

56-61

铊的地球化学异常与金矿找矿*

p618.5/0.8

龙江平 张宝贵 张 忠 苏文超

陈代演

(中国科学院矿床地球化学开放研究实验室·贵阳市) (贵州工学院地质系·贵阳市)

探讨了铊的某些地球化学性质,铊与金的关系,介绍了铊的地球化学异常在寻找金矿中的应用,给出了有利于找金的铊异常的某些地球化学标志。

关键词 铊的地球化学 铊与金的关系 寻找金矿 找矿标志

近年来,由于低温热液成矿理论的发展,许多超大型矿床的发现,尤其是卡林型金矿和浅成低温热液型金、银、铅锌矿床的勘探和深入研究,发现这些矿床中铊的含量比较高,与汞、锑、砷一样,铊可作为寻找这些矿床有效的远程探途元素。

1 铊的地球化学性质

自然界中铊有两个稳定同位素,即 ^{203}Tl 和 ^{205}Tl ,分别占 29.5% 和 70.5%。地表铊的丰度仅为 0.45×10^{-6} ,是典型的奇数元素,在自然界中呈分散状态,属于分散元素之一。以往总认为铊在地壳中一般趋于分散,很难富集,但在美国的卡林金矿、加拿大的赫姆洛金矿,我国滇、黔、桂和川、甘、陕两个金三角的某些金矿物中却有比较高的富集,甚至可出现铊的独立矿物和富铊矿床。近年来,由于高技术工业的发展,铊已广泛应用电子、化工、医药、航天和高能物理方面,最近铊又成为研制铊系超导材料的一种重要原料。

铊的熔点为 303.5°C 、电子构型为 $6s^2 6p^1$,其 Tl^+ 的电离势仅为 6.106eV ,而 Tl^{3+} 的电离势则为 29.63eV ,所以在自然界大多数情况下也都是一价的铊,极少情况下出现三价的铊。

由于铊的主要地球化学参数和 IA 族碱

金属 K、Rb、Cs 很相近(表 1),故它们的地球化行为十分相似,这就决定了铊在一定条件下能以类质同象形式进入含钾、铷、铯的矿物中,表现出铊具有亲石性质的一面。同时铊有 18 个电子组成的外电子层,这使铊与铅、锌、铜、汞、银、铁等元素的硫化物有密切关系,表现出铊亲硫性的另一面。铊的两重性在不同的地球化学环境中表现不一样,在高温阶段(如岩浆作用和伟晶作用阶段),铊与碱金属元素呈类质同象集中在某些含钾的矿物中,如云母、钾长石、铯榴石,表现出亲石性,而在低温高硫(砷)环境中,则表现为亲硫性,铊一方面以类质同象进入云母类硅酸盐及各种硫化物的结晶格架中,如铅、锌、铁、铜硫化物或铅、银和其他元素的硫盐矿物,另一方面则形成自己的独立矿物。

在浅成低温热液硫化物矿床中铊有较高的富集(表 2),特别在卡林型金矿、热泉型金矿、铅锌矿、层控型黄铁矿、某些汞矿和砷矿中有的含铊竟高达 1000×10^{-6} ,并可出现铊的独立矿物和富铊矿床。但在高中温热液矿床和成矿时代比较老的矿床中,如产于花岗岩—绿岩带地体中的变质石英脉型金矿,铊的含量比较低。看来,铊在成矿时间上和成矿环境上有向年轻地质体和低温高硫(砷)环境增高的趋势,无论在矿物或岩石中都如此。

* 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室基金资助项目。

本文 1993 年 6 月收到,李春兰编辑。

表 1 铊及某些碱金属元素的地球化学参数

元素	电子构型	电负性	地壳丰度 ($\times 10^{-6}$)	地球化学电价	原子半径(Å)	共价半径(Å)	离子半径(Å)	离子电位
Tl	$6s^2 6p^1$	1.4(+1) 1.9(+3)	0.45	1^+ 3^+	1.704	1.48	1.47(+1) 0.95(+3)	0.68(+1) 3.16(+3)
K	$3p^6 4s^1$	0.8	20900	1^+	2.272	1.962	1.33(+1)	0.75
Rb	$4p^6 5s^1$	0.8	90	1^+	2.475	2.16	1.47(+1)	0.68
Cs	$5p^6 6s^1$		3	1^+	2.655	2.35	1.67(+1)	0.60

