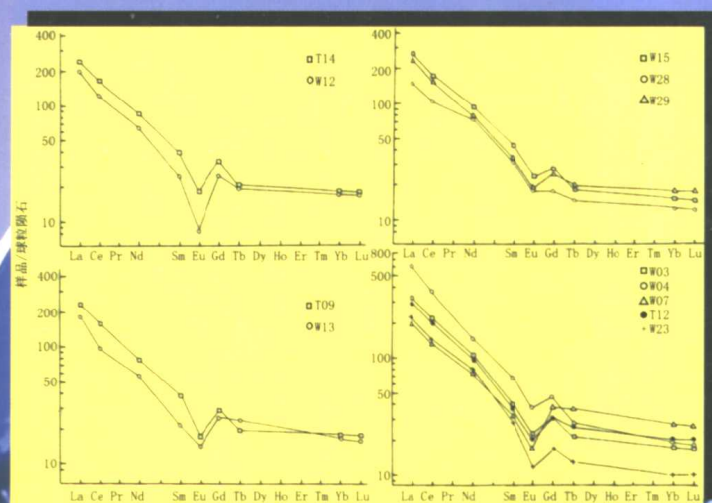


低温地球化学

涂光炽 等著



科学出版社



国家自然科学基金委员会资助出版

低温地球化学

涂光炽 等著

国家自然科学基金重点项目

科学出版社

1998

内 容 简 介

本书是国家自然科学基金委员会资助的重点项目的研究成果,主要研究了低温矿床的地球化学特征;研究了成岩、埋藏变质、低级变质作用中的元素地球化学;开展了低温条件下某些成矿元素的活化、迁移及沉淀的实验,以及低温开放体系中水-岩相互作用等四大方面的研究成果。

本书可供从事地球化学、矿床学等的研究人员以及有关高等院校地质、地球化学等专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

低温地球化学/涂光炽等著.-北京:科学出版社,1998.2
ISBN 7-03-006916-1

I. 低… II. 涂… III. 低温化学:地球化学 IV. P59

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 21610 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998 年 2 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1998 年 2 月第一次印刷 印张:17 插页:4

印数:1—1 400 字数:394 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈杨中〉)

前 言

低温地球化学研究,是当前国际上地球化学领域的前沿课题之一。在地球科学诸学科中,地球化学发展较快,但却很不平衡。低温地球化学研究,只是近 10 年的事,起步较晚,目前仍处在十分薄弱和不成熟的阶段,尽管如此,它却受到广大固体地球科学工作者的极大关注。

低温地球化学是研究自然界中 200°C 以下,包括常温和零摄氏度以下元素被萃取、活化、运移并富集成矿的地球化学行为,即研究低温($<200^{\circ}\text{C}$)条件下的地质作用、化学作用和化学演化的一门科学。

长期以来,国内外矿床学界和地球化学界在对热液矿床(不管热液性质、来源与成因)形成的认识上多侧重高中温。多年来,划为低温热液矿床的只有汞矿、锑矿、雄雌黄矿与密西西比河谷型铅锌矿等少数类型,其他大量热液矿床均被视为高中温热液矿床。实际上很多金、银、铂族元素等贵金属热液矿床,埋藏变质和风化壳型稀土元素矿床,砂岩型铜、铝、铅、锌改造矿床及大量非金属(水晶、冰洲石、重晶石等)矿床等并不是高中温成矿,而是低温条件下形成,这些低温成矿作用,已被大量实例所证明。过去对低温环境下元素的地球化学行为认识不足,主要是测温手段不够先进和完善。为了达到体系的平衡,模拟实验多在 300°C 以上封闭体系中进行,对低温开放体系、非平衡状态的地球化学作用研究很少。过去对水-岩的反应大量在低温开放条件下完成的事实视而不见,且认为温度越高,交代作用越强,而对低温条件下的交代作用没有足够认识。有机质的作用与金属成矿关系方面的研究仅是近年来的事,过去人们只研究有机质与油气的成矿关系,未把它与金属矿产联系起来。本专著着重研究了贵金属、稀土元素、个别分散元素和某些非金属矿产的低温成矿作用和它们的低温地球化学行为。主要内容有:① 我国若干低温矿床和矿化点(层位)地球化学;② 成岩、埋藏变质和低级变质作用中的元素地球化学;③ 低温条件下某些成矿元素的活化、迁移及沉淀实验;④ 低温开放体系中水-岩相互作用。本书的问世仅是低温地球化学研究的起步,虽然作出了一些成果,但有许多方面的问题仍需深入探讨。低温地球化学,不仅能发展和开拓地球化学研究的新领域,推动地球化学和矿床学的进步,而且将对低温条件下的矿床成因和成矿规律的总结,为找矿工作提出新的理论和方向,因此对它的研究具有重要的理论意义和广阔的找矿应用前景。

低温地球化学研究,在 80 年代涂光炽教授主持的中国科学院重点项目“中国层控矿床地球化学”就已开始了,随后在“改造矿床”和一系列金、银、铂族元素等贵金属、稀土元素、铀矿和某些非金属成矿作用地球化学研究中,均涉及了低温地球化学领域,为它的系统研究打下基础。1991 年,低温地球化学课题获得国家自然科学基金委员会的大力支持,将它列为重点项目进行了较深入研究。中国科学院地球化学研究所和广州地球化学研究所的 30 多位学者,经过 4 年工作,在建立和完善低温地球化学实验研究体系、总结我国若

于低温矿床和矿化层位的地球化学特点;研究金、银、铂族、稀土和某些分散元素的低温地球化学行为,及某些非金属的低温成矿作用;分析成岩、埋藏变质的低级变质作用中成矿元素的迁移、富集过程;建立开放体系中水-岩相互作用模型等方面取得了新进展,作出了新成绩,较出色地完成了国家自然科学基金委员会下达的任务。

