

[第二届贵州地质矿产发展战略学术研讨会论文]

铊地球化学和铊超常富集

张宝贵, 张忠, 胡静, 田戈夫

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

[摘要] 铊的地球化学性质受其电子构型和地质地球化学作用制约。铊原子处于基态时的电子构型为 $6S^2 6P^1$ 。铊有两个地球化学价态, 正一价和正三价, 自然界多数呈正一价。铊的电子构型和地球化学性质, 使其具有低温成矿、亲硫; 高温分散、亲石的双重地球化学性质。在低温高硫还原环境, 铊表现出强烈的亲硫性, 不仅与汞、锑、砷、铜、铅、锌、铁、金、银等一道参与有色金属和贵金属矿床的成矿作用, 而且形成铊的硫化物矿物、铊矿体和铊矿床; 在高温低硫环境中, 铊表现出明显的亲石性。由于铊的地球化学和结晶化学性质与钾、铷、铯很相近, 因此使铊以类质同象形式进入长石、云母、闪石、白云石、迪开石、高岭石等矿物中, 导致铊分散。作者尝试性提出, 铊超常富集是指其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}) 100 倍以上。铊矿区矿物、岩石、土壤、水体、生物和人体中铊含量明显高, 且普遍是判别铊超常富集的标志。

[关键词] 铊地球化学; 铊超常富集; 铊矿物; 铊矿床; 贵州

[中国分类号] P595 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-5943 (2004) 04-0240 (05)

我国, 特别是西南低温矿床成矿域有得天独厚的有利成矿环境和丰富多样的古海(陆)相生物群落的存在。它们的演化和兴衰孕育我国独特的铊矿床形成, 使分散的铊超常富集成矿。本文将对铊地球化学和铊超常富集有关问题进行阐述。

1 铊地球化学

铊是由 willian crooks 于 1861 年在德国的一个硫酸工厂中, 用光谱搜寻含硒矿床中的碲时发现和命名的。铊的金属呈兰白色到银白色, 象铅一样软并具有延展性。金属铊有二种结构, 一种是原子紧密堆积六方晶系的 α -Tl, Tl-Tl 间距约 3.4 \AA ; 一种是立方面心结构的 β -Tl, Tl-Tl 间距 3.36 \AA 。当温度大于 $232 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, α -Tl 转变成 β -Tl^[1]。同样还发现铊配位数变化大的过

渡相, 一价铊盐化学性质和含碱盐类似, 三价有形成络合物趋势。三价铊盐水解在溶液中呈酸性反应。一价和三价铊混合物比单一氧化态化合物呈现浓的颜色。

铊在自然界有 ^{203}Tl 和 ^{205}Tl 二种稳定同位素, 其相对丰度分别为 29.50% 和 70.50%, $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} = 2.378 \pm 0.005$ ^[2]。铊同位素组成在地质作用过程中变化不大。陆地和陨石铊同位素组成变化在 1% 范围, 故推测没有 ^{205}Tl 放射成因过剩出现在陨石中。用热中子照射 ^{203}Tl 和 ^{205}Tl 可获得 ^{204}Tl 和 ^{206}Tl 放射性核素, 它们衰变成 ^{204}Hg 和 ^{204}Pb ^[2]。 ^{206}Tl 半衰期为 4.19 分钟, ^{204}Tl 半衰期为 4.1 年, 后者衰变期比较长, 可用来做铊的放射性测量。

铊的电子构型为 $6S^2 6P^1$, 具有 18 个电子组成的外电子层, 因而与其它亲铜元素的地球化学性质相似。一价铊的电离势仅为 6.106 eV , 而三

[收稿日期] 2004-10-25

[作者简介] 张宝贵 (1935-), 男, 汉, 吉林通化县人。中国科学院地球化学研究所研究员。1960 年毕业于长春地质学院, 1965 年中国科学院研究生毕业。主要从事矿床地球化学和环境地球化学研究。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 40372047)

价铊的电离势则为 29.63eV, 所以, 在自然界大多数情况下为一价的, 三价铊比较少见。

由于铊的地球化学参数与 IA 族碱金属 K、Rb 很相近 (表 1)^[3,4]。故它们在结晶化学和地球化学性质上十分相似, 这就决定了铊在一定条件下能以类质同象形式进入含碱金属的矿物中, 如长石和云母等矿物中, 而跟亲石元素一起活动, 表现出铊具有亲石性质的一面。但同时铊又是亲硫元素, 在原子容积曲线上, 铊位于第五凹陷的上升曲线上, 它的两侧为典型的亲硫元素汞

