

超临界流体中 MoO_3 与 WO_3 溶解度实验探讨*

龚庆杰¹ 於崇文¹ 岑况¹ 王玉荣²

GONG QingJie¹, YU ChongWen¹, CEN Kuang¹ and WANG YuRong²

1. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

1. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China

2004-05-28 收稿, 2005-01-17 改回.

Gong QJ, Yu CW, Cen K and Wang YR. 2005. Experimental determination of MoO_3 and WO_3 solubilities in supercritical fluids. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1) 240 – 244

Abstract Supercritical geofluids have strong capabilities of extracting, separating and transporting on metallic ore-forming elements, and play important roles on the study of the ore-forming mechanism of hydrothermal deposit to indicate the source, path and sink of ore materials. The solubility of MoO_3 , which was white color rhombic crystal formed from the dehydration of H_2MoO_4 at high temperature, was determined at the cold-seal pressure vessel in supercritical pure water system. The solubilities of MoO_3 at 417°C were 7.3, 14.2, 21.6, 27.7, 32.5 and 34.2 mmol/l at 29, 45, 55, 78, 100 and 150 MPa respectively, and the dominant species of molybdenum in this system were H_2MoO_4 . The solubilities of WO_3 in NaCl- H_2O system with 4.0% by weight salt at 450°C were 27.51 and 30.52 mmol/l at 50 and 100 MPa respectively. Combined with the former WO_3 experimental results, we found the solubility of MoO_3 and WO_3 in critical region occurred supercritical phenomena, and their solubility behaviors in the supercritical region were similar to those of quartz. The solubility of MoO_3 , WO_3 and quartz was increasing with the higher temperature and pressure in the supercritical region, which showed important implications for the ore-forming mechanism of tungsten and molybdenum deposits of magma hydrothermal and quartz vein types.

Key words Supercritical fluids, MoO_3 , WO_3 , Solubility

摘要 超临界地质流体以其独特的性质对金属成矿元素具有超强的萃取、层析和搬运能力,在热液矿床成矿机制研究中对揭示成矿物质的源、流和汇起着特殊和重要作用。本文利用分析纯 H_2MoO_4 在高温下脱水制备了 MoO_3 (白色斜方晶系),在冷封式高压釜中实验测定了 417°C 超临界条件下, MoO_3 在纯水中的溶解度分别为 7.3(29MPa)、14.2(45MPa)、21.6(55MPa)、27.7(78MPa)、32.5(100MPa) 和 34.2(150MPa) mmol/l。热液中钼的存在形式为 H_2MoO_4 。依据前人的实验方案,补充测定了 WO_3 在 4.0% NaCl 水溶液中于 450°C 条件下的溶解度,其值分别为 27.51(50MPa) 和 30.52(100MPa) mmol/l。结合前人研究结果发现, MoO_3 、 WO_3 的溶解度在临界区域内具有超临界现象,在超临界条件下其溶解度与石英的超临界溶解度行为基本相似,表现为溶解度随体系温度和压力的升高而增大,这对揭示岩浆热液型和石英脉型钨、钼矿床的形成机制具有重要指导作用。

关键词 超临界流体; MoO_3 ; WO_3 ; 溶解度

中图法分类号 P599

* 基金项目 国家自然科学基金(No. 40203006, 40234048, 40373003)。

第一作者简介: 龚庆杰, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, 主要从事地球化学的教学与研究, E-mail: zqjiengong@cugb.edu.cn