全书共分五章十七节,分别由下列同志执笔。第一章:涂光炽执笔。第二章:第一节由张宝贵、张忠执笔;第二节由曹俊臣执笔;第三节由董振生、战新志、张乾执笔;第四节由施继锡、王华云、林青执笔;第五节由高振敏、李胜荣执笔。第三章:第一节由倪师军、杨卫东、金景福、唐建武、刘莉执笔;第二节由王学元、张立飞、王式光执笔。第四章:第一节由王声远、樊文苓执笔;第二节由卢家烂、傅家谟、庄汉平执笔;第三节由王玉荣执笔;第四节由林传仙执笔;第五节由郁云妹、C. H. Gammons 执笔;第六节由吴大清、彭金莲执笔。第五章:第一节由吴学益、夏勇执笔;第二节由陈福执笔;第三节由白正华、陈繁荣执笔;第四节由张哲儒、谭凯旋执笔。

涂光炽院士审阅了全书的初稿,并对各章节提出了修改意见。全书的编写工作由高振敏、程景平主持,最后由高振敏、程景平统稿。本书的研究工作中,李朝阳、王中刚、林传仙负责组织了立项筹备工作。

本书分中文版和英文版(已由科学出版社于1996年出版)两种版本出版,王学、韩贵琳负责中文版的编辑和校对工作;徐仲伦、王声远、何芝兰负责英文版的编译和校对工作;同时,何芝兰负责英文版的编辑工作。

本书能够出版,得到了国家自然科学基金委员会和中国科学院资源环境科学与技术局的大力支持和关心,在研究工作中得到了原地质矿产部、冶金工业部、有色金属总公司的各有关地质队、研究院(所),云贵石油勘探指挥部、北京大学地质系、广州微生物研究所、中国科学院长春地理研究所、中国地质大学(北京)和澳大利亚马纳舒(Manash)大学的学者和实验室的热情帮助和协作,在此表示衷心感谢。书内插图系由中国科学院地球化学研究所的黄万才、罗元明和广州地球化学研究所的陆宝林完成,部分书稿由中国科学院地球化学研究所的杨素华、王典凤协助打印,激光照排由侯晓风完成,在此一并致谢。

低温地球化学属地球化学领域中新的分支学科,研究时间短促,水平有限,某些方面的研究还不够深入,某些认识也不尽全面,热诚欢迎地学界同行提出批评,以便推动地球科学事业的发展。

目 录

前言

第一章 绪论	(1)
第二章 我国若干低温矿床和矿化点(层位)地球化学	(6)
第一节 西南贵州金矿带中铈的地球化学	(6)
第二节 华南低温热液脉状萤石矿床的成矿物质来源及形成机制	(15)
第三节 低温独立银矿床地球化学	(28)
第四节 金、锑、汞低温矿床的形成与有机质的关系	(53)
第五节 湘黔下寒武统黑色岩系中贵金属的低温迁移	(76)
第三章 成岩、埋藏变质、低级变质作用中的元素地球化学	(93)
第一节 沉积物埋藏成岩过程中活性元素的地球化学	(93)
第二节 埋藏变质作用稀土元素地球化学	(106)
第四章 低温($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下某些成矿元素的活化、迁移及沉淀实验	(123)
第一节 金在低温条件下的溶解、迁移、沉淀研究	(123)
第二节 有机质在金银低温成矿作用中的实验	(139)
第三节 过氧化氢对表生金粒生长作用的实验研究	(154)
第四节 低温条件下稀土元素迁移、吸附和沉淀实验	(163)
第五节 低温下铂族元素(PGE)稳定性的热液实验	(175)
第六节 硫化物吸附作用与金、银富集关系	(189)
第五章 低温开放体系中水-岩相互作用	(202)
第一节 含矿岩石的渗透淋滤特征及水-岩相互作用	(202)
第二节 冻土带砂金再生证据及金活化迁移条件实验研究	(213)
第三节 低温条件下水-岩相互作用质量转移热力学模拟	(227)
第四节 开放体系水-岩相互作用的实验和模型化研究	(239)
主要参考文献	(255)
图版	(267)

第一章 绪 论

地球化学是研究地球及某些天体化学组成、化学作用及化学演化的学科。在地球科学诸分支学科中,地球化学发展较快,但却很不平衡,即有的地球化学分支领域在今天还处在十分薄弱的状态,起步也较晚,这本专著所要讨论的低温地球化学领域就属于这种状态。

首先应当说明,低温地球化学中的低温指的是什么温度区间。高、中、低温的划分纯粹是人为的(随学科的不同而不同)。比如,低温物理指接近绝对零度(-273°C)这一温度区间的物理学。我们这里所称的低温地球化学则主要涉及 200°C 以下,包括常温和零摄氏度以下自然条件的温度区间。在一般地球化学、矿床学、岩石学等的文献中,高、中、低温的界线常划在 350°C 和 200°C ,但有的学者划法偏高一些,将界线定在 500°C 和 300°C (或 250°C)。本专著将采用 200°C 作为低温的上限。需要指出的是,温度区间的划分既是人为的,又不可能是截然断开的,中低温、高中温之间都存在着过渡。

如上所述,低温地球化学目前处在十分薄弱、不成熟的阶段,文献中较多地出现低温地球化学或类似字眼不过是近 10 年的事,这一领域的研究成果还比较零星。尽管如此,它却受到广大固体地球科学工作者的关注。这里,我们将概略地剖析一下问题之所在。

首先,看一看岩石学现状。火成岩和绿片岩相变质程度以上的变质岩形成温度都很高,从事火成岩和变质岩研究的岩石学家不会对低温地球化学感兴趣。另外,正常沉积岩(即非热水沉积岩)形成过程中的沉积作用及早期成岩作用主要发生于常温到数十摄氏度的温度区间,因而沉积学家也甚少涉及 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 区间的地球化学问题。但实际上不少岩石学问题,如低级变质作用、退变质作用、埋藏变质作用、部分成岩作用都发生于 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的温度区间。洋底热水(亦称喷流)沉积作用也多见于此温度区间。可以说,在 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 温度区间可能发生的各种广义的成岩作用与过程研究,无疑在当前是岩石学领域中的薄弱环节。

