

100 MPa、800 °C 下 Mo 和 W 在流体/花岗质熔体相间分配的实验研究

管申进^{1,2}, 张 辉^{1*}, 唐 勇¹, 张锦煦³

(1.中国科学院 地球化学研究所 地球深部物质与流体作用地球化学研究室, 贵州 贵阳 550002; 2.中国科学院 研究生院, 北京 100049; 3. 有色金属 华东地质调查局, 江苏 南京 210007)

摘 要: 利用“RQV-快速内冷淬火”(外加热冷封式)高温高压实验装置, 在 100 MPa、800 °C 条件下, 以东秦岭地区出露的高钾钙碱性岩浆岩(合峪花岗岩)为实验初始物, 实验研究了 Mo 和 W 在花岗岩-H₂O、花岗岩-NaCl(KCl)-H₂O 及花岗岩-NaF-H₂O 体系流体/熔体相间的分配行为。实验结果表明, Mo 比 W 更倾向于分配进入流体相($D_{Mo}^{流体/熔体} \gg D_{W}^{流体/熔体}$), 相对于纯水体系而言, 流体介质中 Cl 和 F 的存在均有利于 Mo 和 W 向流体相迁移富集; 随体系内 Cl 含量的不断增高, Mo 和 W 的分配系数呈线性增大趋势; 而在天然花岗岩可能含有的 F 含量范围之内, F 含量的增高将阻碍 Mo、W 向流体相迁移; 流体介质中 Na/K(摩尔比)的变化对 Mo 和 W 的分配系数没有明显影响, 表明体系碱质(Na 或 K)类型不是 Mo 和 W 在流体/熔体相间分配的主要影响因素。

关键词: 分配系数; 流体/熔体作用; Mo-W; 高温高压实验

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2011)06-0516-09

An experimental study on the partitioning of molybdenum and tungsten between granitic melt and coexisting aqueous fluid at 100 MPa and 800 °C

GUAN Shen-jin^{1,2}, ZHANG Hui^{1*}, TANG Yong¹ and ZHANG Jin-xu³

1. Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. East China Mineral Exploration and Development Bureau, Nanjing 210007, China

Abstract: An experimental study has been conducted to investigate the effect of fluid composition on the partitioning behavior of Mo and W between granitic melts and coexisting aqueous fluid at 100 MPa and 800 °C. High-K, calc-alkaline granites of the East Qinling molybdenum belt were used as starting materials, and the system of granite-H₂O, granite-NaCl(KCl)-H₂O and granite-NaF-H₂O were investigated. All runs were conducted in cold-seal Rapid-Quench pressure Vessels (RQV, a kind of “externally heated cold-seal pressure vessels”) using water as a pressure medium. The results showed that molybdenum was more likely to distribute into the aqueous phase than tungsten ($D_{Mo}^{fluid/melt} \gg D_{W}^{fluid/melt}$). In contrast to pure water, the existence of Cl and F in the aqueous promotes the distribution of Mo and W into the fluid phase; The partition coefficients of Mo and W increases linearly with increasing Cl concentration, while the increase of F concentration, within the scope of natural granites, hinders Mo and W to move to the fluid phase. The variation of Na/K value (mole ratio) in the aqueous phase had little effect on the partition coefficients of Mo and W, which indicates that the alkaline type of the system was not the main factor that influences the partitioning behavior of Mo and W between granitic melt and coexisting

收稿日期(Received): 2011-01-08; 改回日期(Revised): 2011-06-21; 接受日期(Accepted): 2011-07-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2006CB403500-06, 2006CB403500-08); 国家自然科学基金(41073051, 40673052)

作者简介: 管申进(1982-), 男, 博士研究生, 地球化学专业。E-mail: guanshenjin@gmail.com

* 通讯作者(Corresponding author): ZHANG Hui, E-mail: zhanghui@vip.gyig.ac.cn, Tel: +86-851-5891494

aqueous fluid.

Key words: partition coefficient; fluid/melt interaction; Mo-W; high-temperature and high-pressure experiment

0 引言

成矿元素在流体/熔体相间分配是理解岩浆-热液型矿床成矿机制和过程的关键, 因此, 开展分配实验对研究成矿元素在高温高压下的地球化学行为、岩浆-热液矿床形成机制及成矿条件等具有重要意义。

岩浆-热液钼(钨)矿床是 Mo 和 W 主要矿床类型, 国内外学者业已对不同实验介质条件下 Mo 和 W 在流体与熔体相间的分配行为开展了实验研究^[1-8]。Mo⁶⁺、W⁶⁺具有相同的电价和离子半径(0.062 nm), 形成的[MoO₄]²⁻和[WO₄]²⁻络阴离子半径也相近, 根据经典的Goldschmidt地球化学原理, 它们应该具有相似的地球化学性质。但不同学者在不同温度、压力、熔体成分、流体组成等实验条件下, 所获得的 Mo 和 W 的分配系数差异较大, 即使在相同实验及介质条件下, Mo 在流体/熔体间的分配系数往往大于 W(表 1)。前人的实验研究大多采用的是标准花岗岩(Q₃₇Ab₃₄Or₂₉, 低共熔点为 720 °C)作为实验初始物, 其组成不能完全代表与斑岩型钼(钨)矿床相关的高钾钙碱性岩浆岩。合成体系与自然体系所形成的物理化学背景不同, 固相组成中的主元素氧化物组合的比例不同, 均会制约硅酸盐的熔体结构, 而硅酸盐熔体结构被认为是影响元素分配系数的关键因素^[9]。

为了更密切地与实际地质情况相结合, 本次实验选用东秦岭钼矿带中出露的高钾钙碱性岩浆岩(合峪花岗岩)制备的玻璃作为实验初始物。东秦岭钼

矿带是我国最重要的钼矿带, 也是世界最重要的钼矿带之一, 包含 5 个世界级超大型(5×10⁵ t Mo, 例如东沟、金堆城、南泥湖等)、5 个大型(5×10⁴~1×10⁵ t Mo, 例如雷门沟、鱼池岭、黄龙铺等)和一些中小型(5×10⁴ t Mo, 例如石宝沟、木龙沟、秋树湾等)钼矿床, 探明 Mo 金属储量超过 5×10⁶ t^[10-15]。5 个世界级超大型钼矿床几乎都伴随 W 的矿化, 其中南泥湖钼矿的伴生 W 储量达超大型规模^[15]。

