

云南南华砷铊矿床矿物学及铊富集特征研究

徐 萃^{1,2}, 周家喜^{1,2}, 罗 开^{1,2}, 胡 金^{1,3}

(1. 云南大学地球科学学院, 云南 昆明 650500; 2. 云南省高校关键矿产成矿学重点实验室, 云南 昆明 650500;
3. 玉溪师范学院地理与国土工程学院, 云南 玉溪 653100)

摘要: 铊是一种战略性关键金属,在高科技领域中具有重要应用价值。云南南华砷铊矿床是全球为数不多的独立铊矿床之一。矿体赋存于上侏罗统薄层白云岩中,呈层状产出。本研究通过系统的野外调查、岩相学观察以及扫描电镜(SEM)、电子探针(EPMA)等分析手段,揭示了该矿床的矿物类型、组构特征及铊的赋存状态和富集规律。研究表明,南华砷铊矿床矿石矿物以雄黄和雌黄为主,热液成矿阶段可划分为两期: I期为雄黄-雌黄-磁黄铁矿-黄铁矿-(铊矿物-黄铜矿-方铅矿)矿物组合; II期以雄黄-雌黄-铊矿物组合为特征。其中, I期雄黄(Rlg1)呈橘黄色、细脉状; II期雄黄(Rlg2)呈橘红色、粗脉状。EPMA结果显示,南华砷铊矿床中 Tl 主要以独立矿物和类质同象两种赋存形式存在。除独立铊矿物之外,雄黄、雌黄、黄铁矿和磁黄铁矿均具有 Tl 超常富集特征,是 Tl 的主要载体矿物。磁黄铁矿中 Tl 含量最高(0.47%~1.89%,均值1.06%),其中 Tl 与 As 呈显著正相关,与 Fe 呈显著负相关,据相关关系推测 Tl 在磁黄铁矿中与 As 耦合替代 Fe,替代机制为 $As^{3+} + Tl^{+} + Tl^{3+} \leftrightarrow 2Fe^{2+} + Fe^{3+}$; 黄铁矿中 Tl 含量为 0.04%~0.18%(均值0.10%),与磁黄铁矿有相似的元素相关关系,推测 Tl 在黄铁矿中直接替代 Fe,替代方式为 $2Tl^{+} \leftrightarrow \square + Fe^{2+}$, $\square$ 代表空位; 雌黄中 Tl 含量($\leq 0.59\%$,均值0.13%)略高于雄黄中 Tl 含量($\leq 0.17\%$,均值0.07%),推测二者中 Tl 以类质同象形式存在。综合研究表明,南华砷铊矿床中 Tl 的差异性富集可能与富 Tl 成矿流体以及低硫逸度、低温的还原环境密切相关,磁黄铁矿是未来寻找富铊资源的重要标志矿物。

关键词: 铊; 赋存状态; 组构特征; 富集规律; 南华砷铊矿床

中图分类号: P618.88

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2026)01-0093-20

Mineralogical and thallium enrichment characteristics of the Nanhua As-Tl deposit, Yunnan Province, China

XU Cui^{1,2}, ZHOU Jia-xi^{1,2}, LUO Kai^{1,2} and HU Jin^{1,3}

(1. School of Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, China; 2. Key Laboratory of Critical Minerals Metallogeny in Universities of Yunnan Province, Kunming 650500, China; 3. School of Geography and Land Engineering, Yuxi Normal University, Yuxi 653100, China)

Abstract: Thallium (Tl), a strategically critical metal, holds significant application value in high-tech industries. The Nanhua As-Tl deposit in Yunnan Province represents one of the few independent thallium deposits worldwide, with ore bodies occurring as stratiform layers within thin-bedded dolomite of the Upper Jurassic Series. This study systematically investigates the deposit's mineral assemblages, textural characteristics, thallium occurrence modes, and enrichment mechanisms through comprehensive field surveys, petrographic observations, and analytical techni-

收稿日期: 2025-05-18; 接受日期: 2025-12-09; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金项目(U2444207); 云南省科技厅科技计划项目(202401AW070002); 云南省新一轮找矿突破战略行动地质勘查基金科研项目(Y202409)

作者简介: 徐 萃(2000-), 女, 硕士研究生, 资源与环境专业地质方向, E-mail: 2213222812@qq.com; 通讯作者: 周家喜(1982-), 男, 研究员, 主要从事战略性矿产成矿理论与找矿预测研究和教学工作, E-mail: zhoujiaxi@ynu.edu.cn。

ques including scanning electron microscopy (SEM) and electron probe microanalysis (EPMA). The results demonstrate that realgar and orpiment dominate the ore minerals, with hydrothermal mineralization divisible into two stages: Stage I comprises realgar-orpiment-pyrrhotite-pyrite-(thallium minerals-chalcopyrite-galena) assemblages, while Stage II is characterized by realgar-orpiment-thallium mineral assemblages. Stage I realgar (Rlg1) appears as orange-yellow fine veins, contrasting with Stage II realgar (Rlg2) exhibiting coarser orange-red veins. EPMA analyses reveal thallium primarily exists in two forms: discrete mineral phases and isomorphism. Beyond discrete thallium minerals, realgar, orpiment, pyrite, and pyrrhotite display anomalously high Tl concentrations, serving as principal carrier minerals. Pyrrhotite contains the highest Tl content (0.47%~1.89%, average 1.06%), showing strong positive correlation with As and negative correlation with Fe, suggesting coupled substitution of Fe by $\text{As}^{3+} + \text{Tl}^+ + \text{Tl}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$. Pyrite exhibits Tl concentrations of 0.04%~0.18% (average 0.10%) with similar elemental correlations, indicating direct Tl^+ substitution for Fe^{2+} via $2\text{Tl}^+ \leftrightarrow \square + \text{Fe}^{2+}$ ($\square$ representing vacancy). Realgar contains slightly higher Tl ($\leq 0.59\%$, average 0.13%) than orpiment ($\leq 0.17\%$, average 0.07%), both likely incorporating Tl through isomorphism. Integrated studies suggest differential Tl enrichment correlates strongly with Tl-rich ore-forming fluids under low sulfur fugacity and reduced low-temperature conditions, identifying pyrrhotite as a key prospecting indicator for Tl-rich resources.

Key words: thallium; occurrence; textural and structural feature; enrichment law; Nanhua As-Tl deposit

Fund support: National Natural Science Foundation of China (U2444207); Science and Technology Plan Project of Yunnan Province Department of Science and Technology (202401AW070002); Geological Exploration Fund Research Project of the New Round of Mineral Exploration Breakthrough Strategy Action of Yunnan Province (Y202409)

铊(Tl)是一种典型的稀有、分散、伴生、剧毒重金属元素(Shaw, 1952),应用于心血管造影、伽马射线检测、高温超导材料、红外探测和传输设备制作等诸多高科技产业,具有难以替代的应用价值(赵振华, 1980; 温汉捷等, 2019; 翟明国等, 2019)。作为一种稀散元素, Tl在地壳中的丰度很低, 仅有 0.75×10^{-6} (Wedepohl, 1995), 不易形成独立矿物和矿床(涂光炽等, 2004; 范裕等, 2005), 一直以来, 主要以共(伴)生组分从铜、铅、锌、汞、砷、铁硫化物矿床中作为综合利用对象而被回收(谢桂青等, 2020; 刘英超等, 2022; 段泓羽等, 2022; 姜永果等, 2023)。

我国西南地区是主要的稀散金属 Tl 资源基地之一, 凭借其丰富的地质背景和独特的成矿条件, 成为了我国 Tl 资源的主要产地, 发育的富 Tl 矿床包括云南南华砷铊矿床(张兴茂, 1998)、金顶 MVT 铅锌矿床(姜凯等, 2014)、火德红 MVT 铅锌矿床(周家喜等, 2021)和贵州滥木厂汞铊矿床(张忠等, 1999a)。云南 Tl 储量占全国总储量的 94% (陶琰等, 2019)。南华砷铊矿床位于楚雄盆地中部, 属于典型的低温热液矿床, 具有 Tl 超常富集特征, 极具研究价值。前人研究显示该矿床成矿流体可能经历了多期次演化(张忠等, 1999b), 成矿过程可分为沉

积-热液叠加改造两阶段, 且微生物参与了 Tl 的富集过程(张忠等, 1998), 同时在该矿床中发现了多种 Tl 独立矿物(张忠等, 1995; 张宝贵等, 1996, 1998)。然而, 矿物学特征研究仍然相对薄弱, 且 Tl 的赋存特征和分布规律不明, 亟待研究。

因此, 本文基于详细的矿床地质调查, 拟系统采集南华砷铊矿床不同类型富 Tl 矿石, 开展扫描电镜(SEM)和电子探针(EPMA)等分析, 以期明确该矿床中的矿物组成及 Tl 的分布规律, 同时为后续的工作开展提供科学依据与理论指导。

1 地质背景

1.1 区域地质

楚雄盆地位于扬子地块西南缘元谋古陆西侧, 总体形态呈北宽南窄的倒三角形南北向楔形展布(图 1a; 尹福光等, 1997)。盆地主体属康滇构造带(又称康滇古陆), 是特提斯和滨太平洋构造域的结合部位(杨庆道等, 2011), 东侧以元谋-绿汁江断裂为界, 西侧以程海-宾川断裂为界, 西南与红河断裂和哀牢山造山带毗邻(图 1a), 与滇西兰坪-思茅盆地相隔, 北与攀西裂谷系相连, 南与华南褶皱区为邻

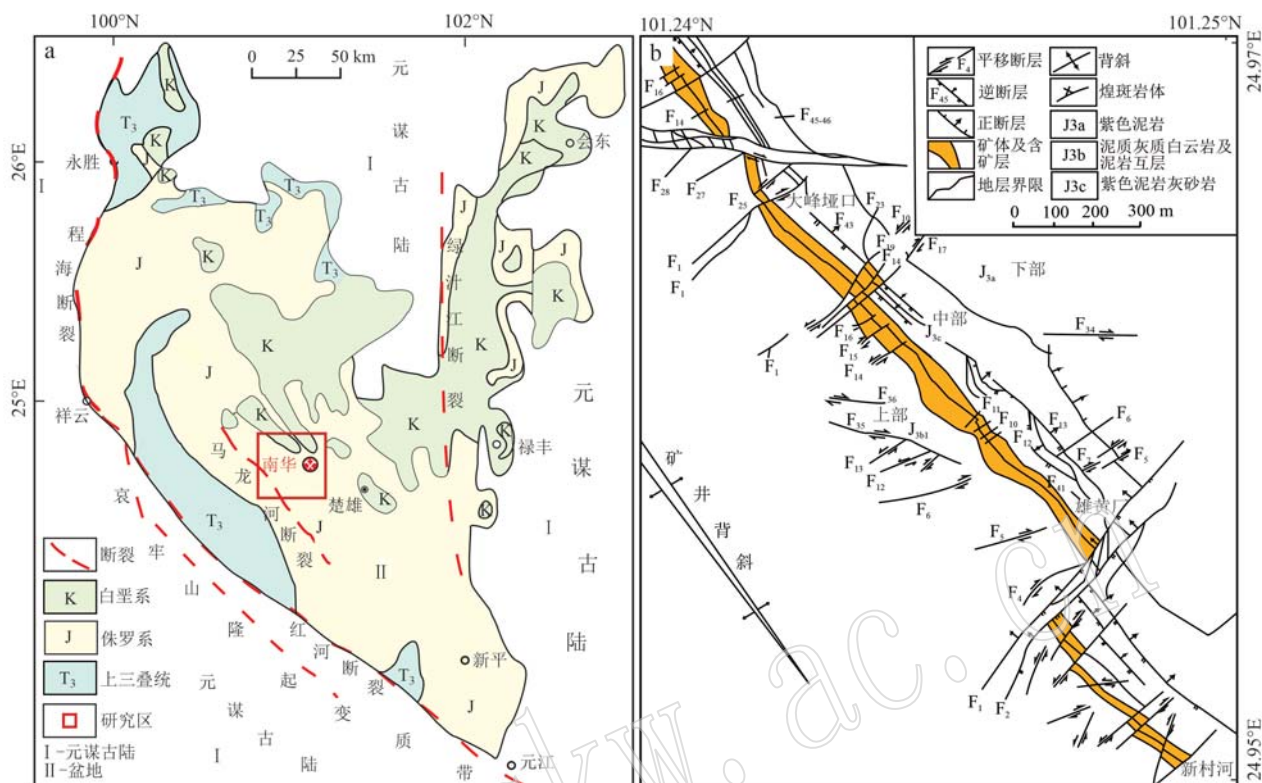


图1 区域地质图(a,据吴鹏, 2009 修改)和南华砷铊矿床矿区地质图(b,据张兴茂, 1998 修改)

Fig. 1 Regional geological map (a, modified from Wu Peng, 2009) and geological map of the Nanhua As-Tl deposit (b, modified from Zhang Xingmao, 1998)

