破碎带分布,主要赋存于褶曲轴部、翼部挠曲部位、片理带、断裂带和角砾带中。矿体主要产出层位为上二叠统龙潭组和长兴组。含矿层位多达14层,主要含矿岩性为含炭质泥岩类和强硅化灰岩类及其二者间的过渡类型岩石。铊矿床中单个含铊矿体一般长(60—240)m,宽(40—80)m,厚(2—5)m。含矿体中单个矿体一般长(2—10)m,宽(2—4)m,厚(1—3)m。矿体呈似层状、条带状、囊状、串珠状和透镜状等形态。多数矿体和含矿体产状与围岩基本一致,倾角25度左右。矿床中已发现多种铊矿物,如

红铊矿(Lorandite)、斜硫砷汞铊矿(Christite)、硫铁铊矿(Raguinite)和铊明矾(Lanmuchangite)等^[3]。共伴生矿物有辰砂、黄铁矿、白铁矿、雄黄、雌黄、重晶石、石英、白云石、方解石、水绿矾、铁明矾和黄铁矿等。矿石中铊含量一般为 $n \times 10^{-5} - n \times 10^{-4}$,富铊矿石中铊含量可达 $n \times 10^{-3} - n \times 10^{-2}$,肉眼就可见到铊矿物。铊成矿与生物富集密切相关,其中主要微古生物为有孔虫类^[4]。

南华砷(雄黄、雌黄)铊矿床位于华南地台滇东凹陷褶皱带东偏南西部分,近马龙河褶皱带。矿区构造受红河大断裂的影响,构造线呈北西方向,褶皱为复式背斜,轴面多向南西倾。马龙河逆断层纵贯全区,北东走向的横断层与矿化关系密切。矿区赋矿地层由下至上有打腊段(J_3^b)、雄黄厂段(J_3^c)和那阮段(J_3^d)。前者韵律性明显,每一韵律层自下而上粒度由粗变细,从砂岩、粉砂岩开始,以泥岩告终,属于典型陆源碎屑岩,厚242m;后者为暗紫红色泥岩、粉砂质泥岩夹灰紫色薄层状泥质粉砂岩和细砂岩,厚62m;雄黄厂段,俗称“黄层”,是砷铊矿床的主要赋矿层,总厚为285m。铊矿化比较连续,长达(650—850)m,矿化多层,仅雄黄厂段就见15个小矿化层。矿体呈脉状、透镜状和似层状,分布与地层走向一致。铊矿体沿走向有膨胀和收缩现象,最大含矿层沿走向长800m,厚(1.02—1.10)m^[5]。砷铊矿床中已发现的铊矿物有硫砷铊矿(Hutchinsonite)、辉铁铊矿(Picotpaulite)、硫砷铊矿(Elisite)和铊黄铁矿(Thallipyrrite)等。矿石中共伴生矿物有雄黄、雌黄、黄铁矿、方铅矿、石英、白云石、方

2005年7月12日收到 国家自然科学基金(40372047)资助
第一作者简介:张忠,男,1961年3月生,副研究员,研究方向:矿床地球化学和实验地球化学。

解石、重晶石、镁毒石和石膏等。矿石中铊含量变化在 $n \times 10^{-5} - n \times 10^{-3}$ 。围岩中铊含量普遍较高,矿化范围较大。铊成矿与生物密切相关,主要富集铊的生物有叶肢介、双壳类和腹足类。

2 铊亲硫亲砷矿床地球化学性质

Tl 与 S、As、Se、Cu、Zn、Pd、Au、Ag、Cd、In、Sn、Te、Hg、Pb、Ga、Ge、Bi 等同属亲铜元素或称亲硫元素。这组元素在矿床地球化学性质上有明显共性,即亲硫、亲砷、低温成矿和亲石、亲氧、高温分散的双重地球化学性质。在低温、高硫、高砷的成矿环境,铊呈现出强烈亲硫、亲砷性。铊在大多数情况下,都是作为微量组分出现在 Hg、As、Sb、Cu、Pb、Zn、Au、Ag、Sn 等的硫化物矿床中,只有在超常富集的特殊成矿条件下,铊才可以形成铊矿物和铊矿床^[6]。