1 引言

超临界地质流体以其独特的性质对金属成矿元素具有超强的萃取、层析和搬运能力,在热液矿床成矿机制研究中对揭示成矿物质的源、流、汇起着特殊和重要作用。目前对超临界地质流体的研究已成为热液成矿作用研究的热点之一(Zhou and Eugster, 1977; Johnson and Norton, 1991; Levelt Sengers, 1994; 曾贻善, 1996; 谢鸿森等, 1999; 龚庆杰等, 1999; Gong *et al.*, 2003)。超临界流体在临界点具有临界奇异行为,表现出强烈发散的特性,在临界区域内具有跨越现象,表现为显著增强的特性。二者相结合则是完整意义上的临界异常,即超临界现象(於崇文等, 2003; 龚庆杰等, 1999)。在自然界热液成矿过程中,最重要的超临界现象是超临界溶解度。溶解度是溶质和溶剂分子之间相互作用的结果,溶质的溶解度随溶剂密度的增大而增加,这是一种典型的分子间短程效应。而超临界现象的实质来源于分子间的长程关联效应,这似乎说明溶解度在临界区域内将不会产生特殊效应。然而在临界区域内,体系温度与压力的微小变化可以引起溶剂密度的显著涨落,溶质的溶解度也随之发生显著变化,呈现出超临界现象。这表明超临界溶解度也将受到分子间长程效应的影响(Levelt Sengers, 1994; 龚庆杰等, 1999)。对于自然界热液成矿体系而言,矿物在流体中的溶解度通常很小,可以视为稀溶液体系,其溶解度在临界点附近的行为将受 Krichevskii 参数的控制。Krichevskii 参数表明在恒压恒容的条件下,矿物的超临界溶解度将随体系温度的升高而显著增大,而在恒温恒容的条件下,矿物的超临界溶解度将随体系压力的增大而显著减小(Levelt Sengers, 1991)。这与 Hemley *et al.* (1986) 在热液体系中实验测定的铁、锌、铅金属硫化物的超临界溶解度变化行为相一致。但石英的超临界溶解度变化行为却与 Krichevskii 参数规律不同,表现出在远离临界区域时溶解度随体系温度的升高或压力的增大均增大的现象,而在近临界区域时溶解度出现极大值(Von Damm *et al.*, 1991; Stefánsson, 2001)。Gong *et al.* (2003) 实验研究了 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系中 WO_3 的超临界溶解度,结果表明临界点附近溶解度随体系温度的升高而显著增大。这与 Krichevskii 参数规律相符合,但尚未对溶解度在恒温恒容条件下随体系压力改变的变化行为进行研究。 WO_3 、 MoO_3 这类矿物的超临界溶解度变化行为如何?它们是符合 Krichevskii 参数规律与铁、锌、铅金属硫化物的超临界溶解度变化行为相一致呢?还是与石英的超临界溶解度相一致?这正是本文实验的目的所在。

2 实验方法

实验采用的 MoO_3 样品由分析纯 H_2MoO_4 在 500°C 脱水而

形成。 H_2MoO_4 差热分析结果显示: H_2MoO_4 在 210°C 脱水形成蓝灰色六方 MoO_3 , 在 259°C 存在一吸收峰其结构比较复杂,在 340°C 形成白色斜方晶系 MoO_3 , 升温至 520°C 仍为白色斜方晶系 MoO_3 。本实验所采用原料均为白色斜方晶系的 MoO_3 。

MoO_3 溶解度的实验测定在冷封式高压釜中进行,以 H_2O 为压力媒介,以 Au 管作容器,溶剂为纯 H_2O 。纯 H_2O 的临界参数为 374°C 、22.1MPa。由于在临界点附近体系对温、压的变化反应敏感,实验误差较大,故实验温度设定在 417°C , 偏离临界温度约 43°C 左右。实验在设定压力条件下运行 40 小时,反应后用冰水淬火约需 5min, 打开高压釜取出金管,从中抽出溶液用离心机进行固液分离,取 $25\mu\text{l}$ 或 $50\mu\text{l}$ 置于 5% HNO_3 底液至 5ml, 摇匀进行化学分析。

实验中用精度为 0.35 级的标准压力表(YB200),精度为 $\pm 1\text{MPa}$; ZK-1 型可控硅电压调整器与 XCT-191 控温仪相配控制温度,精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$; 钼含量分析采用比色法,精度约 5%。

