

4.0% NaCl 水溶液临界区域内白钨矿溶解度实验测定*

龚庆杰^{1,2} 韩东昱^{1,2} 王玉荣³

GONG QingJie^{1,2}, HAN DongYu^{1,2} and WANG YuRong³

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083
2. 中国地质大学岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京 100083
3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China
2. Key Laboratory of Lithosphere Tectonics and Lithoprobng Technology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China
3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, 510640, China

2006-03-23 收稿, 2006-11-16 改回.

Gong QJ, Han DY and Wang YR. 2006. Experimental determination of scheelite solubilities in 4.0% NaCl solution in critical region. *Acta Petrologica Sinica*, 22(12):3052-3058

Abstract Critical anomaly of solubility is the basic principle of supercritical fluid extraction, which is used widely in food and chemical engineering fields. But the application of supercritical fluid extraction to geological field is very few. The solubility behavior of metal minerals needs experimental determination in hydrothermal geofluids in critical region. Using rapid quench pressure vessel techniques, the scheelite solubilities of chemical reagent were experimental determined in 4.0% NaCl solution at 34MPa, 250°C ~ 470°C and 420°C, 20 ~ 50MP. The critical temperature and pressure of 4.0% NaCl solution are about 411°C and 31.4MPa. At 34 MPa, the solubility of scheelite increases with temperature slowly, but reaches the steep maximum value near the system's critical temperature. At constant pressure of 34 MPa and temperatures between 250°C to 400°C, the solubilities of scheelite and WO₃ are almost identical in mmol/L unit in 4.0% NaCl solution, which indicates the soluble tungsten species of scheelite and WO₃ in hydrothermal solution may be also identical. At 420°C, the solubility of scheelite increases with pressure, and solubility fluctuation maybe occurs near the system's critical pressure, which needs other experimental determinations. In the critical region of 4.0% NaCl solution, the solubility of scheelite is sensitive to the system's temperature and pressure, which indicates the critical anomaly of scheelite solubility emerged in the system's critical region. Combined with the former experimental results, we found the solubility behavior of scheelite, quartz, WO₃ and MoO₃ are similar in hydrothermal fluids. Their solubilities increase with the system's temperature and pressure in hydrothermal solution, and in the critical region emerged critical anomalies of their solubilities, which showed important implications for the ore-forming mechanism of hydrothermal tungsten deposits on the aspects of extraction, transportation and deposition of ore-forming minerals.

Key words Scheelite, Solubility, Supercritical fluids, Critical anomaly, Tungsten deposit

摘要 溶解度的临界异常现象是超临界流体萃取技术的理论基础,目前在食品、化工等领域已得到广泛应用,但在地质领域的应用相对较少。在地质流体临界区域内金属矿物溶解度的变化行为尚需实验查明。本文在 34MPa 恒压、250°C ~ 470°C 条件下和 420°C 恒温、压力为 20 ~ 50MP 条件下分别在快速淬火高压釜中实验测定了化学试剂白钨矿在 4.0% NaCl 水溶液中的溶解度。4.0% NaCl 水溶液的临界温度和临界压力分别约为 411°C 和 31.4MPa。在 34MPa 恒压条件下,白钨矿的溶解度随体系温度的升高而缓慢增大,但在体系临界温度附近突然出现极大值现象。在 34MPa 恒压和温度在 250°C ~ 400°C 区间内白钨矿与 WO₃ 在 4.0% NaCl 水溶液中的溶解度(单位为 mmol/L)基本相同,这表明溶解态钨在热液流体中的存在形式可能相同。在 420°C 恒温条件下,白钨矿的溶解度随体系压力的升高而增大,在体系临界压力附近可能出现涨落现象,有待进

* 本文得到国家自然科学基金项目(40203006)的资助。

第一作者简介: 龚庆杰, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, 地球化学专业, E-mail: qjiegong@cugb.edu.cn

一步实验查证。在 4.0% NaCl 水溶液临界区域内,白钨矿的溶解度对体系温度和压力的变化反应敏感,表明白钨矿的溶解度在热液流体临界区域内具有临界异常现象。结合前人研究结果发现,白钨矿、石英、 WO_3 、 MoO_3 等物质在热液流体中的溶解度变化行为基本相似,即溶解度随体系温度和压力的升高而增大,在临界区域内出现临界异常现象。矿物溶解度的临界异常现象对揭示热液型钨矿床成矿物质的萃取、迁移和沉淀富集机制具有重要意义。