迄今所知,世界上已发现铊矿物约 50 种,它们主要组分都是由亲硫和亲砷元素组成,并且多为变价元素(表 1)。铊矿物中属于硫化物和含硫的矿物有 40 多种,其中含砷的铊矿物有 25 种。由于铊的亲石、亲氧、分散等地球化学性质,在铊矿物中几乎见不到成岩元素如 K、Na、Ca、Mg、Al、Si 等,即使出现 K、Al、Si,含量也很少。铊在自然界有 Tl^{3+} 和 Tl^{1+} 价态之分,但绝大多数铊矿物中铊的价态为正一价,已知正三价铊矿物仅有褐铊矿(Tl_2O_3)。

从我国铊矿床中发现的红铊矿($TlAsS_2$)、硫砷铊铅矿[(Pb, Tl)As₅S₉]、斜硫砷汞铊矿(TlHgAsS₃)、铊黄铁矿[(Fe, Tl)(S, As)₂]、硫砷铊矿(Tl_3AsS_3)、辉铊矿($TlFe_2S_3$)等均为铊的硫化物和硫砷化物矿物。从铊矿床中铊矿物与黄铁矿、辰砂、辉铊矿、方铅矿、雄黄、雌黄等硫砷化物矿物共生组合,从铊矿体与汞矿体、砷(雄黄、雌黄)矿体空间分布相互依存专属性等方面,均能阐明铊的亲硫和亲砷的地球化学性质。

3 铊低温超常富集区成矿特征

铊矿床产在中国西南一百多万平方公里的低温热液改造矿床成矿域中^[2]。这一成矿域中产有 Tl、Hg、As、Sb、Pb、Zn、Ag、Au、Se、Ge、Cd 各种低温矿床,尽管矿种各异,但它们有许多成矿共性。它们受共同的成矿环境和诸多地质因素,包括基底、盖层、岩性、构造、物源、生物作用、成矿温度和改造作用的

制约,故使它们彼此共居于同一低温成矿域之中。使多种成矿组分在不同矿床的矿石和矿体中形成你中有我,我中有你的共伴生统一整体展布势态,使这些元素具备了区域低温成矿共性。铊矿床形成温度比较低,矿物包裹体均一温度变化在(70—300)℃之间,主要在(100—200)℃之间。南华砷铊矿床与铊矿物共生雄黄的包裹体均一温度为(70—187)℃;滥木厂汞铊矿床与红铊矿和辰砂共生的重晶石包裹体均一温度(91—266)℃,主要温度区间(107—194)℃,平均 159℃。根据重晶石-闪锌矿分馏方程计算出重晶石平衡温度为 158.3℃,与实测温度吻合。从岩矿石中有机质反射率估算出温度在(152—195.6)℃,亦能说明铊矿床低温成矿特点。

表 1 铊矿物中变价元素和一价铊举例

变价元素	元素价态	离子半径/nm	铊矿物实例	铊矿物化学式
Tl	1+	13.6	红铊矿	$TlAsS_2$
	3+	10.5		
Pb	2+	12.6	铊明矾	$TlAs[SO_4]_2 \cdot 12H_2O$
	4+	7.6		
Se	4+	6.9	硒铊银铜矿	$(Cu, Tl, Ag)_2Se$
	6+	3.5		
Fe	2+	8.0	硫酸铊矿	Tl_2SO_4
	3+	6.7		
Ni	2+	7.8	斜硫砷汞铊矿	$TlHgAsS_3$
	3+	6.7		
Au	1+	13.7	辉铊矿	Tl_2S
	3+	8.5		
S	2-	18.6	硫砷铊矿	$Tl_5Sb_9(As, Sb)_4S_{22}$
	6+	3.0		
	3-	19.1		
As	3+	6.9	硅铝铊石	$K_8Tl_4Al_{12}Si_{24}O_{72} \cdot 20H_2O$
	5+	4.7		
	3-	20.8		
Sb	3+	9.0	铊铜矿	$Cu_2(Sb, Tl)$
	5+	6.2		
	4-	29.4		
Sn	2+	10.2	硫砷锡铊矿	$Tl_2SnAs_2S_6$
	4+	6.7		

铊之所以成矿,除区域提供低温成矿条件外,还须提供丰富铊的物质来源,并使之超常富集成矿床。关于铊超常富集目前还没有统一认识,作者在多年铊矿床的研究过程中,尝试性提出铊超常富集的概念,即指地质体中铊含量普遍达到大于铊成矿的工业品位($n \times 10^{-4}$)或大于铊地壳丰度(0.75×10^{-6})的 100 倍。贵州滥木厂和云南南华铊矿区就是铊超