再看一下成矿作用的研究现状。长期以来,人们对热液矿床(热液性质、来源与成因)的形成温度在认识上多侧重高中温。多年来,划为低温热液矿床的只有汞矿、锑矿、雄雌黄矿与密西西比河谷型铅锌矿等寥寥数种类型,其他大量热液矿床均被视作高中温热液矿床。但是,通过近年来国内外众多的矿床实践与实验模拟,及若干直接测定成矿温度方法的引进(如气液包裹体均一法、有机质镜质反射率测定、共生矿物、对同位素比值测定等),人们逐渐理解了一部分过去认为是高中温热液矿床,实际上应划归低温热液矿床(即在 $< 200^{\circ}\text{C}$ 条件下形成的矿床)。

这里,我们先专门讨论一下贵金属的成矿问题。可能出于对这些金属化学性质十分稳定这一因素的考虑,长期以来在经典矿床学文献有关低温矿床的描述中几乎不见贵金属的踪影。换言之,有人认为金、银、铂族元素等不可能在低温条件下被萃取、活化、运移并富集成矿。如在过去,石英脉型、蚀变岩型原生矿床均被认为是高、中温热液矿床,不考虑它

们的地质产状和形成机制。20多年前,银主要从富银的铅锌矿床综合回收,这种铅锌矿床也多被认作是高中温条件下形成的热液矿床。至于铂族元素,则它们的成矿温度就更高了。无论是以开采铂族元素为主的矿床,还是综合回收铂族元素的铜镍硫化物矿床,均被看作是岩浆矿床或在这之上又叠加了高温热液成矿,这样,铂族元素的成矿应发生于500℃以上,不会包含低温的成分。

但是,近年来的矿床实践说明,高中温热液可以活化转移及形成贵金属矿床。同样,在200℃的低温条件下,贵金属也可以成矿。为了突出阐明贵金属在<200℃条件下的活动性,这里将重点讨论在不同气候条件下地表环境中的贵金属行为。

作者在有关文章(涂光炽,1993)中已论及,我国及世界范围内,砂金矿主要分布于冻土地带或高寒地带,较多块金(或称狗头金)也发育于同一地带;砂金大量产出区并不在空间上伴随原生金矿。高寒冻土地带矿床氧化带的发育颇类似于干旱地带,二者都是低pH及高Eh特点,再加上冻土区常伴随的黑土也富有机酸,这些因素使高寒冻土地带的金倾向以化学形式,而不是以机械形式搬运。

另一种气候与地表环境,即热带红土地区可以发育另一种次生金矿化,即红土型金矿。它们多产出在金本底值较高的基性火山岩的风化壳中。金呈溶解态或胶态被萃取、搬运和富集,介质条件是热带红土带特征的低pH和高Eh值。

除上述地表条件所联系的成金作用外,在典型的低温热液领域中,近年的发现也说明了金可以扮演重要角色。从70年代后主要在中国和美国找到的数十个所谓卡林型金矿均形成于<200℃的低温环境,是公认的低温浅成热液矿床,同样也是近年来重要的找矿成就。西南太平洋的陆相火山岩金矿也多是低温矿床。甚至80年代初发现的产出于古老绿岩带的海姆(Hemol)金矿,从它伴生的较多的辰砂、辉锑矿、雄雌黄矿情况看,至少矿床应是低温热液形成的。另外,我国一些浅变质碎屑岩型金矿也部分落入低温范围。看来,低温热液中金的活动性及成矿作用是不容忽视的。

作为贵金属另一成员的银长期以来多作为铅、锌矿的伴生组分综合回收。但二三十年来逐渐找到了一些独立银矿,即以银为主的矿床。人们注意到,在独立银矿诸类型中,部分也落入低温热液范围,本专著对此有专门论述,此处不赘述。

近年来地质实践说明,被认为是贵金属中最稳定的铂族元素,在低温热液或地表状态下都可以呈现出活动性。较早,Mihalik等(1974)曾描述过在南非低温热液铜矿床出现Pt、Pd等的Te、Bi、Se化合物矿物,与辉铜矿、斑铜矿等共生,Pt、Pd等显然是在低温热液中被搬运和富集的。1994年在莫斯科举行的第七次国际铂族元素讨论会上,Andreer(1994)在报告中说:西北太平洋洋底铁锰壳中Pt含量可达 4.5×10^{-6} 。1995年Stumpfl等对巴西尼克罗迪亚(Niquelandia)地区铬铁岩(chromitite)细微的矿物学和地球化学工作论证了在热带红土作用中的铂族迁移,并在铬铁矿和硅酸盐矿物颗粒之间形成Pt-Pd合金矿物和含Pt的褐铁矿。他们还观察到铬铁岩中原生硫钨矿 RuS_2 已发生变化,形成钨的氧化物,还出现少量 Pd_2FeI ,即钯的碘化物。较早Bowles(1988)在西澳大利亚曾注意到超基性岩之上发育了厚达50m的红土,其中Pd含量可达 2×10^{-6} 。上述观察充分肯定了在低pH、高Eh介质中,铂族元素完全可以在地表环境中显示其活动性,可以活化、迁移,并在适当条件下富集成矿。

现在,我们从贵金属转移到稀土元素,20多年前,后者还被认为是变质作用下不活动

的元素(Koljonen et al., 1975)。但之后不久, Wood 等(1976)即证明了在冰岛东部第三纪玄武岩的沸石相变质作用中, 轻稀土表现了一定程度的活动性。Hellman 等(1979)也论证了在三个不同埋藏变质作用中稀土的活动性, 其中, 轻稀土活动性更大一些。最近, Poitrasson 等(1994)观察到经过热液蚀变的花岗岩与流纹岩, 其稀土可迁移数十米到数百米的距离。我国南方亚热带潮湿地带, 火山岩和花岗岩中的稀土可被萃取运移, 形成相对富稀土的风化壳, 这已为近 20 年的地质实践所证明, 甚至处于终年冰冻环境中的南极陨石, 它所含的稀土也是活动的。这表现在相对于标准钙长辉长无球粒陨石, 南极的钙长辉长无球粒陨石显示出较低的全岩稀土丰度; 南极钙长辉长无球粒陨石的 Ce 和 Eu 都表现异常值, 说明了这两个稀土元素的活动性(Floss et al., 1991)。

