科学通报 2020 年 第 65 卷 第 33 期: 3688 ~ 3699
专辑: 中国关键矿产资源研究 进 展
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

中国镓锗铊镉资源

温汉捷[1,2*], 朱传威[1], 杜胜江[3], 范裕[4], 罗重光[1]

1. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;
2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049;
3. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013;
4. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009

* 联系人, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

2020-03-14 收稿, 2020-04-30 修回, 2020-05-03 接受, 2020-06-11 网络版发表
国家重点研发计划(2017YFC0602500)资助

摘要 稀散金属对高科技和未来能源的发展具有“四两拨千斤”的重要作用, 由于稀散金属的储量相对稀少且地域分布高度不均, 存在较高供应风险, 近年来成为主要工业国关注和争夺的资源. 稀散金属“稀”、“伴”、“细”的特点决定了其成矿难度很大, 成矿富集需要特殊的成矿条件及控制因素. 相对于其他矿种, 对稀散金属矿产资源的研究还十分薄弱, 这极大地制约了稀散矿产资源的理论认识和找矿突破. 本研究以全球的稀散金属资源储量和分布规律为背景, 对镓、锗、铊、镉4种稀散金属在中国的分布、主要矿床类型、地质地球化学特征, 元素赋存状态及其主要富集过程进行了系统的总结. 研究显示, 中国的镓资源主要均伴生于各类矿床中, 包括铝土矿型伴生镓矿床、铅锌矿型伴生镓矿床和煤型伴生镓矿床; 锗资源则主要来自“煤型”含锗矿床和“铅锌型”含锗矿床, 其中前者可形成独立锗矿床; 真正具有工业意义的铊矿床类型包括低温热液型铊矿床和块状硫化物型含铊矿床, 两者均可形成独立铊矿床; 镉则主要来自铅锌矿床, 而低温矿床(如MVT铅锌矿床)中具有最高的镉含量. 通过以上的研究和总结, 以期揭示稀散金属分布规律和形成条件, 提高稀散矿产资源预测评价水平和预测精度, 立足国内增强战略性矿产资源保障能力.

关键词 稀散金属, 矿床类型, 成矿规律, 超常富集

稀散金属, 也被称为分散元素或分散金属, 包括镉、镓、铟、铊、锗、硒、碲、铼8种元素. 稀散金属对高科技和未来能源的发展具有举足轻重的地位, 因而被很多西方发达国家视为21世纪的战略物资, 并加以资源保护和战略储备. 例如, 锗是重要的半导体材料, 广泛应用于半导体、光纤通讯、红外光学、太阳能电池、化学催化剂、生物医学等领域, 特别是在红外感光领域具有较高的不可代替性[1]. 镓是一种低熔点高沸点的稀散金属, 有“电子工业脊梁”的美誉, 其中半导体行业金属镓的消费量约占总消费量的80%~85%, 随着镓在太阳能电池行业应用的快速发展, 未来金属镓需求还将快速增长[1]. 尽管由于其毒性, 镉和铊的应用越来越受到限制, 但镉在镍镉电池上的应用由于其成本上的优势, 短期内还无法被锂电池取代, 全球近86%的镉应用于制造镍镉电池. 铊全球每年的用量不到1 t, 但在光导纤维、辐射闪烁器、光学透位、辐射屏蔽材料、催化剂和超导材料等方面具有不可替代性.

稀散金属以地壳丰度极低(多为ppb级), 在岩石中

引用格式: 温汉捷, 朱传威, 杜胜江, 等. 中国镓锗铊镉资源. 科学通报, 2020, 65: 3688–3699
Wen H J, Zhu C W, Du S J, et al. Gallium (Ga), germanium (Ge), thallium (Tl) and cadmium (Cd) resources in China (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3688–3699, doi: 10.1360/TB-2020-0267

© 2020《中国科学》杂志社

极为分散, 难以富集为特征, 因而很多学者认为它们不能形成“独立矿床”[2]. 这一内在特征决定了它们富集成矿需要特殊的成矿条件及控制因素, 其成矿理论、找矿模型和勘查技术并不完全等同于其他类型矿床. 相对于其他矿种, 对稀散金属矿产资源的研究还十分薄弱, 这极大地制约了稀散矿产资源的理论认识和找矿突破. 因此, 本研究以全球的稀散金属资源储量和分布规律为背景, 对主要与低温成矿过程有关的镓、锗、铊、镉4种稀散金属在中国的分布、主要矿床类型、地质地球化学特征, 元素赋存状态及其主要富集过程进行了系统的总结, 以期揭示稀散金属分布规律和形成条件, 提高稀散矿产资源预测评价水平和预测精度, 立足国内增强战略性矿产资源保障能力.

1 镓的主要矿床类型及富集特征

镓虽然是地壳丰度最高的稀散金属(15 μg/g), 可独立矿物最少, 仅在南非Tsumeb铅锌矿床中发现硫镓铜矿($CuGaS_2$)和羟镓石($Ga(OH)_3$)两种独立矿物[3,4], 绝大多数以伴生金属的形式存在. 全球镓储量约23万t, 中国就占了80%左右, 居世界之首[5]. 全世界镓资源远景储量超过100万t, 绝大部分伴生在铝土矿床中, 主要分布在非洲、大洋洲、南美洲、亚洲[6]; 还有部分与铅锌矿床伴生, 主要分布在美国、中国、加拿大、意大利、波兰、奥地利等, 如美国三州(Tri State)矿床、上密西西比(Upper Mississippi)矿床, 中国的川滇黔地区铅锌矿床中.

中国镓资源丰富, 储量约19万t, 基础储量约33万t, 主要分布在内蒙古准格尔超大型煤矿[7]、四川攀枝花式钒钛磁铁矿[8]、广西、豫西和贵州的铝土矿床中.

镓广泛分布于各类岩石中, 在某些矿床中形成工业富集, 构成富镓矿床. 根据成矿作用, 世界上富镓矿床大致分为风化-沉积型矿床、热液型矿床、伟晶岩型矿床和岩浆型矿床(表1). 在不同物化条件下的镓矿化富集形式有所不同, 还原条件下镓呈6配位时的离子半径与硫化物矿床中的Zn、Sn、Cu、Fe、Sb等元素的离子半径接近, 尤其与Zn类似, 导致硫化物矿床中的闪锌矿成为镓的主要富集载体; 氧化条件下镓地球化学性质与铝和铁相似(尤其是铝), 具强亲石性, 使得镓

表 1 富镓矿床基本成因类型及典型矿床

Table 1 Typical examples and types for gallium-rich deposits

成矿作用	镓矿床类型	主要特征	典型矿床	工业意义
风化-沉积作用	铝土矿床	主要金属为Al和Ga, 含镓矿物主要为一水铝石	阿肯色(Arkansaa)州铝土矿床、广西铝土矿、豫西铝土矿床、贵州铝土矿床	最重要
	煤矿床	煤中主要载镓矿物是一水铝石和高岭石, 在粉煤灰中主要是非晶质玻璃体和莫来石	内蒙古准格尔超大型镓矿床	重要
	沉积铁矿床	主要含镓矿物为氢氧化物	沉积变质含铁石英岩和沉积叠加型矿床	次要
热液作用	铅锌多金属硫化物矿床	主要载镓矿物为闪锌矿	凡口铅锌矿床、桃林铅锌矿床、银山铅锌矿床、栖霞山铅锌矿床, 红狗(Red Dog)铅锌矿床	最重要
	黄铁矿型铜矿床	主要含镓矿物为闪锌矿、绿泥石	中国西北地区有分布	重要
	明矾石矿床	主要含镓矿物明矾石	主要在环太平洋带、印度洋带和地中海带产出, 比如浙江平阳矾山矿床	次要
	密西西比河谷型(MVT)	主要金属元素Pb、Zn、Cu、Ag、Ga、As等	碳酸盐型铅锌矿床, 位于碳酸盐岩层中	重要
伟晶岩作用	稀有金属交代的花岗伟晶岩矿床	主要含镓矿物为锂辉石、锂云母、白云母、长石等	江西武功山钨矿附近的花岗伟晶岩	重要
	碱性伟晶岩矿床	主要含镓矿物为霞石、黑云母、钠沸石、长石等	较少	次要
岩浆作用	钒钛磁铁矿床	主要含镓矿物为钛磁铁矿	攀枝花式超大型钒钛磁铁矿矿床	重要
	碱性杂岩	主要含镓矿物为霞石	较少	潜在来源
气成-热液作用	云英岩型矿床	主要含镓矿物为云母	较少	潜在来源
	含铌钽矿化的碱质蚀变花岗岩	主要含镓矿物为黑鳞云母、长石	云南腾冲大松坡	潜在来源