表 2 某些低温热液矿床中铊的含量($\times 10^{-6}$)

矿床名称	矿石类型	铊的含量	金的含量
美国内华达 卡林金矿	原生矿石 氧化矿石	20~500 <20	7.1
中国黔西南 锅塘金矿	原生矿石 氧化矿石	160 6.4	14 18
加拿大霍姆洛金矿	原生矿石	5~42	6.2~9.3
美国麦克劳林金矿	原生矿石	3.8	17.3
中国黔西南金汞成 矿带中的汞铊矿床	原生汞 铊矿石	>100	0.391

铊在地壳、岩石中的丰度极低,分布也极不均匀。铊在泥质岩石和富含有机质的页岩中含量较高,一般大于 1.4×10^{-6} ,但在中性岩、超基性岩和纯的碳酸盐中含量却很低,极少超过 0.2×10^{-6} 。推测在高温过程中铊以类质同象广泛分布在含钾的矿物中,趋于分散状态。在变质过程中铊发生逸散,导致变质岩中铊含量很低。而在低温硫化物矿床、现代地热体系中,铊的含量明显升高,趋于集中状态。

2 铊与金的关系

铊是一种比较典型的低温成矿元素,常与 Au、Hg、As、Sb、Fe、Cu、Pb、Zn 等低温热液成矿元素共生,这可能是铊和金都是亲硫元素,二者的氧化状态相同, Tl^+ 和 Au^+ 的离子半径相似(分别是 1.47 Å 和 1.37 Å)。 Tl^+ 在水溶液中比 Tl^{3+} 稳定,但 Tl^+ 和 Tl^{3+} 在水溶液中经络合后都显著稳定化,这与金是相似的。 Tl^{3+} 和 Au^{3+} 的盐类在化学反应方面十分相似,一般来说, Tl^{3+} 和 Tl^+ 的化合物比相应价态的金要稳定得多,但这两种金属的离

子都会被 H_2S 加以沉淀,产生硫化物 Tl_2S 、 AuS 和 Tl_2S_3 ,而金的硫化物很不稳定,很快就变成自然金。

在自然界,目前仅发现一种含金的铊矿物 ($TlAg_2Au_3Sb_{10}S_{10}$, Criddloite),它是在加拿大超大型的赫姆洛金矿中发现的,与方锑金矿、自然锑、自然金共生,矿石元素组合为 Au—Hg—Mo—Sb—Tl—V—As。根据德国海德堡大学矿物岩石研究所的 Guntermoh (1991)等学者,对 Tl—Au—S 体系的实验研究得到的相图(图 1),我们可以看到至少存在一个含金的铊矿物 $AuTlS$,可能还出现 $AuTlS_2$ 和 $AuTlS_3$,而 $AuTlS_3$ 出现在最富硫体系的三元化合物。