(王健丽等, 2004)。

楚雄盆地是晚三叠世形成的前陆盆地。盆地内部以三街-平川逆冲断裂为界分为东西两部分,断裂以西为前陆逆冲推覆体,断裂以东为楚雄原型盆地。盆地基底具有双重结构,分别是古元古界深变质岩和中元古界浅变质岩,上覆震旦系至新近系(许效松等, 1999)。震旦系以浅海相灰岩、白云岩、硅质条带白云岩为主,夹少量砂岩。盆地内主要出露新生代地层,包括三叠系、侏罗系、白垩系等。三叠系为浅海相砾岩、砂岩、粉砂岩、泥岩、煤层等;侏罗系为湖泊相砂岩、粉砂岩、泥岩等;白垩系主要为湖泊相沉积(吴鹏, 2009)。

楚雄盆地经历了复杂的构造演化历史,包括晚三叠世的海侵,卡尼期和瑞替期的海泛以及随后的海退等过程。盆地内部构造活动强烈,形成了多条深大断裂,对盆地的构造-沉积演化过程起到了重要控制作用(赖生华等, 2004)。

1.2 矿区地质

南华砷铊矿床位于楚雄盆地中部,紧邻马龙河断裂(图1a)。矿区周边地质构造深受红河大断裂

这一区域性地壳活动影响,导致区域构造线呈现出明显的北北西向延伸趋势。褶皱形态以复式背斜为主,其轴面大多倾向南西方向,这种不对称的褶皱形态不仅反映了该地区强烈的构造挤压应力,也预示着良好的成矿条件(张兴茂, 1998; 张忠等, 1999b)。

在矿井背斜构造的细部特征上,西翼较为平缓,且发育有多次级褶皱,显示出更为复杂的构造变形历史;而东翼则相对陡峭,甚至形成单斜状,这种明显的两翼差异对于矿液运移和矿体定位具有重要控制作用(图1b; 李建伟等, 2024)。此外,区内断裂构造发育,以北西向、北东向和北西西向三组断裂最为显著,这些断裂不仅控制了区内的水系分布,还为成矿流体的运移和矿质沉淀提供了通道和容矿空间(曹谏非, 1987)。马龙河逆断层纵贯全区,对矿区的整体构造格架和矿化过程产生了深远影响。北东走向的横断层则与矿化关系尤为密切(图1b; 张兴茂, 1998; 张忠等, 1999b)。

矿区地层自下而上三部分构成了一套相对完整的沉积序列(图1b)。下部地层具有显著的韵律性

特征,每一韵律层岩石类型从粗粒的砂岩、粉砂岩逐渐过渡至细粒的泥岩,反映了沉积环境的逐渐稳定与水体加深的过程,是典型的陆源碎屑沉积记录。中部地层,俗称“黄层”,以其独特的岩性特征和显著的矿化现象成为矿区的核心地层(张兴茂, 1998; 张忠等, 1999b)。该段地层厚度达 285 m, 是主要的赋矿岩层。岩性上, 该段以黑灰色细层纹状碳质泥质白云岩、碳质泥质灰岩和白云质泥岩为主, 这些岩石类型间的相变带往往成为矿体赋存的有利部位。上部地层, 厚度相对较薄, 主要由暗紫红色泥岩、粉砂质泥岩以及灰紫色薄层状泥质粉砂岩和细砂岩组成。

1.3 矿体特征

主要含矿层为上侏罗统江边组的雄黄厂段, 其中砷铋矿体主要赋存于混杂岩相变带内的特定岩性组合中, 如黑灰色细层纹状碳质泥质白云岩等(图 2a、2b)。矿体形态多样, 包括脉状、透镜状和似层状, 其分布与地层走向一致, 矿化多层且较连续(图 2c~2f), 矿化层长度可达 650~850 m, 仅雄黄厂段就有 15 个小矿化层。矿体沿走向存在膨胀和收缩现象, 最大含矿层沿走向延伸超过 800 m, 宽度在 1.0~1.1 m 之间。

2 分析方法

本次工作选取南华砷铋矿床主矿体代表性样品进行测试分析, 样品主要采集于新鲜矿体露头 and 坑道。

扫描电镜(SEM)分析在广州市拓岩检测技术有限公司完成, 场发射扫描电镜型号为 TESCAN MIRA 3。测试前对样品进行镀碳处理, 工作电场电压为 25 kV, 每 8 s 扫描一次, 工作电流 10 nA, 在 300~500 倍的放大倍率下获得图像。由于视野小, 一些图像显示为多个 CL(BSE、SE)图像的拼接图。样品表面元素成分的定性分析利用 EDS 探测器(EDAX Element EDS detector)获取。

雄黄、雌黄、磁黄铁矿和黄铁矿的电子探针(EPMA)点分析在广州市拓岩检测技术有限公司的 JEOL(日本电子)JXA-iSP100 型电子探针显微分析仪上进行观察分析, 仪器的工作电压为 20 kV, 工作电流为 10 nA, 电子束束斑为 20 μm , 所有数据采用 ZAF 法进行基体校正, 标准样品为英国 MAC 矿物/金属标准和中国国家标准样品 GSB, 电子探针打点

位置的确定, 先放大到最大倍数, 选取表面光滑, 平整的位置, 分析元素选择 Ti、As、S、O、Pb、Ca、Sb、Mg、Zn、Fe、Se、Cu、Ni、Co、Mn。面分析在云南大学现代分析测试中心进行, 仪器为 JEOL(日本电子)JXA-iSP100 型电子探针显微分析仪, 面扫元素选择 As 和 Ti。

3 分析结果

3.1 矿物学分析结果

南华砷铋矿床矿石结构主要为他形、半自形粒状和球粒状结构, 也见有自形晶粒、放射状、针状和柱状结构。矿石构造以细脉网脉状、致密块状、条带状、浸染状、薄膜状、晶洞状和球粒状为主(图 3、图 4)。矿石矿物主要为雄黄(As_4S_4)和雌黄(As_2S_3), 次为黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿等(图 3、图 4)。脉石矿物主要为白云石、方解石、石英, 次为钾长石、钠长石、石膏、重晶石、镁毒石 [$\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$]、砷酸盐类矿物、臭葱石等(图 3、图 4)。据矿物组合和生成顺序, 南华砷铋矿床可分为热液和表生成矿两个阶段。白云石为主要脉石矿物, 呈他形粒状致密结构(图 3a~3c), 或含铁质呈浅红色。石英呈他形粒状, 多与雄黄共生(图 3d、3e、4f), 亦见石英细脉穿切白云石。臭葱石呈他形粒状, 多与磁黄铁矿共生(图 3f)。镁毒石呈他形(图 4b)。钾长石呈他形粒状, 细脉状构造(图 3d、3e)。方解石、石英、石膏、重晶石、砷酸盐矿物等沿矿石裂隙充填(图 3h、3i; 图 4a~4e)。方解石呈半自形-他形结构, 粗脉穿切围岩白云岩(图 4d、4e)。石膏呈他形, 粒径为 0.2~0.3 mm, 多呈板条状位于裂隙之中。重晶石呈他形粒状, 粒径 0.1~0.2 mm。此外, 偶见闪锌矿、方铅矿、黄铜矿颗粒呈斑点状分布于白云岩中, 一般粒径 0.02 mm(图 3g)。按矿物组合和穿切关系, 成矿热液 I 期包括雄黄、雌黄、黄铁矿、磁黄铁矿、石英、石膏、白云石、方解石、方铅矿、黄铜矿、铋矿物。II 期以雄黄为主, 还包括雌黄、石英、铁白云石、方解石、方铅矿、闪锌矿和铋矿物。表生氧化阶段主要为石膏、重晶石、砷酸盐类矿物、黏土矿物等表生矿物。

3.2 电子探针(EPMA)结果

雄黄作为南华砷铋矿床的主要矿石矿物, 其化学组成见表 1。雄黄中 Ti 元素含量 $\leq 0.59\%$ (均值 0.13%, $n=36$), 且 I 期雄黄中 Ti 含量 $\leq 0.59\%$ (均



图2 南华砷铊矿床野外露头及手标本照片

Fig. 2 Field photos and hand specimen photos of the Nanhua As-Tl deposit

a—南华砷铊矿床赋矿地层(上侏罗统江边组),主要岩性为薄层白云岩和紫红色、黄色、薄质中层状泥岩; b—砷铊矿脉切穿泥质白云岩; c—雄黄矿石裂隙表面见片状红色砷酸盐矿物与板条状石膏; d—雄黄与白云岩顺层产出,两期雄黄有明显纵横穿切关系,岩石裂隙中可见红色砷酸盐矿物; e—两期雄黄颜色略有不同, I 期雄黄颜色为橘黄色, II 期雄黄为橘红色; f—II 期雄黄呈细脉穿切围岩白云岩与早期粗脉顺层 I 期雄黄

a—the ore-bearing strata of the Nanhua arsenic-thallium deposit (Upper Jurassic Jiangbian Formation) mainly consist of thin-bedded dolomite and purple-red yellow, thin-bedded and medium-bedded argillaceous dolomite; b—the arsenic-thallium veins cut through argillaceous dolomitic dolomite; c—on the fracture surface of realgar ore, flaky red arsenate minerals and tabular gypsum can be seen; d—realgar and dolomite occur in parallel with the bedding, and there is a clear cross-cutting relationship between the two generations of realgar, with red arsenate minerals visible in the rock fractures; e—the colors of the two generations of realgar are slightly different, with Rlg1 being orange-yellow and Rlg2 being orange-red; f—Rlg2 forms fine veins that cut through the host dolomite and earlier coarse veins of Rlg1 that occur parallel to the bedding

值 0.13%), Rlg2 中 Tl 含量 $\leq 0.16\%$ (均值 0.02%), I 期雄黄中 Tl 含量明显高于 II 期雄黄。As 含量为 68.32%~70.97% (均值 70.33%), S 含量为 29.14%~30.26% (均值 29.86%), O 含量 $\leq 0.29\%$ (均值

0.13%), Pb 含量 $\leq 0.16\%$ (均值 0.03%), Ca 含量非常低, 大多低于检测限, Sb 含量最高值为 0.06%, Mg 含量 $\leq 0.09\%$ (均值 0.03%), Zn 含量 $\leq 0.04\%$ (均值 0.01%), Fe 含量 $\leq 0.03\%$ (均值 0.01%),

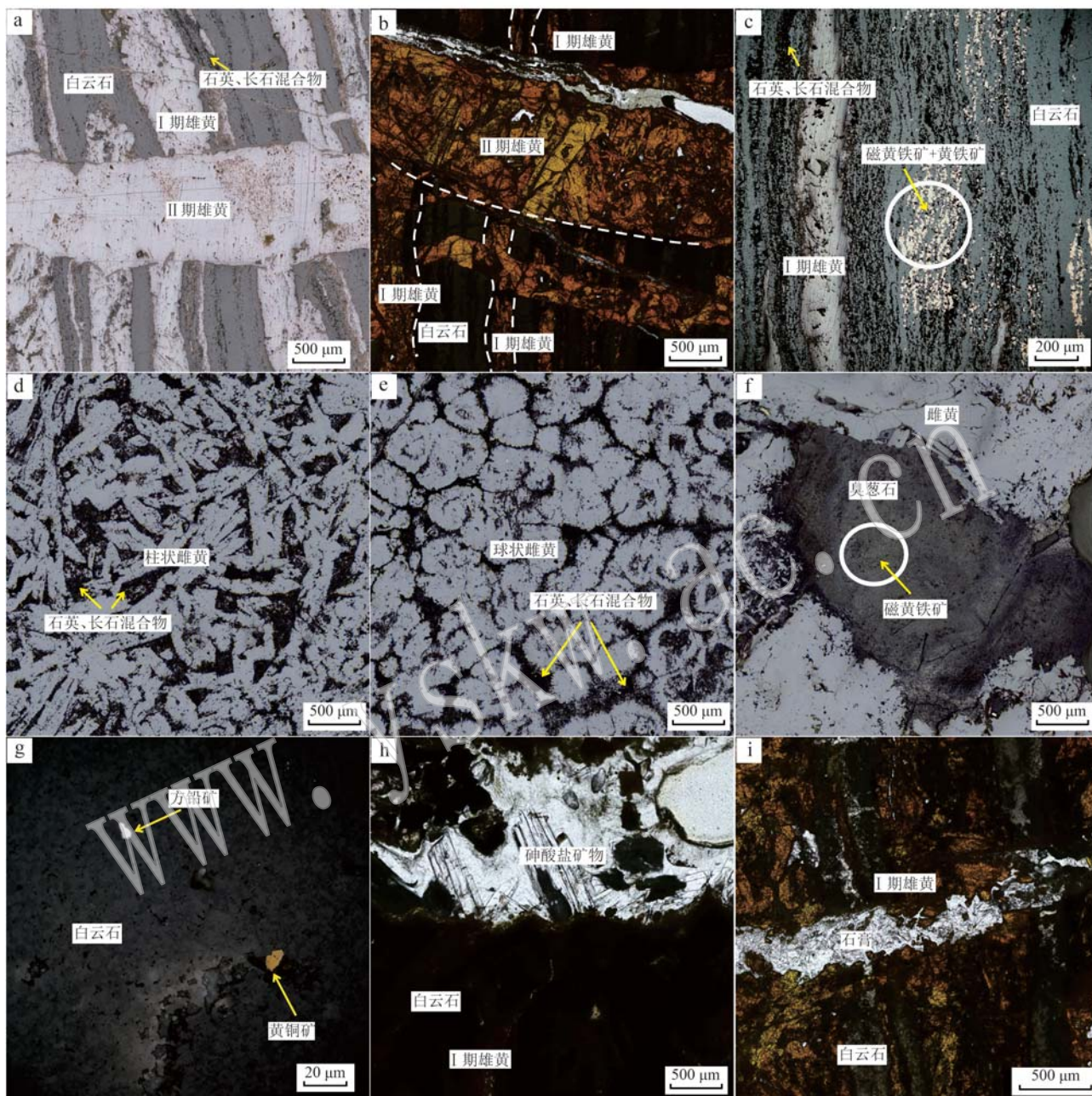


图 3 南华砷铊矿床光学镜下组图

Fig. 3 Microscopic view of the Nanhua As-Tl deposit

a—II 期雄黄穿切 I 期雄黄、白云石和铁质白云石(反射光); b—II 期雄黄穿切 I 期雄黄(单偏光); c—雄黄在围岩白云岩中顺层产出,磁黄铁矿呈粒状分布于白云石中(反射光); d—长柱状雌黄(反射光); e—球状雌黄(反射光); f—黄铁矿呈微小颗粒状分散在臭葱石中(反射光); g—方铅矿与黄铜矿颗粒(反射光); h—裂隙中的砷酸盐矿物(单偏光); i—裂隙中的石膏(单偏光)

a—Rlg2 cuts through Rlg1, dolomite and iron dolomite (reflected light); b—Rlg1 cuts through Rlg2 and Rlg3 (single polarized light); c—realgar occurs in the bedding plane in the host dolomite, and pyrrhotite is distributed in granular form in dolomite (reflected light); d—long columnar orpiment (reflected light); e—spherical orpiment (reflected light); f—pyrite is dispersed in marcasite in the form of tiny particles (reflected light); g—galena and chalcopyrite grains (reflected light); h—arsenate minerals in fractures (single polarized light); i—gypsum in fractures (single polarized light)