本研究拟根据钼矿带中主要钼矿床的基础地质现象及流体包裹体的研究成果^[16-19], 开展 100 MPa、800 °C 条件下花岗岩-H₂O、花岗岩-NaCl(KCl)-H₂O、花岗岩-NaF-H₂O 体系中, 成矿元素 Mo、W 在流体/熔体间的分配实验研究, 以期系统探讨 Mo、W 成矿作用与碱性、钙碱性岩浆演化以及体系挥发分(Cl、F)的耦合关系。

1 实验和测试方法

1.1 实验初始物的制备及实验过程

合峪花岗岩(HY-1)化学组成见表 2。用分析天平称取 10 g 合峪花岗岩粉末(HY-1)及一定浓度(约 500 μg/g)的 Mo 和 W(以三氧化物形式加入), 置于玛瑙研钵中研磨 4 h 以上以便充分混合。将装有样品的铂金坩埚置于 JGMT-5/180 型硅钼棒电炉中升温至 1500 °C, 并恒温 1 h(恒温时间过长将导致 Na、K 组分汽化而损失), 快速取出铂金坩埚并置于水槽中快速淬火。为确保外加组分在玻璃中的均匀性, 需经 2~3 次的

表 1 已有的实验测定 Mo、W 在流体/熔体相间的分配系数

Table 1 Existing experimental determination of the partition coefficients of Mo and W between aqueous fluid and granitic melt

实验及介质条件	$D_{Mo}^{fluid/melt}$	$D_W^{fluid/melt}$	资料来源
750 °C、100 MPa, 纯 H ₂ O	1.50~5.50	/	[1]
750 °C、150 MPa, 1 mol/L NaCl	12.00	/	[1]
700~900 °C、100~200 MPa, 1 mol/L NaCl	0.10±0.02	/	[2]
700~900 °C、100~200 MPa, 1 mol/L NaHCO ₃	0.20~0.57	/	[2]
750 °C、140 MPa, 纯 H ₂ O、NaCl 或 NaF 溶液	2.50±1.60	/	[3]
800 °C、100 MPa, 纯 H ₂ O、NaCl、NaF、Na ₂ CO ₃ 、Na ₃ PO ₄ 、Na ₂ B ₄ O ₇ 溶液	/	0.10~6.70	[4]
750 °C、220 MPa, 纯 H ₂ O、1~2 mol/L HCl 或 HF	0.75~7.20	0.37~4.10	[5]
750~850 °C、215~238 MPa, 0.5~1 mol/L NaCl	0.18~3.38	0.01~0.19	[7]
1000 °C、200 MPa, 0.5~1 mol/L NaF	0.02	0.04~0.69	[7]
750~800 °C、100~400 MPa, NaCl、NaCl+KCl、HCl、NaF、Na ₂ CO ₃ 、Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃	0.02~7.47	0.01~1.28	[8]

注: “/”表示未研究。

表2 合峪花岗岩(HY-1)化学组成(XRF分析)

Table 2 Chemical compositions of the Heyu granites, determined by XRF

主元素(%)		微量元素($\mu\text{g/g}$)			
SiO ₂	72.40	Mo	0.9	La	44.3
TiO ₂	0.28	W	0.5	Ce	73.6
Al ₂ O ₃	13.77	Nb	30.7	Pr	8.1
Fe ₂ O ₃	2.31	Th	30.8	Nd	27.2
CaO	1.76	Be	5.7	Sm	3.9
MgO	0.58	Ga	20.8	Eu	0.8
MnO	0.07	Ba	522.9	Gd	3.4
K ₂ O	3.84	Sr	326.1	Tb	0.4
Na ₂ O	4.10	Sc	2.7	Dy	2.1
P ₂ O ₅	0.12	V	25.1	Ho	0.3
烧失量	0.77	Cr	8.8	Er	1.0
总量	99.99	Co	3.1	Tm	0.2
K ₂ O/Na ₂ O	0.94	Cu	1.4	Yb	1.1
		Pb	28.1	Lu	0.2
		Zn	37.7	Y	10.6

玛瑙研钵中研磨 4 h, 置于硅钨棒电炉中升温至 1500 °C, 恒温 1 h 后置于水槽中快速淬火的全过程。淬火玻璃经玛瑙研钵, 最终获得实验初始物。

高温高压实验在中国科学院地球化学研究所“RQV-快速内冷淬火”高温高压实验装置中完成, 温度和压力分别通过 WRPK-103 型铂铑-铂热电偶和管状弹簧压力表测定, 测量的温度误差 ± 1 °C, 压力误差 ± 5 MPa。基于实际测定管状电炉炉膛温度曲线, 黄金管前、后端存在温度梯度约 5 °C。实验中未进行氧逸度控制, 由于所用的高压釜体为镍基材料(相当于 Rene-41), 并以水作为压力介质, 因此实验中的氧逸度接近 $\text{NNO}^{[20]}$ 。

称取 200 mg 实验初始物质置入大小约 4 mm(外径) \times 3.8 mm(内径) \times 50 mm(长度)的黄金管中, 用微量进样器准确量取 200 μL 的溶液并沿黄金管壁慢慢注入, 使固液比为 1:1。称重后利用氧炔焰焊封, 置于 110 °C 的烘箱中过夜。在确保无泄漏情况下, 放入“RQV-快速内冷淬火”高温高压实验装置高压釜中。先加压至 30 MPa, 按一定速率在 2~3 h 内升温至 850 °C, 最终调整压力至 100 MPa。在 850 °C 下恒温熔化 24 h 后, 控制 1 °C/min 降温速率(温控器可进行程序设置)使温度降至 800 °C 并恒温 96~120 h。淬火时将釜体抽出加热电炉, 并旋转 90°, 样品管即可因重力作用而掉入到淬火釜中, 在数秒内完成淬火。

待高压釜体自然冷却后取出金管, 经去离子水反复冲洗并置于 100 °C 烘箱中烘干 1 h, 利用分析天平称重, 实验前后黄金管质量的绝对误差小于 0.5 mg 者为成功实验。黄金管在离心机上离心 30 min,