常富集典型实例。在铊超常富集区中出现的红铊矿、斜硫铊汞铊矿、硫铊铊铅矿、铊黄铁矿、硫铊铊矿、铊明矾等铊矿物是铊超常富集指示标志^[6]。

在铊超常富集区中,除铊矿物和铊矿床典型标志外,还可见到土壤、生物和水体富集铊标志^[7]。这是由于含铊岩矿石暴露地表,由原生还原环境变成表生氧化环境,遭受风化淋滤作用释放出铊进入表生地球化学循环所致。铊表生地球化学循环主要通过水体和食物链方式进入土壤、植物、动物和人体,导致铊异常、环境污染,甚至人畜中毒现象出现。濠木厂铊矿区土壤,特别是黄褐色土壤中铊含量可高达 $(394-611) \times 10^{-6}$,平均 264×10^{-6} ,明显超常富集。矿坑水中沉淀出的泻利盐和石膏中铊含量分别达到 198×10^{-6} 和 243×10^{-6} 。铊矿区居住人群尿液、头发和指(趾)甲中铊含量明显高于非铊矿区人群,其中指(趾)甲中铊含量为非铊矿区人群的8.641倍(表2)。这些标志均说明铊超常富集特征。

表2 人指(趾)甲中铊含量

	编号	名称	年龄(性别)	[Tl]/ 10^{-9}
铊超常富集区人群	A-1	指甲	63(女)	6.12
	A-2	趾甲	63(女)	32.235
	A-7	指甲	50(男)	2.970
	A-8	趾甲	50(男)	11.990
	A-4	指甲	64(男)	13.943 ^①
	A-5	趾甲	60(男)	6.522
	A-6	指甲	60(男)	5.138
	A-10	趾甲	44(男)	16.269
		平均值		11.898
	铊非超常富集区人群	A10-1	指甲	60(男)
A10-2		趾甲	60(男)	1.620 ^②
		平均值		1.377 4

4 铊成矿作用与生物密切相关

生物成矿作用主要指生物在新陈代谢过程中对特定元素的吸收、富集和生物残骸骨架堆积成矿及金属储集^[8,9]。生物,特别是微生物在生物地球化学、水生生态系统物质和能量循环中具有重要作用^[10]。生物除吸收海水中C、H、O、N等生命元素

外,还摄取Tl、Cd、As、Pb等有毒元素,通过生物积累形成金属有机化合物,进而富集形成矿化,甚至矿床,铊就是其中例子。生物积累富集铊,其机理是铊离子半径和配位结构与K、H、O、N等生命元素相似,它们的离子半径均在(13.3—14.8) nm范围变化,进而与生命元素,争夺金属结合位点和金属传递蛋白的通道^[11]。铊与钾争夺金属结合位点已在南华铊矿床植物研究中得到证实^[12]。关于生物成矿研究,虽然有不少论著发表,但研究矿种多限于沉积矿床石油、铁、锰、磷、钒、铅、锌和金等,而对热液矿床,特别是铊、砷、汞生物成矿研究甚少,缺乏生物成矿证据,更缺乏典型矿床实例。

我国西南低温矿床成矿域有丰富的铊等亲铜成矿元素来源和多样的古海(陆)相生物,特别是微生物群落存在为铊生物成矿和超常富集奠定了物质基础。在南华铊矿床中发现铊生物成矿现象,铊在生物碎屑岩中明显富集。铊矿石中保存有丰富的介形虫、叶肢介和瓣鳃类等生物化石。在这些化石中,铊含量高出岩矿中铊含量的(3.3—100)倍不等(表3)。铊矿石中硫化物矿物同位素组成 $\delta^{34}\text{S}\%$ 均为小于2.2%的负值。这些均为铊生物成矿佐证。在濠木厂铊矿床早期沉积铊矿石中发现的微古生物群,主要以有孔虫和苔藓虫类为主,多达20个种属。这些微古生物(化石),在镜下挑选出单体化石,经化学分析,普遍含铊高,变化在 $(34-570) \times 10^{-6}$ 范围。生物化石中铊含量明显高于周围岩矿石中铊含量的(2.1—549.5)倍(表3),比铊地壳丰度值(0.75×10^{-6})高(45.3—760)倍,明显超常富集成矿。