Mn 含量为 0.02%~0.06% (均值 0.04%)。I 期雄黄与 II 期雄黄除 Tl 含量外,其他元素含量大致相似。

雌黄也是南华砷铊矿床中主要的矿石矿物,其化学组成见表 2。雌黄中 Tl 元素含量 $\leq 0.17\%$ (均值 0.07%, $n=20$), 且柱状雌黄 ($\leq 0.13\%$, 均值 0.06%)

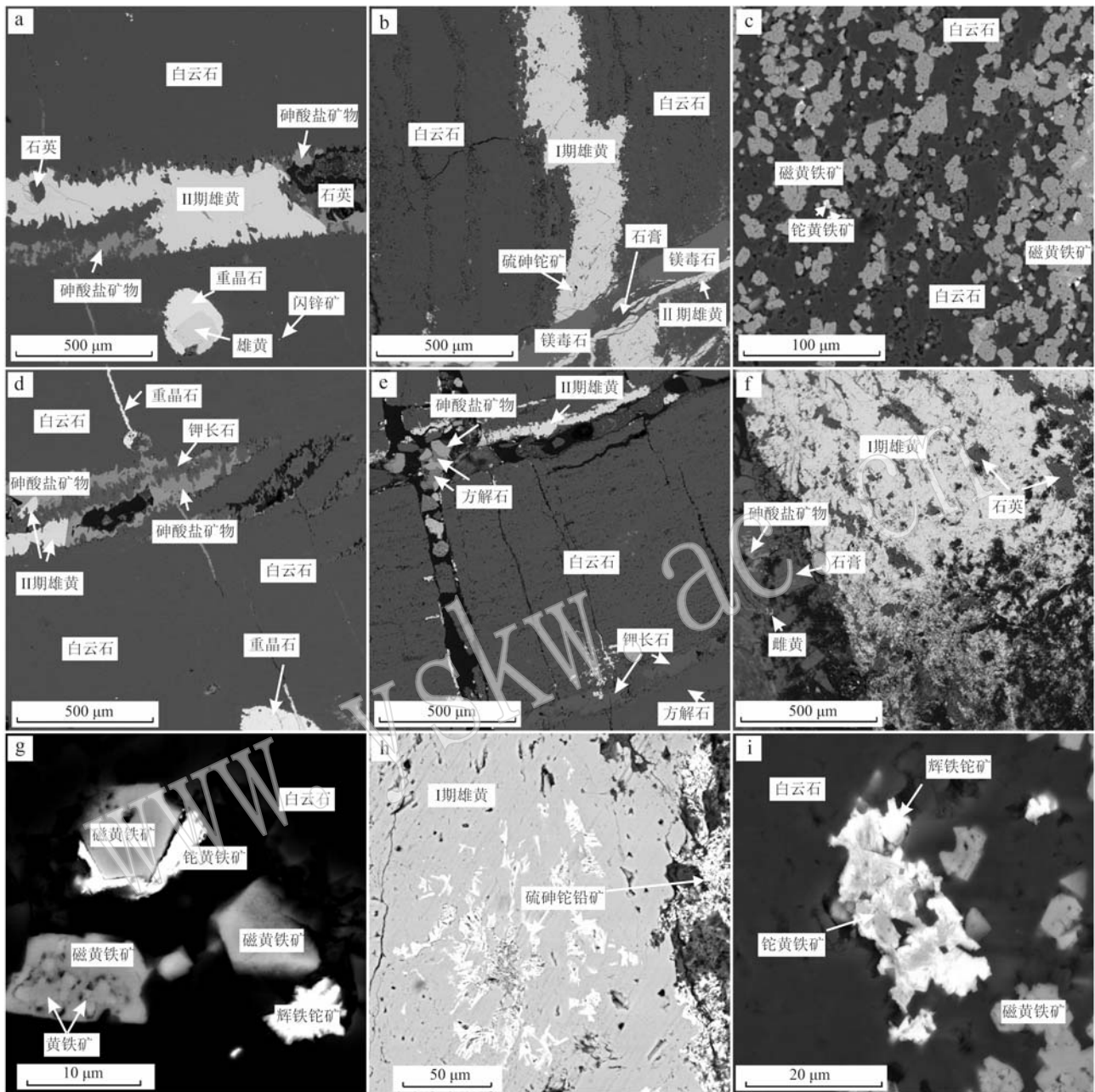


图4 南华砷铊矿床矿物背散射照片

Fig. 4 Backscattered electron image of minerals from the Nanhua As-Tl deposit

a—石英与II期雄黄共生,少量砷酸钙分布于雄黄附近,雄黄颗粒被重晶石包裹,有闪锌矿小颗粒分布于白云石中;b—I期雄黄中可见硫砷铊矿,II期细脉雄黄穿切I期粗脉雄黄及板条状镁毒石与石膏;c—磁黄铁矿,磁黄铁矿颗粒附近出现砷铊铁矿;d—重晶石细脉以及钾长石;e—块状方解石与方解石脉;f—雄黄与雌黄呈弥散性分布;g—砷铊铁矿生长在磁黄铁矿边缘,可见黄铁矿被磁黄铁矿交代的残余结构;h—I期雄黄中可见针柱状的硫砷铊铅矿;i—砷铊铁矿与辉铁铊矿共生

a—quartz coexisting with Rlg2, with a small amount of calcium arsenate distributed near realgar, realgar grains are enclosed by barite, and small grains of sphalerite are distributed in dolomite; b—in Rlg1, arsenopyrite-tellurite can be observed. fine veins of realgar of stage II cut through coarse veins of realgar of stage I, as well as prismatic magnesio-tobermorite and gypsum; c—pyrrhotite can be seen, with tellurite grains appearing near pyrrhotite grains; d—fine veins of barite and potassium feldspar can be observed; e—massive calcite and calcite veins can be seen; f—realgar and orpiment are diffusely distributed; g—tellurite grows on the edge of pyrrhotite, and the residual structure of pyrite replaced by pyrrhotite can be seen; h—in Rlg1, acicular arsenopyrite-tellurite-Pb can be observed; i—tellurite coexisting with ferrosite

表 1 南华砷铊矿床雄黄化学组成

 $w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of realgar from the Nanhua As-Tl deposit

测点	期次	颜色	Tl	As	S	O	Pb	Sb	Mg	Zn	Fe	Mn
NH-17-2-8	I	橘黄	0.30	69.83	29.84	0.09	0.03	—	0.07	0.02	0.02	0.06
NH-17-2-9	I	橘黄	0.13	70.63	29.65	0.21	0.04	—	0.09	0.02	0.03	0.05
NH-17-2-10	I	橘黄	0.03	70.91	29.94	0.15	0.02	0.01	0.07	—	0.01	0.01
NH-17-2-11	I	橘黄	0.13	70.18	29.81	0.16	0.03	—	0.09	0.04	0.02	0.05
NH-17-2-12	I	橘黄	0.08	70.59	29.58	0.16	—	—	0.06	0.02	0.01	0.04
NH-17-2-13	I	橘黄	0.01	68.32	30.02	0.06	—	—	0.07	0.01	—	0.05
NH-17-2-14	I	橘黄	0.04	70.21	29.14	0.20	—	—	0.07	—	0.00	0.03
NH-17-2-15	I	橘黄	—	70.17	30.00	0.20	—	0.02	0.07	—	—	0.04
NH-17-2-16	I	橘黄	0.00	70.03	30.26	0.08	—	—	0.07	—	0.01	0.05
NH24-17-2-R1	I	橘黄	0.34	70.74	29.52	0.13	0.16	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03
NH24-17-2-R2	I	橘黄	0.31	70.69	29.85	0.05	0.06	0.02	0.01	—	0.02	0.03
NH24-17-2-R3	I	橘黄	0.59	69.68	30.03	0.06	0.10	0.03	0.01	0.04	—	0.04
NH-17-2-1	II	橘红	—	70.44	29.93	0.13	0.02	0.00	0.06	—	—	0.04
NH-17-2-2	II	橘红	0.06	70.43	29.86	0.10	0.00	0.06	0.07	0.01	—	0.03
NH-17-2-3N	II	橘红	0.02	70.64	29.84	0.06	0.04	—	0.07	0.01	—	0.06
NH-17-2-4	II	橘红	—	70.53	29.84	0.16	0.04	0.02	0.07	0.01	—	0.05
NH-17-2-5	II	橘红	—	70.16	29.94	0.06	—	—	0.08	0.04	0.01	0.06
NH-17-2-6	II	橘红	—	69.41	30.16	—	0.03	—	0.07	—	—	0.05
NH-17-2-7	II	橘红	0.01	70.51	30.09	—	0.01	0.02	0.07	—	0.02	0.06
NH24-17-2-R4	II	橘红	0.09	70.60	30.13	0.28	0.09	—	—	0.02	0.01	0.04
NH24-17-2-R5	II	橘红	—	70.62	29.85	0.07	—	—	0.00	—	0.01	0.03
NH24-17-2-R6	II	橘红	—	70.97	29.80	0.16	—	—	—	—	—	0.02
NH24-17-2-R7	II	橘红	—	69.81	29.92	0.07	—	—	—	0.01	—	0.04
NH24-17-2-R8	II	橘红	—	70.51	30.06	0.16	—	—	—	0.02	0.00	0.02
NH24-17-2-R9	II	橘红	0.16	70.82	30.08	0.17	—	0.05	—	—	—	0.04
NH24-17-2-R10	II	橘红	—	70.20	30.07	0.15	—	—	—	0.01	0.00	0.03
NH24-16-R1	II	橘红	—	70.19	30.11	0.02	0.11	0.00	—	—	0.01	0.03
NH24-16-R2	II	橘红	—	70.69	29.62	0.03	—	—	0.01	—	0.02	0.03
NH24-16-R3	II	橘红	—	70.92	29.94	0.11	—	—	0.01	0.01	0.00	0.02
NH24-16-R4	II	橘红	—	70.48	29.64	0.19	—	0.01	0.00	0.00	0.03	0.04
NH24-16-R5	II	橘红	—	70.34	29.48	0.23	0.06	0.02	0.00	0.03	—	0.02
NH24-11-R1	II	橘红	0.09	69.60	29.56	0.29	0.09	—	0.00	—	0.01	0.03
NH24-11-R2	II	橘红	—	70.66	29.80	0.19	—	—	—	—	0.01	0.00
NH24-11-R3	II	橘红	—	70.35	29.68	0.23	—	0.01	—	—	0.01	0.05
NH24-11-R4	II	橘红	—	70.77	29.86	0.15	—	0.02	0.00	0.02	—	0.02
NH24-11-R5	II	橘红	0.04	70.12	30.20	—	—	—	—	—	—	0.05

注:“—”代表低于检测限。

与球形雌黄 ($\leq 0.17\%$, 均值 0.07%) 中 Tl 含量差别不大。As 含量为 $59.63\% \sim 61.63\%$ (均值 60.92%), S 含量为 $38.43\% \sim 39.24\%$ (均值 38.79%), O 含量为 $0.06\% \sim 0.76\%$ (均值 0.34%), Pb 含量 $\leq 0.09\%$ (均值 0.01%), Sb 含量 $\leq 0.03\%$ (均值 0.01%), Mg 的含量大多低于检测限, 最高值为 0.01% , Zn 含量 $\leq 0.05\%$ (均值 0.01%), Fe 含量 $\leq 0.04\%$ (均值 0.01%)。Ca 和 Mn 的含量非常低, 几乎都低于检测限。柱状雌黄与球状雌黄中所有元素含量较为相似。