和铅。在地球化学性质上, 尤其在低温热液硫化物成矿的高硫环境中, 铊表现出强烈的亲硫性。这可从辉铊矿 (Tl₂S) 和褐铊矿 (Tl₂O₃) 的 ΔGr 值中看到 (在温度 293K 时, Tl₂S 的 ΔGr 值为 269.08kJ/mol, 而 Tl₂O₃ 的 ΔGr 值为 136.07kJ/mol)^[5], Tl₂S 的 ΔGr 值明显高于 Tl₂O₃, 表明铊的亲硫性比亲石性强, 特别在低温高硫环境中更是如此, 因而在自然界所发现的铊矿物和含铊矿物绝大多数为硫化物和硫盐类矿物。

表 1 铊及其地球化学性质相近元素的地球化学参数

元素	电子构型	负电性	地壳丰度 (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	6s26p1	1.4 (+1)	0.75	1+	1.704	1.48	1.47 (+1)	0.68 (+1)
		1.9 (+3)		3+			0.95 (+3)	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 ²	0.8	90	1+	2.475	2.16	1.47	0.68
Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	1.8 (+1)	55	0, 1+	1.278	1.17	0.96 (+1)	2.78 (+2)
		2.0 (+2)		2+, (3+)			0.72 (+2)	1.04 (+1)
Sb	5s ² 5p ³	1.8 (+3)	0.2	3-, 3+	1.45	1.40	2.45 (-3)	-1.22 (-3)
		2.1 (+5)		4+, 5+			0.62 (+5)	8.06 (+5)
Pb	6s ² 6p ²	1.6 (+2)	12.5	0, 2+	1.750	1.47	1.20 (+2)	1.67 (+2)
		1.8 (+4)		4+			0.84 (+4)	4.76 (+4)
Fe	3d ⁶ 4s ¹	1.7 (+2)	56300	0, 2+	1.241	1.17	0.74 (+1)	2.70 (+2)
		1.8 (+3)		3+, (6+)			0.63 (+1)	4.69 (+3)
Hg	5d ¹⁰ 6s ²	1.8	0.08	0, 1+	1.503	1.49	1.10 (+1)	1.82 (+2)
				2+			1.27 (+1)	0.79 (+1)
Ag	4d ¹⁰ 5s ¹	1.9	0.07	0, 1+	1.455	1.34	1.26 (+1)	0.79 (+1)
				2+			0.89 (+1)	2.25 (+2)
Zn	3d ¹⁰ 4s ²	1.6	70	2+	1.33	1.25	0.74 (+1)	2.70 (+2)
							0.88 (+1)	
Sn	5s ² 5p ²	1.7 (+2)	2	2+, 4+	1.405	1.41	0.93 (+1)	5.63 (+4)
		1.9 (+4)					0.71 (+1)	2.15 (+2)
Au	5d ¹⁰ 6s ¹	2.3	0.004	0, 1+	1.442	1.34	1.37 (+1)	0.73 (+1)
				3+			0.85 (+1)	3.53 (+3)

在低温成矿过程中, 铊除形成自己的独立矿物外, 因其地球化学性质与 Hg, As, Cu, Pb, Sb, Fe, Zn, Au, Ag, Sn 等相似, 故常以微量元素形式进入方铅矿、黄铁矿、闪锌矿、辉锑矿、黄铜矿、毒砂、辰砂、雄黄、雌黄和硫盐类矿物中。在表生条件下, 铊除形成表生铊矿物如硫酸铊矿和硫代硫酸铊矿等外, 还可以微量元素形式进入石膏、水绿矾、铁铝矾、铅矾、铅铁矾、胆矾、明矾石等表生矿物中^[6]。铊黄钾铁矾中铊含量可达 1.75—2.04%^[7]。明矾石中铊含

量 (Tl₂O) 可高达 33.25%, 已成为铊独立矿物即铊明矾^[8]。

铊在成岩作用过程中亲石性明显, 并与钾、铷、铯、钠、钙密切相关。铊主要富集于酸性岩浆和碱性岩浆内^[9]。在岩浆分异作用晚期所出现的岩相内 (黑云母、白云母、脉石类), 当 F、Cl、H₂O 大量集中时, 铊就更为富集, 表现在与萤石等伴生的黑云母和白云母内, 铊的含量增多。

铊的地球化学多重性, 表现出铊在地壳中的

高度分散性,而铊的亲硫性在硫化物矿床中,特别是低温热液硫化物矿床中有明显的富集。在超常富集的情况下,可形成铊矿物,甚至铊矿床,贵州滥木厂铊矿床和云南南华铊矿床就是铊超常富集的典型实例。