与贵金属、稀土元素不同, 铀元素一直被认为是活动性强的元素。这里拟强调指出铀的成矿作用主要表现发生于低温阶段。现以我国居重要地位的花岗岩型铀矿而论, 张祖还等(1991)研究了 17 个本类型矿床, 他们的结论是: “华南花岗岩型铀矿床成矿温度集中在 290~150℃ 之间”。作者查阅了这 17 个矿床成矿期包裹体测温数据, 发现其中 9 个均未超过 200℃。张祖还等(1991)还提出的 290~150℃ 成矿区间, 是综合考虑均一法与爆破法测温的结果, 而爆破法较均一法高出 30~70℃, 因而可能推测的成矿温度区间偏高。

与花岗岩型铀矿对比, 砂岩型和碳、硅泥岩型铀矿形成温度要低一些, 而火山岩型铀矿略高一些。总地看来, 这 4 种主要类型主要铀矿成矿作用与低温热液密切相关, 矿床围岩蚀变及矿石脉石的矿物组合也说明了这一点。

顺便提一下, 砂岩型矿床其主要成矿元素种类都属低温热液成矿, 如砂岩铜矿、砂岩钼矿、砂岩铅矿和它们的混合类型或过渡类型。砂岩矿床的共同之处是陆相或海陆交互的宏观地质背景, 红层中的浅色层产出部位其成矿方式则主要是沉积—改造作用, 成矿的改造热液温度一般低于 200℃。

我们再十分简略地剖析一下一些非金属矿床的低温成矿问题。尽管目前非金属矿床的研究程度不如金属矿床, 不少非金属矿床的成矿温度尚在探讨之中, 但看来相当一部分非金属矿床的成矿温度在 200℃ 之下。据中国科学院地球化学研究所的资料, 我国西南地区若干水晶矿床形成温度落入 250~150℃, 冰洲石矿床略低一些。据 Chen Xianpei 等(1984)从有机质反射率推算, 湘黔一带寒武纪重晶石层状矿在 165~195℃ 区间形成。又据韩文彬等(1991a, b)报道, 著名的浙江武义萤石矿田的萤石矿物包裹体均一测温以 140~100℃ 区间出现频率最高。上述研究成果说明一部分非金属矿床形成于低温条件下。

值得一提的是最近引起人们关注的关于某些元素在一定条件下可以形成矿床或矿体的讨论。饶有趣味的是, 从少数已知情况看, 某些分散元素矿床从它们的产出背景、矿物及元素共生组合看, 也落入低温成矿的范围, 实例如滇西临沧锗矿、贵州滥木厂独立铊矿体、鄂西南的硒异常。

从环境地球化学这一门近年得到迅速发展的分支学科研究内容看, 涉及的也主要是地表和低温范围内的地球化学, 其中部分是天然环境的, 部分则是天然环境叠加了人为因素。例如, 重点研究的一些元素像 Pb、Cd、Hg、Se、S、As 等, 重点研究的若干课题像酸雨、核废料处置环境等都是主要联系地表及低温条件。可以说低温地球化学和环境地球化学是密切相关、相互交叉的兄弟分支学科。

从上述可以得出如下小结: 低温(包括常温)地球化学是内容十分丰富、有待于大力开

拓的领域。一些元素,包括贵金属、稀土、分散元素等在低温条件下的活动表现不仅与成岩成矿有关,而且也与人类健康、环境保护有密切联系。

也许有好奇者会问:为什么过去长时期没有认识到低温条件下一些元素的活动性和可能发生的地球化学行为、作用的演化呢?原因是多方面的,主要的有下列一些。

1) 20 多年前大量的成岩成矿模拟实验主要是在 300℃ 以下开放体系中进行的实验甚少。道理很简单,在高中温条件下体系易于达到平衡。长时期以来地球化学界习惯于从平衡的角度思考问题,而在一定程度上忽略了低温条件下非平衡态的地球化学作用。

2) 各种测温手段的采集与完善,使得实测温度成为可能。30 年前,对成矿温度多为推测臆断,如当时认为太古宇绿岩带型金矿是高温热液形成的。经过近年的大量工作,证明了产在加拿大和澳大利亚绿岩带型金矿中的主要是中温热液矿床。

3) 30 年前地球科学界对广泛存在于自然界的水-岩反应作用实际上是视而不见的。近年来,特别是经过第七届国际水-岩反应讨论会的召开及大量现场观察与模拟实验的开展,人们才逐步认识到水-岩反应研究的应用与理论意义。需要强调的是,各式各样、丰富多采的水-岩反应较多地发生于低温条件下,这是不难理解的。因地壳表层岩石易破碎、裂隙发育,孔隙度高,又最接近水圈、大气圈,是进行广泛水-岩反应的理想场所,而地壳表层更多落入低温范围。

4) 过去一段时间人们对交代作用存在着不全面的认识,以为温度愈高,交代作用愈广泛、强烈,这样,对低温条件下发生的重要蚀变未能给以足够的重视。这里且举两个实例说明:一是大面积低温钾化,如在美国中西部六七个州及加拿大多伦多西南观察到的,在前寒武系与古生界不整合面(主要在不整合面下)的大范围钾长石化(以冰长石为主, Duffin, 1989; Harper, 1992)。目前在部分地球化学人员中有片面理解,即常认为钾长石化、钠长石化是与岩浆热液有关的高中温蚀变。的确这种蚀变是重要的,但在自然界还存在同样重要的与被加热的地下水或热卤水有关的低温钾、钠交代作用。另一个实例是在一些低温热液矿床普遍发育的硅化,它的强度与规模常凌驾于高中温热液蚀变之上。

5) 由于红海及多处洋中脊中深海海底现代热液成矿作用的发现,将今论古,因此导致了 20 多年以来的热水沉积成矿(或称沉积喷流成矿, SEDEX)理论的提出和发展。实际上,热水沉积(包括交代)作用主要发生于中低温范围。洋底冒出的热液温度可达 350℃ 或更高。但这种高温热液从洋底喷溢出来后即迅速与海水混合,温度快速下降,再加上 Eh 、 pH 等条件的改变,导致热水沉积成矿作用的发生。可以设想,中低温是这种成矿作用的主要条件,这从洋底热液活动所伴随的矿物组合(石膏、萤石、玉髓、重晶石、碳酸盐类等)得到佐证。

