

文章编号 0258-7106 ( 2010 ) 01-0177-05

# 低温热液成矿作用中铊有机络合物搬运形式的研究

熊永良

( Sandia National Laboratories 4100 National Parks Highway , Carlsbad , New Mexico 88220 , USA )

**摘 要** 文章依据等库伦反应外推原理 , 计算了铊的醋酸(  $\text{TlAc}^0$  )、柠檬酸(  $\text{TlCit}^{2-}$  )、苹果酸(  $\text{TlMal}^-$  )、草酸(  $\text{TlOx}^-$  )及琥珀酸(  $\text{TlSuc}^-$  )络合物在 25~100℃ 之间的稳定常数。将这些稳定常数输入 EQ3/6 的 DATA0. SUP 热力学数据库后 , 在 75℃ 和 100℃ 温度条件下 , 对铊的诸物种于低温热液中在不同 pH 值条件下的分配进行了计算。计算表明 , 在中性及偏碱性条件下 , 在 75℃ 还原环境中 , 自由铊离子(  $\text{Tl}^+$  )所占比例约为 55% ,  $\text{TIHS}^0$  约占 10% , 而其余则为铊的有机络合物 , 并以铊的柠檬酸络合物占绝对优势。在 75℃ 氧化环境中 , 自由铊离子约占 55% , 而铊的有机络合物则为 45% 左右。在 100℃ 还原环境中 , 自由铊离子所占比例约为 20% ,  $\text{TIHS}^0$  约占 20% , 其余则为铊的有机络合物。在 100℃ 氧化环境中 , 自由铊离子所占比例约为 30% , 其余则为铊的有机络合物。因而笔者认为 , 铊的有机络合物 , 尤其是铊的柠檬酸络合物 , 在低温热液中对于铊的溶解及搬运起着重要的作用。

**关键词** 地球化学 ; 铊矿床 ; 络合物稳定常数 ; SIT 模式 ; 等库伦反应外推原理 ; 有机物质

中图分类号 : P599 ; 618.88

文献标志码 : A

## A study of thallium organic complexes in transport of thallium in low temperature hydrothermal solutions

XIONG YongLiang

( Sandia National Laboratories , 4100 National Parks Highway , Carlsbad , New Mexico 88220 , USA )

### Abstract

In this study , the stability constants up to 100℃ of thallium organic complexes including  $\text{TlAc}^0$  (Ac: acetate) ,  $\text{TlCit}^{2-}$  (Cit: citrate) ,  $\text{TlMal}^-$  (Mal: malonate) ,  $\text{TlOx}^-$  (Ox: oxalate) , and  $\text{TlSuc}^-$  (Suc: succinate) , were calculated based on the isocoulombic approach. After incorporation of these stability constants into the EQ3/6 DATA0. SUP thermodynamic database , the speciation of thallium as a function of pH in a simplified model low temperature hydrothermal solution with organic ligands was calculated. Based on the calculations , the importance of the above organic complexes in the transport of thallium in low temperature hydrothermal solutions up to 100℃ was evaluated. According to EQ3/6 calculations , at 75℃ , under reducing conditions ( $\Sigma\text{H}_2\text{S}$  stable) and in the geologically reasonable pH range , free  $\text{Tl}^+$  accounts for about 55% of total thallium ,  $\text{TIHS}^0$  for about 10% , and the above thallium complexes with organic ligands for the balance with  $\text{TlCit}^{2-}$  as a dominant species. At the same temperature and under oxidizing conditions ( $\Sigma\text{SO}_4$  stable) , free  $\text{Tl}^+$  accounts for about 55% of total thallium , and the above thallium organic complexes for the rest. At 100℃ , under reducing conditions and again in the geologically reasonable pH range , free  $\text{Tl}^+$  accounts for about 20% of total thallium ,  $\text{TIHS}^0$  for about 20% , and the thallium organic complexes for the rest. At 100℃ and under oxidizing conditions , free  $\text{Tl}^+$  accounts for about 30% of total thallium , and the thallium organic complexes for the rest. It is thus concluded that thallium organic complexes , especially with  $\text{TlCit}^{2-}$  as a dominant player , could play an important role in the solubilization and transport of thallium in low temperature hydrothermal solutions.