广泛参与各类成矿作用. 按照伴生的矿床不同, 我国具有工业意义的富镓矿床最主要包括铝土矿型伴生镓矿床、铅锌矿型伴生镓矿床、煤型伴生镓矿床等3种类型, 其各自矿化特征如下:

1.1 铝土矿型伴生镓矿床

铝土矿是镓资源最主要的来源, 镓含量一般为50~250 μg/g, 比镓克拉克值高3~16倍[2]. 据统计, 我国的铝土矿以沉积型铝土矿为主, 堆积型次之, 红土型最少, 矿石类型以一水铝石为主的铝土矿中的镓绝大多数都达到了工业品位, 成矿时代集中在石炭系和二叠系, 广泛分布在山西、贵州、广西等地. 豫西铝土矿中的镓含量为50~250 μg/g, 含镓矿物主要为一水硬铝石, 其次为高岭石和含铁-钛矿物[9]. 而贵州铝土矿的镓品位一般为122~127 μg/g, 含矿岩系为一套以含铝土为主, 兼含铁矿、硫铁矿耐火黏土和煤的组合[10].

关于铝土矿中的镓来源, 卢静文等人[11]认为华北铝土矿的镓主要源于古陆上的铝硅酸盐岩石而并非来自下伏碳酸盐岩基底, 与之相反, 吴国炎[12]认为镓主要来自基底碳酸盐岩. 刘平[10]认为贵州铝土矿中的镓主要来自古岛硅酸盐岩和基地碳酸盐岩中的泥质. 在硅酸盐岩中, Hieronymus等人[13]认为镓主要替代长石中的铝, 而长石在表生红土化过程中易转变为高岭石, Ga与Al一起进入高岭石晶格, 少部分进入三水铝石, 随着风化过程的推移, 镓的性质几乎由高岭石和三水铝石的溶解度控制, 风化溶液中Ga和Al一般以$Ga(OH)_3$和$Al(OH)_3$形式存在, 当pH为3~7时, $Ga(OH)_3$比$Al(OH)_3$更易溶解, 在红土化过程中, 酸性介质中三水铝石和高岭石大量形成, 铁大量流失, Ga和Al固定于残留的风化矿物[14]. 多数沉积铝土矿是红土风化壳搬运沉积形成, 由于镓比铝更易被淋滤, 故上部的Ga会向下迁移, 富集于下层蜂窝状、土状的矿石中, 这可能是豫西铝土矿大部分镓赋存在土状、蜂窝状矿石中的原因[9].

1.2 铅锌矿型伴生镓矿床

铅锌矿床中的方铅矿、黄铁矿、磁黄铁矿等主要金属矿物含镓一般非常低, 而闪锌矿中较高, 表明最主要的载镓矿物应该是闪锌矿[2]. 铅锌矿床中镓的富集较为复杂, 并非所有铅锌矿床都富镓[15], 与岩浆有关的铅锌矿床含镓很低. 富镓的铅锌矿床多为热水沉积型及沉积改造型矿床, 比如凡口、桃林矿床, 矿石含镓30~60 μg/g, 闪锌矿含镓大于100 μg/g. 这类矿床一般具有较低成矿温度, 物质来源比岩浆热液成因矿床更复杂. 虽然镓具有亲硫性, 但其选择性的富集在某一成因类型铅锌矿床的某几个矿床的现象表明, 镓在铅锌矿床中的富集还存在更复杂的控制因素. MVT型铅锌矿床中镓的含量变化较大, 如川滇黔铅锌矿集区中的富乐矿床, 闪锌矿中镓的含量变化于4.8~358 μg/g, 平均87 μg/g.

1.3 煤型伴生镓矿床

煤中的镓含量一般为10~30 μg/g, 而代世峰等人[7]报道的内蒙古准格尔煤田中的镓含量高达30~70 μg/g (煤中镓工业品位30 μg/g), 成为近年新发现的超大型镓矿床; 同时认为一水铝石为主要载镓矿物. 镓在勃姆石中含量约900 μg/g, 一水铝石是泥炭聚积期间盆地北部隆起的含矿层风化壳铝土矿的三水铝石胶体溶液被短距离带入泥炭沼泽中, 在泥炭聚积阶段和成岩作用早期经压实作用脱水凝聚而形成. 在部分变质程度较高的煤中(如内蒙古大青山煤田), 镓的载体为硬水铝石和高岭石.

综上所述, 通过不同类型的富镓矿床的镓矿化富集特征研究, 镓一般倾向于只存在几种特定矿物中, 铝土矿中镓赋存于一水铝石, 铅锌矿中主要富集于闪锌矿中, 煤中镓主要存在于一水铝石和硬水铝石中. 因此, 表明镓的富集具有明显的成矿专属性和矿物专属性.

2 锗的主要矿床类型及富集特征

锗在地壳中含量约1.5 μg/g, 很难独立成矿, 一般以分散状态分布于其他元素组成的矿物中. 含锗矿床可分为“煤型”含锗矿床(有些可成为独立矿床, 如中国临沧锗矿、内蒙古乌兰图嘎锗矿)和“铅锌型”含锗矿床, 因此工业锗主要来自铅锌矿床和富锗煤的副产品. 全球已探明的锗储量仅为8600 t, 主要分布在中国、美国和俄罗斯, 其中美国保有储量为3870 t, 占全球含量的45%, 其次是中国占全球的41%[1]. 美国含锗矿床主要分布在阿拉斯加、田纳西州和华盛顿州, 以赋存在铅锌矿床中为主; 我国含锗矿床主要在内蒙古和云南, 在铅锌矿床和煤矿中均有; 俄罗斯含锗矿床主要分布在远东和西伯利亚, 以赋存在煤矿中为主(表2).

中国是锗资源大国, “铅锌型”和“煤型”含锗矿床均十分发育(图1). 目前已发现的大型含锗矿床有十余个,

表 2　世界主要富锗矿床分布及资源量[a)]

Table 2　Distribution and resources of major germanium-rich deposits in the world

名称	位置	类型	资源量(t)	文献
Various	俄罗斯远东地区	褐煤型	6000	[16]
Kas-Symsk	俄罗斯西伯利亚西部	褐煤型	6000	[17]
Red Dog	美国阿拉斯加	沉积岩容矿块状硫化物型	＞4000	[18]
Tsumeb	纳米比亚奥塔维山脉	矿渣堆(密西西比河型)	500	[19]
American MVT	美国中西部	密西西比河型	450	[20]
Apex Mine	美国犹他州	铜锌铅硫化物矿床铁帽型	＞140	[21]
Meat Cove	加拿大新斯科舍省	矽卡岩型	115	[22]
Austrian Pb-Zn	澳大利亚	多为密西西比河型	75	[23]
Tres Marias	墨西哥奇瓦瓦州	密西西比河型	＞20	[24]
Khusib Springs	纳米比亚奥塔维山脉	密西西比河型	＞4	[25]
Wolyu mine	韩国	脉状银、金型	1.8	[26]
伊敏(五牧场)	内蒙古	长焰煤型	4000	[16]
胜利(乌兰图噶)	内蒙古	褐煤型	2000	[27]
临沧	云南	褐煤型	＞1000	[28,29]
凡口	广东	SEDEX	~400	[30]
猪拱塘	贵州	密西西比河型(?)	330	根据储量估算
会泽	云南		517	储量数据
五指山(纳雍枝)	贵州		150	根据储量估算
大梁子	四川		160	根据储量估算

a) 由于川滇黔地区多数铅锌矿床未公布锗储量, 本表储量基于报道的矿床锌储量和川滇黔不同矿床闪锌矿锗的平均值(100 μg/g)估算

典型的“煤型”含锗矿床主要分布在内蒙古和云南，包括内蒙古伊敏五牧场、内蒙古胜利乌兰图嘎和云南临沧；典型的“铅锌型”含锗矿床主要分布在川滇黔低温成矿域, 包括云南会泽和四川大梁子等.