3 结果与讨论

纯水体系中 MoO_3 溶解度实验条件及结果如表 1 所示。需要说明的是,体系的温度恒定在 417°C 。不同压力条件下水的密度依据 Duan *et al.* (1992) 的状态方程计算获得。 MoO_3 的溶解度在恒温条件下随体系压力的变化情况如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在恒温 417°C 条件下,在 29 ~ 150MPa 区间内 MoO_3 的溶解度随体系压力的升高而增大,尤其在低压条件下(近临界压力 22.1MPa)更为明显。图 2 表示在该实验条件下,纯水的密度随体系温度升高的变化情况。对比图 1 与图 2 可以推知,在恒温条件下 MoO_3 溶解度随体系压力的增大是由溶剂密度的增大而引起的,这是一种典型的分子间短程效应。但超临界理论表明在偏离体系临界点一定范围内仍存在显著的跨越现象,此时强度量对场量的一阶导数在保持其它场量恒定的条件下仍显著增强。对于本实验,我们研究强度量溶解度(S)对场量压力(P)的一阶导数(dS/dP)_T 在其它场量温度(T)恒定下的变化情况。近似采用 $(\text{dS}/\text{dP})_T = (\Delta\text{S}/\Delta\text{P})_T$, 利用表 1 中数据进行计算分析,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出 $(\text{dS}/\text{dP})_T$ 在 50MPa 处出现突变行为,依据超临界理论则表明在恒温 417°C 条件下,在 50MPa 附近溶质与溶剂分子之间仍存在比较显著的分子间长程效应。本实验中 $(\text{dS}/\text{dP})_T$ 的极大值出现在 50MPa 处,相对于体系的临界点存在明显的位移,这是由于体系温度恒定在 417°C 相对于体系临界温度(374°C)存在一定的差距所致。这与其它一阶导数在偏离临界点时所表现出的性质相似(Levelt Sengers, 1994),因此可以认为溶解度在临界区域内具有超临界现象。

关于 MoO_3 高温高压溶解度的实验资料相对较少,赵斌等(1995)在 100MPa、200 ~ 600°C 条件下实验测定了 MoO_3

表1 417℃纯水体中 MoO₃溶解度实验结果

Table 1 MoO₃ solubility in pure water system at 417℃

样号	压力 MPa	Mo 浓度 mg/l	Mo 浓度 mmol/l	H ₂ O 密度 g/cm ³
P29	29	696.5	7.3	0.207
P45	45	1363.4	14.2	0.485
P55	55	2076.6	21.6	0.547
P78	78	2657.3	27.7	0.623
P100	100	3113.4	32.5	0.666
P150	150	3285.5	34.2	0.730

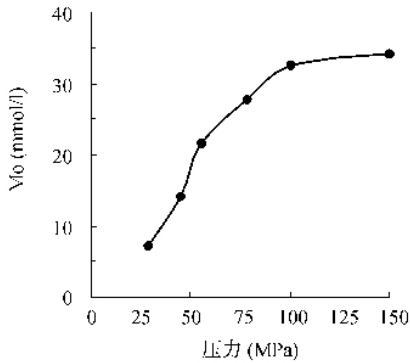


图1 MoO₃溶解度与压力的关系

Fig.1 Relation of MoO₃ solubility with pressure.