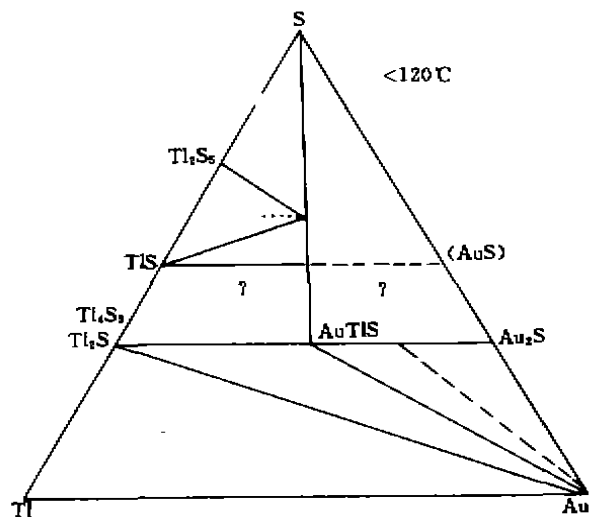


图 1 在低于 120℃ 温度下 Tl—Au—S 体系的重要相关系

对产于贵州西南灰家堡背斜金—汞成矿带上滥木厂富铊汞矿石中红铊矿电子探针分析结果(表 3)表明,红铊矿中存在金和汞等

元素的富集,表明铊和金汞等微量元素存在一定的相关关系。同样,美国内华达、蒙大拿、犹他州 5 个金矿区亦有类似的规律,对这些矿区的岩石样品中金和铊等元素的测定表明,样品中的铊随金含量增加而增加,铊在金

矿石中的含量为非矿化岩石中含量的十几倍至上百倍。从地球化学角度看,在金的普查找矿中,金矿带的 Tl 异常要比 As、Hg 异常大而清晰,如锅塘金矿区(表 4),由此可见铊是寻找隐伏金矿床的一种有效的指示元素。

表 3 贵州滥木厂红铊矿电子探针分析结果(%)

Tl	As	S	Hg	Sb	Au	Ag	Cd	In	Zn	Cu	Mn	Fe	Sn	Bi	Se	合计
59.71	20.57	18.67	0.22	0	0.29	0.027	0	0.027	0.019	0.016	0	0	0.053	0.019	0.068	99.69
60.51	20.92	17.31	0	0.046	0.026	0.37	0	0.11	0	0	0.016	0	0.11	0.23	0	99.65
59.31	22.05	17.42	0.22	0.042	0.36	0.094	0.081	0.082	0.030	0.027	0.029	0.008	0	0	0	99.75
58.33	22.92	17.99	0.15	0.084	0.082	0.005	0.084	0.001	0.041	0	0.017	0.10	0.069	0	0	99.74
58.78	21.85	18.47	0.41	0.062	0	0	0.069	0.007	0.016	0	0	0	0.036	0	0.056	99.76
57.38	22.49	19.25	0.22	0	0.051	0.010	0.017	0	0.003	0.037	0.046	0.019	0.097	0	0.15	99.77
60.79	20.73	17.46	0.23	0.019	0.079	0.012	0.017	0.35	0.013	0.018	0.016	0	0.16	0	0.093	99.99
57.84	22.91	18.36	0.14	0	0	0.34	0	0.008	0.054	0	0	0	0	0	0	99.65
59.08	21.81	18.12	0.18	0.032	0.111	0.107	0.053	0.072	0.022	0.012	0.016	0.016	0.066	0.031	0.046	99.77(2)

注:中国科学院地球化学研究所,最末一行为平均值。

表 4 锅塘金矿区铊汞异常比较

编号	名称	含量($\times 10^{-6}$)		
		Tl	Hg	Au
1	矿化岩	25	12.1	1.14
2	矿化岩	11.6	9.9	0.82
3	矿石	112	40.6	7.47
4	矿石	56.6	30.2	3.25

3 铊异常在寻找金矿中的作用

铊作为化探找矿中的远程指示元素,只是在近些年才注意到。除了直接用于寻找铊矿床外,还可用来寻找 Au、Ag、Pb、Zn 等矿床,特别是可以通过铊的异常来寻找深部盲矿体。

近年来的研究发现,许多大型、超大型金矿和一些多金属矿都有铊的异常显示,特别是卡林金矿、麦克劳林金矿、赫姆洛金矿以及我国即将成为超大型的烂泥沟卡林型金矿等。尽管这些矿床成矿地质条件不同,类型也不一样,但都表现出金和铊密切的地球化学联系,这就使得铊成为找金的重要指示元素。铊的指示作用,一方面表现在铊与金异常一起可以确定找金及其他有色和贵金属的有利标志;另一方面表现在铊属于垂向分带序列