2.1　“煤型”含锗矿床

王婷灏等人[31]总结了我国大中型煤矿床中锗的含量, 发现除内蒙古和云南已报道的含锗煤矿床, 其他煤矿床锗含量均较低，仅比地壳平均值高1~5倍(1~10 μg/g); 而已有的富锗煤矿中, 锗主要富集在煤化程度较低的长焰煤和褐煤中(表1). 庄汉平等人[32]对临沧富锗煤矿的研究发现，锗主要富集在腐殖体(占比86%~89%)、轻质组分(3%~8%)和无机矿物(2%~10%)中，其在整个褐煤面扫描图中分布均匀[33]. Du等人[27]对内蒙古胜利煤矿的研究显示，锗主要以有机质结合形式存在，部分以吸附形式少量存在于含硅矿物中. Dai等人[34]对煤灰中锗的赋存状态研究发现，锗主要以氧化物形式存在(图2(a), (b)).

在垂向空间分布上, 煤中锗含量极不稳定, 如云南临沧介于12~11470 μg/g，而乌兰图嘎煤中锗介于118~604 μg/g. 锗可以在煤层的任何部位富集, 但一般富集在煤层的底部和上部, 而中部锗含量较低; 在平面空间上, 锗主要富集在盆地的边缘, 并与基底同生断裂关系密切[31]. 在成矿时代上, 这些富锗煤矿床没有表现出特定的规律性，如内蒙古煤矿床均在侏罗至白垩纪, 而云南富锗矿床形成于新近纪. 可见, 富锗煤矿与矿床所形成的特定时代没有关系，更多与矿床形成时或者形成后的特殊地质背景有关. 云南临沧富锗煤矿床是我国研究程度最高的煤矿床，其成矿模式基本达成共识[28,29]：循环热液萃取富锗花岗岩中锗及其他元素, 经同生断裂等进入盆地并释放，因锗的亲有机质性, 锗被固定到有机质中，而硅和钙等元素沉淀形成层状硅质岩和硅质灰岩. 因研究相对薄弱，内蒙古乌兰图嘎和伊敏煤矿中锗的富集机制和来源还不清楚，热液的侵入可能是重要的原因，但仍存在争议[31]. 总体而言，乌兰图嘎煤矿和伊敏煤矿附近均见大量火山岩的出露，其中胜利煤田西南存在大量海西期、晚侏罗纪花岗岩和第四纪玄武岩，而尹敏盆地煤层之下亦有大

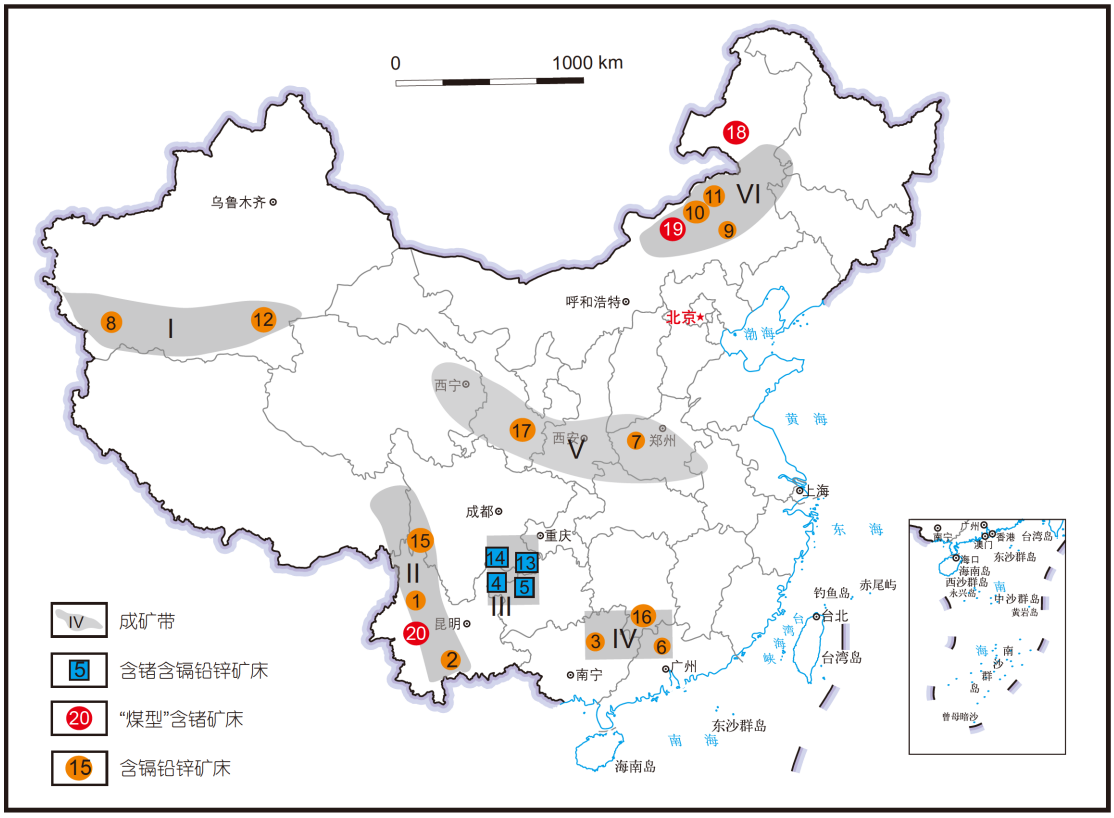

图 1 中国主要锗和镉资源分布图. Ⅰ: 西昆仑-阿尔金成矿带; Ⅱ, 三江特提斯成矿带; Ⅲ, 川滇黔低温成矿域; Ⅳ, 南岭成矿带; Ⅴ, 秦岭-大别成矿带; Ⅵ, 大兴安岭成矿带. 矿床名称: 1, 云南金顶; 2, 云南都龙; 3, 广西大厂; 4, 云南会泽; 5, 贵州猪拱塘; 6, 广东凡口; 7, 河南破山; 8, 新疆火烧云; 9, 内蒙古白音诺尔; 10, 内蒙古维斯托克; 11, 内蒙古拜仁达坝; 12, 甘肃锡铁山; 13, 四川天宝山; 14, 四川乌斯河; 15, 四川呷村; 16, 湖南黄沙坪; 17, 甘肃郭家沟; 18, 伊敏煤矿; 19, 乌兰图嘎煤矿; 20, 临沧

Figure 1 Distribution of major germanium and cadmium deposits in China. Ⅰ: The West Kunlun-Altun metallogenic belt; Ⅱ: Sanjiang Tethys metallogenic belt; Ⅲ: Low temperature metallogenic domain in Sichuan, Yunnan and Guizhou; Ⅳ: Nanling metallogenic belt; Ⅴ: Qinling-Dabie metallogenic belt; Ⅵ: The Greater Hinggan Mountains metallogenic belt. Name of deposits: 1, Jinding, Yunnan; 2, Dulong, Yunnan; 3, Dachang, Guangxi; 4, Huize, Yunnan; 5, Zhugongtang, Guizhou; 6, Fankou, Guangdong; 7, Poshan, Henan; 8, Huoshaoyun, Xinjiang; 9, Baiyinnuoer, Inner Mongolia; 10, Vistock, Inner Mongolia; 11, Beirendaba, Inner Mongolia; 12, Xitieshan, Gansu; 13, Tianbaoshan, Sichuan; 14, Wusihe, Sichuan; 15, Xiacun, Sichuan; 16, Huangshaping, Hunan; 17, Guojiagou, Gansu; 18, Yimin Coal Mine; 19, Wulantuga coal mine; 20, Lincang

量火山岩. 尽管目前还没有确切的地质和地球化学证据支撑煤矿中锗的岩浆岩来源, 但是作为相对高锗的地质端元, 火山岩和富锗煤矿的关系可能是确定煤中锗来源的重要研究方向, 亦可能是富锗煤矿寻找的方向之一.