而后用钢针刺破金管, 微量移液器抽取溶液; 用刀片刨开金管, 取出实验固相产物, 用去离子水清洗固相产物和金管壁, 其后用冷的 1 mol/L HNO₃(经亚沸蒸馏)浸泡金管 24 h 以便溶解因淬火引发流体相可能出现的沉淀物, 最终回收各过程的溶液^[21-22]。

1.2 实验产物的分析测试

实验初始物的化学组成在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的 XRF 上完成测定; 玻璃相中 Mo 和 W 的含量分析用西北大学大陆动力学国家重点实验室的 LA-ICPMS(Agilent 7500 Series)完成, 分析方法及测试条件相见 Gao *et al.*^[23]。本次实验用的激光剥蚀束斑直径为 30 μm , 利用 NIST SRM610 做外标, 产物玻璃中 Ca 做内标进行 Mo、W 含量的测定和校正。而流体相中的 Mo、W 含量分析在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的 ICP-MS(ELAN DRC-e)仪器上进行。根据多个标样测定结果, 确定 LA-ICPMS 分析的相对误差小于 10%。

1.3 实验误差

初始物中元素分布的均匀程度是影响实验结果的因素之一, 因此在制备实验初始时, 我们反复进行了玛瑙研钵中研磨 \rightarrow 硅钨棒电炉中熔融 \rightarrow 水槽中快速淬火的全过程。利用电子探针针对初始物中的 Si、Al、Na、K 和 Mo、W 等进行了面扫描, 结果显示, 初始物中各元素的分布较均匀。

实验后被测元素的回收率是实验误差产生的另一重要因素。在假定实验前后流体和熔体质量不变的前提下, 估算的 Mo 和 W 的回收率分别主要分布于 80%~90%和 75%~90%范围(表 3), 高的回收率表明本次实验结果是可信的。

分析误差也是实验结果的误差来源之一, 流体相和熔体相中的元素含量分别用 ICP-MS(ELAN DRC-e)和 LA-ICPMS(Agilent 7500 Series)测定, 其相对误差优于 10%^[23], 因分配系数是元素在流体相中含量与熔体相中含量的比值, 因此由分析带来的极值相对误差优于 20%。

2 实验结果

2.1 实验产物特征

实验玻璃产物呈柱状、球粒状或其他形状, 随

表 3 800 °C、100 MPa 条件下 Mo、W 在不同流体介质体系中的流体/花岗质熔体相间的分配系数

Table 3 Partition coefficients of Mo and W between aqueous fluid and granitic melt at 800 °C and 100 MPa

实验编号	初始固相	流体介质 (mol/L)	反应时间 (h)	$C_{Mo}^{aq,fl}$ (μg/g)	C_{Mo}^{melt} (μg/g)	D_{Mo}^{fm}	回收率 Mo (%)	$C_{W}^{aq,fl}$ (μg/g)	C_{W}^{melt} (μg/g)	D_{W}^{fm}	回收率 W (%)
GSJ-1		H ₂ O	120	51.43	411.42	0.13	92.19	34.69	475.18	0.07	93.16
GSJ-2		1 mol/L NaCl	120	288.96	170.18	1.70	93.77	102.98	279.46	0.37	70.64
GSJ-4		3 mol/L NaCl	114	208.12	76.01	2.74	61.50	152.46	322.33	0.47	90.05
GSJ-5		4 mol/L NaCl	114	308.30	61.76	4.99	83.53	184.69	247.58	0.75	84.38
GSJ-6	HY-1	3 mol/L [Cl ⁻], Na/K=0.5	96	247.34	120.10	2.06	79.80	109.99	285.55	0.39	74.96
GSJ-7		3 mol/L [Cl ⁻], Na/K=1	96	282.83	120.87	2.34	86.91	91.42	312.01	0.29	75.63
GSJ-8		3 mol/L [Cl ⁻], Na/K=1.5	96	307.94	117.86	2.61	91.71	87.77	247.93	0.35	63.14
GSJ-9		0.25 mol/L NaF	96	166.95	307.01	0.54	94.22	70.14	351.07	0.20	76.89
GSJ-10		0.5 mol/L NaF	96	109.46	243.78	0.45	70.56	43.97	431.03	0.10	86.85
GSJ-12		1 mol/L NaF	96	106.25	343.64	0.31	90.46	20.82	480.80	0.04	91.79

注: HY-1 - 东秦岭合峪花岗岩玻璃; $C_i^{aq,fl}$ - 液相产物中元素含量; C_i^{melt} - 固相产物中元素含量; D_i^{fm} - 元素在共存流体/熔体相间的分配系数。

金管变形而异。双目镜下观察到, 实验产物具有玻璃光泽, 微带淡绿色, 少数伴有轻微浑浊现象, 可能少量 Mo(W)以+5 价形式存在^[4,8], 可见微量气泡, 未见晶体相。电子探针检查表明玻璃中钼、钨分布均匀, 无环带现象, 表明实验已基本达到平衡。用微量取样器可直接取出的流体量大约 80~100 μL, 相当于初始流体量的 40%~50%, 流体为无色透明清液。

2.2 Mo 和 W 在流体/熔体相间的分配系数

Mo、W 分配实验结果列于表 3 及图 1 中。由表 3 可知, 当流体介质为纯水体系时, Mo 和 W 的分配系数很小($D_{Mo}=0.13$, $D_W=0.07$), 表明 Mo、W 强烈富集在花岗质熔体相中。

在花岗岩-NaCl-H₂O 体系中, 随 NaCl 浓度的逐渐增大(由 1 mol/L 增至 4 mol/L), Mo 和 W 的分配系数急剧增大, 并呈现出显著的线性相关性(图 1)。 D_{Mo} 由 1 mol/L 的 1.7 增至 3 mol/L 的 2.74, 增至 4 mol/L 的 4.99; D_W 由 1 mol/L 的 0.37 增至 3 mol/L 的 0.47, 增至 4 mol/L 的 0.75, 表明 Cl 的存在有利于 Mo、W 在流体相富集迁移, 而 Mo 比 W 更倾向于分配进入流体相($D_{Mo}>1$; $D_W<1$)。