的较靠上部位置,因而可以通过研究铊及其他元素的分带特征,确定剥蚀深度、贵金属和有色金属矿体可能赋存的空间位置及寻找深部盲矿体。

3.1 铊异常是卡林型金矿的重要找矿标志

近 20 年来,继美国西部发现卡林型金矿以后,80 年代在我国的黔西南、川西北也陆续发现这种类型金矿,矿石品位稳定,规模大,矿床异常元素组合为 Au—Hg—Sb—As—Tl。在这类矿床中,铊均有高度富集,且与金密切相关,甚至还可出现铊的独立矿物,如美国的卡林金矿,铊在原生金矿石中的平均含量为 50×10^{-6} ,比新鲜未矿化围岩中铊的平均含量($< 3 \times 10^{-6}$)高得多,矿化岩石内铊的含量要比未矿化岩石中铊的含量高出 100 多倍。硫化物中也含有较高的铊,如雌黄可含铊 0.2%,辉锑矿 0.2%~0.3%,闪锌矿 0.3%,并见有大量的铊矿物共生在一起,如红铊矿(TlAsS_2)、硫铊汞矿($\text{Hg, Cu, Zn})_{12}$ 、 TlAs_2S_4 、斜硫铊汞矿(TlHgAsS_3)、硫铊矿(Tl_3AsS_3)、维硫铊矿(TlSbS_2)、辉铊矿(Tl_2S),在氧化带矿石中铊的含量要低得多(平均约 5×10^{-6} 以下),但可见到铊的氧化物(褐铊矿 Tl_2O_3),这说明含铊矿物风

化后易溶于水,可随水迁移,并在特定的表生条件下沉淀,形成范围比较大的土壤和水化学铊异常。黔西南地区的卡林型金矿也有类似情况,铊在金矿化岩石中有的高达 160×10^{-6} ,平均大于 5×10^{-6} ,而未矿化岩石中铊的含量一般小于 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$,在空间上铊与金密切相关,其相关系数可达 0.6 以上(图 2,中科院地球化学研究所,1992)。

3.2 铊异常是浅成低温热液金矿找矿标志

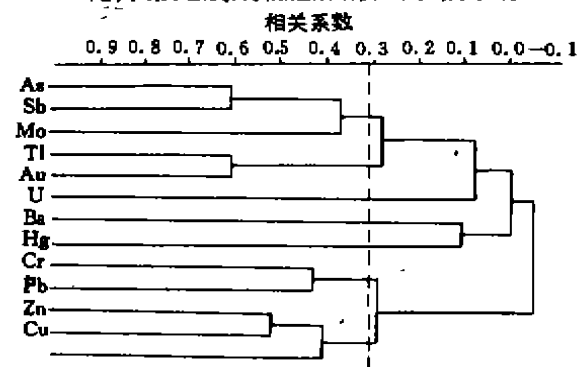


图 2 百地金矿 R 型聚类分析谱系图

近 20 年来,在环太平洋带中发现了许多有经济意义的超大型金矿,如巴布亚新几内亚的利希尔岛金矿和波尔盖拉金矿、美国的麦克劳林金矿和金坑金矿、日本的菱刈金矿等。对此,新西兰和澳大利亚的 D. S. Clark 和 G. J. S. Govett (1990) 总结了北美这类浅成低温热液金矿的地球化学模式(图 3)得出,矿床常含有一套异常的成矿元素 Au、Ag、As、Sb、Hg、Tl、Mo 和 W (White, 1981),铊在上部富集,而向深部则逐渐减少,Au、Ag、Tl 和 As 在矿化带上部可出现高度富集,下部富 Cu、Pb、Zn。

3.3 铊异常是现代海底热水成矿典型标志

近几年对海底热水成矿的深入研究结果表明,热水沉积成矿不仅发生在现在,而且也发生在过去,即可见于海底,也可见于大陆壳活动带。对世界各地水沉积物的研究发现,热水沉积物中不仅含较高的 Au、Hg、As、Sb,而且也含有较高的铊(表 5)。从表 5 中可以看出铊可能是热水沉积成矿的典型地球化学标志