2.2 "铅锌型"含锗矿床

相对于锗在"煤型"含锗矿床中的变化, "铅锌型"含锗矿床中锗含量稳定. 已有的研究表明, "铅锌型"矿床中锗的主要赋存矿物为闪锌矿, 极少量以锗的单矿物形式存在[35,36](图2(c), (d)). 在闪锌矿中, 锗主要以四价形式存在, 其与铜具有较好的相关性, 因此, 锗进入闪锌矿的机制很可能为$3Zn^{2+}\leftarrow\rightarrow Ge^{4+}+2Cu^{+}$[35,37]. 可见, 原始成矿流体中是否富铜可能是导致闪锌矿能否富锗的重要因素. 除广东凡口矿床外, 川滇黔低温成矿域是我国最重要的"铅锌型"含锗资源基地, 大型铅锌矿床十余个, 包括云南会泽和新近发现的贵州猪拱塘等, 中小型铅锌矿床(矿化点)超200个, 锗资源量估算超过2000 t. 该区绝大多数矿床均不同程度富集锗, 闪锌矿中锗含量一般介于50~300 μg/g[35]. 在地质背景上, 这些矿床具有较明显的相似性: (1) 均位于扬子地台西南缘, 矿床产出位置主要受构造控制; (2) 尽管赋矿地层时代不同(寒武系至二叠系), 但岩性均为碳酸盐岩; (3) 大多数矿床成矿时代可能在~200 Ma; (4) 矿石结构构造相似, 主要为块状矿石, 矿石品位高, 经济矿物均为闪锌矿和方铅矿. 遗憾的是, 由于低温热液系统成矿的复杂

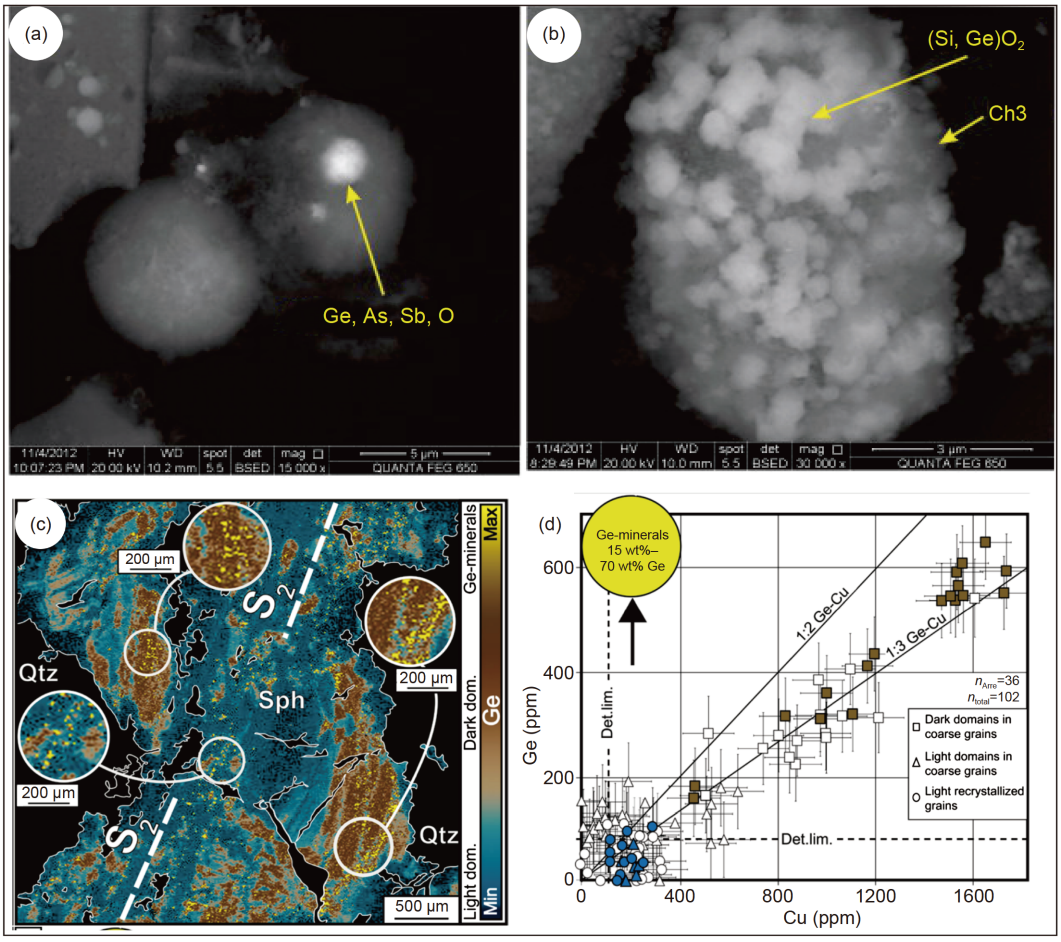

图 2 煤灰中锗的赋存形式(a), (b)和西欧Arre铅锌矿床闪锌矿(c), (d). (a) 乌兰图嘎锗矿中的Ge-As-Sb氧化物; (b) 临沧锗矿中的Ge-Si氧化物[34]; (c) 锗元素面扫描; (d) 铜和锗含量相关性[36]

Figure 2 Occurrence of germanium in fly ash (a), (b) and Sphalerite from the Arre Pb-Zn deposit in Western Europe (c), (d). (a) Ge-As-Sb oxides from Wulantuga; (b) Ge-Si oxides from Lincang after Ref. [34]; (c) mapping of sphalerites; (d) Cu and Ge contents of sphalerites after Ref. [36]

性和技术手段限制等原因，该区铅锌矿床成因还存在较大争议，如岩浆热液成因、沉积及沉积改造成因、深源流体贯入-蒸发岩层萃取-构造控制模式、MVT矿床模式等, 导致锗的来源和迁移机制等还不清楚.

3 铊的主要矿床类型及富集特征

铊的地壳丰度很低(0.45 μg/g)，一直以来主要作为伴生组分从铜矿床和铅锌硫化物矿床中作为综合利用对象而被回收. 据美国USGS[38]统计，包含在铅锌矿床中的铊资源量为1.7万t，主要产于欧洲和北美洲. 中国的铊资源很丰富，约为9000 t，主要分布在云南、贵州、安徽、广东、湖北、广西和辽宁等地(图3).

由于对铊成矿的研究相对比较薄弱，目前尚无公认的矿床类型分类，在本研究中根据元素组合、赋存状态和成矿条件等差异，大致划分出两个具有工业意义的矿床类型，即低温热液型铊矿床和块状硫化物型含铊矿床.

3.1 低温热液型铊矿床

这一类铊矿床一般和金、砷、锑、汞等矿化关系密切, 并形成典型的低温元素和低温矿物组合, 如地中海-阿尔卑斯低温成矿域中出现的Sb-As-Tl、Sb-Pb/Zn-Tl和Sb-As-Hg等低温成矿元素组合[39]，北美卡林金矿带出现的Au-As-Hg-Sb-Tl低温成矿元素组合[40]和中国滇黔地区As-Sb-Hg-Tl低温成矿元素组合[43,44]. 这类矿床最大的特点是能够形成铊的独立矿床，以我国扬子板块西南缘产出的贵州滥木厂汞铊矿床和云南南华砷铊矿床为典型. 这两个独立铊矿床中产出大量的铊独