**第一作者简介** 熊永良 , 男 , 1960 年生 , 博士 , 现供职于美国 Sandia 国家实验室 , 科学技术高级成员 , 主要从事核废料处理、环境地球化学、矿床学及矿床地球化学等方面的研究。Email : yxiong@sandia.gov

收稿日期 2009-12-04 ; 改回日期 2010-01-09。许德焕编辑。

**Key words:** geochemistry, thallium deposit, complex stability constant, specific interaction theory model, isocoulombic extrapolation, organic matter

铊既是一种具有广泛工业用途的元素,又是一种具有剧毒的重金属元素。Xiong(2007)对铊的工业用途、需求情况以及价格走势趋向曾作过详细介绍。

由于铊的工业需求量不断增加,而目前绝大部分的铊都提取于铜、铅、锌等硫化物矿石中的伴生物,难以满足日益增长的需求,因而,对铊矿床的寻找日益引起人们的关注。不言而喻,对铊矿床形成机理的研究,尤其是对热液成矿作用中铊的搬运形式的研究,无疑对寻找铊矿床具有指导性意义。

对铊在热液成矿作用中的搬运形式的研究,只是在近几年才引起研究者的注意,因而,已有的文献相当少。Bebie等(1998)对铊与氯离子所形成的络合物的稳定常数进行了实验研究。在其研究中, $TlCl^0$ 及 $TlCl_2^-$ 络合物被认为是较为重要的铊与氯离子形成的络合物,而 $TlCl_3^{2-}$ 则有可能存在,但不能完全确定。同时,他们指出,随着温度的增加, $TlCl_2^-$ 的稳定性降低,而 $TlCl^0$ 的稳定性则增高。因此,相对于 $TlCl_2^-$ 而言, $TlCl^0$ 在高于 $100^{\circ}C$ 的热液中占绝对优势。他们还把铊和氯离子形成的络合物与自由铊离子( $Tl^+$ )进行了比较,认为,在热液中氯离子浓度低于 $1.0\text{ mol/kg}$ 的情况下,自由铊离子起着较为重要的作用,而在热液中氯离子浓度高于 $1.0\text{ mol/kg}$ 的情况下,铊与氯离子所形成的络合物起着较为重要的作用。需要指出的是,他们的这一看法是在未考虑其他铊的络合物的情况下得到的。随后,Xiong(2007)系统地研究了铊的无机络合物的搬运形式,在研究中,他考虑了多种铊的络合物,其中包括 $TlOH^0$ 、 $TlSO_4^-$ 、 $TlCO_3^-$ 、 $TlHCO_3^-$ 、 $TlPO_4^{2-}$ 、 $TlHS^0$ 、 $TlCl^0$ 、 $TlCl_2^-$ 以及 $TlF^0$ 。Xiong(2007)经研究认为,在较为氧化的环境(即 $SO_4^{2-}$ 稳定的环境)中,在酸性条件下,自由铊离子( $Tl^+$ )是重要的搬运形式,存在于温度可达 $200^{\circ}C$ 的成矿热液中。在中性及碱性条件下,在 $200^{\circ}C$ 的成矿热液中, $TlSO_4^-$ 、 $TlHCO_3^-$ 以及 $TlCO_3^-$ 起着较为重要的作用。在温度达 $300^{\circ}C$ 的成矿热液中,铊主要以 $TlSO_4^-$ 、 $TlHCO_3^-$ 以及 $TlCO_3^-$ 的形式进行搬运。在还原环境(即 $HS^-$ 稳定的环境)中,铊主要以 $TlHS^0$ 的形式进行搬运。值得指出的是,Xiong(2007)的研究表明,铊与氯离子所形成的络合物只有在 $300^{\circ}C$ 的酸性成矿热液中起着相对重要的作用。在已有的研究中,尚未见有针对铊以有机络合物的形式在热液中进行搬运的系统研究。

在中国国内,业已发现不少热液铊矿床,如安徽和县香泉独立型铊矿床(吴明安,2006;范裕等,2008)、贵州兴仁滥木厂汞-铊矿床(李国柱,1996;陈代演,1989;陈代演等,2000)以及云南南华砷-铊矿床(张忠等,1995)。这些热液铊矿床为深入研究铊热液成矿机理提供了得天独厚的条件。有机络合物在低温热液成矿(例如铅锌成矿)作用中,起着较为重要的作用(Giordano,2002),例如在沉积盆地卤水中,柠檬酸根( citrate )的浓度可达 $2\ 500\text{ mg/L}$ (MacGowan et al.,1990)。同时,值得一提的

