

热液体系中 Mo 溶解行为的实验研究进展

尚林波^{1*}, A. E. Williams-Jones², 蒋子琦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, 贵州 贵阳 500081;

2. Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University, Montreal, Quebec, Canada, H3A 0A8)

钼在原始地幔 (50×10^{-9}) 和地壳中 (0.8×10^{-6}) 的丰度很低 (McDonough and Sun, 1995; Rudnick and Gao, 2003), 但是自然界 Mo 既可以 5.5% 以上的含量存在于华南寒武纪底部的黑色页岩镍钼层中, 也可以形成 700 万吨以上的秦岭大别钼矿带, Mo 如何从极分散状态, 经过何种独特的富集机制和成矿过程, 最终形成巨量的具有经济价值的矿床, 是长期关注的重要科学问题。大量研究成果显示, Mo 在借助不同流体 (岩浆、热液、地表水等) 迁移过程中, 氧化还原条件的变化引起 Mo 的价态转化及溶解迁移行为的改变, 是影响 Mo 富集过程的一个重要环节。

作为变价元素, Mo 最外层电子排列为 $4d^5 5s^1$, 通常呈 +4 或 +6 价存在于自然界, 高氧化态的 Mo 容易使水去质子化, 然后与氧结合形成钼氧阴离子如 MoO_3^{2-} 或 MoO_4^{2-} (Winkler and Gray, 2012), 普遍认为 Mo 以 +6 价的 H_2MoO_4 尤其是它的解离产物 HMoO_4^- 或 MoO_4^{2-} 等形式在热液中迁移 (Kudrin, 1985; Wood et al., 1987), 而以 +4 价 MoS_2 的形式沉淀成矿。近期 Minubayeva and Seward (2010) 获得了钼酸的第一和第二解离常数, 也证实了 HMoO_4^- 和 MoO_4^{2-} 是 Mo 在热液中迁移的重要物种, 而 H_2MoO_4 在高于 200°C 体系中可以忽略不计。但在上述研究中并没有考虑到地质流体中普遍存在的 NaCl 或 KCl。钼酸盐类如 NaHMoO_4 , Na_2MoO_4 , KHMoO_4 或 K_2MoO_4 被认为是 Mo 在含盐体系中的可能存在形式, 但是很少有实验研究这些物种的稳定性 (Kudrin, 1989)。此外, Mo 的氧氯配合物比如 MoO_2Cl^+ , MoO_2Cl_2 , 或 $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$ 出现在高温下 (Ulrich and Mavrogenes, 2008), Mo 以水合物 $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ 的形式在气相中迁移 (Rempel et al., 2008; Hurtig and Williams-Jones, 2014)。但同样都缺乏稳定性的热力学评价。因此目前急需补充关于 Mo 在岩浆热液中的热力学数据, 以期能定量的模拟 Na^+ , K^+ 和 Cl^- 等在 Mo 迁移富集过程中所起的重要作用。

近期我们开展了 300°C 和 350°C 条件下 MoO_3 在含盐体系中的溶解度实验, 认识到 Mo 的溶解度随着盐度的增加而增大, 低盐度条件下 Mo 主要以 HMoO_4^- 等形式存在, 随着盐度增加 Mo 将以钼酸盐如 NaHMoO_4 等形式存在; 同时发现随着温度的增加溶解度增大, 反应平衡常数增大。因此热液体系中盐度和温度的增加都有利于 Mo 的溶解并富集于流体中。

参 考 文 献:

- Hurtig N C, Williams-Jones A E. 2014. An experimental study of the solubility of MoO_3 in aqueous vapour and low to intermediate density supercritical fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 136: 169-193.
- Kudrin A. 1985. The solubility of tugarinovite MoO_2 in aqueous solutions at elevated temperatures. *Geochemistry International*, 22: 126-138.
- Kudrin A. 1989. Behavior of Mo in aqueous NaCl and KCl solutions at $300-450^\circ\text{C}$. *Geochemistry International*, 26: 87-99.
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3): 223-253.
- Minubayeva Z, Seward T. 2010. Molybdenic acid ionisation under hydrothermal conditions to 300°C . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(15): 4365-4374.
- Rudnick R, Gao S. 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry*, 3: 1-64.
- Rempel K U, Williams-Jones A E, Migdisov A A. 2008. The solubility of Molybdenum dioxide and trioxide in HCl-bearing water vapour at 350°C and pressures up to 160 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 3074-3083.
- Ulrich T, Mavrogenes J. 2008. An experimental study of the solubility of molybdenum in H_2O and $\text{KCl-H}_2\text{O}$ solutions from 500°C to 800°C , and 150 to 300 MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(9): 2316-2330.
- Winkler J R, Gray H B. 2012. Electronic structures of oxo-metal ions: Structure and Bonding, 142, 17-28.
- Wood S A, Crerar D A, Borcsik M P. 1987. Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-argen-tite-molybdenite in $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2$ solutions from 200 to 350°C . *Economic Geology*, 82(7): 1864-1887.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41673067); 国家重点研发计划项目 (批准号: 2016YFC0600204)

作者简介: 尚林波, 女, 1976 年生, 博士, 主要从事实验地球化学研究. E-mail: shanglinbo@vip.gyig.ac.cn