黄铁矿化学组成见表 3。黄铁矿中 Tl 元素含量为 $0.04\% \sim 0.18\%$ (均值 0.10% , $n=26$)。As 含量为 $1.79\% \sim 3.43\%$ (均值 2.57%), Fe 含量为 $44.89\% \sim 46.83\%$ (均值 45.76%), S 含量为 $50.61\% \sim 52.39\%$ (均值 51.48%), Pb 含量 ≤ 0.15 (均值 0.04%), Sb 含量 $\leq 0.02\%$ (均值 0.01%), Se 含量 $\leq 0.03\%$ (均值 0.01%), Cu 含量 $\leq 0.03\%$ (均值 0.01%), Ni 与 Co 的含量低, 大多低于检测限, Mn 的含量大多低于检测限, 最高为 0.01% 。

磁黄铁矿化学组成见表 4。磁黄铁矿中 Tl 元素

表 2 南华砷铊矿床雌黄化学组成

 $w_B/\%$

Table 2 Chemical composition of orpiment from the Nanhua As-Tl deposit

测点	形状	Tl	As	S	O	Pb	Sb	Mg	Zn	Fe	Mn
NH24-32-1-1-1	柱状	0.02	60.99	39.24	0.06	—	0.01	—	—	—	—
NH24-32-1-1-2	柱状	0.09	61.27	38.83	0.26	—	—	—	—	0.02	—
NH24-32-1-1-3	柱状	0.01	61.56	39.21	0.22	—	—	—	—	0.02	—
NH24-32-1-1-4	柱状	0.13	61.63	39.00	0.15	0.03	—	—	—	—	—
NH24-32-1-1-5	柱状	0.12	61.32	38.65	0.19	—	0.03	0.01	0.05	—	—
NH24-32-1-1-6	柱状	0.11	61.27	38.94	0.14	—	—	0.01	—	—	—
NH24-32-1-1-7	柱状	—	61.04	38.91	0.33	—	—	0.01	—	0.04	—
NH24-32-1-1-8	柱状	0.02	61.52	38.81	0.26	—	0.01	—	0.01	0.01	—
NH24-32-1-1-9	柱状	0.11	61.60	38.93	0.14	—	0.01	—	—	0.01	—
NH24-32-1-10	柱状	0.04	60.80	39.11	0.17	—	—	0.01	0.03	—	—
NH24-32-2-1-1	球状	0.06	61.01	38.62	0.52	0.01	0.02	—	—	0.01	—
NH24-32-2-1-2	球状	0.03	60.81	38.56	0.71	—	—	—	—	—	—
NH24-32-2-1-3	球状	0.12	59.92	38.43	0.41	—	—	0.00	—	0.01	—
NH24-32-2-1-4	球状	0.08	59.63	38.62	0.76	0.09	—	0.00	—	0.01	—
NH24-32-2-1-5	球状	0.05	61.21	38.62	0.51	0.03	—	—	0.02	0.01	—
NH24-32-2-1-6	球状	0.10	60.39	38.47	0.40	—	—	0.01	0.01	—	—
NH24-32-2-1-7	球状	0.03	60.07	38.79	0.47	0.02	—	—	0.02	—	—
NH24-32-2-1-8	球状	0.17	61.09	38.63	0.16	—	—	—	—	—	—
NH24-32-2-1-9	球状	0.02	60.93	39.01	0.32	0.02	—	0.01	—	0.01	0.00
NH24-32-2-1-10	球状	0.00	60.95	38.44	0.48	—	—	—	0.01	—	—

注：“—”代表低于检测限。

表 3 南华砷铊矿床黄铁矿化学组成

 $w_B/\%$

Table 3 Chemical element composition of pyrite from the Nanhua As-Tl deposit

测点	Tl	As	Fe	S	Pb	Sb	Se	Cu	Ni	Co	Mn
NH24-6-7	0.09	2.18	46.83	51.67	0.04	0.01	—	0.00	—	—	—
NH24-6-8	0.18	2.67	45.02	50.86	0.02	0.00	0.01	0.01	—	0.00	—
NH24-6-9	0.10	2.57	45.70	51.42	—	0.00	—	—	—	0.00	—
NH24-6-10	0.04	1.79	45.81	51.53	0.02	—	0.00	0.01	—	—	—
NH24-6-11	0.05	2.60	45.81	52.39	—	—	—	0.00	—	0.00	—
NH24-6-12	0.15	2.89	45.58	52.29	0.02	0.01	0.01	—	—	0.01	—
NH24-6-13	0.08	2.10	45.37	51.49	—	0.00	—	—	—	—	—
NH24-17-2-2	0.12	2.63	46.12	51.47	0.02	—	0.01	—	—	—	—
NH24-17-2-3	0.07	1.95	46.42	51.83	—	0.01	0.01	—	—	0.00	—
NH24-17-2-4	0.10	2.37	46.25	51.49	0.01	0.01	—	0.00	—	—	—
NH24-17-2-6	0.10	2.85	45.71	51.40	—	—	0.01	—	—	—	—
NH24-17-2-7	0.11	2.57	45.36	52.01	—	—	0.02	—	—	0.00	—
NH24-17-2-9	0.04	2.34	46.30	51.30	—	0.02	0.01	0.03	—	0.01	—
NH24-17-2-11	0.14	2.56	44.89	50.87	—	—	0.01	0.00	—	0.01	—
NH24-17-2-12	0.10	2.44	45.78	51.89	—	—	0.00	—	—	—	—
NH24-17-2-13	0.12	2.88	45.73	51.60	0.01	0.01	0.02	0.00	—	—	—
NH24-17-2-15	0.09	2.84	45.42	51.85	—	—	—	0.01	—	—	0.01
NH24-17-2-18	0.08	2.74	46.05	51.97	0.02	0.00	0.00	—	0.00	—	—
NH24-17-2-19	0.10	3.43	45.17	51.24	—	—	—	0.01	—	—	—
NH24-17-2-20	0.09	2.69	45.57	51.58	—	—	—	—	—	—	—
NH24-17-2-21	0.15	3.04	45.68	51.24	—	—	—	0.00	—	0.00	—
NH24-17-2-22	0.16	2.82	45.01	50.61	—	0.01	0.01	—	—	—	0.00
NH24-17-2-23	0.18	2.98	45.34	51.60	—	0.01	0.01	—	—	—	—
NH-17-1-Py5N-2	0.08	2.18	46.14	50.82	0.15	—	—	—	—	—	—
NH-17-1-Py3-2	0.09	2.44	46.21	50.85	0.07	—	—	0.02	—	—	—
NH-17-1-Py2-2	0.07	2.23	46.59	51.39	0.02	—	0.03	0.02	—	—	0.01

注：“—”代表低于检测限。

表 4 南华砷铊矿床磁黄铁矿化学组成

 $w_B/\%$

Table 4 Chemical element composition of pyrrhotite from the Nanhua As-Tl deposit

测点	Tl	As	Fe	S	Pb	Sb	Se	Cu	Ni	Co	Mn	Fe(at%)	分子式
NH-17-1-Py1	0.74	1.10	55.20	42.28	—	0.00	0.01	0.01	—	0.00	—	41.80	Fe _{0.750} S
NH-17-1-Py2	0.67	1.02	54.48	41.96	—	—	0.01	—	—	—	—	42.00	Fe _{0.746} S
NH-17-1-Py3	0.81	1.43	53.34	42.38	0.24	0.00	—	0.01	—	0.01	—	42.00	Fe _{0.723} S
NH-17-1-Py4	1.05	1.26	54.38	41.90	0.07	0.00	—	—	—	0.01	—	42.00	Fe _{0.745} S
NH-17-1-Py6	0.82	1.19	54.34	41.79	—	0.00	—	0.01	—	—	0.00	42.00	Fe _{0.747} S
NH-17-1-Py7	0.94	1.38	53.69	42.10	0.38	0.00	0.01	—	—	—	0.01	42.20	Fe _{0.732} S
NH-17-1-Py8	0.55	1.03	54.39	42.00	0.06	—	—	—	—	—	0.00	42.20	Fe _{0.744} S
NH24-6-1	1.08	1.27	53.56	42.47	0.05	—	—	—	—	—	—	42.20	Fe _{0.724} S
NH24-6-2	0.85	1.11	54.08	42.25	0.06	—	0.00	—	—	—	—	42.30	Fe _{0.735} S
NH32-2-1-1	1.68	1.57	53.35	41.76	—	—	—	—	—	—	0.01	42.30	Fe _{0.734} S
NH32-2-1-2	1.43	1.49	53.64	41.66	—	—	—	—	—	—	—	42.40	Fe _{0.739} S
NH32-2-1-3	1.66	1.72	52.57	42.02	—	0.00	0.02	0.01	—	—	—	42.40	Fe _{0.718} S
NH32-2-1-4	1.39	1.48	53.28	41.90	—	—	—	0.00	0.00	—	0.00	42.50	Fe _{0.730} S
NH24-17-2-1	1.89	1.83	52.69	41.74	0.12	0.00	—	0.01	—	—	—	42.50	Fe _{0.725} S
NH24-17-2-5	1.12	1.31	53.84	41.89	—	—	—	0.01	—	—	—	42.60	Fe _{0.738} S
NH24-17-2-8	1.08	1.27	53.78	42.25	0.01	0.01	0.00	—	—	—	—	42.70	Fe _{0.731} S
NH24-17-2-10	0.47	0.69	54.59	42.55	—	—	0.01	0.01	—	0.01	—	42.70	Fe _{0.737} S
NH24-17-2-14	0.71	1.12	53.87	42.34	0.17	0.01	—	—	—	—	—	42.70	Fe _{0.731} S
NH24-17-2-17	1.25	1.44	53.34	42.36	0.23	0.00	0.00	—	—	—	—	42.80	Fe _{0.723} S

注：“—”代表低于检测限。

含量为 0.47%~1.89% (均值 1.06%, $n=19$)。As 含量为 0.69%~1.83% (均值 1.30%), Fe 含量为 52.57%~55.20% (均值 53.82%), 比理论值低, S 含量为 41.66%~42.55% (均值 42.09%), Pb 含量 $\leq 0.38\%$ (均值 0.14%), Se 含量 $\leq 0.02\%$ (均值 0.01%), Cu 含量 $\leq 0.01\%$ (均值 0.01%)。Sb、Ni、Co 和 Mn 的含量低于检测限。

4 讨论

4.1 富铊矿物特征及指示意义

本研究发现,南华砷铊矿床主要富 Tl 矿物有 Tl 独立矿物、雄黄、雌黄、磁黄铁矿和黄铁矿。前人报道了铊黄铁矿 $\{[\text{Fe}, \text{Tl}][\text{S}, \text{As}]_2\}$ 、硫铊砷矿 $\{[\text{Tl}, \text{Pb}]_3\text{AsS}\}$ 、硫铊砷铅矿 $(\text{PbTlAs}_2\text{S}_3)$ 和辉铊砷矿 $(\text{TlFe}_2\text{S}_3)$ 共 4 种 Tl 独立矿物 (张宝贵等, 1995, 1996, 1998), 本次工作因采样数量有限, 仅发现铊黄铁矿、硫铊砷铅矿和辉铊砷矿 3 种 Tl 独立矿物。Tl 矿物颗粒细小, 常出现于晚期雄黄或磁黄铁矿附近, 或呈斑点状分布于白云石中 (图 4f~4i, 图 5)。除独立 Tl 矿物外, 雄黄是该矿床主要载 Tl 矿物之一, 具金刚光泽, 单偏光下呈橘红色或橙红色, 反射光下呈灰白色, 粒状或集合体状, 半自形-他形细粒

结构, 粒径 1~2 μm , 集合体常成网脉状或团斑状, 具多期次特征, 早期细粒团状或脉状雄黄顺层分布于细层纹状碳泥质白云岩中, 晚期雄黄呈中或细的不规则脉状穿切薄层状白云岩 (图 3c~3f), 透射光下可见橘红色雄黄和橙黄色副雄黄 (As_4S_4 ; 图 4b)。雌黄常与雄黄伴生, 柱状或球状, 他形结构, 呈微细粒层纹状散布于矿层中 (图 3d、3e)。磁黄铁矿分布极不均匀, 呈他形细粒碎裂结构分布于白云岩中, 粒径为 25~35 μm , 边缘共生铊黄铁矿 (图 4f)。黄铁矿颗粒极其微小, 粒径仅有 4~8 μm , 被磁黄铁矿交代残余 (图 4f)。因此, 南华砷铊矿床中的 Tl 主要以独立矿物和载 Tl 矿物 (如雄黄、雌黄、磁黄铁矿等) 形式存在, 这些矿物颗粒细小且具有多期次特征和特定的结构形态。