是,贵州兴仁滥木厂汞-铊矿床的矿石富含有机质(李国柱,1996;陈代演等,2000)。因此,深入研究铊的络合物在低温热液铊矿床的形成过程中所起的作用显得十分必要,对于深入理解低温热液铊矿床的成矿机理具有十分重要的意义。考虑到铊的有机络合物对于铊的热液成矿可能起到较为重要的作用,因此,本文试图探讨铊的有机络合物在铊的搬运中所起的作用。本文所涉及的有机酸根离子包括:柠檬酸根( citrate )、苹果酸根( malonate )、草酸根( oxalate )、琥珀酸根( succinate )以及醋酸根( acetate )。

1 实验材料及计算方法

Xiong(2009)应用SIT模式(specific interaction theory model)(Ciavatta,1980)将在一定离子强度上所得的实验络合物的稳定常数,转变为无限稀释标准条件下的络合物的稳定常数。由此获得了铊草酸络合物、铊苹果酸络合物以及铊琥珀酸络合物等标准态铊的有机络合物的稳定常数。铊的柠檬酸络合物和醋酸络合物的标准态稳定常数已在Xiong(2007)一文中给出。

笔者根据以上5种铊的有机络合物的标准态稳定常数,应用等库伦反应外推原理(isocoulombic extrapolation)(见下详述)对上述5种有机络合物在 $50^{\circ}C$ 、 $75^{\circ}C$ 以及 $100^{\circ}C$ 条件下的稳定常数进行了计算(表1)。然后,将这些稳定常数以及其他相应数据输入EQ3/6的DATA0.SUP热力学数据库(Wolery,1992a)。需要指出的是,本次计算的温度上限为 $100^{\circ}C$ ,这是考虑到苹果酸在 $100^{\circ}C$ 以上有可能分解(Kettler et al.,1992);但其他有机酸则具有较高的分解温度,例如,柠檬酸为 $150^{\circ}C$ (Benezeth et al.,1997),草酸为 $175^{\circ}C$ (Kettler et al.,1991),琥珀酸为 $225^{\circ}C$ ,醋酸为 $300^{\circ}C$ (Kettler et al.,1995)。为统一起见,本文对所有铊的有机络合物的计算上限

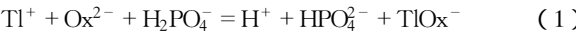
表 1 饱和蒸汽压力下铊的有机络合物的稳定常数  
Table 1 Stability constants(  $\log \beta_{11}$  ) of complexes of thallium with organic ligands at saturated vapor pressures

络合物形成的反应	不同温度下的稳定常数			
	25℃ *	50℃	75℃	100℃
$Tl^+ + Mal^{2-} = TlMal^-$	1.07	1.52	1.96	2.39
$Tl^+ + Ox^{2-} = TlOx^-$	1.39	1.82	2.23	2.64
$Tl^+ + Suc^{2-} = TlSuc^-$	1.61	2.02	2.42	2.82
$Tl^+ + Cit^{3-} = TlCit^{2-}$	2.00	2.64	3.25	3.82
$Tl^+ + CH_3COO^- = CH_3COOTl^0$	-0.11	0.20	0.49	0.77

\* 引自 Xiong(2007;2009)。Mal<sup>2-</sup>为苹果酸根;Ox<sup>2-</sup>为草酸根;Suc<sup>2-</sup>为琥珀酸根;Cit<sup>3-</sup>为柠檬酸根。

温度设为 100℃。如上所述,有的有机酸的稳定温度远高于 100℃ 因而,它们在高于 100℃ 的热液中对铊的搬运仍起着作用。

等库伦反应外推原理是根据实验数据来证明等库伦反应的热容变化可视为零或者很小( Lindsay , 1980 )。因而,等库伦反应的平衡常数与绝对温度的倒数( 1/T ,K )呈线性关系。据此,对于其他非标准温度下的等库伦反应的平衡常数,可以根据标准温度下的等库伦反应的平衡常数外推而获得。在本次研究中,所有的等库伦反应都采用磷酸的电离反应作为模式物质来平衡化学反应式。应用 SUPERCRT92 计算机程序( Johnson et al. ,1992 )以及修正的 HKF 方程式系数( Shock et al. ,1997 )经计算得到磷酸的电离反应平衡常数。例如,铊的草酸络合物的等库伦反应式为：