而在花岗岩-NaF-H₂O 体系中, 随液相中 NaF 浓度的增大, D_{Mo} 和 D_W 总体呈现出先急剧增大然后再线性下降的变化趋势。当 NaF 浓度为 0.25 mol/L 时, D_{Mo} 和 D_W 分别为 0.54 和 0.2, 均大于流体介质为纯水时的 D 值。但随着 NaF 浓度的进一步增大, Mo、W 分配系数均呈线性降低的趋势, D_{Mo} 由 0.25 mol/L 的 0.54 降至 0.5 mol/L 的 0.45, 降至 1 mol/L 的 0.31; D_W 由 0.25 mol/L 的 0.2 降至 0.5 mol/L 的 0.1, 降至

1 mol/L 的 0.04(表 3, 图 1)。

在固定流体 Cl⁻总浓度为 3 mol/L 情况下, 改变 Na/K(摩尔比)比值分别为 0.5、1 和 1.5, D_{Mo} 分别为 2.06、2.34 和 2.61, D_W 分别为 0.39、0.29 和 0.35, 显示随 Na/K 比值增大 D_{Mo} 有略为增大的趋势, 而 D_W 几乎不变(图 1), 表明在含 Cl 体系中, 碱金属离子种类不会对 Mo、W 在流体/熔体相间的分配系数产生明显的影响。

总的来看, 在流体介质为 NaCl、KCl 或 NaF 的溶液体系中, 流体相中的 Mo、W 含量以及它们在流体/熔体相间的分配系数显著大于纯水体系, 指示液相中 Cl⁻、F⁻ 等络阴离子的存在有利于 Mo、W 从熔体中萃取以及分配进入流体相中, 富 Cl 流体比富 F 流体更有利于 Mo、W 在流体相的迁移。由于 Mo 的分配系数比 W 大得多, 即 $D_{Mo} \gg D_W$, 表明 Mo 比 W 更倾向于分配进入流体相。在所研究的不同流体介质体系中(NaCl 或 NaF 溶液), D_W 始终小于 1, 指示 W 在流体与硅酸盐熔体相互作用过程中主要是富集在熔体中。

3 讨论

上述实验结果表明, 在 100 MPa、800 °C、 $f_{O_2} = NNO$ 及固定的天然花岗岩熔体组成条件下, Mo 和 W 的分配系数明显受到流体介质成分(纯水、含 Cl 或含 F)及其浓度的制约。

Mo 和 W 在花岗岩-NaCl(KCl)-H₂O 体系流体/熔体相间的分配系数随溶液中 Cl 含量的升高而呈线性增大。Mo 的这一实验结果与 Ryabchikov *et al.*^[1]

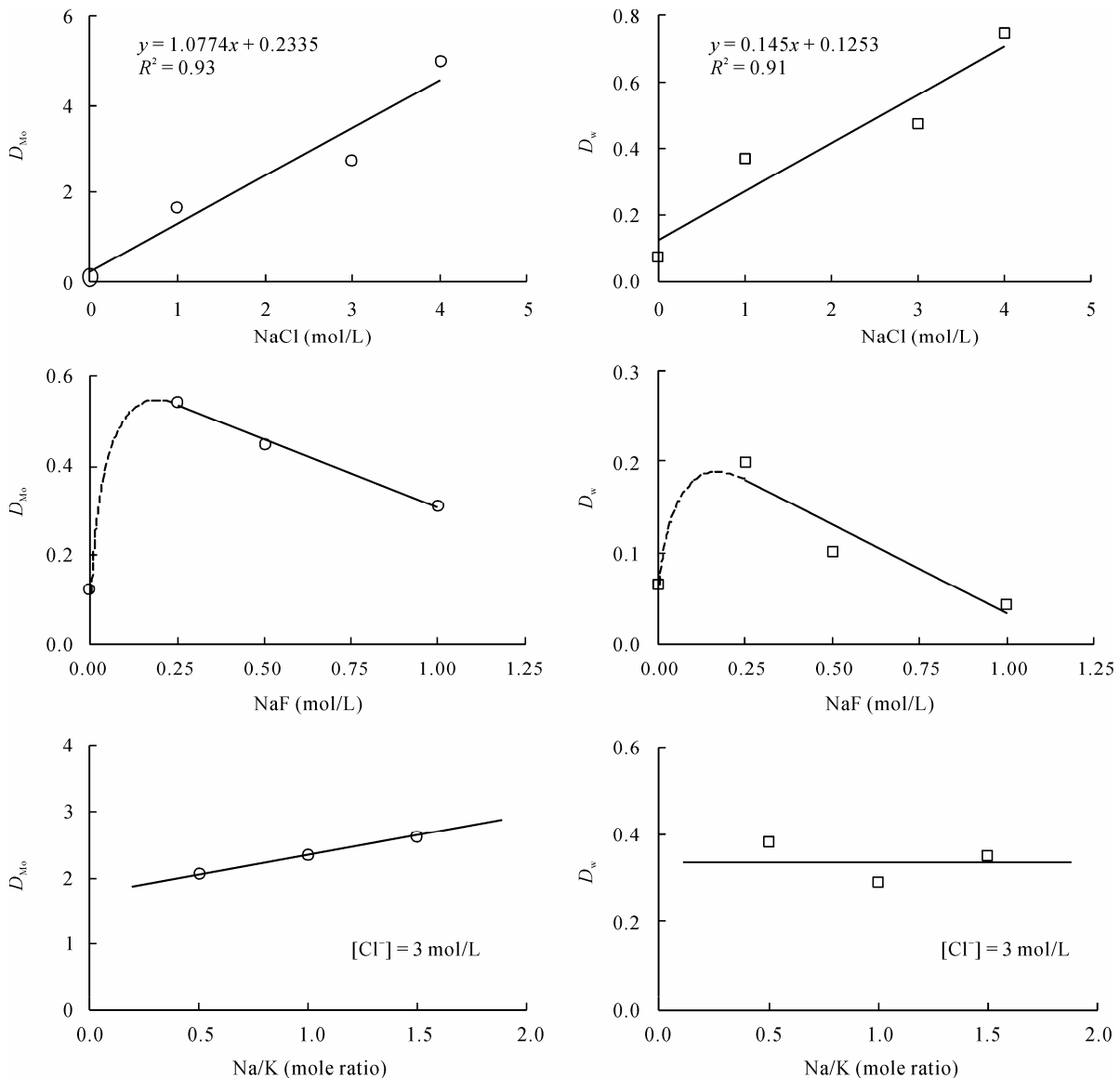


图1 D_{Mo} 和 D_W 与初始液相中 NaCl 和 NaF 浓度的关系

Fig.1 The relationship between partition coefficients of Mo and W and concentration of NaCl and NaF solutions