从微古生物产出地质背景,丰富的生物化石和岩矿石中铊含量比较表明,在早期沉积铊矿石中微古生物中铊含量高主要是由于海洋生物在新陈代谢过程中摄取和生物积累富集铊所致,而在晚期铊矿石中铊含量高主要是生物和生物残骸受含铊热液交代导致热液改造铊矿石的形成。从薄片挑出的微古生物化石及其周围产出的石英、方解石和黄铁矿矿物样品分别分析它们中的铊含量。分析表明,三种矿物中铊含量多在 $(1-2) \times 10^{-6}$,远低于古生物化石中铊含量 $(20-60) \times 10^{-6}$,亦能说明铊矿石在早期沉积阶段生物成矿现象。在晚期热液改造铊矿石中可以见到铊矿物中保留有生物化石和生物残骸即生物化石铸型,说明生物(有机质)及其生物骨架

残骸均有助于含铊热液交代和富铊矿石的形成。不难看出,在铊成矿的早晚二个阶段,生物均参与铊成矿作用,只不过在形成机制上有所不同。一个主要是活体生物在新陈代谢过程中吸收和生物积累铊成矿;一个主要是死亡生物(有机质)和生物残骸骨架吸附铊和被含铊热液交代成矿。

表3 岩矿石和微古生物化石
中铊含量/ 10^{-6} 比较

铊矿床名称	样号	岩矿石名称	岩矿石	化石中	b/a
			铊含量 (a)	铊含量 (b)	
南华铊矿床	N-1	粉砂质白云岩	1.26	20	15.9
	N-2	粉砂质白云岩	1.30	31	13.8
	N-3	层纹状泥质白云岩	0.33	33	100
	N-4	层纹状泥质白云岩	0.79	45	57
	N-5	层纹状泥质白云岩	0.73	33	45.2
	N-6	紫红色泥质粉砂岩	0.43	34	79.1
	N-7	铊矿化岩	90	300	3.3
	N-8	铊矿化岩	25	330	13.2
	N-9	铊矿化岩	74	410	5.54
滥木厂铊矿床	L-225	泥质灰岩	2	60	30
	L-422	泥质粉砂岩	1.3	34	26.2
	L-423	泥质灰岩	5	40	8
	L-424	泥质粉砂岩	2	42	21
	L-425	铊矿石	126	470	3.7
	L-426	铊矿石	201	412	2.1
	L-36	铊矿化岩	65	340	5.2
	L-37	铊矿化岩	84	240	2.9
	L-38	条带状矿化岩	42	520	13.4
	L-39	条带状矿化岩	49	510	10.4
	L-40	铊矿石	214	550	2.6
	L-41	石英	1	530	530
	L-42	石英	0.91	500	549.5
	L-43	方解石	0.64	320	500
	L-44	方解石	1.35	570	422.2

注:化学分析据中国科学院地球化学研究所中心分析室陈晔虞。

5 结语

(1)铊亲硫和亲砷地球化学性质是使铊形成铊矿物和铊矿床的重要条件。铊矿物和铊矿床中主要

组分为变价的亲铜组元素,其中铊在铊矿物中化合价主要为正一价。

(2)铊属于低温亲硫亲砷成矿元素,高温亲石亲氧分散元素。通常情况下,Tl总是产在Hg、As、Sb、Pb、Zn、Cu、Ag、Au矿床中作为微量伴生组分,只有在特殊的超常富集条件下Tl才能形成矿床。中国西南低温成矿域是铊超常富集区,故有铊矿物和铊矿床的发现。

(3)生物,特别是微古生物的活体和死亡残骸对铊成矿均起着重要作用。在铊成矿的早晚二个阶段中生物均起着重要作用,只不过在形成机制上有所区别。

(4)铊矿床在成因上与岩浆热液矿床明显不同,它经历了早期生物富集成矿阶段和晚期热液改造成矿阶段。由于晚期成矿阶段含铊热液改造作用强烈,致使生物成矿特点面目皆非,残留甚少,故使人们误认铊矿床为单一成因的热液矿床。