该反应式中的  $\text{Ox}^{2-}$  为草酸根的英文缩写。这一外推计算方法已经多次反复应用( Xiong 2003 2007 )。

2 铊有机络合物在低温热液中所占比例的计算以及铊在低温热液中搬运形式的讨论

依据铊的络合物的稳定常数,通过计算,就可以从定量的角度来讨论铊的有机络合物在低温热液中对于铊的搬运所起的作用。以下将对其进行详述。

将表 1 中的稳定常数输入到 EQ3/6 计算程序( Wolery , 1992a ,1992b )的 DATA0. SUP 热力学数据库中,计算出各种铊的络合物( 包括无机络合物 )在不同温度下所占的比例。表 2 所列为一低盐度的模式低温热液,其依据是,已有的研究表明,铊的成矿热液以低盐度热液为特征( 李国柱 ,1996 陈代演等 2000 范裕等 2008 )。例如,兴仁滥木厂汞-铊矿床主成矿期的温度低于 160℃( 陈代演等 2000 )和县香泉独立型铊矿床的总体成矿温度也低于 200℃( 范裕等 2008 )。在这些矿床中,尚未发现高盐度的流体包裹体。

在 100℃ 热液为还原硫( reduced sulfur ,即  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$  )稳定的环境下,各种铊络合物的搬运形式在不同的 pH 值条件下所

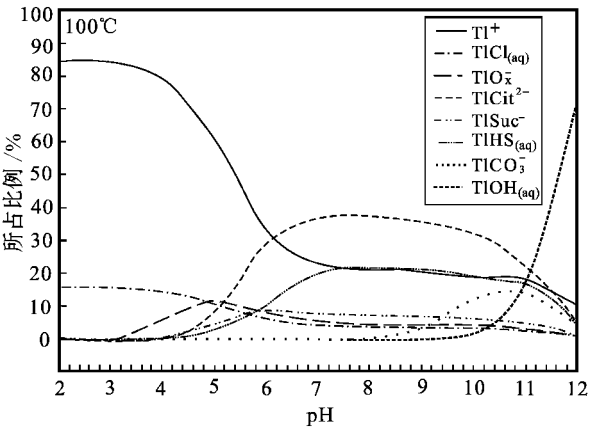


图 1 在 100℃ 还原环境中铊的诸物种在不同 pH 值条件下的分配  
少于 1% 的物种在图中未显示

Fig. 1 Speciation of thallium as a function of pH at 100°C under reducing conditions where  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$  dominates  
Species that contribute less than 1% are not shown

占的比例变化较大( 图 1 )。其中,自由铊离子( 即  $\text{Ti}^+$  )在强酸条件下,是占主导地位的搬运形式。在 pH 值为 7~10 的条件下,铊的柠檬酸络合物是重要的搬运形式。需要指出的是,在 pH 值为 7~10 的范围内,所有的铊有机络合物加在一起所占的比例高于 50% ,表明铊有机络合物在此 pH 值范围内对铊的搬运起着举足轻重的作用。在 pH 值高于 10 的情况下,除铊的柠檬酸络合物之外, $\text{TiCO}_3$  及  $\text{TiOH}$  对于铊的搬运起着重要作用。 $\text{TiHS}^0$  所占的最高比例可达 20% 左右。

在 100℃ 热液为硫酸根( 即  $\Sigma\text{SO}_4^{2-}$  )稳定的情况下,各种铊的搬运形式在不同的 pH 值条件下所占的比例变化也比较大( 图 2 )。在 pH 值为 6~10 的范围内,铊的柠檬酸络合物是占主导地位的搬运形式,所有的铊有机络合物的总比例在 60% 以上。这说明,在相对氧化的环境中,由于没有  $\text{TiHS}^0$  络合物的竞争,因此,在常见的 pH 值地球环境中,铊的有机络合物对铊的搬运形式起着重要作用。