南华砷铊矿床矿石以细脉-网脉构造为主, 显示后生断裂控矿特征, 流体沿裂隙渗透沉淀。矿物组合 (雄黄-雌黄-碳酸盐矿物等) 与低温 ($<200^\circ\text{C}$) 富 As-Tl-Sb-Hg 成矿系统相似 (Deditius and Reich, 2016; Li *et al.*, 2024)。此外, 南华矿床雄黄的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -29.91‰ ~ -22.36‰ (涂光炽等, 1989), 指示硫来源于地层, 反映中生代陆相沉积环境中微生物参与了硫酸盐还原 (张宝贵等, 2000a)。本研究发现磁黄铁矿 Fe_{1-x}S (通常 $x=0\sim 0.223$) (黄

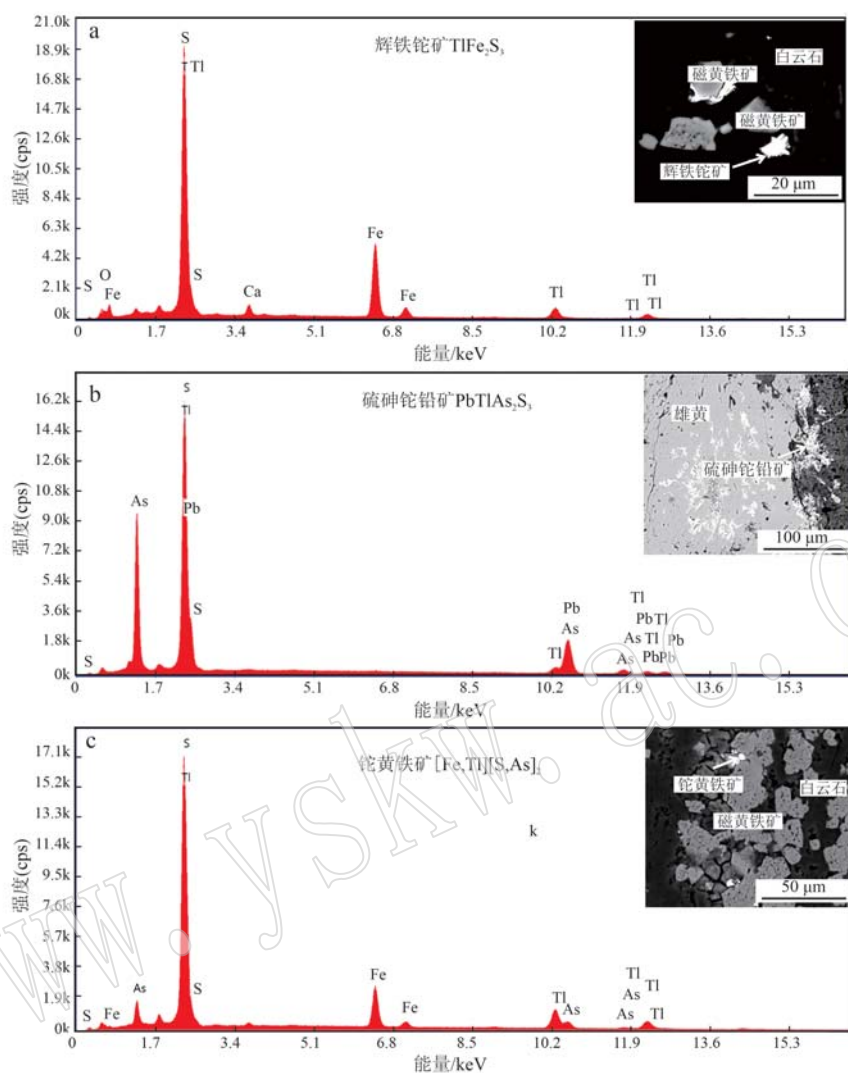


图 5 铊矿物能谱图

Fig. 5 Thallium mineral energy spectrum

民智等, 1983; 祝向平等, 2008; 杨镇等, 2014) 的硫缺陷 ($\text{Fe}/\text{S} < 1$) 可能与热液体系中的还原条件有关(顾连兴等, 1995)。因此, 本文认为南华矿床属于受构造控制的低温热液矿床, 在成因上可类比与盆地流体有关的低温热液型矿床(熊先孝, 1999)。

前人研究表明, 雄黄和雌黄在很宽的温度范围内较稳定, 高硫逸度下, As 与富 S 流体更易形成雌黄 (As_2S_3), 而低硫逸度下, 倾向于生成雄黄 (As_4S_4) (Nordstrom and Archer, 2003)。成矿 I 期发育雄黄-雌黄共生组合, 成矿 II 期则以雄黄为主, 雌黄零星出现, 可能指示成矿过程中硫逸度逐渐降低。当雄黄在 $>200^\circ\text{C}$ 时不稳定, 可分解为雌黄和自然砷(熊先孝等, 1998), 然而, 南华矿床未观察到自然砷, 说明这种反应存在的可能性较小。成矿后期大量砷酸盐沿

矿石或围岩裂隙分布。砷酸盐(如臭葱石 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 形成于表生氧化, As^{5+} 需游离氧参与, 说明矿床后期暴露于地表氧化环境。石膏-重晶石-砷酸盐组合(图 6) 进一步指示后期氧化叠加。

4.2 铊的赋存状态

微量元素在矿物中的赋存形式包括类质同象、微细矿物子晶、纳米级微粒和纳米级流体包裹体等 (Large *et al.*, 2007; Belousov *et al.*, 2016; Luo *et al.*, 2025)。以黄铁矿和磁黄铁矿等热液矿床常见的硫化物, 通常含有 Co、Ni、Cr、Ti、Mn、Cu、Pb、Zn、Mo、Sn、Sb、Bi、Ag、Au、As、Se、Te、Tl、Ge 和 Ga 等元素。其中 Tl 作为一种兼具亲石和亲硫双重属性的稀散元素, 在地质体中既可形成独立矿物(如红铊矿)(陈代演, 1989; 张宝贵等, 2000b), 又因其地球

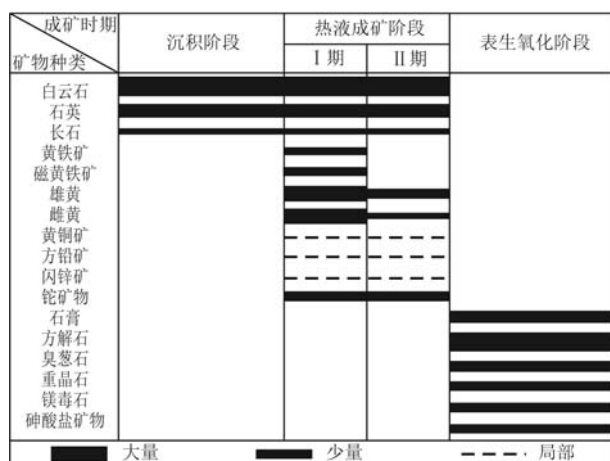


图6 矿物生成顺序图

Fig. 6 Mineral generation sequence diagram of the Nanhua As-Tl deposit

化学性质与 Fe、Hg、As、Au、Ag、Sb 等相似,常以微量元素的形式进入黄铁矿(白铁矿)、毒砂、辰砂、雄黄、雌黄和辉锑矿等矿物中(涂光炽等, 2004),在特定地球化学条件下表现出显著的超常富集特征。

南华砷铊矿中雄黄的 Tl 含量最高可达 0.594%,且 I 期雄黄 Tl 含量为 II 期的 3~4 倍,这表明铊的沉淀富集主要发生在成矿早期热液阶段。元素相关性分析表明(图 7),雄黄中 Tl 与 Pb 呈中等正相关关系($r=0.58$),与 Zn、Sb 和 Fe 呈弱正相关关系,在电镜下未观察到亚微米级包体,说明雄黄中 Tl 元素主要以类质同象替代 As 的形式存在。同时在 BSE 图像下可观察到独立铊矿物如铊黄铁矿($[\text{Fe}, \text{Tl}]_3[\text{S}, \text{As}]_2$)、硫铊砷铅矿($\text{PbTlAs}_2\text{S}_3$)、辉铊铊矿(TlFe_2S_3)呈细粒(4~10 μm)分布在雄黄中。

雌黄有柱状与球状两种形态,但两种形态的雌黄中 Tl 含量无明显差异(图 8a、8b)。相关性分析显示,Tl 与 Fe 和 Mn 呈弱负相关关系($r=-0.33$, $r=-0.3$),表明 Tl 可能同样以类质同象置换方式进入雌黄晶格,而 Fe 和 Mn 在还原性硫化物体系中溶解度较低,倾向于形成独立矿物(如黄铁矿、菱锰矿),导致两者在雌黄中的富集存在竞争性排斥,故雌黄中 Tl 含量(均值 0.067%)很低。

黄铁矿是一种广泛分布的硫化物,因其晶体结构相对简单,能够容纳多种微量元素如 Cu、Pb、Zn、Au、Ag、Co、Ni、As、Sb、Se、Te、Hg、Tl 和 Bi 等(Large *et al.*, 2009; Deditius *et al.*, 2014; Manceau *et al.*, 2018; George *et al.*, 2019)。这些微量元素主要通

过类质同象替代方式进入黄铁矿晶格,二价阳离子可直接取代 Fe^{2+} ,一价和三价阳离子通过耦合替代 Fe^{2+} ,而阴离子则替代 S^{2-} (D'Orazio *et al.*, 2017)。研究表明,Tl 在黄铁矿中通常以 Tl^+ 形式存在,并通过与三价离子耦合替代 Fe^{2+} 进入晶格(Mederski *et al.*, 2022)。Tl 在黄铁矿中的赋存状态显著受 As 影响,当 $\text{Tl}/\text{As}<1$ 时,Tl 往往以固溶体形式存在;而 $\text{Tl}/\text{As}>1$ 时,反映热液中的 Tl 处于饱和状态,Tl 可能以纳米级独立矿物形式存在(Deditius and Reich, 2016)。南华砷铊矿床的热液黄铁矿 Tl/As 值均小于 1,证实黄铁矿中的 Tl 主要以类质同象方式存在。As 加入可以改变黄铁矿晶格,有利于大半径离子进入黄铁矿。As 取代 S^{2-} 可以增加与 Fe^{2+} 具有相似离子半径的元素的吸收,如 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^+ ,而 As 取代 Fe^{2+} 会增强大半径阳离子的吸收,如 Au^+ 、 Ag^+ 和 Pb^{2+} (Michel *et al.*, 1994; Deditius *et al.*, 2008; Gregory *et al.*, 2015)。本研究的元素相关性分析表明,南华砷铊矿的黄铁矿中 Tl 与 As 呈中等-强正相关(与安徽香泉铊矿床特征一致)(范裕等, 2007),与 Fe 呈中等负相关,与 Pb 呈弱负相关;同时 As 与 S 呈中等负相关(图 7),由此判断 As^{3+} 是替代 S^{2-} ,替代机制为 $2\text{Tl}^+ \leftrightarrow \square + \text{Fe}^{2+}$, $\square$ 代表空位。

南华砷铊矿磁黄铁矿呈现出显著的 Tl 富集特征(最高达 1.89%)及 As-Tl 共富集(表 4)。通过选取某颗粒径较大的磁黄铁矿进行电子探针面扫分析,Tl 和 As 的富集区域具有明显的空间耦合性,二者均富集于磁黄铁矿边缘而核部未见(图 8c、8d)。微区分析数据显示,Tl 在磁黄铁矿中呈不均匀分布状态,其含量与 As 呈现强烈的正相关性(图 8e),这种耦合关系比黄铁矿中观测到的更为显著。元素相关性分析进一步表明,磁黄铁矿中存在 As-S-Fe-Tl 的复杂耦合替代关系:Tl 与 As 呈强烈正相关,与 Fe 呈强烈负相关,与 Fe 呈中等负相关(图 8f);同时 As 与 S 呈强烈负相关,与 Fe 呈中等负相关,说明磁黄铁矿中 Tl 主要替代 Fe,As 主要替代 Fe 和 S。基于磁黄铁矿特殊的价态特征($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 混合价态)及 Tl 的多价态特性(Tl^+ 和 Tl^{3+}),本研究推测替代机制为: $\text{As}^{3+} + \text{Tl}^+ + \text{Tl}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$,这也解释了该矿床磁黄铁矿中 Fe 元素含量(均值 42.3%)比理论值(47%)低的现象。