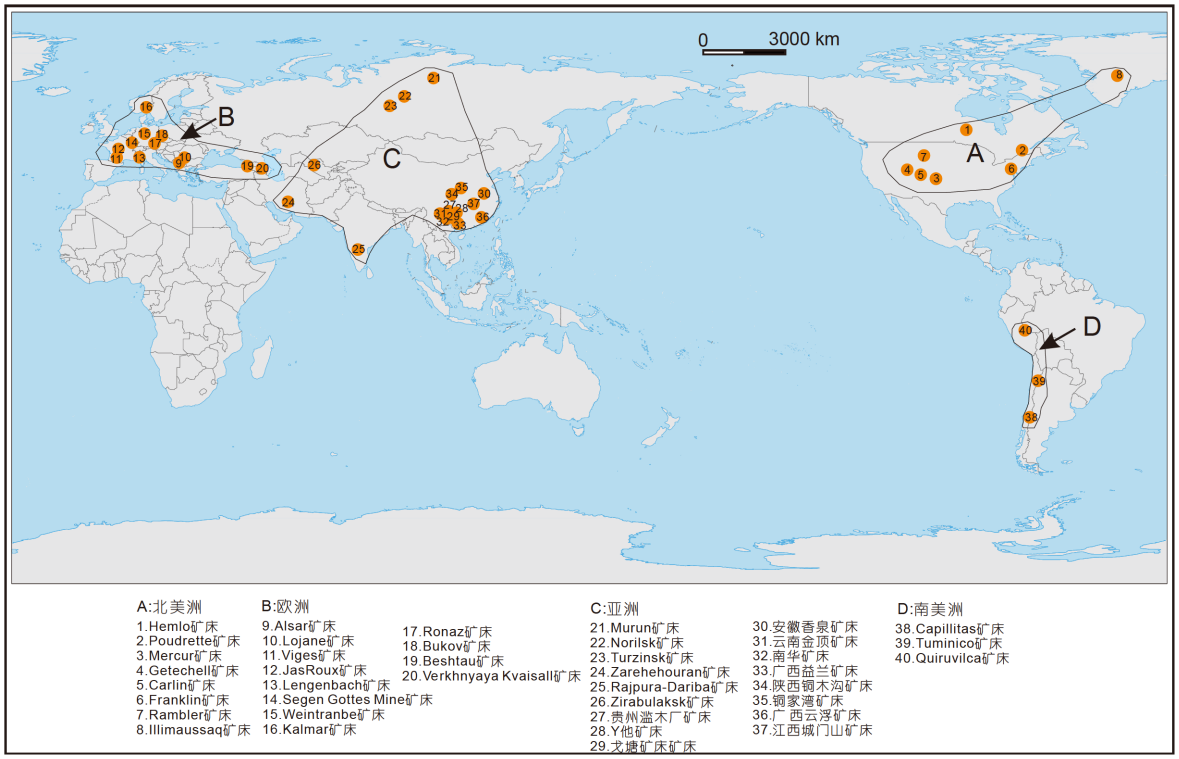

图 3 全球主要含铊矿床分布. 据文献[39~42]修编
Figure 3 Distribution of thallium-rich deposits in the world compiled with Refs. [39–42]

立矿物, 如贵州滥木厂汞铊矿床中的红铊矿、斜硫砷汞铊矿、硫铁铊矿, 南华砷铊矿床中的硫砷铊铅矿、辉铁铊矿、硫砷铊矿和铊黄铁矿, 并出现典型的低温矿物组合, 如雄黄、雌黄、辉锑矿、黄铁矿等. 矿石中铊的含量极高(1%~10%), 铊的超常富集主要出现在成矿热液演化较晚阶段. 研究认为, 铊矿化的形成温度一般为150~200°C, 为低温成矿; 成矿流体为低盐度(一般小于10wt%)和弱酸性为特征. 这与实验模拟的结果一致, Bebie等人[45]的模式实验证实, 铊在低盐度酸性至微碱性流体中以二硫化物或铊的氯化物的形式搬运; Sobott等人[46]通过模拟实验提出温度下降和pH上升则是铊矿物沉淀的主要机制. 总体来看, 这一类矿床中铊的富集一般与低温热液成矿密切相关, 其主要的成矿特点包括: (1) 与岩浆岩没有直接关系; (2) 成矿温度一般小于200°C, 为中-低温; (3) 成矿流体具弱酸性, 低盐度的特点; (4) 成矿时代较晚, 一般为燕山期; (5) 成矿元素为典型的低温元素组合, 一般为Sb-As-Tl、Sb-Pb(Zn)-Tl和Sb-As-Hg-Tl组合; (6) 矿物组合主要为雄黄、雌黄、辉锑矿、黄铁矿等. 因此, 在我国与Sb-AS-Hg有关的低温热液矿床集中区是寻找铊矿床的有利地段.

3.2 块状硫化物型含铊矿床

20世纪90年代块状硫化物型矿床研究发现, 矿石中铊含量(10~200 μg/g)相对其他类型矿床偏高, 如日本黑矿型矿床[47]、我国云南金顶铅锌矿床[48]和广东云浮硫铁矿床[49]等. 其中若干块状硫化物矿床中矿石铊含量更富集2~3个数量级(200~5000 μg/g), 代表性的矿床包括加拿大Bathurst Mining Camp矿床[50]和我国的安徽香泉铊矿床[47]. 上述两个矿床中铊均集中赋存在黄铁矿中, 以产出大量富铊胶状黄铁矿, 但不产出铊独立矿物为显著特征, 黄铁矿中通常仅富集Tl和As元素, 黄铁矿中铊含量最高可达30000 μg/g[46]. 香泉铊矿床黄铁矿中铊的赋存状态研究表明, 当黄铁矿结构中的铊含量相对较低时(<2000 μg/g), Tl可以呈类质同象的形式取代黄铁矿晶体中的Fe. 当黄铁矿中铊含量超过2000 μg/g, 黄铁矿中形成纳米级Tl矿物(如lafossaite: $TlAsS_2$或lorandite: TlCl)[46]. 块状硫化物型矿床的成矿作用研究程度较高, 研究认为铊由海底热水迁移搬运, 由于流体快速冷却沉淀形成黄铁矿等硫化物, 铊沉淀

富集在黄铁矿中, 难以形成大颗粒独立铊矿物[46,50]. 块状硫化物矿床中铊的分布极其不均匀, 绝大多数块状硫化物矿床中铊含量都较低, 即使同一矿床不同部位铊的含量也相差2~3个数量级. 造成这种成矿强度差异的因素仍不清楚, 目前比较合理的解释是海底热水的脉动式成矿作用[50]. 块状硫化物矿床是世界上铊的主要工业来源, 如我国云南金顶矿床中矿石铊平均含量为57 μg/g, 估算铊资源量为8167 t[48], 是我国报道铊资源量最大的矿床, 广东云浮硫铁矿床中矿石铊含量为40~70 μg/g[49], 其中蕴含的铊资源量也相当可观, 估算超过5000 t.

4 镉的主要矿床类型及富集特征

镉在地壳中分布极其分散, 平均含量为~0.18 μg/g, 较难形成独立矿床, 多以伴生元素形式存在其他矿物中. 在不同地质环境下, 镉主要表现为亲硫和亲石性, 一般赋存在(含)锌矿物中或者钙和锰的氧化物中. 根据美国地质调查局的粗略估算[38], 全球镉资源超过50万t, 其中我国储量为9.2万t, 占比约18%. 全球镉资源分布与全球锌资源分布规律基本一致, 主要分布在澳大利亚、中国、秘鲁、墨西哥和美国等. 我国镉资源分布较广, 已发现的大型含镉铅锌矿床有数十余个, 主要分布在我国的内蒙古(如白音诺尔铅锌矿)、新疆(如火烧云)、云南(如金顶)和四川(如大梁子)等省份. 在构造背景上, 我国镉资源主要分布在三江特提斯成矿带、川滇黔低温成矿域、南岭成矿带和大兴安岭成矿带等铅锌成矿带.

在铅锌矿床中, 镉主要赋存在闪锌矿和闪锌矿氧化后的矿物中(如水锌矿、菱锌矿等). 在特殊地质环境下, 镉可以独立矿物的形式出现, 如云南金顶铅锌矿菱锌矿中发现有微米级菱镉矿($CdCO_3$)[48], 而贵州都匀牛角塘发现有硫镉矿(CdS)[51]等. 镉在矿物中的赋存形式主要以类质同象取代锌的形式进入闪锌矿、含锌矿物和钙的矿物中[52]. 作为最重要的载镉矿物, 闪锌矿是镉地球化学行为研究的重点. Schwartz[53]总结了全球480个不同类型铅锌矿床中镉含量, 发现其在不同类型矿床中呈现规律性变化, 即成矿高温较高矿床具有相对较低的镉含量(~2000 μg/g; 如SEDEX型), 而低温矿床具有最高的镉含量(~6000 μg/g; MVT型), 如贵州都匀牛角塘铅锌矿床闪锌矿中Cd的含量可达1.62%)[51]. Wen等人[54]对我国9个不同类型铅锌矿床闪锌矿中镉及其同位素研究亦发现上述规律.