一致, D 值与溶液中 Cl 含量呈正相关关系; 但是 Bai *et al.*^[8]、Candela *et al.*^[3] 及赵斌^[7] 的实验显示, Mo 的分配系数与溶液中 Cl 含量无依赖关系。Bai *et al.*^[8] 的实验同时还显示 Mo 在花岗岩-NaCl(KCl)-H₂O 体系中主要在熔体相中富集($D_{Mo} < 1$), 但由于他们的数据点比较分散, 他们分析可能是因为 Mo 在花岗质熔体中的扩散速率较低, 实验未达平衡的缘故。赵斌^[7] 认为, 影响 Mo 的分配系数的关键因素可能是流体的酸碱度: 与熔体平衡的流体酸度越低, 其萃取钼的能力越强, Mo 的分配系数就越大。W 的分配系数也随溶液中 Cl 含量升高而增大, 这与陈子龙等^[24]、Manning *et al.*^[4] 的实验结果一致; 与 Bai *et al.*^[8] 及赵

斌^[7] 的结果不一致, 他们的实验显示 W 与 Mo 一样, 其流体/熔体分配系数不受体系 Cl 含量影响, W 与 Cl 不大可能形成络合物。

在花岗岩-NaF-H₂O 体系中, Mo、W 分配系数随体系中 F 含量增大呈现出先急剧增大然后再线性下降的变化趋势。这一实验结果与 Bai *et al.*^[8] 的相似, 但是他们的 D_{Mo} 和 D_W 值相对较高, 可能是由于 F 含量低时, 熔体黏度较大, Mo、W 扩散速率较低, 反应未平衡的缘故。陈子龙等^[24] 的实验结果揭示, 在含 HF 体系中, D_W 值与介质中的 F 浓度之间呈分段线性关系。当体系 F 浓度小于 2 mol/L 时, D_W 值随介质中 F 浓度的增高而减小; 而当体系 F 浓度大于 2 mol/L

时, D_W 值则随介质中 F 浓度的增高而增大。即在天然花岗岩可能存在的 F 的浓度范围之内, F 浓度的增高将阻碍 W 向流体相迁移, 这与本次实验结果是一致的, 但对于含 F 浓度更高的体系本次实验未加以研究, 不能进行对比。

除了反应未平衡问题导致 D_{Mo} 、 D_W 值随溶液中 F 含量增大呈波动变化之外, 另一可能的原因是, 当向纯水溶液中加入一定量的 NaF(或 NaCl)时, 水的活度升高, 氢键的结合能力以及流体介电常数随之增大。介电常数与矿物溶解度有关, 离子态的物质易溶于高介电常数的溶液^[25], 因此, Mo 和 W 在花岗岩-NaF(NaCl)-H₂O 体系中的分配系数均比在花岗岩-纯水溶液体系中有显著增高。但随着流体介质内 F 或 Cl 的浓度进一步增大, D_{Mo} 和 D_W 值在花岗岩-NaF-H₂O 体系和在花岗岩-NaCl-H₂O 体系中的变化趋势发生了显著差异。随体系 Cl 浓度的增大, D_{Mo} 和 D_W 值线性增大; 而 F 浓度的继续增高则开始阻碍 Mo、W 向流体相迁移。这主要是因为 Cl 倾向于分配进入流体相, 而 F 则易于在熔体中富集, F、Cl 自身在流体/熔体相间分配的地球化学行为, 直接影响与之形成相应络合物的金属元素的地球化学行为。F 和 Cl, 是除 H₂O 和 CO₂ 外, 岩浆热液成矿系统中重要的挥发分^[26-31], 它们在成矿元素的活化、溶解、迁移和富集成矿过程中起着重要的作用。已有的研究揭示, F 倾向于分配进入熔体相中, 其流体/熔体分配系数小于 1, 随着岩浆的演化, F 逐渐在残余熔体相中富集^[27,32-34]; 与 F 的分配行为相反, Cl 易于分配进入流体相中, Cl 在流体/熔体相间的分配系数最大可达 117^[28-29]; 氟氯共存体系中, Cl 在流体/熔体相间的分配行为受到熔体相中 F 含量的影响, 熔体相中 F、Cl 含量可能存在正相关关系^[27,35,36]。

元素在流体和熔体中的赋存状态的研究一直是实验工作中的薄弱点。众多有关 Mo、W 在流体/花岗质熔体相中分配的实验研究, 不能根据分配系数与阴离子的关系推断出 Mo 和 W 的迁移形式^[5,6,8,37,38]。但是流体介质中阴离子配位体的种类和含量决定所形成的络合物的种类。Manning *et al.*^[4]认为 W 在热液流体中以 W-Cl、W-P 络合物形式存在和迁移, 而在高温条件下 W 除了以 W-Cl 络合物形式存在之外, 还以 W 的同多酸以及 W 与 P 的杂多酸形式迁移。但 Keppler *et al.*^[5]认为上述结论是实验中使用过高浓度的 W 导致的, 并且含有大量的 NaCl、Na₃PO₄ 导致溶液的 pH 值升高, 从而增加了 WO₃(OH)⁻ 稳定

性, 使 W 的配分系数增大。在已有的分配实验中, 没有 W 与 F 形成络合物的证据^[4,5,8,37]。尽管某些与含 F 矿物(如萤石)共生的钼(钨)矿床, 成矿流体显然是一种富 F 的热液流体, 为 W 以 [WO₂F₄]²⁻、[WO₃F₂]²⁻ 形式迁移提供了可能性, 但由于缺少高温状态下的热力学数据, 仍然不能肯定 W 在高温时是否以 F、O 络合物形式迁移。