4.3 铊的富集特征

全球范围内铊矿床分布并不均一,主要集中在亚洲、北美洲和欧洲(Liu *et al.*, 2019)。典型矿床包

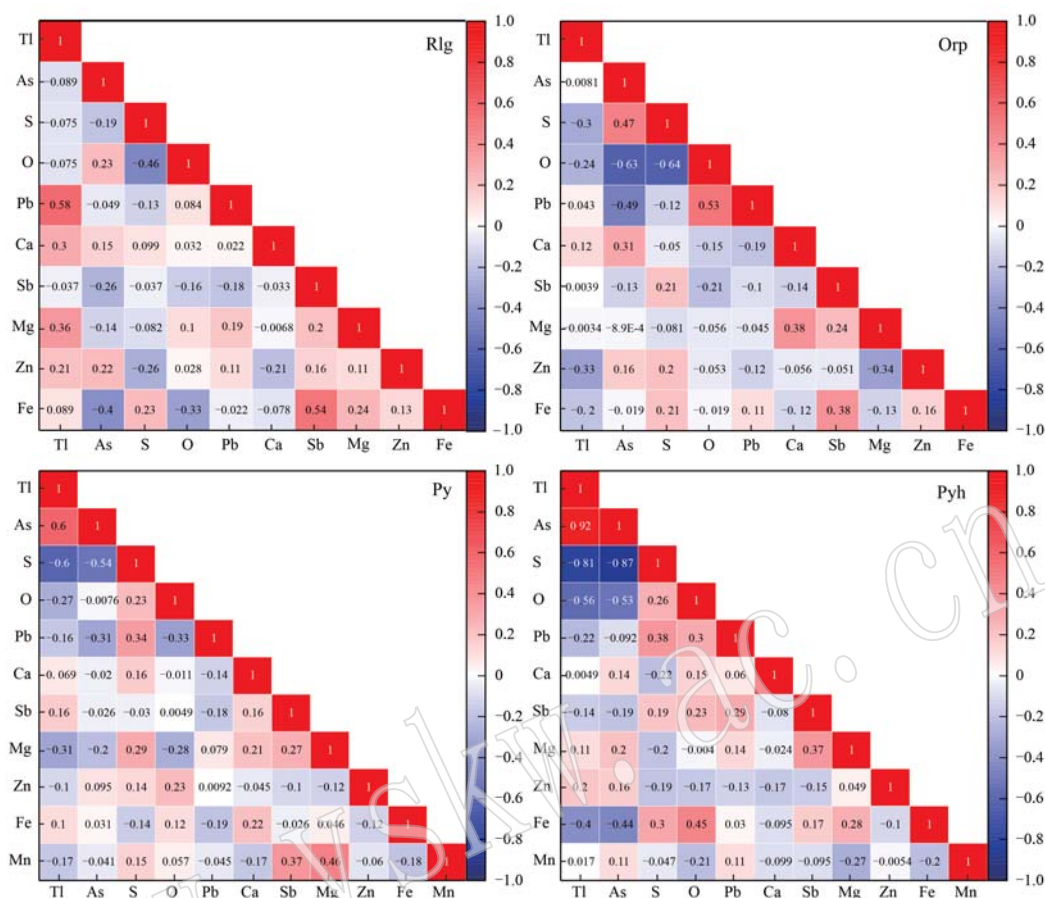


图7 雄黄(Rlg)、雌黄(Orp)、黄铁矿(Py)与磁黄铁矿(Pyh)中各元素相关性系数热图

Fig. 7 Heat map of correlation coefficients of elements in realgar(Rlg), orpiment(Orp), pyrite(Py) and pyrrhotite(Pyh)

括我国云南南华砷铊矿床(张兴茂, 1998)、贵州滥木厂汞铊矿床(张忠等, 1999a)、安徽香泉砷铊矿床(范裕, 2005)、美国卡林型金矿(Ikramuddin *et al.*, 1986)、北马其顿 Allchar 的 Au-As-Sb-Tl 矿床(Palinkaš *et al.*, 2018)以及发育数十种 Tl 磺酸盐的瑞士 Lengenbach Pb-Zn-Tl-As 矿床(Raber and Roth, 2018)等。贵州滥木厂汞铊矿床是我国报道的首例独立 Tl 矿床, 除少量 Tl 独立矿物外, Tl 主要富集于黄铁矿中(赵凤其等, 2022)。安徽香泉砷铊矿床中 Tl 也主要富集于黄铁矿中(范裕等, 2007)。我国西南地区是 Tl 矿床重要分布区之一, 除上述独立 Tl 矿床之外, 还有不少伴生 Tl 矿床, 如云南兰坪金顶矿床(8 167 t Tl; 姜凯等, 2014; 温汉捷等, 2020)和鲁甸火德红矿床(225 t Tl; 姜永果等, 2023)。火德红矿床是近年来新发现富 Tl 矿床, 其白铁矿中 Tl 含量高达 $711 \times 10^{-6} \sim 1\,410 \times 10^{-6}$, 远超黄铁矿中 Tl 含量 ($31.5 \times 10^{-6} \sim 479 \times 10^{-6}$, 周家喜等, 2021)。上述研究显示, 硫铁矿是除 Tl 独立矿物以外最重要载 Tl 矿物, 例如, 我

国滥木厂、香泉砷铊矿和金顶等矿床, 澳大利亚 McArthur River 矿床(Spinks *et al.*, 2021)和加拿大 Bathurst Mining Camp 矿床(Dehnavi *et al.*, 2018)等, 均以“硫铁矿型”Tl 矿化为典型特征。而南华砷铊矿床 Tl 赋存状态、主要载 Tl 矿物(磁黄铁矿、雄黄、雌黄等)等与上述矿床均有所不同(表 5), 可能代表一种特殊 Tl 矿床类型。

稀散元素的超常富集往往需要十分苛刻的条件和特殊的地球化学过程(温汉捷等, 2019)。矿床尺度上, 不同矿体、不同期次硫化物中 Tl 含量往往存在差异。因 Tl 具有一定挥发性, 有学者认为 Tl 主要在矿床晚期矿物相中出现, 就位于整个成矿系统的浅部和远端(George *et al.*, 2019)。也有学者认为 Tl 在流体演化早阶段或者特定阶段才会发生富集(Wang *et al.*, 2018)。因此, 揭示矿床尺度差异性富集机制, 对理解 Tl 成矿理论和指导找矿勘查具有重要意义。

本文认为南华砷铊矿床 Tl 富集于两个阶段: I

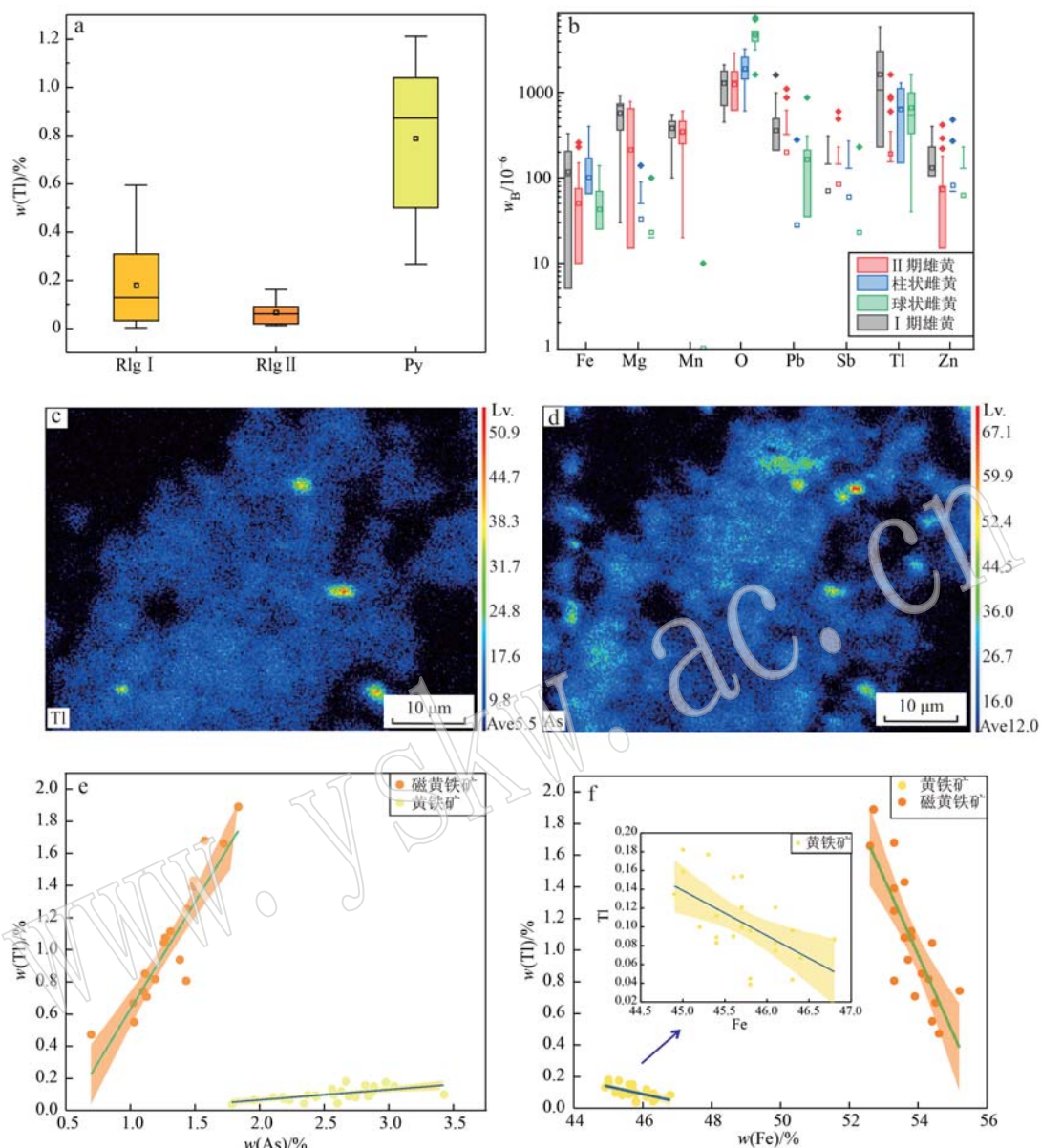


图8 南华砷铊矿床矿物元素含量及相关性图

Fig. 8 Mineral element contents and correlation diagrams of the Nanhua As-Tl deposit

a—磁黄铁矿、黄铁矿、雄黄与雌黄中铊元素含量箱状图；b—雄黄、雌黄中元素含量箱状图；c、d—磁黄铁矿中 Tl、As 元素探针面扫图

(Lv. 表示含量等级, Ave 为平均值)；e—磁黄铁矿与黄铁矿中 Tl、As 元素相关性；f—磁黄铁矿与黄铁矿中 Tl、Fe 元素相关性图

a—box plot of thallium content in pyrrhotite and pyrite, realgar and orpiment; b—box plot of content in realgar and orpiment; c, d—EPMA mapping of Tl and As elements in pyrrhotite (Lv. indicates the content grade, and Ave is the average value); e—correlation diagram of Tl and As in pyrrhotite and pyrite; f—correlation diagram of Tl and Fe in pyrrhotite and pyrite

阶段,热液流体来源或流经深部富 Tl 地质体,在低温、中-低硫逸度下,Tl 主要以 Tl^+ 或 $TlCl_n^-$ 络合离子形式迁移(张兴茂, 1996),经流体混合形成 Tl 矿物并随 I 阶段硫化物(如雄黄、雌黄、磁黄铁矿等)沉淀,与 I 阶段形成 Tl 矿物以及磁黄铁矿中高 Tl 含量吻合。II 阶段,热液流体中硫逸度降低, Tl^+ 倾向与

S^{2-} 共沉淀,形成部分 Tl 独立矿物,同时 Tl 随 II 阶段硫化物沉淀(如雄黄、雌黄等),或在 I 阶段矿物边部富集,形成 Tl 局部叠加富集,致使 Tl 分布呈现明显的“阶段性富集”特征。此外,表生阶段硫化物发生氧化,Tl 大多数进入水体中,造成 Tl 贫化(张兴茂, 1998)。

表 5 我国西南地区典型铊矿床特征

Table 5 Characteristics of typical thallium deposits in Southwest China

	南华铊矿床	火德红矿床	金顶铅锌矿床
大地构造背景	滇东凹陷褶皱带	滇东台褶带	三江造山带
成矿时代	燕山晚期	晚三叠世	古近纪
控矿构造	深大断裂和次级横断层,向斜、背斜核部	小江断裂等深大断裂	沱江大断裂及穹窿和逆冲推覆构造
岩浆岩	矿区内无侵入岩	矿区内无侵入岩	矿区内无侵入岩
赋矿围岩	中侏罗统泥炭质白云岩	中泥盆统白云岩	古近系砂岩、含砾砂岩、灰岩角砾岩
Tl 金属量	132 t	~225 t	8 167 t
Tl 独立矿物	硫铊矿、辉铊矿、硫铊矿和铊黄铁矿	无	无
富 Tl 矿物	雄黄、雌黄、磁黄铁矿、黄铁矿	白铁矿、黄铁矿	黄铁矿、白铁矿
成矿温度	70~187℃	90~330℃	105~219℃
成矿流体 pH 值	弱酸性	弱酸性	弱酸性
围岩蚀变	硅化和高岭土化	围岩蚀变较弱,多为白云石化及 褪色蚀变	黄铁矿化、白云石化、方解石化、 天青石化、硅化
参考文献	张兴茂, 1996, 1998; 本文	周家喜等, 2021; Luo <i>et al.</i> , 2022; 姜永果等, 2023	姜凯等, 2014; 王义杰等, 2025