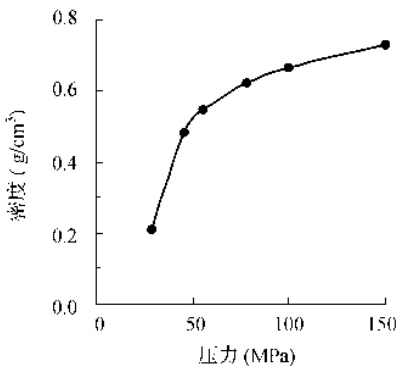


图2 密度与压力的关系

Fig.2 Relation of water density with pressure

(化学试剂)分别在 NaCl、NaF、HCl 水溶液中的溶解度。其实验数据变化范围较大,部分结果重现性欠佳。以 1mol/l NaCl 溶液中的溶解度为例,其溶解度随温度的变化比较复杂,从 200℃至 300℃,MoO₃溶解度随温度的增加而增大;在 300~500℃范围内,其溶解度变化不大;在 500~600℃间隔内,随温度升高,MoO₃的溶解度反而下降。1mol/l NaCl 溶液体系的临界参数约为 425℃、35.5MPa(Knight and Bodnar, 1989),由此可知上述变化规律可能表明 MoO₃的溶解度在体

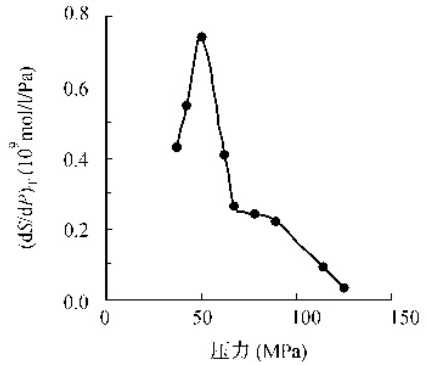


图3 (dS/dP)_T与压力的关系

Fig.3 Relation of (dS/dP)_T with pressure.

系临界点附近出现极大值。

关于 WO₃ 高温高压溶解度的实验资料相对较多(Gong et al., 2003; 赵斌等, 1995; Wood, 1992; Wood and Vlassopoulos, 1989)。Wood(1992)和 Gong et al.(2003)的实验结果表明临界点附近 WO₃ 溶解度随体系温度的升高而显著增大(图4)符合 Krichevskii 参数规律。但这与石英的溶解度在临界点出现最大值不同,WO₃的溶解度实验结果表明在临界点时溶解度的增幅出现最大值,而不是溶解度达到极大值。关于这一点差异尚需进一步实验来查证。为了解 WO₃ 溶解度在恒温恒容条件下随体系压力改变的变化行为,本文依据 Gong et al.(2003)的实验方案补充测定了 450℃、4.0% NaCl 水溶液中 WO₃ 在 50MPa 和 100MPa 条件下的溶解度,结果分别为 27.51 和 30.52mmol/l。WO₃ 溶解度在恒温条件下随体系压力的变化情况如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在恒温 450℃(临界温度为 411℃)条件下,WO₃ 的溶解度随体系温度的升高而增大。

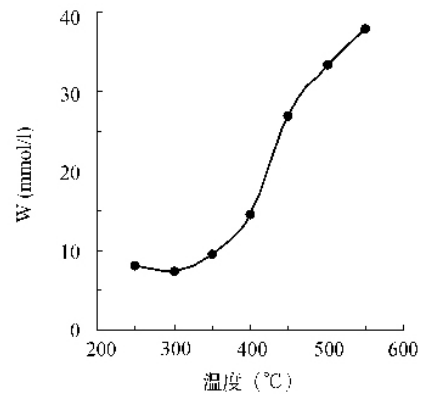


图4 34MP 条件下 WO₃ 溶解度与温度的关系(Gong et al 2003)

Fig.4 Relation of WO₃ solubility with temperature at 34MPa

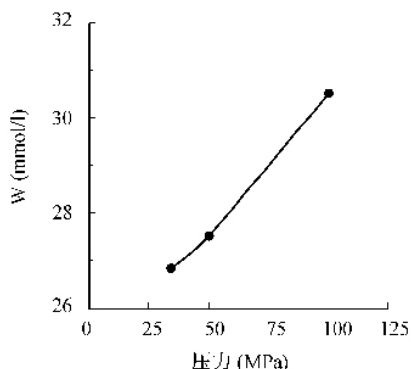


图5 WO₃溶解度与压力的关系

Fig.5 Relation of WO₃ solubility with pressure.