2 铊超常富集

铊成矿是铊超常富集的必然结果。在讨论铊超常富集之前,先阐明什么是铊超常富集。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,铊超常富集是指其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(0.7×10^{-6})的100倍以上。

在铊超常富集区中可出现铊矿物和铊矿床。铊矿物是铊矿床的标型矿物。迄今已报道有48种铊矿物(表2),在我国已发现8种即红铊矿、斜硫铊汞铊矿、硫铊铊铅矿、褐铊矿、铊黄铁矿、辉铊铊矿、硫铊铊矿和铊明矾等。关于铊超常富集形成矿床仅见贵州滥木厂和云南南华二个铊矿床。^[10,11]

表2 铊矿物一览表 (截止2004年底)

序号	中文名称	英文名称	矿物化学式	序号	中文名称	英文名称	矿物化学式
1	辉铊矿	Carlinite	Tl ₂ S	25	辉铊银铅矿	Jentschite	TlPbAs ₂ SbS ₆
2	硫铊铊铁铜矿	Chalcothallite	(Cu, Fe) ₆ Tl ₂ SbS ₄	26	斜硫铊铊银铊矿	Sicherite	TlAg ₂ (As, Sb) ₃ S ₆
3	辉铊铊矿	Picotpaulite	TlFe ₂ S ₃	27	硫铊铊银铅矿	Rayite	Pb ₈ (Ag, Tl) ₂ Sb ₈ S ₂₁
4	硫铊铊铜矿	Thalcusite	TlCu ₃ FeS ₄	28	硫铊铊铜矿	Rohaite	TlCu ₅ SbS ₂
5	硫铊铊矿	Raguinite	TlFeS ₂	29	硫铊铊铜矿	Chalcostibite	Cu ₆ Tl ₂ SbS ₄
6	贝硫铊铊矿	Bernardite	Tl(As, Sb) ₅ S ₈	30	维硫铊铊矿	Weissbergite	TlSbS ₂
7	斜硫铊铊矿	Parapierrotite	Tl(Sb, As) ₅ S ₈	31	硫铊铊金铊矿	Criddleite	TlAg ₂ Au ₃ Sb ₁₀ S ₁₀
8	硫铊铊矿	Ellisite	Tl ₃ AsS ₃	32	红铊矿	Lorandite	TlAsS ₂
9	硫铊铊铅铊矿	Chabourneite	(Tl, Pb) ₅ (Sb, As) ₂ lS ₃₄	33	硫铊铊铁铊矿	Thalfenisite	Tl ₁₆ (Fe, Ni, Cu) ₂₅ S ₂₆ Cl
10	硫铊铊银铅矿	Hatchite	(Pb, Tl) ₂ AgAs ₂ S ₃	34	铊铊铊铜矿	Cuprostibite	Cu ₂ (, Sb, Tl)
11	硫铊铊铊矿	Hutchinsonite	(Pb, Tl)As ₅ S ₉	35	铊铊铊黄铁矿	Thallipyrite	(Fe, Tl)(S, As) ₂
12	硫铊铊铜矿	Imhofite	Tl ₆ CuAs ₁₆ S ₄₀	36	铊铊铊铁铜矿	Bukovite	Tl(Cu, Fe) ₂ Se ₂
13	硫铊铊汞矿	Galkhait	(Hg, Cu, Zn) ₁₂ TlAs ₈ S ₂₄	37	铊铊铊银铜矿	Crookesite	(Cu, Tl, Ag) ₂ Se
14	硫铊铊铊矿	Rebulite	Tl ₅ Sb ₅ As ₈ S ₂₂	38	铊铊铊铜矿	Sabatierite	Cu ₆ TlSe ₄
15	硫铊铊汞矿	Routhierite	TlHgAsS ₃	39	褐铊矿	Avicennite	Tl ₂ O ₃
16	硫铊铊汞铊矿	Vrbaite	Tl ₄ Hg ₃ Sb ₂ As ₈ S ₂₀	40	铊铊明矾	Lanmuchangite	TlAl[SO ₄] ₂ ·12H ₂ O
17	硫铊铊锡铊矿	Emigliite	Tl ₂ SnAs ₂ S ₆	41	水铊铊明矾	Monsmedite	H ₈ K ₂ Tl ₂ ²⁺ (SO ₄) ₈ ·11H ₂ O
18	硫铊铊铊矿	Edenharterite	TlPbAs ₃ S ₆	42	硫铊铊硫酸铊矿	Thallisulphate	Tl ₂ SO ₄
19	斜硫铊铊汞矿	Christite	TlHgAsS ₃	43	硫铊铊硫酸铊矿	Thallisulphoacidite	Tl ₂ S ₂ O ₃
20	斜硫铊铊汞矿	Simonite	TlHgAs ₃ S ₄	44	铁铊铊明矾	Dorallcharite	(Tl, K)Fe ₃ (SO ₄) ₂ ·(OH) ₆
21	斜硫铊铊铜铊矿	Stalderite	(Tl, Cu)(Zn, Fe, Hg)AsS ₃	45	铊铊铊铝铊石	Perlialite	K ₈ Tl ₄ Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ ·20H ₂ O
22	拉硫铊铊铊矿	Rathite	(Pb, Tl) ₃ As ₅ S ₁₀	46	硫铊铊汞铊矿	Vaughanite	TlHgSb ₄ S ₇
23	铜铊铊铊矿	Wallisite	PbTl(Cu, Ag)As ₂ S ₅	47	辉铊铊铊矿	Gillulyite	Tl ₂ (As, Sb) ₈ S ₁₃
24	硫铊铊铊矿	Pierrotite	Tl ₂ (Sb, As) ₁₀ S ₁₇	48	硫铊铊铊矿	Jankovicite	Tl ₅ Sb ₉ (As, Sb) ₄ S ₂₂