(5)在铊超常富集区中,当岩矿石遭受到风化淋滤时使铊进入表生地球化学循环,通过食物链方式进入土壤、水体、生物和人体造成铊异常、铊矿化、铊污染和铊病出现。

参 考 文 献

- 1 Tu Guangzhi, *et al.*, Low-temperature geochemistry, Beijing, Science Press, 1996; 8—15
- 2 Tu Guangzhi, Zhang Baogui. The characteristics of Southwest China's minerogenetic province of low-temperature hydrothermally reworked ore deposits. *Developments in Geochemistry, Contribution to 30th International Geological Congress*, Guiyang, Guizhou Science and Technology Publishing House, 1996, 133—139
- 3 张宝贵,张忠. 铊矿物学及地球化学. 见:涂光炽,等. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京:地质出版社,2003;23—68
- 4 Zhang Zhong, Chen Guoli, Zhang Baogui, Chen Yecai, Zhang Xingmao. The Lanmuchang Tl deposit and its environmental geochemistry. *Science in China (Series D)*, 2000; 43(1):51—62
- 5 张忠,张兴茂,张宝贵. 南华铊矿床元素地球化学和成矿模式. *地球化学*, 1998; 27(3):269—275
- 6 张宝贵,张忠,胡静,田弋夫. 铊地球化学和铊超常富集, *贵州地质*, 2004; 21(4):240—244
- 7 张忠,陈国丽,张宝贵,陈业材,胡静. 尿液、头发、指(趾)甲高铊汞砷是铊矿区污染标志. *中国环境科学*, 1999; 19(6):481—484

(下转第 1603 页)

- nese helium cooled solid blanket (HCSSB) test blanket module. Presented at the Symposium on the 1st Numerical Calculations & Materials for Nuclear Reactor in Huanshan Mountain, 2004
- 5 Enoeda J A. TBM (water cooled, helium cooled) interface requirement and space requirements. 8th Meeting of the ITER TBWG, Naka, 2000
- 6 Sang T Y, Vogelsang W F. Uni of Wisconsin, UWFD-171, 1976
- 7 Yang Y X, Feng K M, Huang J H. CCC-541/FDKR, Radiation Shielding Information Center, Oak Ridge National Laboratory, 1989
- 8 Furuta K, Oka Y, Kondo S. CCC-464 RSIC Computer Code Collection. Oak Ridge National Laboratory, 1987
- 9 Feng K M. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 1991;11(3): 194—199
- 10 Sublet J-Ch, Kopecky J, Forrest R A. The European Activation File

Tritium Generation Optimization of Chinese ITER Test Blanket Module

LI Zengqiang, FENG Kaiming, ZHANG Guoshu, ZHAO Zhou

(Southwestern Institute of Physics, P. O. BOX432, Chengdu 610041)

[Abstract] The tritium generation problem of TBM had been analysed and researched by ONEDANT. Tritium generation rate and energy density distribution of different material zone had been calculated based on the primary designing, and get the best material distribution according to change the different materials distribution.

[Key words] tritium generation rate energy density ONEDANT TBM

(上接第 1598 页)

- 8 杨蔚华,刘友梅.生物与有机成矿作用.见:中国科学院矿床地球化学开放研究实验室.矿床地球化学,北京:地质出版社,314—338
- 9 叶连俊.生物有机质成矿作用.北京:海洋出版社,1996:227—230
- 10 Humphris S E, Zierenberg R A, *et al.*, Seafloor hydrothermal systems; Physical, chemical, biological, and geological interactions. Washington, DC: American Geophysical Union. 1995:1—46
- 11 Sunda W G, Huntsman S A. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: phytoplankton as model systems. The Science of the Total Environment, 1998,219:165—181
- 12 张兴茂.南华铀钍共生矿床岩石化学特征与成矿机制.矿物岩石,1995(增刊):24—26

The Characteristics of Geology and Geochemistry of Tl Metallogenesis

ZHANG Zhong, ZHANG Baogui, HU Jing, TING Yifu

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

[Abstract] Up to now, the Tl deposit has been found uniquely in China, so this project is the first case in the world to study the mineralization of Tl deposit. The characteristics of geology and geochemistry of Tl deposit are viewed in the light of Tl metallization. As the major concern of this paper, the importance of Tl bio mineralization, such as the micro-paleo-organism absorbed and enriched Tl to form ores during the process of metabolism and the biological remains were accumulated to form deposit, is emphasized. In one word, Tl metallization holds the key to understanding of special mechanism that govern the interaction of geology, geochemistry and biochemistry, *etc.* during metallogenic evolution.

[Key words] thallium Tl deposit geochemistry ultra-normal enrichment biomineralization