上述关于 MoO₃、WO₃ 的溶解度实验结果基本表明 MoO₃、WO₃ 这类矿物的超临界溶解度与石英的超临界溶解度行为可能相似。在温、压参数偏离临界点时，其溶解度随体系温度的升高、压力的增大均增大。但在近临界点时溶解度的变化行为尚需进一步实验所验证。

Кудрин 于 1980 首次测量了 MoO₂(晶体) 在 450℃、50MPa 及不同氧逸度条件下在水中的溶解度(赵斌等, 1995)。随后于 1985 年改变实验方案, 完成了在 200 ~ 450℃、50MPa 条件下 MoO₂ 在水和不同浓度 HCl、NaOH、KOH 溶液中的溶解度测定, 实验过程中主要采用了金属铝做氧化还原缓冲剂。Кудрин 的实验结果认为: 六价钼的氢氧络合物 H₂MoO₄⁰、HMoO₄⁻ 和 MoO₄²⁻(后者在小于 300℃ 条件下为主) 是钼在地质上假定的酸度和氧化还原条件范围内于低矿化热液中的主要存在形式(赵斌等, 1995)。赵斌等(1995) 的实验结果认为 MoO₃ 的溶解度与氯化物或氟化物溶液的浓度无关, 表明 MoO₃ 在热液流体中与 Cl⁻ 和 F⁻ 离子络合的可能性不大, 而在酸性条件下 H₂MoO₄⁰ 是热液中 Mo 的主要存在形式。

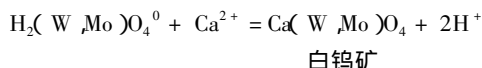
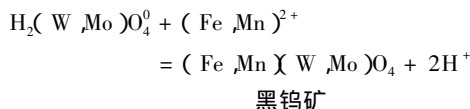
在本文 MoO₃ 溶解度实验中, 对淬火后金管内的沉淀物和淬火溶液晾干后的粉末进行 X-射线物相分析, 其结果分别为 MoO₃ 和 H₂MoO₄。这与前人的研究结果共同表明, 在高温热液体系中 H₂MoO₄⁰、HMoO₄⁻(或 MoO₄²⁻) 是热液中 Mo 的主要存在形式, 因此 MoO₃ 在纯水体系中的溶解方程可表示为 MoO₃ + H₂O = H₂MoO₄⁰。这与 WO₃ 在高温地质流体中的存在形式 H₂WO₄⁰、HWO₄⁻(或 NaHWO₄⁰、WO₄²⁻) 相一致。

4 地质应用

本次实验研究表明在整个超临界区域内 MoO₃、WO₃ 的溶解度随体系压力和温度的降低而减小, 尤其在近临界区域时, 溶解度对体系温度和压力的变化反应敏感, 即温度和压力的降低可以引起溶解度的急剧下降, 从而可以导致钨、钼成矿元素的有效富集, 这可能是与岩浆热液有关的钨、钼矿