磁黄铁矿是该矿床最富 Tl 矿物(图 7c)。磁黄铁矿往往形成于强还原、低硫逸度环境(Koski *et al.*, 1985; Zierenberg *et al.*, 1993; Suzuki *et al.*, 2008), 可分为单斜磁黄铁矿(Mpo: $\text{Fe}_{0.869}\text{S} \sim \text{Fe}_{0.887}\text{S}$)和六方磁黄铁矿(Hpo: $\text{Fe}_{0.887}\text{S} \sim \text{Fe}_{0.916}\text{S}$)两类,二者的形成温度存在显著差异(王濮, 1982)。Mpo 形成温度相对较低($<254^\circ\text{C}$; Kissin and Scott, 1982),其 Fe 含量为 46.5%~47.0%,而 Hpo 形成温度相对较高,Fe 含量为 47.0%~47.8%(Morimoto *et al.*, 1975; Kondoro, 1999)。电子探针分析结果显示,南华矿床磁黄铁矿的 Fe 含量为(41.8%~42.9%)低于理论值,对应的化学式为 $\text{Fe}_{0.718}\text{S} \sim \text{Fe}_{0.750}\text{S}$,其成分特征更接近于 Mpo,这一发现为铊元素在低温条件下的选择性富集提供了重要证据。此外,雄黄作为矿床中铊含量第二高的矿物,其富集特征进一步佐证了 Tl 倾向于在低温、低硫逸度的还原环境中富集的地球化学行为(刘昌涛等, 1997)。

综上,南华矿床 Tl 在不同矿物中富集差异明显,该差异性富集主要受富 Tl 流体、低硫逸度、低温还原环境等因素控制。

5 结论

(1) 南华铊矿床矿石矿物主要为雄黄和雌黄,次为黄铁矿、磁黄铁矿等。脉石矿物主要为白云石、方解石,次为石膏、重晶石、镁毒石、砷酸盐矿物、臭葱石等,矿石结构主要为他形粒状、半自形粒状和球粒状结构。矿石构造以细网脉状、致密块状、条带

状、浸染状和球粒状为主。

(2) 磁黄铁矿中 Tl 主要与 As 耦合替代 Fe,替代方式为 $\text{As}^{3+} + \text{Tl}^+ + \text{Tl}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$; 雄黄和雌黄中 Tl 主要类质同象替代 As; 黄铁矿中 Tl 直接替代 Fe,替代方式为 $2\text{Tl}^+ \leftrightarrow \square + \text{Fe}^{2+}$, $\square$ 代表空位。

(3) 南华铊矿床中除独立 Tl 矿物外,富 Tl 矿物主要有磁黄铁矿、雄黄等,其中磁黄铁矿中 Tl 含量最高,可达 1.89%(均值为 1.06%)。Tl 差异性富集可能与富 Tl 流体、低硫逸度、低温还原环境等因素有关。

致谢 感谢审稿专家与编辑老师对本文的细致审阅和提供的建设性修改意见,成文过程与中国科学院地球化学研究所黄智龙研究员展开了有益的讨论,论文写作与实验得到了云南大学现代分析测试中心刘拥军、卞龙春老师的指导和帮助,对此表示衷心感谢!

References

- Belousov I, Large R R, Meffre S, *et al.* 2016. Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, western Australia: Implications for gold and copper exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 79(4): 474~499.
- Cao Jianfei. 1987. Geological overview of realgar and orpiment deposits in China[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 9(1): 40~42 (in Chinese with English abstract).
- Chen Daiyan. 1989. The discovery of Lorandite in China and its study

- [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 9(2): 141~147 (in Chinese with English abstract).
- Deditius A P and Reich M. 2016. Constraints on the solid solubility of Hg, Tl, and Cd in arsenian pyrite[J]. *American Mineralogist*, 101(6): 1451~1459.
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, *et al.* 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140(17): 644~670.
- Deditius A P, Utsunomiya S, Renock D, *et al.* 2008. A proposed new type of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geological significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12): 2919~2933.
- Dehnavi A S, McFarlane C R M, Lentz D R, *et al.* 2018. Assessment of pyrite composition by LA-ICP-MS techniques from massive sulfide deposits of the Bathurst Mining Camp, Canada: From textural and chemical evolution to its application as a vectoring tool for the exploration of VMS deposits[J]. *Ore Geology Reviews*, 92: 656~671.
- D'Orazio M, Biagioni C, Dini A, *et al.* 2017. Thallium-rich pyrite ores from the apuan Alps, Tuscany, Italy: Constraints for their origin and environmental concerns[J]. *Mineralium Deposita*, 52(5): 687~707.
- Duan Hongyu and Wang Changming. 2022. Geochemistry and mineralization of a critical element: Thallium[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(6): 1771~1794 (in Chinese with English abstract).
- Fan Yu. 2005. The Study of Mineralization Process of Xiangquan Independent Thallium Deposits in He County, Anhui Province, China [D]. Anhui: Hefei University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Fan Yu, Zhou Taofa, Gabriel Voicu, *et al.* 2005. Metallogenic regularities of thallium deposits[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 24(1): 55~60 (in Chinese with English abstract).
- Fan Yu, Zhou Taofa, Yuan Feng, *et al.* 2007. Geological-geochemical features and genesis of Xiangquan independent thallium deposit in He County, Anhui Province[J]. *Mineral Deposits*, 26(6): 597~608 (in Chinese with English abstract).
- George L L, Biagioni C, Lepore G O, *et al.* 2019. The speciation of thallium in (Tl, Sb, As)-rich pyrite[J]. *Ore Geology Reviews*, 107: 364~380.
- Gregory D D, Large R R, Halpin J A, *et al.* 2015. Trace element content of sedimentary pyrite in black shales[J]. *Economic Geology*, 110(6): 1389~1410.
- Gu Lianxing, Yin Lin and Vokes F M. 1995. Intergrowths of hexagonal and monoclinic pyrrhotites and their genesis from massive sulphide deposits of Norway[J]. *Geological Journal of China Universities*, 1(1): 80 (in Chinese with English abstract).
- Huang Minzhi, Tang Shaohua, Huang Xuchen, *et al.* 1983. The genesis and evolution of pyrrhotite in some copper deposits in Tongling region[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences*, 5(1): 49~70, 119~120 (in Chinese with English abstract).
- Ikramuddin M, Besse L, and Nordstrom P M. 1986. Thallium in the carlin-type gold deposits[J]. *Applied Geochemistry*, 1(4): 493~502.
- Jiang Kai, Yan Yongfeng, Zhu Chuanwei, *et al.* 2014. The research on distributions of thallium and cadmium in the Jinding Lead-Zinc deposit, Yunnan Province[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 33(5): 753~758 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Yongguo, Zhou Jiaxi, Luo Kai, *et al.* 2023. The differential enrichment mechanism of thallium in the Huodehong MVT deposit, NE Yunnan Province, China: Evidence from EBSD, LA-ICPMS and TEM[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 39(10): 3002~3014 (in Chinese with English abstract).
- Kissin S A and Scott S D. 1982. Phase relations involving pyrrhotite below 350 degrees C[J]. *Economic Geology*, 77(7): 1739~1754.
- Kondoro J W A. 1999. Mössbauer study of vacancies in natural pyrrhotite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 289(1~2): 36~41.
- Koski R A, Lonsdale P F, Shanks W C, *et al.* 1985. Mineralogy and geochemistry of a sediment-hosted hydrothermal sulfide deposit from the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 90(B8): 6695~6707.
- Lai Shenghua, Yu Qian, Zhou Wen, *et al.* 2004. The development periods of fractures in the Late Triassic-Jurassic in the north Chuxiong Basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 31(5): 25~29 (in Chinese with English abstract).
- Large R R, Danyushevsky L, Hollit C, *et al.* 2009. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and carlin-style sediment-hosted deposits[J]. *Economic Geology*, 104(5): 635~668.
- Large R R, Maslennikov V V, Robert F, *et al.* 2007. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia[J]. *Economic Geology*, 102(7): 1233~1267.
- Li Jianwei. 2024. China Mineral Resources Encyclopedia Yunnan Volume: Antimony, Bismuth, Mercury, Bauxite, Rare Earths, Rare and

- Dispersed Elements, and Water Gas Minerals[M]. Beijing: Geological Publishing House, 388~390 (in Chinese with English abstract).
- Li S T, Liu J Z, Xia Y, *et al.* 2024. Distribution and enrichment of Au, Hg, and Tl in the Lanmuchang deposit, Guizhou, China[J]. *Minerals*, 14(6): 615.
- Liu Changtao, Xiong Xianxiao, Yao Chaomei, *et al.* 1997. Geochemistry of fluid inclusions associated with the realgar deposit in Shimen, Hunan[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 19(3): 183~188 (in Chinese with English abstract).
- Liu J, Luo X W, Sun Y Q, *et al.* 2019. Thallium pollution in China and removal technologies for waters: A review[J]. *Environment International*, 126: 771~790.
- Liu Yingchao, Hou Zengqian, Yue Longlong, *et al.* 2022. Critical metals in sediment-hosted Pb-Zn deposits in China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 67(4): 406~424 (in Chinese with English abstract).
- Luo K, Cugerone A, Fougereuse D, *et al.* 2025. Rapid crystal growth promotes the precipitation of nanoscale fluid inclusions rich in halogens and metals in colloform sphalerite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 398: 119~138.
- Luo K, Zhou J X, Sun G T, *et al.* 2022. The metallogeny of the Devonian sediment-hosted sulfide deposits, South China: A case study of the Huodehong deposit[J]. *Ore Geology Reviews*, 143: 104747.
- Manceau A, Merkulova M, Murdzek M, *et al.* 2018. Chemical forms of mercury in pyrite: Implications for predicting mercury releases in acid mine drainage settings[J]. *Environmental Science & Technology*, 52(18): 10 286~10 296.
- Mederski S, Pršek J, Majzlan J, *et al.* 2022. Geochemistry and textural evolution of As-Tl-Sb-Hg-rich pyrite from a sediment-hosted As-Sb-Tl-Pb±Hg±Au mineralization in Janjevo, Kosovo[J]. *Ore Geology Reviews*, 151: 105221.
- Michel D, Giuliani G, Olivo G R, *et al.* 1994. As growth banding and the presence of Au in pyrites from the Santa Rita gold vein deposit hosted in Proterozoic metasediments, Goiás State, Brazil[J]. *Economic Geology*, 89(1): 193~200.
- Morimoto N, Gyobu A, Mukaiyama H, *et al.* 1975. Crystallography and stability of pyrrhotites[J]. *Economic Geology*, 70(4): 824~833.
- Nordstrom D K and Archer D G. 2003. Arsenic Thermodynamic Data and Environmental Geochemistry: An Evaluation of Thermodynamic Data for Modeling the Aqueous Environmental Geochemistry of Arsenic. In *Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence*[M]. Boston; MA: Springer US, 1~25.
- Palinkaš S S, Hofstra A H, Percival T J, *et al.* 2018. Comparison of the Allchar Au-As-Sb-Tl Deposit, Republic of Macedonia, with Carlin-type Gold Deposits[M]. *Diversity in Carlin-Style Gold Deposits*. 20. Society of Economic Geologists.
- Raber T and Roth P. 2018. The lengenbach quarry in Switzerland: Classic locality for rare thallium sulfosalts[J]. *Minerals*, 8(9): 409.
- Shaw D M. 1952. The geochemistry of thallium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2(2): 118~154.
- Spinks S C, Pearce M A, Liu W H, *et al.* 2021. Carbonate replacement as the principal ore formation process in the Proterozoic McArthur River (HYC) sediment-hosted Zn-Pb deposit, Australia[J]. *Economic Geology*, 116(3): 693~718.
- Suzuki R, Ishibashi J I, Nakaseama M, *et al.* 2008. Diverse range of mineralization induced by phase separation of hydrothermal fluid: Case study of the yonaguni knoll IV hydrothermal field in the Okinawa trough back-arc basin[J]. *Resource Geology*, 58(3): 267~288.
- Tao Yan, Hu Ruizhong, Tang Yongyong, *et al.* 2019. Types of dispersed elements bearing ore-deposits and their enrichment regularity in Southwest China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(6): 1 210~1 230 (in Chinese with English abstract).
- Tu Guangzhi, Gao Zhenmin, Hu Ruizhong, *et al.* 2004. Dispersed Element Geochemistry and Mineralization Mechanisms[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Tu Guangzhi, Wang Xiuzhang, Chen Xianpei, *et al.* 1989. Geochemical studies of China's layered control ore deposits[J]. *Chemistry*, 56(10): 18~21 (in Chinese with English abstract).
- Wang C M, Yang L F, Bagas L, *et al.* 2018. Mineralization processes at the giant Jinding Zn-Pb deposit, Lanping basin, Sanjiang Tethys Orogen: Evidence from in situ trace element analysis of pyrite and marcasite[J]. *Geological Journal*, 53(4): 1 279~1 294.
- Wang Jianli and Zhao Xiafei. 2004. Sedimentary environments of the eastern part of the Chuxiong Basin in Yunnan during the Late Triassic[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 24(3): 58~64 (in Chinese with English abstract).
- Wang Pu. 1982. *Systematic Mineralogy*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 274~281 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yijie, Zhou Jiaxi, Wu Liang, *et al.* 2025. A study on the mineralogy and characteristics of Cd enrichment in smithsonites from the Jinding Pb-Zn deposit, Yunnan, China[J/OL]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 1~16. <https://doi.org/10.3724/j.issn.1007-2802.20250024> (in Chinese with English abstract).