刘英俊等^[39]系统总结了 Mo 和 W 在热液流体中的主要迁移形式, 认为 Mo 和 W 在流体中具有多样的迁移形式, 主要包括简单卤化物、络合物、杂多酸以及硫化物硫代络合物。这些迁移形式只在特定的物理化学条件下才是稳定的, 它们随介质温度、pH 值、 f_{S_2} 和 f_{O_2} 等物理化学条件的改变而变化。Mo 和 W 的简单卤化物或氧卤化物在水热条件下极易分解, 因此热液中 Mo 和 W 以此类化合物迁移的可能性不大。具有形成聚合阴离子(杂多酸)的能力是 Mo 和 W 的一种特殊化学性质, 但是聚合阴离子在热液流体中的稳定性取决于流体中 Mo 和 W 的浓度、pH、温度和流体电解质浓度等因素。W 的杂多酸络合物只能在 pH<2 的条件下存在, 且介质中含有 Fe²⁺、Mn²⁺、Ca²⁺、S²⁻、OH⁻ 和 F⁻ 等离子会促使络合物离解^[40], 同时热液中富含 Na⁺、K⁺ 和 Cl⁻ 等也会促使络合物离解。因此, 在岩浆热液中杂多酸应该不是 Mo 和 W 的主要迁移形式。W 最有可能的迁移形式是钨酸和钨酸盐形式。在大于或等于 200 °C 的碱性或弱酸性溶液相互平衡的水蒸气中, W 以 (K,Na)₂WO₄ 形式存在和迁移^[40]。同时热液中高含量的 CO₂ 有利于 WO₄²⁻、Fe²⁺、Mn²⁺ 和 Ca²⁺ 的共同迁移, 对 W 呈 WO₄²⁻ 形式有显著的稳定或保护作用。硫代络合物也可能是 Mo 和 W 在热液流体中的迁移形式之一, 但它们主要存在于碱性富硫的体系中。

最近, Mo 在 KCl 和纯水溶液中溶解度的实验研究揭示, Mo 在纯水中的溶解度可达 0.8%, 在 KCl 溶液中可溶解 1.6% Mo, 并显示与温度、盐度呈正相关关系; 在纯水中, Mo 以 H₂MoO₄ 形式迁移, 而在高盐度(>20% KCl)和较低盐度(<11% KCl)下, 分别以 MoO₂Cl⁺ 和 KHM₂O₄ 形式迁移^[41]。本文实验结果显示, Mo 和 W 在流体/熔体相间的分配系数与体系中的 Cl 浓度呈正相关关系, 即可表述为在所研究的 5.53%(1 mol/L NaCl)至 22.11%(4 mol/L NaCl)盐度范围, Mo 和 W 的分配系数与盐度呈正相关关系。因此, 基于 Ulrich *et al.*^[41]的研究结果, 在 1~4 mol/L NaCl 体系中, 推测 Mo、W 分别是以 MoO₂Cl⁺、WO₂Cl⁺

形式迁移的。

对于东秦岭钼矿带中的斑岩型钼矿床,在岩浆分异演化晚期,含 Mo 的成矿溶液(Mo 主要以 MoO_2Cl^+ 形式迁移)沿水力破碎带向上运移,与酸性岩石反应形成钾化带,并且 K 与围岩中的铝、硅酸根发生化学反应形成绢云母。由于 K 的析出,围岩中 S 的加入,同时由于氧逸度和硫逸度综合影响,Mo 的络合物分解,沉淀出 Mo 的硫化物。当溶液中 S 离子浓度足够高时,促使 Fe、Cu、Pb、Zn 沉淀,形成辉钼矿、黄铜矿和黄铁矿等矿物组合^[39]。

4 结 论

(1) 由岩浆分异出来的流体,其组成对 Mo 和 W 在流体/熔体相间的分配行为具有重要影响。与纯水体系比较,流体中 Cl 和 F 的存在有利于 Mo 和 W 向流体相迁移富集,其中含 Cl 流体比含 F 流体具有更强的从熔体中萃取 Mo 和 W 的能力;Mo 比 W 更倾向于分配进入流体相($D_{\text{Mo}} \gg D_{\text{W}}$);

(2) 在花岗岩-NaCl-H₂O 体系中,Mo 和 W 在流体与花岗质熔体间的分配系数与体系中 Cl 含量呈线性相关关系,且 $D_{\text{Mo}} > 1$,表明高 Cl 体系有利于上述成矿元素在流体相的迁移;而在含 F 体系中,Mo 和 W 主要分配进入熔体相,随流体介质中 NaF 浓度的升高,Mo、W 的分配系数呈显著降低的趋势,表明高 F 体系均不利于 Mo、W 向流体相迁移;

(3) 在总 Cl 浓度恒定($[\text{Cl}^-] = 3.00 \text{ mol/L}$)的花岗岩-NaCl(KCl)-H₂O 体系中,流体介质中 Na/K(摩尔比)的变化对 Mo 和 W 的分配系数不产生明显影响,表明体系碱质(Na 或 K)类型不是上述成矿元素在流体/熔体相间分配的影响因素。

南京大学饶冰副教授帮助指导完成了部分实验;西北大学袁洪林、柳小明教授在分析测试方面给予了很大支持,在此一并感谢!

参考文献(References):

[1] Ryabchikov I D, Rekharskiy V I, Kudrin A V. Mobilization of molybdenum by fluids during the crystallization of granite melts [J]. *Geochem Int*, 1981, 18(4): 183-186.
 [2] Khitarov N I, Malinin S P, Lebedev Y B, Shibayeva N P. The distribution of Zn, Cu, Pb and Mo between a fluid phase and a silicate melt of granitic composition at high temperature and pressures [J]. *Geochem Int*, 1982, 19(4): 123-136.