床的重要形成机制。

柿竹园钨多金属矿床是一超大型钨锡钼铋多金属矿床, 其成因类型属于云英岩-夕卡岩复合型矿床(王昌烈等, 1987)。矿区主要成矿物质为白钨矿、黑钨矿、锡石、辉钼矿、辉钨矿等。由于钨与钼两元素在元素周期表中为同族元素, 化学性质相似, 常在自然界矿物中呈类质同像形式共存。在柿竹园矿区的白钨矿中含有 14 ~ 38 mol % 的 CaMoO₄(Wang and Zhang, 1991) 这是除辉钼矿之外, 钼在柿竹园钨多金属矿床中的又一重要存在形式。矿区与成矿有关的前寒武纪、泥盆纪地层和壳源重熔型的千里山花岗岩中 W、Mo 的含量普遍高出地壳克拉克值和同类岩石平均值十几倍(王昌烈等, 1987) 这为超大型矿床的形成提供了大量的成矿物质。千里山花岗岩体的岩浆成矿热液经历了从超临界状态到次临界状态的转变过程, 由 MoO₃、WO₃ 的高温高压溶解度实验研究可知, 其成矿流体在超临界状态时对岩体及地层中的金属成矿元素钨、钼具有超强的萃取和搬运能力。富含成矿元素的超临界流体在随岩浆上侵就位及发生云英岩化、夕卡岩化的过程中经历了降温、减压至次临界状态的过程, 这可以导致金属成矿元素钨、钼的大量沉淀富集。同时又由于云英岩化和夕卡岩化作用给成矿流体中引进了大量的钨、钼沉淀剂, 这又再次促进成矿元素钨、钼的有效富集。假设成矿流体中钨、钼的存在形式为 H₂WO₄⁰ 和 H₂MoO₄⁰, 则黑钨矿与白钨矿的形成机制可以表示为:



这表明黑钨矿与白钨矿的形成可使体系的酸度增大, 而云英岩化和夕卡岩化作用又是一个消耗酸的过程, 这又促进了黑钨矿与白钨矿的有效沉淀富集, 从而导致了超大型钨、钼矿床的形成。

对于石英脉型钨、钼矿床而言, 本次实验发现 MoO₃、WO₃ 的溶解度在超临界条件下与石英的溶解度行为基本相似, 表现为其溶解度随体系温度和压力的降低而减小。这一结果对揭示该类矿床的形成机制具有重要指导作用。

5 结论

(1) 在 417℃ 超临界条件下, MoO₃ 在纯水中的溶解度分别为 7.3(29MPa), 14.2(45MPa), 21.6(55MPa), 27.7(78MPa), 32.5(100MPa), 和 34.2(150MPa)mmol/l, 热液中钼的存在形式为 H₂MoO₄。在 450℃ 超临界条件下, WO₃ 在 4.0% NaCl 水溶液中的溶解度分别为 27.51(50MPa) 和 30.52(100MPa)mmol/l。

(2) MoO₃、WO₃ 的溶解度在临界区域内具有超临界现象, 在超临界条件下其溶解度与石英的超临界溶解度行为基

本相似 表现为溶解度随体系温度和压力的升高而增大。

(3) 超临界条件下 MoO_3 、 WO_3 的溶解度变化行为对揭示岩浆热液型和石英脉型钨、钼矿床的形成机制具有重要指导作用。

致谢 本文实验工作在中国科学院广州地球化学研究所四室高温高压实验室完成 特此感谢!

References

- Duan Z, Moller N and Weare J H. 1992. An equation of state for the CH_4 - CO_2 - H_2O system : I. Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 : 2605 - 2617
- Gong Q J, Cen K and Yu C W. 2003. Experimental study on supercritical phenomena of WO_3 solubility in NaCl - H_2O system. *Science in China (Series D)*, 46(7) : 664 - 671
- Gong Q J, Cen K, Chen M. 1999. Supercritical fluids and supercritical phenomena. *Acta Geoscientia Sinica*, Supp. : 438 - 444 (in Chinese with English abstract)
- Hemley J J, Cygan G L and d'Angelo W M. 1986. Effect of pressure on ore mineral solubilities under hydrothermal conditions. *Geology*, 14 : 377 - 379
- Johnson J W and Norton D. 1991. Critical phenomena in hydrothermal systems : state, thermodynamic, electrostatic, and transport properties of H_2O in the critical region. *American Journal of Science*, 291 : 541 - 648
- Knight C L and Bodnar R J. 1989. Synthetic fluid inclusions : IX. Critical PVTX properties of NaCl - H_2O solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 : 3 - 8
- Levelt Sengers J M H. 1991. Thermodynamics of solutions near the solvent's critical point. In : eds. Bruno T J and Ely J F. *Supercritical fluid technology : reviews in modern theory and applications*. London : CRC Press, 1 - 56
- Levelt Sengers J M H. 1994. Critical behavior of fluids : concepts and applications. In : eds. Kiran E and Levelt Sengers J M H. *Supercritical fluids fundamentals for application*. Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 3 - 38
- Stefánsson A. 2001. Dissolution of primary minerals of basalt in natural waters I. Calculation of mineral solubilities from 0°C to 350°C. *Chemical Geology*, 172 : 225 - 250
- Von Damm R L, Bischoff J L and Rosenbauer R J. 1991. Quartz solubility in hydrothermal seawater : an experimental study and equation describing quartz solubility for up to 0.5M NaCl solutions. *American Journal of Science*, 291 : 977 - 1007