在 75℃ 热液为还原硫稳定的环境中,各种铊的搬运形式在不同的 pH 值条件下所占比例的变化也比较大( 图 3 )。其中,自由铊离子(  $\text{Ti}^+$  )在强酸及强碱的条件下,是占主导地位的搬运形式。在 pH 值为 6~11 的范围内,铊有机络合物对于铊的搬运起着一定的作用。在这一 pH 范围内,所有铊有机络合物的总和所占比例约为 40%。需要指出的是, $\text{TiHS}^0$  所占的最高比例仅为 10% 左右。因而,在此温度下, $\text{TiHS}^0$  对于铊的搬运所起的作用相当有限。铊的其他络合物,即  $\text{TiCl}^0$ 、 $\text{TiHCO}_3^0$ 、 $\text{TiCO}_3$  以及  $\text{TiOH}^0$ ,即使在强酸及强碱的环境下,对铊的搬运也基本上不起任何作用。

在 75℃ 热液为硫酸根稳定的环境中,各种铊的搬运形式在不同的 pH 值条件下所占比例的变化与图 3 极为相似( 图

表 2 简化的铊矿化低温热液的化学组成	
Table 2 Simplified model low temperature hydrothermal solution for thallium mineralization	
成分	$\omega(\text{B})/\text{mol/kg H}_2\text{O}$
Na	$1.28 \times 10^{-1}$
Tl	$1 \times 10^{-6}$
Cl	$1.00 \times 10^{-1}$
无机碳总和	$2 \times 10^{-3}$
硫总和( 包括 $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ 和 $\Sigma\text{SO}_4$ )	$2 \times 10^{-3}$
醋酸根( Ac )	$2 \times 10^{-3}$
柠檬酸根( Cit )	$2 \times 10^{-3}$
苹果酸根( Mal )	$2 \times 10^{-3}$
草酸根( Ox )	$2 \times 10^{-3}$
琥珀酸根( Suc )	$2 \times 10^{-3}$

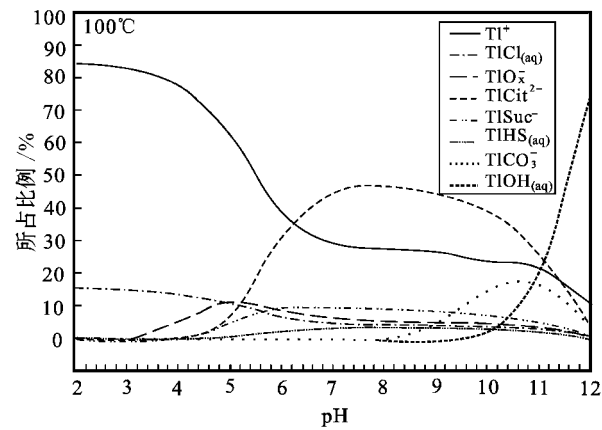


图 2 在 100℃ 氧化环境中铊的诸物种在不同 pH 值条件下的分配  
少于 1% 的物种在图中未显示

Fig. 2 Speciation of thallium as a function of pH at 100°C under oxidizing conditions where  $\text{ZSO}_4$  dominates  
Species that contribute less than 1% are not shown

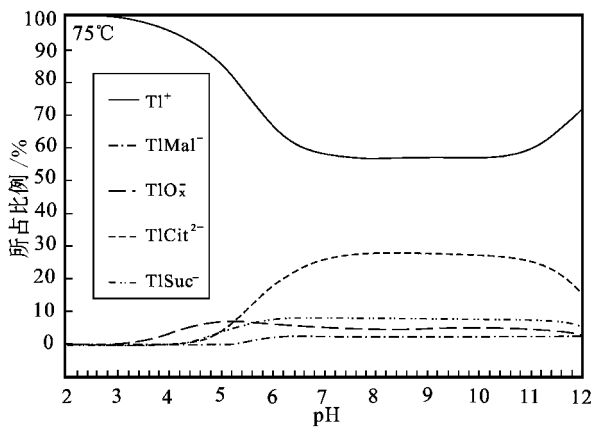


图 4 在 75℃ 氧化环境中铊的诸物种在不同 pH 值条件下的分配  
少于 1% 的物种在图中未显示

Fig. 4 Speciation of thallium as a function of pH at 75°C under oxidizing conditions where  $\text{ZSO}_4$  dominates  
Species that contribute less than 1% are not shown