6) 近年来有机质与成矿作用的各种联系引起了人们的关注。有机质本身多数在低温条件下稳定,温度上升便发生分解,残存的碳转化为石墨。有机质对某些金属的吸附也主要发生于低温条件下,温度高了便要解吸。可以说,有机质最活跃、对成岩成矿最关键的是低温条件。从某种意义上看,应当说石油是一种低温热液矿床。

7) 对贵金属、稀土元素等的稳定性和活动性考虑在过去一度有绝对化的趋势,即认为这些元素在低温(包括地表)条件下是绝对稳定的,忽略了在一定条件下它们完全可以显示某些活动性。应当承认,这是思想方法与工作方法的毛病。

以上十分粗略地阐述了低温地球化学的现状、若干动态、薄弱环节和存在问题,也展

示了低温地球化学的一些来龙去脉和人们思考的问题。正如我们多年来一再强调的,低温地球化学这门分支学科还很不成熟,远未定型,但有用武之地,有不少有待探索和解决的问题。考虑到我国低温热液矿床很发育,理应在低温地球化学这一新领域中占一席之地,因而在几年前开始了酝酿、讨论、设计并在 1991 年获得了国家自然科学基金委员会的大力支持。经过四年的工作,作出了一些成果,其中一部分就是摆在读者面前的专著。应当说,这只是低温地球化学研究的起步,与其说它解决了某些问题,不如说它只是提出了一些问题。

第二章 我国若干低温矿床和矿化点(层位) 地球化学

第一节 西南贵州金矿带中铊的地球化学

1. 铊的地球化学性质

西南贵州成矿带实为包括黔西南、黔南、桂西北、滇东南巨大成矿域的组成部分,该成矿带是铊-金-汞-锑-砷-铊成矿带(涂光炽,1990)。我国铊资源比较丰富,按相同等级资源相比,我国铊储量居世界各国首位(周令治等,1994)。我国铊产出地质条件与世界各国颇类似,主要作为伴生组分产在有色金属和贵金属矿床中。局部地段可形成富集,出现铊矿体和铊矿床(陈代演,1989a,b;Ashley et al.,1991)。

铊发现于1861年(勒斯勒等,1985),金属铊呈蓝白色,像铅一样软,并具有延展性。金属铊与镉、锗、镓、铟、硒、碲、铋、铊等组成稀散元素,又称分散元素。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中,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。在低温硫化物矿床中,铊多以微量元素进入辰砂、辉锑矿、雄黄、雌黄、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等硫化物矿物中;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。

2. 含铊矿床低温特点

涂光炽院士多次指出,低温成矿是指低于 200°C 的成矿作用。铊矿床和含铊矿床是低温矿床的代表,包括的矿种有铊、汞、锑、砷、银、金(卡林型)等。测得各矿床均一温度绝大多数在 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$,个别样品可低到 70°C (张宝贵,1990)。从矿石和矿化岩中有机质反射率估算的成矿温度与均一温度吻合(表2-1-1)。研究表明,只要含铊矿床含铊和硒量达到综合回收, $n\times 10^{-5}$ 以上,并发现铊、硒富集体或有铊硒矿物出现,无疑表明是低温矿床。益兰含铊汞矿,南华砷铊矿床,酒店塘含硒汞矿和万山客寨大型硒汞矿床就是低温含铊、硒矿床的代表。从某种意义上说,矿床中铊和硒含量高低与成矿温度成反比关系。除铊和硒矿物外,还有含铊、硒的自然汞、自然砷、自然铜、金汞齐、黑辰砂和针柱状毒砂等矿物出现,亦表明成矿是在低温条件下形成的。低温相毒砂以针状和柱状居多,含金一般十万分

之几到万分之几,甚至千分之几(表 2-1-2)。高砷富硫,与高温相毒砂富砷亏硫明显不同(邵洁涟等,1992)。

表 2-1-1 岩石矿石中有机质反射率估算温度*

矿床	样号	岩矿名称	反射率(%)	温度(℃)	元素含量($\times 10^{-6}$)			
					Au(g/t)	Hg	As	Sb
烂泥沟	L1	断层碎裂岩	1.539	152.8	7.495 0	79.72	18 200	150
	L2	水云母粘土岩	2.093	179.4	1.181 0	12.73	1 560	130
	L4	硅化粉砂岩	2.499	192.9	0.622 0	18.30	1 260	43
	L5	硅化砂岩	2.330	188.3	8.333 0	15.14	2 710	—
	L8	碳酸盐化粘土岩	2.289	186.9	0.002 8	10 316.22	2 360	31
	L11	硅化粉砂岩	2.116	179.6	0.006 1	0.96	190	—
紫木函	ZS1	深灰色灰岩	2.453	192.8	0.007 8	4.06	3 040	22
	ZS2	深灰色灰岩	2.573	195.6	1.667 0	11.86	590	31
	ZS3	生物碎屑灰岩	2.372	191.3	0.008 5	3.59	14 500	41
	ZS6	碳质粘土岩	1.925	171.1	0.189 0	28.65	980	41
	ZS7	碳质粉砂岩	2.270	188.5	0.006 3	13.09	590	21
	ZS8	含碳泥质灰岩	2.840	193.8	0.101 7	20.03	4 890	21
	ZS9	碳质粘土岩	2.239	184.7	0.004 8	9.03	540	41
	ZS10	碳质粘土岩	2.975	208.5	0.054 8	4.19	13 800	22
大厂(黔)	D4	硅化粘土岩	1.842	175.7				
	D10	硅化碳质灰岩	2.399	193.2				
	D12	沥青灰岩	2.096	178.1				
张家湾	Z2	硅化碳质粘土岩	2.440	192.5				
	Z3	粉砂质粘土岩	2.513	188.8				
	Z6	灰岩	2.579	191.5				
	Z7	灰岩	2.840	193.8				