- Wang C L, Luo S H, Xu Y Z, *et al.* 1987. *Geology of the Shizhuyuan tungsten-polymetallic deposit*. Beijing : Geology Publishing House, 1 - 173 (in Chinese with English abstract)
- Wang S F, Zhang Q L. 1991. *Geology and metallogeny of the W-Sn-Bi-Mo-F skarn at Shizhuyuan, Hunan, China*. In : Aksyuk A M, Collins L G, Dobrovolskaya M. *et al.* (eds.). *Skarns-the genesis and metallogeny*. Athens, Greece : Theophrastus Publishing & Proprietary Co., S. A., 57 - 81
- Wood S A and Vlassopoulos D. 1989. Experimental determination of the hydrothermal solubility and speciation of tungsten at 500°C and 1 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 : 303 - 312
- Wood S A. 1992. Experimental determination of the solubility of $\text{WO}_3(\text{s})$ and the thermodynamic properties of $\text{H}_2\text{WO}_4(\text{aq})$ in the range 300 - 600°C at 1 kbar : Calculation of scheelite solubility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 : 1827 - 1836
- Xie H S, Su G L, Xu Y S. 1999. Supercritical fluids and mineralizations. In : eds. *Geochemistry Institute, Chinese Academy of Science. Resources Environments and sustainable development*. Beijing : Science Publishing House, 348 - 353 (in Chinese)
- Yu C W, Cen K, Gong Q J. 2003. Research on the complexity of ore formation for the super-large tungsten-polymetallic ore deposit of Shizhuyuan, Hunan province. *Earth Science Frontiers*, 10(3) : 15 - 39 (in Chinese with English abstract)
- Zeng Y S. 1996. *Geochemistry of hydrothermal solution*. *Earth Science Frontiers*, 3 : 89 - 95 (in Chinese with English abstract)
- Zhao B, Wang S Y, Wu H Z, *et al.* 1995. *Experimental geochemistry at high temperatures and high pressures*. Beijing : Science Publishing House, 1 - 40 (in Chinese with English abstract)
- Zhou I M and Eugster H P. 1977. Solubility of magnetite in supercritical chloride solutions. *American Journal of Science*, 277 : 1296 - 1314

附中文参考文献

- 曾贻善. 1996. 热水溶液地球化学. *地学前缘*, 3 : 89 - 95
- 谢鸿森, 苏根利, 徐有生. 1999. 超临界流体与成矿作用. 中国科学院地球化学研究所编, 资源环境与可持续发展. 北京 : 科学出版社, 348 - 353
- 龚庆杰, 岑况, 陈明. 1999. 超临界流体与超临界现象. *地球学报*, 增刊 : 438 - 444
- 於崇文, 岑况, 龚庆杰等. 2003. 湖南郴州柿竹园超大型钨-多金属矿床的成矿复杂性研究. *地学前缘*, 10(3) : 15 - 39
- 赵斌, 王声远, 吴厚泽等. 1995. *高温高压实验地球化学*. 北京 : 科学出版社, 1 - 40
- 王昌烈, 罗仕徽, 胥有志等. 1987. *柿竹园钨多金属矿床地质*. 北京 : 地质出版社, 1 - 173