在铊超常富集区(矿床)中,除铊矿物和铊矿床典型标志外,还可见到生物和水体富集铊标志。这是由于含铊岩石暴露出地表,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。主要通过水体和食物链的方式进入土壤、植物、动物和人体,导致铊异常,环境污染和人畜中毒现象的出现。^[12]

滥木厂铊矿区土壤,特别是黄褐色土壤中铊可高达 $(394000 \sim 11000) \times 10^{-9}$,平均 263925×10^{-9} ,明显超常富集(表 3)。从表 3 可看出 Tl 较 As 和 Hg 更易进入表生循环。铊不仅在野生植物,蔬菜,粮食和畜禽中有明显富集^[13],而在人体尿液、头发、指(趾)甲中也有明显富集(表 4),故导致村民中毒即铊病的出现。

表 3 滥木厂铊矿区土壤中铊砷汞含量 (10^{-9})

元 素	黑褐色土壤	黑褐色土壤	黄褐色土壤	黄褐色土壤	平均值
Tl	22900	27800	394000	611000	263925
As	50000	75000	30000	12500	41875
Hg	170	3010	4600	2430	2552.5

分析者:中国科学院地球化学研究所中心分析室 陈虞晔

表 4 滥木厂铊矿区村民尿液中铊含量 (10^{-9})

样 号	重铊病患者	样 号	轻铊病患者	样 号	未见症状者	备 注
96B-7	2530	96B-2	410	96B-6	100	标准饮用水 铊含量为 1
96B-8	2660	96B-4	660	95B-2	105.6	
96B-9	1220	96B-1	380	96B-5	80	
96B-10	1880	96B-3	370	95B-1	77.7	

分析者:中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 陈国丽

3 结语

(1) 铊亲硫地球化学性质,使铊超常富集成形成铊矿物和铊矿床。由于铊矿物和铊矿床形成条件比较苛刻,不像常见 Hg、As、Sb、Pb、Zn 等矿床常见,其形成机理还有待进一步研究。全世界报道铊矿物有近 50 种,在我国已发现 8 种。铊矿床仅见中国的滥木厂和南华二个铊矿床。

(2) 铊成矿是铊地球化学性质与成矿环境共同作用的结果。我国,特别是西南低温成矿域出现铊超常富集区,并有铊矿床产出,这与得天独厚的地质成矿环境和丰富多样的海(陆)相生物群落参与成矿密切相关。^[14]

(3) 铊的亲硫地球化学性质导致铊总是与一些低温,亲硫成矿元素相伴产出,形成共(伴)生矿床。因此,对铊矿床地球化学深入研究,不

仅有助于对 Hg、As、Sb、Pb、Zn 等矿床成矿机理深入探讨,更有助于共伴生矿床的找矿。

(4) 铊超常富集区中岩矿石遭受风化淋滤,使铊进入表生地球化学循环,使铊进入土壤、水体、动植物体和人体,造成铊异常,矿化,污染和铊病出现。

(5) 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。生物,特别是微古生物在早晚二个成矿阶段均起着重要作用。由于晚期成矿阶段热液改造作用强烈,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。