- Wedepohl K H. 1995. The composition of the continental crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1 217~1 232.
- Wen Hanjie, Zhou Zhengbing, Zhu Chuanwei, *et al.* 2019. Critical scientific issues of super-enrichment of dispersed metals[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3 271~3 291 (in Chinese with English abstract).
- Wen Hanjie, Zhu Chuanwei, Du Shengjiang, *et al.* 2020. Gallium(Ga), germanium(Ge), thallium(Tl) and cadmium(Cd) resources in China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3 688~3 699 (in Chinese with English abstract).
- Wu Peng. 2009. Research on the Geological Geochemistry and Mineral Exploration Prediction of Sandstone-type Copper Deposits in Chuxiong Basin[D]. Yunnan: Kunming University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Xie Guiqing, Li Xinhao, Han Yinxiao, *et al.* 2020. Recent progress in study of enrichment mechanism of tellurium, selenium and thallium from oxidized gold-rich porphyry-skarn deposits[J]. *Mineral Deposits*, 39(4): 559~567 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Xianxiao. 1999. Deposit types of Chinese realgar/orpiment deposits and their mineralizing mechanisms[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 21(2): 76~80 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Xianxiao and Liu Changtao. 1998. Mineralogical study of realgar from the Shimen As (Au) deposit, Hunan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 17(4): 91~97 (in Chinese with English abstract).
- Xu Xiaosong, Yin Fuguang, Wan Fang, *et al.* 1999. The nature of the Chuxiong basin and the evolution of sedimentary sequences[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 19(5): 1~11 (in Chinese with English abstract).
- Yang Qingdao, Wang Weifeng, Wu Siwei, *et al.* 2011. Tectonic evolution of Chuxiong basin and its control on hydrocarbon accumulation [J]. *China Petroleum Exploration*, 16(4): 29 (in Chinese with English abstract).
- Yang Zhen, Yang Liqiang, Liu Jiangtao, *et al.* 2014. Mineralogy typomorphic characteristics of pyrrhotite and mineralization significance of Yangla copper deposit Yunnan China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(9): 2 669~2 680 (in Chinese with English abstract).
- Yin Fuguang, Pu Xinchun and Zhu Tongxing. 1997. The dynamic mechanism for the formation and evolution of the Chuxiong Composite basin in Yunnan[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 17(3): 22~35 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Mingguo, Wu Fuyuan, Hu Ruizhong, *et al.* 2019. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues[J]. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 33(2): 106~111 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Baogui, Hu Jing and Wang Sanxue. 2000. Geochemistry and biological mineralization of thallium (including thallium) deposits in the southwestern low-temperature metallogenic domain[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 19(4): 341~342 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Baogui, Wang Sanxue, Zhang Zhong, *et al.* 1996. The first discovery of a kind of ferric sulfarsenide mineral in Nanhua Arsenic-Thallium ore deposit, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 15(2): 100 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Baogui, Wang Sanxue, Zhang Zhong, *et al.* 1998. A study on Thallium pyrite, (Fe, Tl) (S, As)₂, discovered in Nanhua As-Tl deposit in China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 18(2): 174~178 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Baogui and Zhang Zhong. 2000. Biogenic lorandite and its geological significance in Xingren County, Guizhou Province[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 349 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Baogui, Zhang Zhong, Gong Guohong, *et al.* 1995. The discovery and research of the mineral Hutchinsonite (PbTlAs₅S₉) in China [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(2): 138~143 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xingmao. 1996. The Deposit and Environmental Geochemistry of the Arsenic and Thallium Deposit in Nanhua, Yunnan[D]. Guiyang: *Acta Geochimica (Guiyang)* (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xingmao. 1998. The deposit and environmental geochemistry of the arsenic and thallium deposit in Nanhua, Yunnan[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 17(1): 46~47 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhong, Chen Guoli, Zhang Baogui, *et al.* 1999a. Geochemical study of the Lanmuchang thallium deposit[J]. *Scientia Sinica (Terrae)*, 29(5): 433~440 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhong, Long Jiangping and Zhang Baogui. 1995. Mode of occurrence of thallium and its metallogenic model and indicators of prospecting for As-Hg-Sb-Au ore deposits[J]. *Geological Review*, 41(4): 363~370 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhong, Zhang Xingmao and Zhang Baogui. 1998. Elemental geochemistry and metallogenic model of Nanhua As-Tl deposit in Yunnan

- Province, China[J]. *Geochimica*, 27(3): 269~275 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhong, Zhang Xingmao and Zhang Baogui. 1999b. Alkali metal, alkali earth and REE geochemistry of the Nanhua As-Tl deposit, Yunnan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 19(1): 112~119 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Fengqi, Gu Shangyi, Mao Qi, *et al.* 2022. LA-ICP-MS trace element characteristics of pyrites from the Lanmuchang Hg-Tl deposit in Xingren County, Guizhou Province and the Tl mineralization of the deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 42(5): 692~704 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhenhua. 1980. The toxicity and pollution of thallium[J]. *Environmental Protection*, 8(3): 36~37 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Jiayi, Yang Zhimou, Xiao Song, *et al.* 2021. Discovery and significance of significant enrichment of thallium in Huodehong lead zinc deposit in Northeast Yunnan[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 45(2): 427~429(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xiangping, Wang Mingjie, Yao Peng, *et al.* 2008. Typomorphic characteristics of pyrrhotite as an ore-forming indicator of Heiniudong copper deposit[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(3): 562~568 (in Chinese with English abstract).
- Zierenberg R A, Koski R A, Morton J L, *et al.* 1993. Genesis of massive sulfide deposits on a sediment-covered spreading center, Escanaba Trough, southern Gorda Ridge[J]. *Economic Geology*, 88(8): 2 069~2 098.
- 顾连兴, 尹 琳, Vokes F M. 1995. 挪威块状硫化物矿床中单斜与六方磁黄铁矿的共生及其成因[J]. *高校地质学报*, 1(1): 80.
- 黄民智, 唐绍华, 黄许陈, 等. 1983. 铜陵地区几个铜矿床中磁黄铁矿的成因和演化[J]. *中国地质科学院院报*, 5(1): 49~70, 119~120.
- 姜 凯, 燕永锋, 朱传威, 等. 2014. 云南金顶铅锌矿床中铊、镉元素分布规律研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 33(5): 753~758.
- 姜永果, 周家喜, 罗 开, 等. 2023. 滇东北火德红 MVT 矿床中铊的差异性富集机制: 来自 EBSD/LA-ICPMS 和 TEM 证据[J]. *岩石学报*, 39(10): 3 002~3 014.
- 赖生华, 余 谦, 周 文, 等. 2004. 楚雄盆地北部上三叠统-侏罗系裂缝发育期次[J]. *石油勘探与开发*, 31(5): 25~29.
- 李建伟. 2024. 中国矿产志(云南卷) 铋铊汞铝土矿稀土稀有分散元素及水气矿产[M]. 北京: 地质出版社, 388~390.
- 刘昌涛, 熊先孝, 姚超美, 等. 1997. 湖南石门雄黄矿床流体包裹体地球化学特征[J]. *化工矿产地质*, 19(3): 183~188.
- 刘英超, 侯增谦, 岳龙龙, 等. 2022. 中国沉积岩容矿铅锌矿床中的关键金属[J]. *科学通报*, 67(4): 406~424.
- 陶 琰, 胡瑞忠, 唐永永, 等. 2019. 西南地区稀散元素伴生成矿的主要类型及伴生富集规律[J]. *地质学报*, 93(6): 1 210~1 230.
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社.
- 涂光炽, 王秀璋, 陈先沛, 等. 1989. 中国层控矿床地球化学研究[J]. *化学通报*, 56(10): 18~21.
- 王健丽, 赵霞飞. 2004. 楚雄盆地东部晚三叠统沉积环境[J]. *沉积与特提斯地质*, 24(3): 58~64.
- 王 濮. 1982. 系统矿物学[M]. 北京: 地质出版社: 274~281.
- 王义杰, 周家喜, 吴 亮, 等. 2025. 云南金顶铅锌矿床菱锌矿矿物学及 Cd 的富集特征研究[J/OL]. *矿物岩石地球化学通报*, 1~16. <https://doi.org/10.3724/j.issn.1007-2802.20250024>.
- 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 等. 2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. *岩石学报*, 35(11): 3 271~3 291.
- 温汉捷, 朱传威, 杜胜江, 等. 2020. 中国镓锗铊镉资源[J]. *科学通报*, 65(33): 3 688~3 699.
- 吴 鹏. 2009. 楚雄盆地砂岩型铜矿床地质地球化学及找矿预测研究[D]. 云南: 昆明理工大学.
- 谢桂青, 李新昊, 韩颖霄, 等. 2020. 氧化性富金斑岩-矽卡岩矿床中碲、硒、铊富集机制的研究进展[J]. *矿床地质*, 39(4): 559~567.
- 熊先孝. 1999. 中国雄黄雌黄矿床类型、成矿机制与找矿方向[J].
- 曹谏非. 1987. 我国雄黄雌黄矿地质概况[J]. *化工地质*, 9(1): 40~42.
- 陈代演. 1989. 红铊矿在我国的发现和研究[J]. *矿物学报*, 9(2): 141~147.
- 段泓羽, 王长明. 2022. 关键金属铊的地球化学性质与成矿[J]. *岩石学报*, 38(6): 1 771~1 794.
- 范 裕. 2005. 安徽和县香泉独立铊矿床的成矿作用研究[D]. 安徽: 合肥工业大学.
- 范 裕, 周涛发, Gabriel Voicu, 等. 2005. 铊矿床成矿规律[J]. *地质科技情报*, 24(1): 55~60.
- 范 裕, 周涛发, 袁 峰, 等. 2007. 安徽和县香泉独立铊矿床的地质地球化学特征及成因探讨[J]. *矿床地质*, 26(6): 597~608.

- 化工矿产地质, 21(2): 76~80.
- 熊先孝, 刘昌涛. 1998. 湖南石门砷(金)矿床中雄黄的矿物学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 17(4): 91~97.
- 许效松, 尹福光, 万 方, 等. 1999. 楚雄盆地性质与沉积层序演化[J]. 岩相古地理, 19(5): 1~11.
- 杨庆道, 王伟锋, 吴思卫, 等. 2011. 楚雄盆地构造演化及其对油气聚集的控制[J]. 中国石油勘探, 16(4): 29.
- 杨 镇, 杨立强, 刘江涛, 等. 2014. 云南羊拉铜矿床磁黄铁矿标型矿物学特征及成矿意义[J]. 岩石学报, 30(9): 2 669~2 680.
- 尹福光, 蒲心纯, 朱同兴. 1997. 楚雄复式盆地演化及形成的动力学机制[J]. 岩相古地理, 17(3): 22~35.
- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 2019. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 33(2): 106~111.
- 张宝贵, 胡 静, 王三学. 2000a. 西南低温成矿域铊(含铊)矿床地球化学和生物成矿[J]. 矿物岩石地球化学通报, 19(4): 341~342.
- 张宝贵, 王三学, 张 忠, 等. 1996. 南华砷铊矿床中一种铁的硫砷化合物矿物新发现[J]. 矿物岩石地球化学通报, 15(2): 100.
- 张宝贵, 王三学, 张 忠, 等. 1998. 南华砷铊矿床铊黄铁矿的发现和硏究[J]. 矿物学报, 18(2): 174~178.
- 张宝贵, 张 忠. 2000b. 贵州兴仁生物成因红铊矿及其地质意义[J]. 高校地质学报, 6(2): 349.
- 张宝贵, 张 忠, 龚国洪, 等. 1995. 硫砷铊铅矿($\text{PbTlAs}_5\text{S}_9$)在中国的发现和硏究[J]. 矿物学报, 15(2): 138~143.
- 张兴茂. 1996. 云南南华砷铊矿床的矿床和环境地球化学[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学硏究所(贵阳).
- 张兴茂. 1998. 云南南华砷铊矿床的矿床和环境地球化学[J]. 矿物岩石地球化学通报, 17(1): 46~47.
- 张 忠, 陈国丽, 张宝贵, 等. 1999a. 滥木厂铊矿床及其环境地球化学硏究[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 29(5): 433~440.
- 张 忠, 龙江平, 张宝贵. 1995. 砷, 汞, 铊, 金矿床铊的赋存状态, 成矿模式与找矿标志[J]. 地质论评, 41(4): 363~370.
- 张 忠, 张兴茂, 张宝贵. 1998. 南华砷铊矿床元素地球化学和成矿模式[J]. 地球化学, 27(3): 269~275.
- 张 忠, 张兴茂, 张宝贵. 1999b. 南华砷铊矿床碱金属碱土金属和稀土元素地球化学[J]. 矿物学报, 19(1): 112~119.
- 赵凤其, 顾尚义, 毛 旗, 等. 2022. 贵州兴仁滥木厂汞铊矿床黄铁矿 LA-ICP-MS 微量元素特征与铊成矿[J]. 矿物学报, 42(5): 692~704.
- 赵振华. 1980. 铊的毒性与污染[J]. 环境保护, 8(3): 36~37.
- 周家喜, 杨智谋, 肖 嵩, 等. 2021. 滇东北火德红铅铊矿床铊超常富集的发现及其意义[J]. 大地构造与成矿学, 45(2): 427~429.
- 祝向平, 汪名杰, 姚 鹏, 等. 2008. 四川黑牛洞铜矿床磁黄铁矿的标型特征及成矿指示意义[J]. 岩石学报, 24(3): 562~568.