之一。

3.4 铊异常可能是超大型矿床的找矿标志

近年来对世界上许多超大型有色贵金属矿床的地质地球化学研究认为,超大型矿床(尤其是中低温热液矿床)的形成往往与热水沉积盆地和同生断裂等有关(涂光炽,1992),因而有自己独特的地球化学元素组合,尤以铊的富集最为明显,如赫姆洛金矿有 Tl、Sb、Hg、Mo、V、Ba 的富集,并可出现铊的独立矿物(如斜硫铊铋矿 TlSb_5S_8 和硫铊金银铋矿 $\text{TlAg}_2\text{Au}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{10}$),金含量与铊含量呈正相关关系。美国卡林金矿,中国的烂泥沟金矿等也与上述情况类似。在有色金属矿床方面,云南兰坪金顶超大型铅锌矿是世界上铅锌金属储量大于 1000 万 t 的 17 个巨型矿床之一,成矿元素组合为 Pb、Zn、Cd、Tl、Ag 等,其中铊的储量达 8166t,就铊而言,已达大型(中科院资源环境局,1989)。

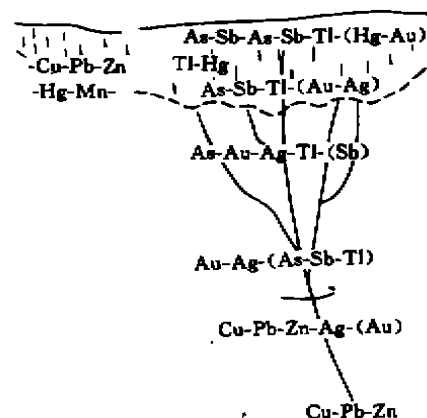


图 3 北美浅成低温热液矿床(热泉模式)的微量元素垂直分带臆想剖面图
(据 Berger 等,1983)

4 应用铊异常找金矿的若干判别标志

由于对铊的地球化学及铊与金的关系研究不多,有关这方面的实际资料较少,根据目前的研究情况,提出以下应用铊异常寻找金矿的判别标志。

(1)不同地质体铊的含量有所差异。在古老基底岩石中铊的含量一般偏低,但应在这

些地区注意“低中之高”，如赫姆洛金矿；在中新生代火山岩、次火山岩要注意那些与 Au、Ag 空间关系密切的 Tl 异常，后者往往形成大面积的土壤、水化学异常；在面积碳酸岩建造发育的沉积盆地边缘出现的 Tl（以及 Sb、Hg、As）异常要特别注意卡林型金矿和浅成低温热液型金银矿床存在的可能性。

表 5 活动地热区热泉沉淀物元素含量 ($\times 10^{-6}$)

采样地点		As	Sb	Au	Ag	Hg	Tl
美国内华达汽艇泉	W-50	700	1.5%	15	150	100	700
	W-310d	50	1.0%	1.5	1	30	70
	W-941c	600	0.2%	60	400	80	2000
新西兰布德兰斯	Ohakipod	400	10%	85	500	2000	630
	Mole2	50	50	50	2000	600	150
墨西哥		5000	1000		1	700	500

(2)与铊相关的元素组合不同，是不同矿化特征的反映。当 Au 与 Tl 相关时，与金矿化有关，如川西甘孜丘洛金矿。黔西南百地金矿等；若 Tl 与 As 明显相关，而与 Au 相关不

显著或不稳定，则可能是砷矿化的显示，如云南南华砷矿，有时可能有金矿化，铅锌矿床中 Tl 与 Pb、Zn 等相关密切；Tl 与 Hg、As 相关，则可能是汞矿床标志，如玉兰汞矿。