* 林清,博士研究生学位论文,1993。

表 2-1-2 低温相毒砂化学成分及金含量

矿床名称	毒砂形态	元素含量(%)				总计
		As	S	Fe	Au	
丹寨四相厂	针柱状	40.178	23.009	34.078	0.013 8	97.279
		39.630	23.412	34.489	0.002 8	97.534
丹寨宏发厂	针矛状	40.663	23.990	36.077	0.004 0	100.734
		41.370	22.137	33.531	0.013 8	97.052
苗龙	针柱状	41.793	21.646	34.594	0.031 0	98.064
紫木函	针矛状	40.509	23.685	34.087	0.008 2	98.289
丫他	针柱状	39.421	23.674	35.170	0.002 5	98.268
烂泥沟	针矛状	37.346	24.903	33.292	0.007 1	95.548
		40.405	22.056	33.050	0.004 3	95.515
金牙	针 状	42.660	20.890	35.240	0.017 0	98.807
		43.710	20.860	34.860	0.002 5	99.433
东北寨	针 状	45.370	20.330	34.300		100.000
毒砂化学成分	FeAsS	46.000	19.700	34.300		100.000

3. 主要矿物中铈含量

中国低温矿床代表矿种主要是 As、Hg、Sb、Tl 和 Au(卡林型)。其主要矿物中普遍含铈及其共(伴)生元素,即 Tl、Cd、In、Ag、Au、Se、Te、Ga 和 Ge 等。前 7 个元素含量均高于

表 2-1-3 主要矿物中铈及共生元素含量

矿种	矿床	矿物	元素含量(×10 ⁻⁶)									
			Tl	In	Ga	Ge	Se	Te	Cd	Au	Ag	
铋矿床(体)	晴隆	辉铋矿	1				51.8			0.010 2		
		黄铁矿	4.5									
	半坡	辉铋矿	1.9									
	锡矿山	辉铋矿	0.7	0.16	1.1	<1	9	<0.01	1.1			
	公馆	辉铋矿	1.1	0.25	1.0	1.7	8.3	<0.01	1.9			
	箭猪坡	辉铋矿	7.1	0.61	1.8	<1	0.7	<0.01	10.2			
		黄铁矿	1.9	8.08	1.7	<1	19.25	<0.01	41.05			
		脆硫铋铅矿	0.6	305	1.7	<1	0.33	0.23	116.5			
		辉铋铁矿	16.0	0.29	1.6	<1	0.29	<0.01	4.65			
	马雄	辉铋矿	0.7	0.26	1.3	<1	55	2.1	2.8			
苗龙	辉铋矿	1.7	0.33	1.3	<1	630	<0.01	2.9				
丫他	辉铋矿	1.4	0.46	0.9	<1	12	0.12	11.0				
	黄铁矿	2.3										
汞矿床(体)	丹寨	辰砂	0.6	0.4	1.2	<1	1 500	<0.01	3.2	0.047 5	25.7	
	益兰	辰砂	152.3	0.3	1.4	13.43	1.54	<0.01	1.98	0.114 2	14.2	
		黄铁矿	24.7									
	纸房	辰砂	2.0	0.7	1.3	<1	12 250	77	6.56	0.034 9	20.5	
	青铜沟	辰砂	1.5	0.24	0.9	1	39	1.0	3.0			
		黄铁矿	2.7									
	公馆	辰砂	1.8	0.39	0.9	<1	15	7.8	6.5			
砷矿床(体)	万山	辰砂	2.1	1.9	0.9	<1	0.11	0.14	5.5			
	大洞喇	辰砂	0.8	0.4	1.3	<1	1 100	<0.01	15			
	宁旺	雌黄	4.0	0.57	3.6	<1	<0.01	<0.01	2.1			
	岗山	雌黄	27.4	0.30	1.3	<1	<0.01	<0.01	1.1			
	磺厂	雌黄	1.9	0.30	2.1	<1	<0.01	<0.01	1.87	0.031		
		雄黄	2.6									
	雄黄沟	雌黄	0.8	0.26	1.0	<1	<0.01	0.33	1.57			
		雄黄	0.5	0.26	0.5	<1	<0.01	<0.01	1.40			
	界牌峪	雌黄	1.4	0.99	2.7	<1	<0.01	1.95	2.3			
		雄黄	1.6	0.61	0.3	<1	<0.01	0.3	1.0	0.154		
水落	雌黄	0.3	1.20	0.4	<1	<0.01	<0.01	0.62				
		雄黄	0.3	0.44	0.6	<1	<0.01	<0.01	3.00			
	南华	雄黄	20.7									
		石英	0.63									
		白云石	0.32									
	丫他	雄黄	2.5	0.22	0.9	<1	<0.01	1.02	4.63			
	丹寨	雄黄	1.2	0.26	1.2	<1	<0.01	<0.01	1.9			
	地壳丰度(泰勒,1964)			0.43	0.1	15	1.5	0.05	0.001	0.2	0.004	0.07

分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室。

其地壳丰度值,后两个元素含量低于其元素地壳丰度值。表 2-1-3 列出了辉锑矿、辰砂、雄黄、雌黄、黄铁矿、石英和白云石等九种矿物中铊和有关稀有元素含量。

据化学分析表明,各种单矿物中铊含量 $n \times 10^{-7} \sim n \times 10^{-6}$ 的样品占绝大部分, $n \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ 的样品占少数,个别辰砂样品中铊可高达 1.523×10^{-4} 。一般在铊矿床和含铊矿床中可出现铊矿物,且与其共(伴)生矿物中铊含量比较高。铊矿床出现铊矿物,南华砷铊共生矿床和滥木厂汞、铊共生矿就是佐证。含铊矿床的共(伴)生矿物中铊含量比较高的益兰辰砂、箭猪坡辉锑铁矿和南华雄黄就是实例,分别含铊 1.523×10^{-4} , 1.6×10^{-5} 和 2.07×10^{-5} 。除铊外,Se、Cd 等在矿物中变化与铊有类似之处,并可出现独立矿物,如硒汞矿(tiemannite)和硫镉矿等。