温汉捷等人[35]总结了川滇黔铅锌矿床中闪锌矿的微量元素发现, 富铁闪锌矿一般贫镉, 而高镉闪锌矿铁含量一般在~1000 μg/g(如云南富乐). 对云南都龙锡多金属矿床铁闪锌矿的微量元素测定发现, 镉(590~1530 μg/g)和铁含量(6%~31%)呈现较好的负相关关系. 可见, 在闪锌矿形成过程中, 流体中高铁含量会抑制镉进入闪锌矿. 沉淀过程中, 一般早期形成的黑色闪锌矿富集镉, 而晚期形成的闪锌矿一般贫镉. 该规律在云南富乐、四川天宝山等多数矿床中均有报道[55,56], 但在云南会泽铅锌矿床中少数浅色闪锌矿具有更高的镉含量, 这可能与闪锌矿发生重结晶等因素有关.

涂光炽[57]根据含镉矿床的元素组合, 将这些矿床分为五类, 包括铅锌型、锡石硫化物型、独立银型、硫铁矿型和铜多金属型. 然而, 除铅锌型外, 这些不同类型的矿床均因伴生锌而富镉, 包括云南都龙(锡石硫化物型)和湖南七宝山(铜多金属型)含有大量铁闪锌矿, 破山银矿(独立银型)伴生金、铅和锌, 广东阳春黑石岗硫铁矿(硫铁矿型)亦富闪锌矿. 从资源储量看, 铅锌矿所伴生的镉资源占总镉资源的90%. 我国各主要铅锌成矿带中镉的富集规律如下(图1).

三江特提斯成矿带: 该区是我国最大的富镉矿床(云南金顶铅锌矿床)所在地, 该矿床金属储量超过2200万t, 镉资源储量为~17万t[58], 是我国重要的镉和铅锌资源基地. 另外, 该成矿带亦分布有大量的和岩浆作用相关的大型多金属(铅锌)矿床(如都龙锡多金属矿床和芦子园铅锌矿), 亦是潜在的镉资源, 如都龙锌金属储量为500万t, 镉金属储量估算为5000 t(闪锌矿中镉平均含量~1000 μg/g).

川滇黔低温成矿域: 川滇黔低温成矿域铅锌矿床亦强烈富集镉, 该区铅锌资源储量达1147.74万t[59]; 近几年该区又陆续发现了多个大中型铅锌矿床, 包括贵州猪拱塘(铅锌金属储量275.82万t)和五指山(铅锌金属储量228万t)等, 推测该区镉的储量为~12万t.

南岭成矿带: 南岭成矿带的铅锌矿床主要分为两类: 与花岗岩作用有关, 包括湖南黄沙坪、广西大厂等; 与岩浆作用无明显关系, 包括广东凡口、广西北山等. 预测该区镉的储量可能为~2万t(闪锌矿中镉含量按照1000 μg/g估算).

大兴安岭成矿带: 相对于以上3个成矿带, 该成矿带铅锌资源相对较少, 仅618万t, 代表性矿床如白音诺尔等. 近些年该区又发现了拜仁达坝和维拉斯托等大型铅锌矿床, 它们锌资源储量分别为105万t和200万t,

该区镉的储量可能为~9000 t(闪锌矿中镉含量按照1000 μg/g估算).

除上述成矿带外, 我国亦有其他铅锌成矿带, 如秦岭-大别铅锌成矿带等, 这些成矿带中产出较多大型和超大型铅锌矿床, 是我国重要的铅锌和镉资源, 如新疆发现的火烧云超大型铅锌矿床等. 最近的研究发现, 在长江中下游成矿带矽卡岩矿床中镉和铊也有较好的富集, 如铜陵矿集区的新桥和冬瓜山矿床等[60]. 但总体而言, 碳酸盐岩层控铅锌矿床中镉含量最高, 亦是工业镉回收的主体; 其他类型铅锌矿床因镉含量相对较低和回收成本等因素而没有或者很少作为资源进行利用.

5 存在的主要科学问题

随着应用范围的扩大和战略性新兴产业的发展对稀散金属的需求将呈指数级增长, 这已经是目前的一个重要趋势. 因此, 如何保障稀散金属稳定可持续的供给是目前各主要工业国的关注重点. 正如前所述, "稀散金属难以富集"的内在特征决定了它们富集成矿需要特殊的成矿条件及控制因素, 因此加强基础理论研究是寻找更多稀散金属矿床的必由途径. 根据以上的分析, 建议重点加强如下研究:

(1) 确定主要的工业类型对确定稀散金属的找矿方向极其重要. 因此, 建议加强典型稀散金属矿床的研究, 在此基础上, 厘清具备工业意义的主要资源类型、评价其资源潜力.

(2) 加强赋存状态的研究. 稀散金属以"稀"、"伴"、"散"为特点, 很难形成独立矿床, 其赋存状态一直是研究的薄弱环节, 制约了对稀散金属超常富集机制的认识和工业化利用. 目前, 随着高精度、高空间分辨率的微区分析手段的不断出现, 这一"瓶颈"问题有望得到解决.

(3) 加强稀散金属超常富集机制的研究. 例如Cd、Ge、Tl、Ga在铅锌矿床中均有富集, 但富集的程度有很大不同. 从目前的研究来看, 一般中低温的铅锌矿床易于形成超常富集, 其机理和过程是什么, 目前仍不清楚. 加强元素的内在地球化学性质的研究, 如稀散元素成矿的专属性、元素共生分异、分配系数研究, 物理化学条件与化学动力学机制等应该是解决上述问题的关键所在.

(4) 加强新类型稀散金属矿床的研究. 由于对稀散金属的研究起步晚, 总体研究还较薄弱, 对稀散金属的成矿还没有完整的认识. 如风化作用形成稀散金属的潜力、海底铁锰结核中的稀散金属, 之前的研究已有部分发现, 但未引起足够重视; 然而通过对这些潜在的新类型稀散金属矿床的持续研究, 完全有可能成为稀散金属的主要矿床和工业类型, 从而成为区别于传统认识的、新的、更为重要的资源类型.

致谢 图1,3涉及的地图经自然资源部地图技术审查中心审查, 审图号为GS(2020)2544号.

参考文献

1 Frenzel M, Hirsch T, Gutzmer J. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type—A meta-analysis. Ore Geol Rev, 2016, 76: 52–78

2 Tu G C, Gao Z M, Hu R Z, et al. Dispersed Element Geochemistry and Metallogenic Mechanism (in Chinese). Beijing: Science Press, 2004. 1–424 [涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 科学出版社, 2004. 1–424]

3 Kamona A F, Lévêque J, Friedrich G, et al. Lead isotopes of the carbonate-hosted Kabwe, Tsumeb, and Kipushi Pb-Zn-Cu sulphide deposits in relation to Pan African orogenesis in the Damaran-Lufilian fold belt of Central Africa. Miner Depos, 1999, 34: 273–283

4 Chetty D, Frimmel H E. The role of evaporites in the genesis of base metal sulphide mineralisation in the Northern Platform of the Pan-African Damara Belt, Namibia: Geochemical and fluid inclusion evidence from carbonate wall rock alteration. Miner Depos, 2000, 35: 364–376

5 Guo Y R, Jing H P, Zhang W Y, et al. Study on the distribution, supply and demand and consumption trend of global gallium mineral resources (in Chinese). Miner Protect Util, 2019, 39: 9–15 [敦妍冉, 荆海鹏, 张万益, 等. 全球镓矿资源分布、供需及消费趋势研究. 矿产保护与利用, 2019, 39: 9–15]