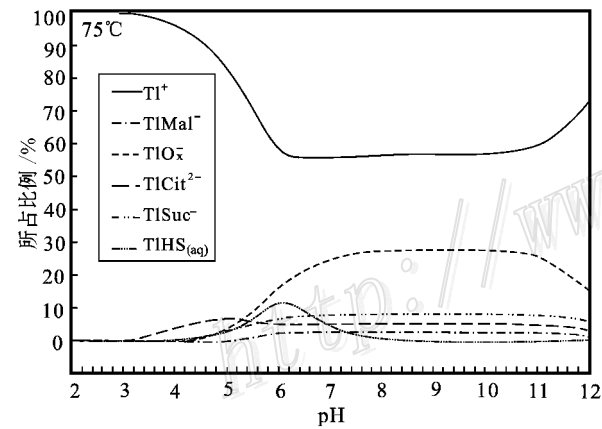


图 3 在 75℃ 还原环境中铊的诸物种在不同 pH 值条件下的分配  
少于 1% 的物种在图中未显示

Fig. 3 Speciation of thallium as a function of pH at 75°C under reducing conditions where  $\text{ZHS}_2$  dominates  
Species that contribute less than 1% are not shown

4) 所不同的是,在硫酸根稳定的环境中, $\text{TlHS}^0$  络合物不稳定,因而, $\text{TlHS}^0$  对于铊的搬运无任何贡献。

图 1 至图 4 表明,铊有机络合物对铊的搬运所起的作用从大到小依次为:铊的柠檬酸络合物、铊的草酸及琥珀络合物、铊的苹果酸及醋酸络合物。需要指出的是,铊的醋酸络合物在本文的图中未显示,这是因为铊的醋酸络合物所占的比例少于 1%。

对比 75℃ 及 100℃ 的研究结果可以看出,随着温度的增

高,铊的柠檬酸络合物所起的作用也随之增强。如果含铊的低温热液与地下水混合,使其温度降低,这一方面会使铊的溶解度下降,另一方面会使铊的柠檬酸络合物不稳定,这些都会导致含铊矿物的沉淀,从而有利于成矿。

### 3 主要结论

在低温热液成矿作用中,铊的有机络合物对于铊的搬运起着不容忽视的作用。因此,在今后的研究中,应对铊的有机络合物的分解而导致铊的沉淀作深入研究,这将为铊的富集成矿提供坚实的理论基础,从而为指导找矿提供明确的方向。

本项研究表明,在有机酸稳定的温度范围内,温度的增高有利于铊有机络合物的稳定。因而,相对较高的温度条件有利于富含有机酸根的热液对含铊矿源层进行淋滤,也有利于铊进行远距离搬运。而当温度下降时,铊的有机络合物的稳定性也随之降低,以致含铊矿物沉淀,有利于成矿。尤其重要的是,温度的下降有利于微生物的生存及繁殖,而微生物的存在会分解有机酸根,尤其是柠檬酸根,柠檬酸根的分解会导致铊在曾以柠檬酸络合物为主进行搬运的热液中的达到饱和,从而有利于铊成矿作用的进行。因此,铊的微生物成矿也将成为重要的研究方向之一。

志 谢 笔者曾有幸在翟裕生老师的门下学习,并参与南岭钨锡矿床、长江中下游铁铜矿床以及成矿模式和成矿系列的研究。在此过程中,笔者在野外工作方法、治学之道等诸多方面得到了翟老师的言传身教及谆谆教诲,使笔者受益匪