[参 考 文 献]

- [1] Wedepohl K. H., et al., Handbook of geochemistry (81-A, crystal chemistry) [M], V. 11-4, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, various pagings, 1974.
- [2] Morris D. F. C., and Killick R. A., The determination of

- silver and thallium in rocks neutro-actiation analysis, Talanta, 1960, 4, 51.
- [3] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟等. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984, 393-399.
- [4] 龙江平, 张忠, 张宝贵, 等. 铊地球化学, 矿物学和含铊矿床 [A]. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室年报 (1992) [C]. 北京: 地震出版社, 1993, 118-121.
- [5] Sobott R. L., et al., Thallium-containing mineral systems [J]. Chem, Erde, 1987, 47: 195-218.
- [6] 张宝贵, 张忠, 张兴茂, 等. 贵州兴仁滥木厂铊矿床环境地球化学研究 [J]. 贵州地质, 1997, 14 (1): 71-77.
- [7] Mogarovskii V. V., Geochemistry of thallium in the oxidized zone of the Daraso sulfide deposit (Middle Asia), Geochem, Int, 1961, 848.
- [8] 陈代演, 王冠鑫, 邹振西, 等. 新矿物—铊明矾 [J]. 矿物学报, 2001, 21 (3): 271-277.
- [9] 张宝贵, 张忠. 铊矿床—环境地球化学研究综述 [J]. 贵州地质, 1996, 13 (1): 38-44.
- [10] Zhang Zhong, Chen Guoli, Zhang Baogui, et al., The Lanmuchang Tl deposit and its environmental geochemistry [J], Science in China (Series D), 2000, 43 (1): 50-62.
- [11] 张忠, 张兴茂, 张宝贵. 南华铊矿床元素地球化学和成矿模式 [J]. 地球化学, 1998, 27 (3): 269-275.
- [12] 张忠, 张宝贵, 龙江平, 张兴茂, 陈国丽. 中国铊矿床开发过程中铊环境污染研究, 中国科学 (D辑), 1997, 27 (4): 331-336.
- [13] 张忠, 陈国丽, 张宝贵, 陈业材, 张兴茂, 富集铊汞种的生物是滥木厂铊矿床找矿和铊矿区污染的标志 [J]. 地质与勘探, 2000, 36 (5): 27-30.
- [14] 涂光焯, 张宝贵. 西南低温热液改造矿床成矿域特征 [A]. 地球化学进展 (30届国际地质大会文集) [C]. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳: 贵州科技出版社, 1996, 1-4.

Thallium Geochemistry and Its Ultra—Normal Enrichment

ZHANG Bao-gui, ZHANG Zhong, HU Jing, TIAN Yifu

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

[Abstract] The electronic configuration of thallium (Tl) is $6s^2 6p^1$ when Tl atoms are in the ground state. Thallium has two geochemical valent states; Positively monovalent and positively trivalent. It is mostly positively monovalent in nature. The electronic configuration and geochemical properties of Tl make it possess double-edged geochemical properties, i. e., on one hand it is sulphophilic and can be concentrated to form Tl deposits under low temperature conditions and on the other hand it is lithophilic and is of dispersed occurrence under high temperature conditions. Under Low-temperature, high-sulfur conditions Tl is so strongly sulphophilic as to take an active part, together with Hg, Sb, As, Cu, Pb, Zn, Fe, Au and Ag, in mineralization of non-ferrous and precious metallic ore deposits, but also in the formation of sulfides of Tl, Tl orebodies and Tl deposits. In Low-temperature sulfide deposits Tl, as a trace element in most case, is incorporated into sulfide minerals such as arsenopyrite, stibnite, realgar, orpiment, pyrite, chalcopyrite, galena and sphalerite. Under high-temperature and low-sulfur conditions Tl is strongly lithophilic in nature. As the geochemical and crystallochemical properties of Tl are closely similar to those of K, Rb and Cs, Tl can be isomorphously incorporated into feldspar, mica, amphibole, dolomite, dickite, kaolinite, etc., leading to the dispersion of Tl. Thallium ultra-normal enrichment is Tl-content higher than industrial tenor ($n \times 10^{-4}$) or Tl-content 100 times higher than the average crustal content (0.75×10^{-6}). Tl-content of mineral, rock, soil, water, living organisms and human bodies in mining district are remarkably higher than those in the non-mining districts. So they can be used as indicator of ultra-normal enrichment.

[Keywords] Tl geochemistry; Tl ultra-normal enrichment; Tl mineral; Tl deposit; Guizhou