4. 岩石中铊含量

Au、Hg、Sb、As、Tl 矿床的岩石,在某种程度上可说是该矿带产出的各种矿床的共有岩石的统称。由于矿带上不同种矿床发现先后和工作程度不同,因此先后称汞(锑)矿带和金(铊)矿带。实质上,同一矿带蕴藏多种矿产,不只是汞、锑、金等,还包括非金属矿产萤石、水晶、冰洲石等在内。它们可同产于同一矿田、矿床和矿体中。由于它们彼此成矿条件相近,因此岩石和矿石间就存在互补性和共有性(张忠等,1994)。以金矿为例,近 10 多年来,研究区内发现的卡林型金矿,多数是在 Hg、As、Sb 矿床(矿点)基础上发现的,Hg、As、Sb 岩石在某种程度上可说是金矿的围岩。反之,在金矿未发现前可能含金岩石是 Hg、As、Sb 的围岩。这样,赋矿层岩石就是它们的共同岩石。以矿床和矿体中有益组分

表 2-1-4 各类岩石化学成分及铊含量(%)

化学 成分	灰岩 [13]	白云岩 [6]	页 岩 [14]	粘土岩 [6]	砂 岩 [13]	硅质岩 [2]	无烟煤 [3]	石英斑岩 [2]	花岗岩 [5]	玄武岩 [3]	辉绿岩 [3]	石英脉 [2]
SiO ₂	0.45	0.36	81.19	56.91	73.26	86.40	11.40	72.82	69.98	49.37	50.69	97.22
TiO ₂	0.01		0.24	1.69	0.57	0.05	0.10	0.07	0.17	3.34	1.36	0.01
Al ₂ O ₃	0.42		10.18	9.85	14.35	6.19	2.08	16.55	14.91	11.97	16.10	0.22
Fe ₂ O ₃	0.83		3.38	9.15	3.07	3.05	0.83	0.22	1.45	5.54	1.57	0.40
FeO	0.16	1.76	0.30	0.47	0.38	0.06		0.39	1.43	6.77	9.93	0.50
MnO	0.08	0.06	0.01	0.01	0.01	0.02	0.003	0.11	0.09	0.16	0.17	0.10
MgO	0.13	19.88	0.16	0.37	0.30	0.10	0.13	0.10	0.16	4.02	6.70	0.10
CaO	54.84	30.14	0.33	1.48	0.20	0.20	0.63	0.20	1.57	7.01	5.11	0.01
Na ₂ O	0.54		0.28	0.07	0.42	0.07	0.04	4.98	2.85	4.62	2.39	0.08
K ₂ O	0.01	0.06	1.55	1.01	3.59	0.23	0.30	2.30	5.70	1.25	1.05	0.02
H ₂ O ⁺	0.01		2.34	17.22	2.51	2.35		0.94	0.93	2.45	2.91	0.65
H ₂ O ⁻	0.04		0.59	烧失量	0.10	0.53		0.29	0.41	—	0.58	0.09
P ₂ O ₅	0.04		0.04	0.54	0.31	0.22	0.01	0.19	0.29	0.48	0.07	0.00
CO ₂	43.11	47.80		0.55						2.35	0.59	
S							6.98					
总计 C							77.30					
Tl ×10 ⁻⁶	0.67~15 (3.81)	0.13~11 (2.56)	0.76~8 (2.30)	0.8~4 (2.28)	0.4~5.1 (1.63)	0.3	0.1~0.4 (0.25)	2.8	0.18~3.8 (2.4)	1.0	0.3~1.3 (0.54)	0.3
合 计	100.67	100.06	100.59	99.32	99.07	99.47	99.80	99.16	99.94	99.33	99.22	99.05

注:1. []括号内为分析铊样品数; 2. ()括号内为平均值;分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室。

总是你中有我,我中有你亦能说明岩矿石互补性和共性特点。正因为如此,本节讨论的岩矿石在一定程度上反映出本区赋矿岩石的某些特点。

表 2-1-4 列出 Au、Hg、Sb、As、Tl 矿床主要赋矿岩石类型中铊的含量。所有岩石中,除少数样品铊含量达 $1 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-5}$ 外,大多数样品含铊变化在 $n \times 10^{-7} \sim n \times 10^{-6}$ 范围。沉积岩类按铊含量高低依次为灰岩→白云岩→页岩→粘土岩→砂岩→硅质岩→煤岩;岩浆岩类依次变化趋势为石英斑岩→花岗岩类→玄武岩→石英脉。岩石中微量铊与一价碱金属,特别是 Rb、K 等离子半径相近,可彼此替代,显示出铊的亲石性,故分散在脉石矿物中。

表 2-1-5 列出了 Au、Hg、As、Sb 矿石中铊和部分微量元素分析结果。铊普遍存在各类矿石中,含量变化很大,从痕量到大量,但其平均含量多在 $n \times 10^{-7}$,最高汞矿石 1.89×10^{-4} ,最低砷矿石 0.49×10^{-6} 。铊在各类矿石中含量变化较大,较赋矿岩石中铊含量有明显增加,亲硫性明显。铊在四类矿石中含量变化趋势,由高至低依次为汞矿石(汞铊矿石)→砷矿石(砷铊矿石)→金矿石→锑矿石,与矿床赋矿岩石中铊含量变化有明显一致性。锑矿和金矿多赋存在碎屑岩中,而汞矿和砷矿多赋存在碳酸岩中,铊在碎屑岩中比碳酸岩中低,有助于说明铊含量变化与矿种和岩性变化的一致性。在矿石中,除铊外,还含有几十种微量元素,表 2-1-5 仅列出一部分。这些微量元素组合即相关元素、共生元素和伴生元素为一体(张忠等,1994),故这一组合是指导找矿的元素组合。

表 2-1-5 矿石中铊和伴生元素含量($\times 10^{-6}$)