6 Munson M C. Events and trends in metal and mineral commodities. JOM-J Miner Met Mater Soc, 1994, 46: 30–36

7 Dai S F, Ren D Y, Li S S. Discovery of the junger super-large gallium deposit in Inner Mongolia (in Chinese). Chin Sci Bull, 2006, 51: 177–185 [代世峰, 任德贻, 李生盛. 内蒙古准格尔超大型镓矿床的发现. 科学通报, 2006, 51: 177–185]

8 Luo T Y, Dai X D, Zhu D, et al. The mineralization of gallium and its metallogenic effect in the Emeishan igneous province (in Chinese). Acta Miner Sin, 2007, 27: 281–286 [罗泰义, 戴向东, 朱丹, 等. 镓的成矿作用及其在峨眉山大火成岩省中的成矿效应. 矿物学报, 2007, 27: 281–286]

9 Tang Y J, Jia J Y, Liu J C. Study on the distribution of gallium in bauxite ore in western Henan Province (in Chinese). J Miner Petrol, 2002, 22: 15–20 [汤艳杰, 贾建业, 刘建朝. 豫西地区铝土矿中镓的分布规律研究. 矿物岩石, 2002, 22: 15–20]
10 Liu P. Eight discussion on the metallogenic background and genesis of bauxite in Guizhou-central Guizhou-southern Chongqing (in Chinese). Guizhou Geol, 2001, 18: 238–243 [刘平. 八论贵州之铝土矿-黔中-渝南铝土矿成矿背景及成因探讨. 贵州地质, 2001, 18: 238–243]
11 Lu J W, Peng X L, Xu L J. Source of ore-forming material of bauxite deposit in Shanxi Province (in Chinese). J Changchun Instit Geol, 1997, 27: 147–151 [卢静文, 彭晓蕾, 徐丽杰. 山西铝土矿床成矿物质来源. 长春地质学院学报, 1997, 27: 147–151]
12 Wu G Y. Study on material source and metallogenic model of bauxite in north China (in Chinese). Henan Geol, 1997, 15: 162–166 [吴国炎. 华北铝土矿的物质来源及成矿模式探讨. 河南地质, 1997, 15: 162–166]
13 Hieronymus B, Kotschoubey B, Boulègue J. Gallium behaviour in some contrasting lateritic profiles from Cameroon and Brazil. J Geochem Explor, 2001, 72: 147–163
14 Kopeykin V A. Geochemical features of the behavior of gallium in laterization. Geochem Int, 1984, 21: 162–166
15 Qian Z. Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits. Chin J Geochem, 1987, 6: 177–190
16 Seredin V V, Finkelman R B. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. Int J Coal Geol, 2008, 76: 253–289
17 Yevdokimov A I, Yekhanin A G, Kuzmin V I, et al. New data on the germanium content of Mesozoic lignites in the basin of the river Kas (in Russian). In: The Geology of Coal Deposits, 12th Ed. Yekaterinburg: Uralsk Gosudarstvennyy Gorno-Geologiya Akademiya, 2002. 181–187
18 Kelley K D, Jennings S. A special issue devoted to barite and Zn-Pb-Ag deposits in the Red Dog District, Western Brooks Range, Northern Alaska. Econ Geol, 2004, 99: 1267–1280
19 Höll R, Kling M, Schroll E. Metallogenesis of germanium—A review. Ore Geol Rev, 2007, 30: 145–180
20 Guberman D E. Germanium. U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries 2013. Technical Report, Washington DC, 2013
21 Dutrizac J E, Jambor J L, Chen T T. Host minerals for the gallium-germanium ores of the Apex Mine, Utah. Econ Geol, 1986, 81: 946–950
22 Chatterjee A K. Geology of the Meat Cove zinc deposit, Cape Breton Island, Nova Scotia. Technical Report, Nova Scot Dep Mine Paper, 1979
23 Cerny I, Schroll E. Heimische Vorräte a Spezialmetallen (Ga, In, Tl, Ge, Se, Te and Cd) in Blei-Zink-und anderen Erzen. Arch Lagerstättenforsch Geol Bundesanstalt, 1995, 18: 5–33
24 Saini-Eidukat B, Melcher F, Lodziak J. Zinc-germanium ores of the Tres Marias Mine, Chihuahua, Mexico. Miner Depos, 2009, 44: 363–370
25 Melcher F. The Otavi mountain land in Namibia: Tsumeb, germanium and snowball earth. Mitt Österr Mineralog Ges, 2003, 148: 413–435
26 Yun S T, So C S, Choi S H, et al. Genetic environment of germanium-bearing gold-silver vein ores from the Wolyu mine, Republic of Korea. Miner Depos, 1993, 28: 107–121
27 Du G, Zhuang X, Querol X, et al. Ge distribution in the Wulantuga high-germanium coal deposit in the Shengli coalfield, Inner Mongolia, northeastern China. Int J Coal Geol, 2009, 78: 16–26
28 Hu R Z, Qi H W, Zhou M F, et al. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: A review. Ore Geol Rev, 2009, 36: 221–234
29 Qi H W, Rouxel O, Hu R Z, et al. Germanium isotopic systematics in Ge-rich coal from the Lincang Ge deposit, Yunnan, Southwestern China. Chem Geol, 2011, 286: 252–265
30 Zaw K, Peters S G, Cromie P, et al. Nature, diversity of deposit types and metallogenic relations of South China. Ore Geol Rev, 2007, 31: 3–47
31 Wang T H, Huang W H, Yan D Y, et al. Progress of research on mineralization mode of large coal-Ge delosits in China: Coal-Ge deposit in Wulantuga of Inner Mongolia and Lincang of Yunan (in Chinese). Geosci Front, 2016, 23: 113–123 [王婷灏, 黄文辉, 闫德宇, 等. 中国大型煤-锗矿床成矿模式研究进展: 以云南临沧和内蒙古乌兰图嘎煤-锗矿床为例. 地学前沿, 2016, 23: 113–123]
32 Zhuang H P, Lu J L, Fu J M, et al. Occurrence of germanium in Lincang super-large germanium deposit (in Chinese). Sci China Ser D Earth Sci, 1998, 28(Suppl): 37–42 [庄汉平, 卢家烂, 傅家谟, 等. 临沧超大型锗矿床锗赋存状态研究. 中国科学D辑: 地球科学, 1998, 28(Suppl): 37–42]
33 Wei Q, Dai S, Lefticariu L, et al. Electron probe microanalysis of major and trace elements in coals and their low-temperature ashes from the Wulantuga and Lincang Ge ore deposits, China. Fuel, 2018, 215: 1–12
34 Dai S, Seredin V V, Ward C R, et al. Composition and modes of occurrence of minerals and elements in coal combustion products derived from high-Ge coals. Int J Coal Geol, 2014, 121: 79–97
35 Wen H J, Zhou Z B, Zhu C W, et al. Critical scientific issues of super-enrichment of dispersed metals (in Chinese). Acta Petrol Sin, 2019, 35: 3271–3291 [温汉捷, 周正兵, 朱传威, 等. 稀散金属超常富集的主要科学问题. 岩石学报, 2019, 35: 3271–3291]
36 Cugerone A, Cenki-Tok B, Oliot E, et al. Redistribution of germanium during dynamic recrystallization of sphalerite. Geology, 2020, 48: 236–241
37 Belissont R, Muñoz M, Boiron M C, et al. Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by μ-XRF and K-edge μ-XANES: Insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation. Geochim Cosmochim Acta, 2016, 177: 298–314
38 U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2020. U.S. Geological Survey, 2000, https://doi.org/10.3133/mcs2020
39 Jankovic S R. Metallogenic features of the Alsar epithermal Sb-As-Tl-Au deposit (the Serbo-M acedonian Metallogenic Province). Neues Jahrbuch