(3)与硅化、砷化、黄铁矿化相伴的 Tl、Au、Ag 异常要特别引起重视。

(4)富含铀、砷、金的黄铁矿、辉锑矿、雌黄及其他硫化物的存在是找金的标志。

(5)现代地热区和地壳活动带中的铊异常有的与金银矿化有关，如腾冲梁河金矿。

(6)要注意铊的生物地球化学异常。1984 年 H. V. Warren, S. J. Horsky 曾对加拿大不列颠哥伦比亚省南部的 32 条剖面，系统采集了花旗松 (*Pseudotsuga menziesii*)、白云杉 (*Picea, glauca*)、扭叶松 (*Pinus Contorta*) 三种树的样品进行铊和金的分析，结果成功地圈出 320 个金异常，11 个汞异常，4 个银异常和 2 个铜异常。显示出铊和金呈正相关关系，并得出金和铊是生物地球化学勘探中有记载的相关性最好的元素之一（图 4a, b）。从图 4 可以看出，铊作为寻找隐伏金矿床的探途元素明显地优于金本身。

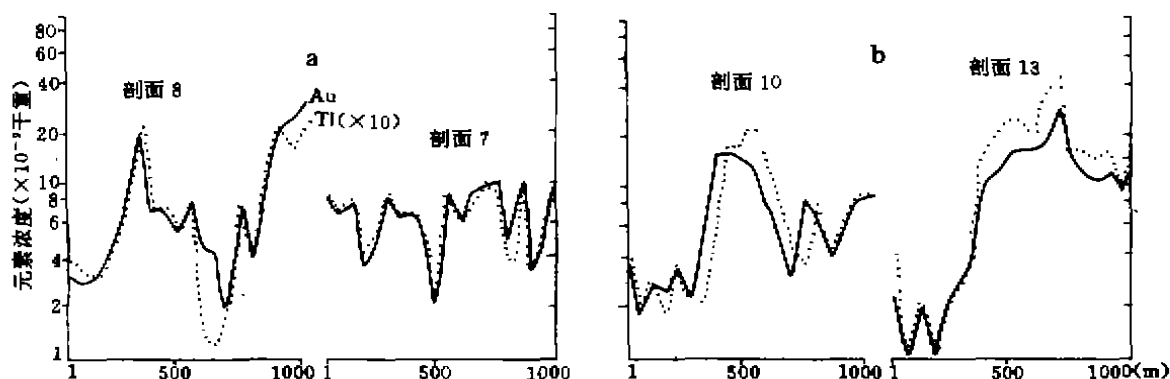


图 4 采自剖面 7、8(a)和剖面 10、13(b)植物样品中的 Au、Tl 浓度

(7)铊与有关元素的三角图解。M. Ikramuddin 等(1983)对华盛顿州东部和蒙大拿州的 6 个矿区和未矿化区的 650 多件地表样品和岩心样品，进行多元素化学分析，结合 Tl 的地球化学亲石性和亲硫性特点，以及热

液作用过程中 Tl 的地球化学行为，以及 Tl 相对于其他元素的丰度，把 Tl 及其有关元素投影在 Tl—Rb—K 和 Tl—Rb—Ba 三角图上（图 5a, b）。从图 5 中可以看出，矿化岩石和非矿化岩石落在两个截然不同的区域，因此，