类别	金矿石				汞矿石					砷矿石						锑矿石			
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
Tl	4.064	10.55	2.70	62.50	189	130	20	0.79	4.8	20	2	2	0.49	1.51	大量	1	4	2.12	2.26
Hg	204.97	0.312	30	39.5	18 431	13 628	1 550.5	36 200	354 000	60	0.5	9	8	0.01	7 081	1.8	1.2	170	170
As	3 960	21 100	1 600	904.38	25	250	10	397	382.5	16 000	16 000	12 000	147 000	541 900	338 500	300	650	425	5 950
Sb	55.64	982	31	488.03	55	20	1	2.5	32	400	60	60	37.5	42.5	450	700 500	146 100	466 000	570 200
Au	6.472	5.36	5.2	13.51	0.0077	0.0074	0.0055	0.011	0.003	0.71	0.33	2.46	0.018	0.011	0.0248	0.0102	0.0005	0.017	0.003
Ag	0.542	0.97	2	0.85	—	—	—	11	52	—	—	—	3	3	—	—	—	2	8
Cu	31.96	39.7	150	9	47.61	31.15	60.06	70.35	272	60.10	97.7	44.64	44.4	102	17.39	10.20	57.22	痕	40.9
Pb	34.88	44.95	33	4	2.93	5.87	11.71	25.65	397	19.78	16.50	27.51	59.2	30	7.58	3.54	4.76	痕	痕
Zn	102.38	166.05	130	23.25	74.71	142.61	14.76	130	350	101.74	90.32	47.51	91.1	48.1	21.03	9.76	16.53	10	痕
Co	—	—	48	2.7	17.67	16.05	9.6	—	—	23.06	13.41	10.68	—	—	5.57	11.70	9.29	—	—
Ni	—	—	89	13.25	72.34	57.08	24.41	—	—	58.68	39.96	43.41	—	—	30.85	5.62	33.52	—	—
Se	—	—	2.4	5.9	1	1.94	0.19	—	—	7.6	0.27	1.93	—	—	16.7	51.8	67.9	—	—
Ba	203.66	286.35	380	46.25	—	—	—	581.5	4867	—	—	—	260	140	—	—	—	36.2	痕
Sr	—	—	1 600	48.75	385.05	343.46	287.51	16.7	77.9	63.65	62.15	282.41	156	21.8	106.75	28.41	29.03	5.4	痕

分析单位:中国科学院地球化学研究所中心分析室。

5. 中国发现的铊矿物

迄今为止,世界各地已发现铊矿物 40 多种。我国仅发现 6 种,其中包括南华砷铊矿床中 3 种,滥木厂汞铊矿床 2 种,西藏洛隆发现 1 种(表 2-1-6)。根据矿石中铊赋存形式研究

表明,铊在铊矿床中主要呈单矿物,在含铊矿床中以类质同象形式为主,其他形式均占次要地位。铊矿物颗粒细小,绝大多数小于 $5\mu\text{m}$,几个到几十微米占少数。在滥木厂发现的红铊矿颗粒有几个毫米,最大到 12mm (陈代演,1989a)。经镜下和电子探针分析在滥木厂汞铊矿中还发现 3 种尚待定名的矿物。表 2-1-7 列出了我国铊矿物电子探针分析结果,其中包括尚未定名矿物,如化学式为 TlSnAsS_3 的铊矿物。

表 2-1-6 我国发现的铊矿物

矿物名称	化学式	产地	资料来源
硫铊铋铅矿	$\text{PbTlAs}_5\text{S}_9$	云南南华	张忠等(1994)
辉铁铊矿	TlFe_2S_3		
硫铊铋矿	$(\text{Tl,Pb})_3\text{AsS}_3$		
红铊矿	TlAsS_2		陈代演(1989b)
斜硫铋汞铊矿	TlHgAsS_3		安树仁等(1988)
褐铊矿	Tl_2O_3		毛水和等(1989)

表 2-1-7 铊矿物电子探针分析

矿物名称	化学式	元素含量 ($\times 10^{-2}$)											合计	备注
		Tl	As	S	Hg	Fe	Pb	Au	Ag	Sn	Sb	Cu		
红铊矿(8)*	TlAsS_2	59.08	21.81	18.12	0.18	0.02	1.61	0.11	0.11	0.07	—	0.01	101.12	本书
斜硫铋汞铊矿(13)	TlHgAsS_3	35.29	12.23	16.57	35.46	0.10	—	—	0.08	—	—	0.02	99.75	本书
辉铁铊矿(6)	TlFe_2S_3	49.13	0.76	23.69	0.03	25.34	1.04	—	0.13	—	0.03	0.10	100.25	本书
硫铊铋铅矿(7)	$\text{PbTlAs}_5\text{S}_9$	19.57	34.51	25.91	0.07	0.06	19.01	—	0.04	—	0.03	0.01	99.21	本书
硫铊铋矿(2)	Tl_3AsS_3	68.86	11.28	16.02	0.06	0.16	3.58	—	0.15	—	—	0.10	100.21	本书
未定名矿物	$\text{Tl}_6\text{CuAs}_{16}\text{S}_{40}$	29.22	38.29	27.78	0.18	0.16	1.27	—	2.91	—	—	0.26	100.07	**
未定名矿物	TlSnAsS_3	41.95	16.80	20.02	0.12	0.45	—	—	—	18.85	—	0.01	98.20	**
未定名矿物	Tl_2AsS_3	62.66	11.73	24.50	—	—	—	—	—	—	—	—	98.89	**

* 括号内为测定样品数; 空格为未测; —表示未测出; ** 龙江平,博士学位论文,1994。

6. 中国的铊(含铊)矿床

到目前为止,世界各国未见有独立铊矿床的报道,当然没有对铊矿床参照的具体指标。根据矿床定义和铊作为有色金属矿床伴生组分综合回收利用要求等,尝试性提出:矿石中铊含量大于 $n \times 10^{-5}$,铊赋存形式清楚,在现有技术条件下可选冶利用,可圈出铊矿体或工业块段,具有一定规模,可供开采的矿床称铊矿床。根据近几年对铊研究表明,我国已有两个矿床满足上述条件,一个是贵州滥木厂汞铊共生矿床(陈代演,1989b);另一个是云南南华硫铊共生矿床(张忠等,1998)。

滥木厂汞铊矿是在汞矿勘查基础上发现的铊矿床,以往长期把红铊矿误认为辰砂,其赋矿地层为上二叠统,岩性由砂岩、页岩和灰岩组成。已发现铊矿物有红铊矿和斜硫铋汞铊矿,尚有几种未定名矿物。富矿石中铊矿物可占矿石矿物的 10%~15%(陈代演,1989a)。共伴生矿物有辰砂、黄铁矿、白铁矿、雄黄、雌黄、石英、重晶石、水绿矾和铁明矾