Mineral Abhandlung, 1993, 166: 25–41
40 Hofstra A H, Cline J S. Characteristics and models for carlin-type gold deposits. SEG Rev, 2000, 13: 163–220
41 Zhou T F, Fan Y, Yuan F, et al. A preliminary geological and geochemical study of the Xiangquan thallium deposit, eastern China: The world's first thallium-only mine. Miner Petrol, 2005, 85: 243–251
42 Fan Y, Zhou T, Yuan F, et al. Geological and geochemical constraints on the genesis of the Xiangquan Tl-only deposit, eastern China. Ore Geol Rev, 2014, 59: 97–108
43 Zhang Z, Zhang X M, Zhang B G. Elemental geochemistry and metallogenic model of the south China arsenic-thallium deposit (in Chinese). Geochemistry, 1998, 3: 269–275 [张忠, 张兴茂, 张宝贵. 南华砷铊矿床元素地球化学和成矿模式. 地球化学, 1998, 3: 269–275]
44 Chen D Y, Zou Z X. Study on the Lanmuchang thallium (mercury) deposit in southwest Guizhou (in Chinese). Guizhou Geol, 2000, 17: 236–242 [陈代演, 邹振西. 贵州西南部滥木厂式铊(汞)矿床研究. 贵州地质, 2000, 17: 236–242]
45 Bebie J, Seward T M, Hovey J K. Spectrophotometric determination of the stability of thallium (I) chloride complexes in aqueous solution up to 200°C. Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62: 1643–1651
46 Sobott R J, Klaes R, Moh G H. Thallium-containing mineral systems. Part I: Natural assemblages of Tl-sulfosalts and related laboratory experiments. Chem Erde, 1987, 47: 195–218
47 Murao S, Itoh S. High thallium content in Kuroko-type ore. J Geochem Explor, 1992, 43: 223–231
48 Jiang K, Yan Y F, Zhu C W, et al. Study on the distribution of thallium and cadmium in Yunnan Jinding lead-zinc deposit (in Chinese). Bull Miner Petrol Geochem, 2014, 33: 753–758 [姜凯, 燕永锋, 朱传威, 等. 云南金顶铅锌矿床中铊、镉元素分布规律研究. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33: 753–758]
49 Chang X Y, Chen Y H, Liu J Y, et al. Effect of thallium-bearing sulfide mineral utilization on environment in Yunfu of west Guangdong: Trace study of lead isotope (in Chinese). Acta Geosci Sin, 2008, 29: 765–768 [常向阳, 陈永亨, 刘敬勇, 等. 粤西云浮含铊硫化物矿产利用对环境的影响: 元素铅同位素示踪研究. 地球学报, 2008, 29: 765–768]
50 Dehnavi A S, McFarlane C R M, Lentz D R, et al. 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. Ore Geol Rev, 2018, 92: 656–671
51 Ye L, Liu T G. Discussion on the distribution and occurrence of cadmium in the cadmium-rich zinc deposit in Niujiaotang, Duyun, Guizhou (in Chinese). Acta Mineral Sin, 2001, 21: 115–118 [叶霖, 刘铁庚. 贵州都匀牛角塘富镉锌矿床中镉的分布及赋存状态探讨. 矿物学报, 2001, 21: 115–118]
52 Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. Geochim Cosmochim Acta, 2009, 73: 4761–4791
53 Schwartz M O. Cadmium in zinc deposits: Economic geology of a polluting element. Int Geol Rev, 2000, 42: 445–469
54 Wen H, Zhu C, Zhang Y, et al. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits. Sci Rep, 2016, 6: 25273
55 Zhu C, Wen H, Zhang Y, et al. Cadmium and sulfur isotopic compositions of the Tianbaoshan Zn-Pb-Cd deposit, Sichuan Province, China. Ore Geol Rev, 2016, 76: 152–162
56 Zhu C, Wen H, Zhang Y, et al. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi Valley-type deposit, Southwest China. Miner Depos, 2017, 52: 675–686
57 Tu G C. Dispersed elements can form an independent deposit—A new mineral field that needs to be deepened (in Chinese). In: Ouyang Z Y, ed. New Progress in Mineralogy Geochemistry in China. Lanzhou: Lanzhou University Press, 1994. 234 [涂光炽. 分散元素可以形成独立矿床——一个有待开拓深化的新矿产领域. 见: 欧阳自远, 编. 中国矿物学岩石学地球化学研究新进展. 兰州: 兰州大学出版社, 1994. 234]
58 Xue C J, Chen Y C, Yang J M, et al. Geological geochemistry of Jinding lead-zinc deposit (in Chinese). Miner Depos, 2002, 21: 270–277 [薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 金顶铅锌矿地质地球化学. 矿床地质, 2002, 21: 270–277]
59 Zhang C Q. Metallogenic model of mississippian-type (MVT) lead-zinc deposit in the region of Sichuan, Yunnan and Guizhou, China (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2008 [张长青. 中国川滇黔交界地区密西西比型(MVT)铅锌矿床成矿模式. 博士学位论文. 北京: 中国地质科学院, 2008]
60 Xie G, Mao J, Richards J P, et al. Distal Au deposits associated with Cu-Au skarn mineralization in the Fengshan area, eastern China. Econ Geol, 2019, 114: 127–142

Summary for “中国镓锗铊镉资源”

Gallium (Ga), germanium (Ge), thallium (Tl) and cadmium (Cd) resources in China

Hanjie Wen[1,2*], Chuanwei Zhu[1], Shengjiang Du[3], Yu Fan[4] & Chongguang Luo[1]

[1] *State Key Laboratory of Ore Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;*
[2] *College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*
[3] *State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;*
[4] *School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*
* Corresponding author, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

Dispersed metals are global strategic resources for the development of advanced technologies and future energy. In recent years, due to their limited resources, uneven geographical distribution, and high supply risk, dispersed metals are critical resources that most industrial countries compete for. The signatures of dispersed metals are of “dispersed”, “companion”, and “fine”, suggesting that these metals are difficult to form independent deposits. Thus, deposits enriched in dispersed metals were formed with special geological processes. In comparison with other metals (e.g., Zn and Cu), studies on the mineralization of dispersed metals are limited, restricting theoretical understanding and breakthroughs in prospecting of these metals. Based on the global reserves and geographical distribution of dispersed metals, we systematically summarized the distribution, major deposit type, occurrence, predominant enrichment process, geological, and geochemical signatures of gallium (Ga), germanium (Ge), thallium (Tl), and cadmium (Cd) in China to investigate the distribution characteristics and forming conditions of these elements, and to promote their prediction accuracy and evaluation level. Studies have shown that Ga is widely distributed in all kinds of rocks and has reached to industrial grade in some ore deposits. According to mineralization, Ga-rich deposits in the world can be roughly divided into weathered-sedimentary, hydrothermal, pegmatitic, and magmatic deposits. The Ga-rich deposits of industrial significance in China mainly include three types: Bauxite-associated, lead-zinc-associated, and coal-associated Ga deposits. In China, Ge deposits can be divided into “coal-type” Ge deposits (e.g., the Lincang and the Wulantuga Ge deposits) and “lead-zinc-type” Ge deposits (mainly located at the Yunnan-Sichuan-Guizhou region). China is rich in Tl resources, i.e., approximately 9000 t, mainly distributed in Yunnan, Guizhou, Anhui, Guangdong, Hubei, Guangxi, and Liaoning provinces. Owing to the relatively sparse research on Tl mineralization, there is no recognized classification of Tl deposit types at present. According to the differences in element combination, occurrence state, and metallogenic conditions, two types of deposits with industrial significance are roughly divided, namely low-temperature hydrothermal and massive sulfide Tl deposits. The global distribution of Cd resources is highly consistent with that of zinc resources, which are dominantly distributed in Australia, China, Peru, Mexico, and the United States. In terms of tectonic background, Cd resources in China are mainly distributed in lead-zinc metallogenic belts, such as the three rivers Tethys metallogenic belt, the low-temperature metallogenic zone at Sichuan-Yunnan-Guizhou tringle area, the Nanling metallogenic belt, and the greater Khingan metallogenic belt. In this review, the following prospects should be strengthened in future: (1) Typical dispersed metal deposits and clarification of the major resource types with industrial significance; (2) the occurrence of dispersed metals in minerals by high-precision and high-spatial-resolution microanalysis techniques; (3) the mechanism of super-normal enrichment of dispersed metals; and (4) new types of dispersed metal deposits. This review will be helpful to better understand the reserves of dispersed metals in China and will enhance the support capabilities of strategic resources.

dispersed metals, ore types, mineralization, super-enrichment

doi: 10.1360/TB-2020-0267