浅。今藉庆贺翟老师从事地质事业 60 周年暨 80 华诞之机, 以此短文向翟老师略表感激之情。

## References

- Bebie J, Seward T M and Hovey J K. 1998. Spectrophotometric determination of the stability of thallium(I) chloride complexes in aqueous solution up to 200°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 1643-1651.
- Benezeth P, Palmer D A and Wesolowski D J. 1997. Dissociation quotients for citric acid in aqueous sodium chloride media to 150°C [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 26: 63-84.
- Chen D Y. 1989. The discovery and preliminary genetic studies of thallium-rich ore bodies in the Lanmuchang Hg-Tl deposit, Guizhou Province, China [J]. *Journal of Guizhou University of Technology*, 18(2): 1-20 (in Chinese with English abstract).
- Chen D Y, Zou Z X. 2000. A study of the Lanmuchang type thallium (and mercury) ore deposits in the southwestern Guizhou Province, China [J]. *Guizhou Geology*, 17(4): 236-241 (in Chinese with English abstract).
- Ciavatta L. 1980. The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria [J]. *Annali di Chimica*, 70: 551-567.
- Fan Y, Zhou T F, Yuan F, Zhang Q M, Wu M A, Hou M J and Hu Q H. 2008. Sm-Nd isotopic dating of fluorites from the Xiangquan deposit, the first independent thallium deposit in the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. *Geological Review*, 54(2): 263-269 (in Chinese with English abstract).
- Giordano T H. 2002. Transport of Pb and Zn by carboxylate complexes in basinal ore fluids and related petroleum-field brines at 100°C: The influence of pH and oxygen fugacity [J]. *Geochemical Transactions*, 3: 56-72.
- Johnson J W, Olkers E H and Helgeson H C. 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C [J]. *Computers and Geosciences*, 18: 889-947.
- Kettler R M, Palmer D A and Wesolowski D J. 1991. Dissociation quotients of oxalic acid in aqueous sodium chloride media to 175°C [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 20: 905-927.
- Kettler R M, Wesolowski D J and Palmer D A. 1992. Dissociation quotients of malonic acid in aqueous sodium chloride media to 100°C [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 21: 883-900.
- Kettler R M, Palmer D A and Wesolowski D J. 1995. Dissociation quotients of succinic acid in aqueous sodium chloride media to 225°C [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 24: 65-87.
- Li G Z. 1996. A study of ore compositions and thallium occurrence in mercury-thallium deposits at Lanmuchang, Xingren County, southwestern Guizhou Province, China [J]. *Guizhou Geology*, 13(1): 24-37 (in Chinese with English abstract).
- Lindsay W T. 1980. Estimation of concentration quotients for ionic equilibria in high temperature water: The model substance approach [A]. In: *Proceedings of the 41st International Water Conference* [C]. 284.
- MacGowan D B and Surdam R C. 1990. Importance of organic-inorganic reactions to modeling water-rock interactions during progressive elastic diagenesis [A]. In: Melchior D C and Bassett R, ed. *Chemical modelling in aqueous systems II* (ACS Symposium Series 416 [C]). New York. 494-507.
- Shock E L, Sassani D, Willis M and Sverjensky D A. 1997. Inorganic species in geologic fluids: Correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 907-950.
- Wolery T J. 1992a. EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Version 7.0 [M]). UCRL-MA-110662-PT-I. Livermore, California: Lawrence Livermore National Laboratory.
- Wolery T J. 1992b. EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation (Version 7.0 [M]). UCRL-MA-110662 PT III. Livermore, California: Lawrence Livermore National Laboratory.
- Wu M A. 2006. The geological characteristics of the Xiangquan thallium deposit, Anhui Province [J]. *Journal of Hefei University of Technology*, 29(12): 1570-1576 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Y L. 2003. Predicted equilibrium constants for solid and aqueous selenium species to 300 °C: Applications to selenium-rich mineral deposits [J]. *Ore Geology Reviews*, 23: 259-276.
- Xiong Y L. 2007. Hydrothermal thallium mineralization up to 300°C: A thermodynamic approach [J]. *Ore Geology Reviews*, 32: 291-313.
- Xiong Y L. 2009. The aqueous geochemistry of thallium: Speciation and solubility of thallium in low temperature systems [J]. *Environmental Chemistry*, 6: 441-451.
- Zhang Z, Long J P and Zhang B G. 1995. Mode of occurrence of thallium, its metallogenic model, and as indicators for exploration of As-Hg-Sb-Au ore deposit [J]. *Geological Review*, 41(4): 363-370 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 陈代演. 1989. 我国汞铊矿床中富铊矿体的首次发现及其成因的初步研究 [J]. *贵州工学院学报*, 18(2): 1-20.
- 陈代演, 邹振西. 2000. 贵州西南滥木厂式铊(汞)矿床研究 [J]. *贵州地质*, 17(4): 236-241.
- 范裕, 周涛发, 袁峰, 张千明, 吴明安, 侯明金, 胡清华. 2008. 长江中下游地区首例低温独立铊矿床的 Sm-Nd 同位素定年及其意义 [J]. *地质论评*, 54(2): 263-269.
- 李国柱. 1996. 兴仁滥木厂汞铊矿床矿石物质成份与铊的赋存状态初探 [J]. *贵州地质*, 13(1): 24-37.
- 吴明安. 2006. 安徽香泉铊矿床的地质特征研究 [J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 29(12): 1570-1576.
- 张忠, 龙江平, 张宝贵. 1995. 砷、汞、锑、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.