Tl—Rb—K 和 Tl—Rb—Ba 的关系在确定潜

在矿化区方面非常有意义。

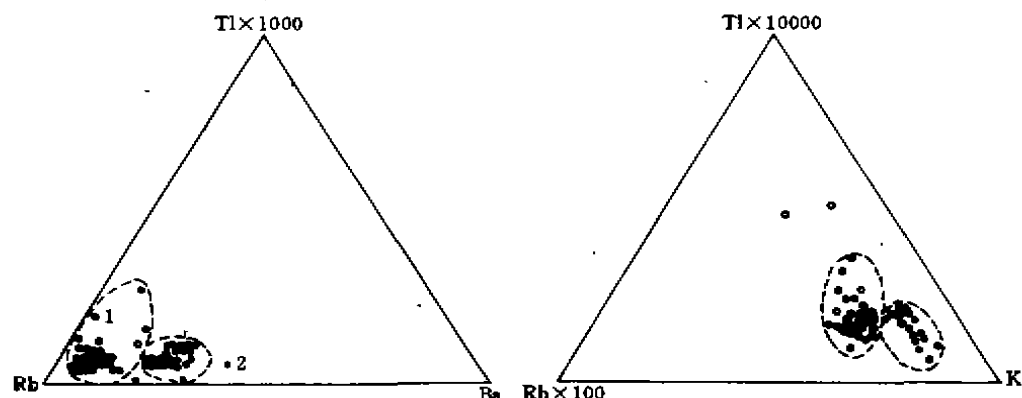


图5 共和矿区矿化岩石和未矿化岩石中 Tl—Rb—Ba(a)和 Tl—Rb—K(b)的关系

1—未矿化的桑波耳火山岩;2—矿化的桑波耳火山岩

8. 矿床中不同中段黄铁矿中铊的含量可指示矿体的剥蚀程度。许晓峰(1989)对河北牛圈金银铅锌矿床地球化学研究得出,矿带及其上盘蚀变带中远程元素 Tl、As、Sb 丰度较高,而下盘多低于克拉克值。对不同深度黄铁矿中的铊的分析表明,浅部黄铁矿中铊含量大于 1.2×10^{-6} ,而深部则小于 0.96×10^{-6} ,这说明黄铁矿中铊的含量可作为矿床剥蚀深度的指标。

作者感谢涂光炽先生的指导和帮助。

参考文献

- 1 刘英俊等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984.
- 2 赵伦山, 张本仁. 地球化学. 北京: 地质出版社, 1988.
- 3 Radtke A S. Geology of the Carlin gold deposit, Nevada. U. S. Geol. Surv., 1986.
- 4 Keiko hattori et al. Pyrite of distinctive isotopic composition from the Hemlo Deposit; A Potential tool to identify this type of gold mineralization in Archean Terrain. Journal of Geochemical exploration, 1987, 28: 85~102.
- 5 Nelson C E. Gold deposits in the hot spring environment in: Bulk mineable precious metal deposits of the Western United States. Geol Soc. Nev., Symp. Proc., 1988, 417~431.
- 6 R P Ashley et al. Geology and geochemistry of three sedimentary-rock-hosted disseminated gold deposits in Guizhou Province, People's Republic of China. Ore Geology Reviews, 1991, 6: 133~151.
- 7 John L. Jambor et al. New mineral names. American mineralogist, 1990, 75: 706.
- 8 R J Sobott et al. Thallium-containing mineral systems. Chem Erde, 1987, 47: 631~636.
- 9 陈代演. 红铊矿在我国的发现和研究. 矿物学报, 1989, 9(2): 141~147.
- 10 欧阳自远等. 80年代地质地球化学进展. 科学技术文献出版社重庆分社, 1990.
- 11 D S Clarke et al. Southwest pacific epithermal gold; a rock-geochemistry perspective. Journal Geochemical Exploration, 1990, 35: 225~240.
- 12 White D E. Active geothermal systems and hydrothermal ore deposits. Econ Geol., 1981, 75: 392~423.
- 13 涂光炽. 关于寻找超大型金矿的有关问题. 四川地质学报, 1992, 12(专辑): 1~9.
- 14 侯宗林. 云南腾冲—梁河地热系统与现代热泉型金矿化作用. 地质论评, 1991, 37(3): 243~249.
- 15 Warren H et al. A biogeochemical prospecting tool for gold. Journal Geochemical Exploration, 1986, 26: 215~221.
- 16 Ikramuddin M. Thallium; A potential guide to mineral deposits. Journal Geochemical Exploration, 1983, 19: 465~490.

The Geochemical Anomalies of Thallium and the Exploration of Gold Deposits

Long Jiangping, Zhang Zhong, Zhang Baogul, Su Wenchao, Chen Daiyan

This paper inquires into certain geochemical properties of thallium and relationship between thallium and gold, also introduces the use of geochemical anomalies of thallium in the exploration of gold deposits. Meanwhile, it gives some principal clues of geochemical anomaly of thallium which are favorable to gold deposit prospecting.