[3] Candela P A, Holland H D. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48(2): 373-380.
 [4] Manning D A C, Henderson P. The behaviour of tungsten in granitic melt-vapour systems [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1984, 86(3): 286-293.
 [5] Keppler H, Wyllie P J. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HCl and haplogranite-H₂O-HF [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1991, 109(2): 139-150.
 [6] 许永胜, 张本仁, 韩吟文. 钨在水流体和硅酸盐熔体相间分配的实验研究[J]. *地球化学*, 1992, 21(3): 273-281.
 Xu Yong-sheng, Zhang Ben-ren, Han Yin-wen. An experimental study on the partitioning of tungsten between aqueous fluids and silicate melts [J]. *Geochimica*, 1992(3): 273-281 (in Chinese with English abstract).
 [7] 赵斌. 高温高压实验地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 1-267.
 Zhao Bin. High Temperature and High Pressure Experimental Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1995: 1-267 (in Chinese).
 [8] Bai T B, Koster A F. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(7/8): 1117-1131.
 [9] 唐群力, 胡瑞忠, 吴开兴. 硅酸盐熔/流共存体系中元素分配系数研究几个问题[J]. *地质地球化学*, 2003, 31(3): 88-92.
 Tang Qun-li, Hu Rui-zhong, Wu Kai-xing. A discussion on element partition coefficient in silicate melt/fluid coexisting system [J]. *Geol Geochem*, 2003, 31(3): 88-92 (in Chinese with English abstract).
 [10] 黄典豪, 吴澄宇, 杜安道, 何红蓼. 东秦岭地区钼矿床的铼-钨同位素年龄及其意义[J]. *矿床地质*, 1994, 13(3): 221-230.
 Huang Dian-hao, Wu Cheng-yu, Du An-dao, He Hong-liao. Re-Os isotope ages of molybdenum deposits in East Qinling and their significance [J]. *Mineral Deposit*, 1994, 13(3): 221-230 (in Chinese with English abstract).
 [11] Fan Hongrui, Xie Yihan. Porphyry-type molybdenum deposits in the eastern Qinling Mo belt, central China [J]. *Sci Geol Sinica*, 1999, 8(1): 91-101.
 [12] 李永峰, 毛景文, 胡华斌, 郭保健, 白凤军. 东秦岭钼矿类型、特征、成矿时代及其地球动力学背景[J]. *矿床地质*, 2005, 22(3): 292-304.
 Li Yong-feng, Mao Jing-wen, Hu Hua-bin, Guo Bao-jian, Bai Feng-jun. Geology, distribution, types and tectonic settings of Mesozoic molybdenum deposits in East Qinling area [J]. *Mineral Deposit*, 2005, 22(3): 292-304 (in Chinese with Eng-

- lish abstract).
- [13] 付治国, 吕伟庆, 田修启, 印修章, 张松盛. 东沟钼矿矿床地质特征及找矿因素研究[J]. 中国铝业, 2005, 29(2): 8–16.
Fu Zhi-guo, Lü Wei-qing, Tian Xiu-qi, Yin Xiu-zhang, Zhang Song-sheng. Study of geology characteristics and prospecting factors of Donggou Mo deposit [J]. China Molybd Ind, 2005, 29(2): 8–16 (in Chinese with English abstract).
- [14] 叶会寿, 毛景文, 李永峰, 郭保健, 张长青, 刘珺, 闫全人, 刘国印. 东秦岭东沟超大型斑岩钼矿 SHRIMP 锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 年龄及其地质意义[J]. 地质学报, 2006, 80(7), 1078–1088.
Ye Hui-shou, Mao Jing-wen, Li Yong-feng, Guo Bao-jian, Zhang Chang-qing, Liu Jun, Yan Quan-ren, Liu Guo-yin. SHRIMP zircon U-Pb and molybdenite Re-Os dating for the superlarge Donggou porphyry Mo deposit in East Qinling, China, and its geological implication [J]. Acta Geol Sinica, 2006, 80(7), 1078–1088 (in Chinese with English abstract).
- [15] 李诺, 陈衍景, 张辉, 赵太平, 邓小华, 王运, 倪智勇. 东秦岭斑岩钼矿带的地质特征和成矿构造背景[J]. 地学前缘, 2007, 14(5): 186–198.
Li Nuo, Chen Yan-jing, Zhang Hui, Zhao Tai-ping, Deng Xiao-hua, Wang Yun, Ni Zhi-yong. Molybdenum deposits in East Qinling [J]. Earth Sci Front, 2007, 14(5): 186–198 (in Chinese with English abstract).
- [16] 陈衍景, 倪培, 范宏瑞, Pirajno F, 赖勇, 苏文超, 张辉. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征[J]. 岩石学报, 2007, 23(9), 2085–2108.
Chen Yan-jing, Ni Pei, Fan Hong-ru, Pirajno F, Lai Yong, Su Wen-chao, Zhang Hui. Diagnostic fluid inclusions of different types hydrothermal gold deposits [J]. Acta Petrol Sinica, 2007, 23(9): 2085–2108 (in Chinese with English abstract).
- [17] 邓小华, 李文博, 李诺, 糜梅, 张颖. 河南嵩县纸房钼矿床流体包裹体研究及矿床成因[J]. 岩石学报, 2008, 24(9): 2133–2148.
Deng Xiao-hua, Li Wen-bo, Li Nuo, Mi Mei, Zhang Ying. Fluid inclusion constraints on the origin of Zhifang Mo deposit Songxian county, Henan Province [J]. Acta Petrol Sinica, 2008, 24(9): 2133–2148 (in Chinese with English abstract).
- [18] 倪智勇, 李诺, 管申进, 张辉, 薛良伟. 河南小秦岭金矿田大湖金-钼矿床流体包裹体特征及矿床成因[J]. 岩石学报, 2008, 24(9): 2058–2068.
Ni Zhi-yong, Li Nuo, Guan Shen-jin, Zhang Hui, Xue Liang-wei. Characteristics of fluid inclusions and ore genesis of the Dahu Au-Mo deposit in the Xiaoqinling gold field, Henan Province [J]. Acta Petrol Sinica, 2008, 24(9): 2058–2068 (in Chinese with English abstract).
- [19] 王运, 陈衍景, 马宏卫, 徐友灵. 河南省商城县汤家坪钼矿床地质和流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 2009, 25(2): 468–480.
Wang Yun, Chen Yan-jing, Ma Hong-wei, Xu You-ling. Study on ore geology and fluid inclusions of the Tangjiaping Mo deposit, Shangcheng County, Henan Province [J]. Acta Petrol Sinica, 2009, 25(2): 468–480 (in Chinese with English abstract).
- [20] Chou I M. Oxygen buffer and hydrogen sensor techniques at elevated pressure and temperature [M]//Ulmer G C, Barnes H L. Hydrothermal Experimental Techniques. New York: John Wiley, 1987: 61–69.
- [21] 张辉, 唐勇, 刘丛强, 陈剑锋. 1 kbar, 800 °C 下 REE 在富磷过铝质熔体/流体相间分配的实验研究[J]. 地学前缘, 2009, 16(1): 114–124.
Zhang Hui, Tang Yong, Liu Cong-qiang, Chen Jian-feng. An experimental study of REE partitioning between phosphorus-rich peraluminous melt and coexisting aqueous fluid at 1 kbar and 800 °C [J]. Earth Sci Front, 2009, 16(1): 114–124 (in Chinese with English abstract).
- [22] 唐勇, 张辉, 刘丛强, 饶冰. 100 MPa、850 °C 和 800 °C 条件下锡在流体与富磷过铝质熔体相间分配的实验研究[J]. 地球化学, 2010, 39(2): 184–190.
Tang Yong, Zhang Hui, Liu Cong-qiang, Rao Bing. Experimental study on partitioning between phosphorus-rich peraluminous melt and coexisting aqueous fluid [J]. Geochimica, 2010, 39(2): 184–190 (in Chinese with English abstract).
- [23] Gao S, Liu X M, Yuan H L, Hattendorf B, Günter D, Chen L, Hu S H. Determination of forty two major and trace elements in USGS and NIST SRM glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Geostand News, 2002, 26(2): 181–196.
- [24] 陈子龙, 彭省临. 钨、锡流-熔分配实验结果及其矿床成因意义[J]. 地质评论, 1994, 40(3): 274–282.
Chen Zi-long, Peng Sheng-lin. The experimental results of W and Sn partitioning between fluid and melt and their significance for the origin of W and Sn ore deposits [J]. Geol Rev, 1994, 40(3): 274–282 (in Chinese with English abstract).
- [25] Schmidt C, Bodnar R J. Synthetic fluid inclusions: XVI. PVTX properties in the system H₂O-NaCl-CO₂ at elevated temperatures, pressures, and salinities [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64(22): 3853–3869.
- [26] Webster J D, Holloway J R. Experimental constraints on the partitioning of Cl between topaz rhyolite melt and H₂O and H₂O+CO₂ fluids: New implications for granitic differentiation and ore deposition [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52(8): 2091–2105.
- [27] Webster J D, Holloway J R. Partitioning of F and Cl between

- magmatic hydrothermal fluid and highly evolved granitic magmas [M]. Stein H J, Hannah J L. Ore-bearing Granite System: Petrogenesis and Mineralizing Processes. Geol Soc Am Spec Paper, 1990, 246: 21–34.
- [28] Webster J D. Partitioning of F between H₂O and CO₂ fluids and topaz rhyolite melt [J]. Contrib Mineral Petrol, 1990, 104(4): 424–438.
- [29] Webster J D. Fluid-melt interactions involving Cl-rich granites: Experimental study from 2 to 8 kbar [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56(2): 659–678.
- [30] Webster J D. Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems: Effect of melt composition at 2 kbar and 800 °C [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56(2): 679–687.
- [31] Webster J D, De Vivo B. Experimental and modeled solubilities of chlorine in aluminosilicate melts, consequences of magma evolution, and implications for exsolution of hydrous chloride melt at Mt. Somma-Vesuvius [J]. Am Mineral, 2002, 87(8/9): 1046–1061.
- [32] 熊小林, 赵振华, 朱金初, 饶冰, 赖鸣远. 钠长花岗岩-H₂O-HF 体系中流体/熔体间氟的分配系数研究[J]. 地球化学, 1998, 27(1): 66–73.
Xiong Xiao-lin, Zhao Zhen-hua, Zhu Jin-chu, Rao Bing, Lai Ming-yuan. Experiment on the fluid/melt partition of fluorine in the system albite-granite-H₂O-HF [J]. Geochimica, 1998, 27(1): 66–73 (in Chinese with English abstract).
- [33] Xiong X L, Zhao Z H, Zhu J C, Rao B. Phase relations in albite granite-H₂O-HF system and their petrogenetic applications [J]. Geochem J, 1999, 33(3): 199–214.
- [34] Aiuppa A. Degassing of halogens from basaltic volcanism: Insight from volcanic gas observations [J]. Chem Geol, 2009, 263(1–4): 99–109.
- [35] Hu X Y, Bi X W, Hu R Z, Shang L B, Fan W L. Experimental study on tin partition between granitic silicate melt and coexisting aqueous fluid [J]. Geochem J, 2008, 42(2): 141–150.
- [36] 胡晓燕, 毕献武, 尚林波, 胡瑞忠, 蔡国盛, 陈佑伟. 氟氯共存体系锡在流/熔体相间分配的实验研究[J]. 科学通报, 2009, 54(11): 1552–1561.
Hu Xiaoyan, Bi Xianwu, Shang Linbo, Hu Ruizhong, Cai Guosheng, Chen Youwei. An experimental study of tin partition between melt and aqueous fluid in F/Cl-coexisting magma [J]. Chinese Sci Bull, 2009, 54(6): 1087–1097.
- [37] 赵劲松, 赵斌, 饶冰. 初论铌、钽和钨的成矿作用: 实验研究[J]. 地球化学, 1996, 25(3): 286–295.
Zhao Jin-song, Zhao Bin, Rao Bing. A preliminary experimental study on mineralization of Nb, Ta and W [J]. Geochimica, 1996, 25(3): 286–295 (in Chinese with English abstract).
- [38] 蒋国豪. 氟、氯对热液钨、铜成矿的制约——以江西德兴铜矿、大吉山钨矿为例[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2004.
Jiang Guo-hao. Chlorine and fluorine control on copper and tungsten mineralization in hydrothermal deposits: Cases of Dexing porphyry copper deposit and Dajishan tungsten deposit in Jiangxi Province [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2004 (in Chinese with English abstract).
- [39] 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 1985: 1–281.
Liu Ying-jun, Cao Li-ming. Introduction to Geochemistry of Elements [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1985: 1–281 (in Chinese).
- [40] 刘英俊, 马东升. 钨的地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 1–232.
Liu Ying-jun, Ma Dong-sheng. The Geochemistry of Tungsten [M]. Beijing: Science Press, 1987: 1–232 (in Chinese).
- [41] Ulrich T, Mavrogenes J. An experimental study of the solubility of molybdenum in H₂O and KCl-H₂O solutions from 500 °C to 800 °C, and 150 to 300 MPa [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72(9): 2316–2330.