关键词 白钨矿; 溶解度; 超临界流体; 临界异常; 钨矿床

中图法分类号 P618.67

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。超临界流体在临界点具有临界奇异行为,许多性质表现出强烈发散的特性;在临界区域(以临界点为中心的一定区域)内具有临界跨越现象,许多性质仍表现出显著增强的特性。二者相结合则是完整意义上的临界异常(於崇文等,2003)。在自然界热液成矿过程中,最重要的临界异常是溶解度临界异常。然而对热液流体中矿物溶解度的实验研究其温压参数很少集中在临界区域,而当体系的温压参数偏离临界区域后,流体的许多性质将不再呈现出临界异常现象,因此溶解度在热液流体临界区域内的变化行为目前尚未得到较好地揭示,从而忽视了溶解度临界异常现象在地质学领域中的应用。

石英是地壳中最常见的矿物之一,在岩浆热液矿床的成矿流体演化过程中,石英溶解度的变化行为基本反映了成矿流体中物质的溶解、搬运和沉淀规律。因此热液流体中石英溶解度实验研究已成为近 50 年以来热水溶液实验地球化学的重点研究内容之一(Fournier, 1982; Von Damm, 1991; Stefánsson, 2001)。目前对超临界至次临界地质流体中石英的溶解度已基本查清,实验结果表明在热液流体的临界区域内,恒压状态下石英的溶解度在临界点附近出现最大值,恒温状态下石英的溶解度随体系压力的升高而增大,在临界点附近增幅显著。这一研究成果对定量揭示岩浆热液型矿床及石英脉型矿床的成矿机制具有重要参考价值。

目前对其它非金属矿物和金属矿物在热液流体临界区域溶解度的实验研究很少报道。龚庆杰等(2003, 2005)曾对 4.0% NaCl 水溶液体系中 WO_3 的溶解度以及纯水体系中 MoO_3 的溶解度在临界区域的变化行为进行实验研究,结果发现在热液流体的临界区域内,(1)恒温状态下 MoO_3 的溶解度随体系压力的升高而增大,在临界点附近增幅显著,这与石英的溶解度变化行为相似;然而,(2)恒压状态下 WO_3 的溶解度在临界点附近也同样出现增幅显著,并未出现最大值现象,这与石英的溶解度变化行为不一致。这是否是由矿物性质不同所引起?为解决这一问题,本文对白钨矿的溶解度进行重新实验测定,但考虑到地质实际应用,如南岭地区震旦系、寒武系碎屑岩地层中岩石富钨,其存在形式以黑钨矿和白钨矿为主,为研究岩浆热液流体对地层中钨的萃取和

搬运行为,本文选择分子式相对简单的白钨矿作为研究对象,从恒温 and 恒压两方面进行溶解度实验测定,以揭示临界区域内矿物溶解度的变化行为。

2 实验方法

白钨矿样品选用化学试剂,溶剂选用 4.0% 的 NaCl 水溶液来代表自然界地质流体。实验在快速淬火高压釜中进行,将白钨矿粉末和 NaCl 水溶液焊封在金管中,以氩气作为压力媒介。溶解反应在设定温压条件下运行 3 天,反应后淬火约需几秒钟,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,然后抽取 50 μ L 置于塑料瓶中,并加入 5% NaOH 水溶液 5mL,供分析使用。

实验中用精度为 0.35 级的标准压力表(YB200),精度为 ± 1 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 $\pm 5^\circ$ C; 钨含量分析采用硫氰酸钾-三氯化钛/二氯化锡比色法,精度为 3%。

由于 4.0% NaCl 水溶液的临界参数:温度为 411° C、压力为 31.4MPa、密度为 0.461g/cm³(Knight *et al.*, 1989),本实验为揭示溶解度的超临界现象,因此在恒温实验过程中将体系温度控制在 420° C,在恒压实验过程中将体系压力控制在 34MPa,均略高于相应的临界参数。

3 结果与讨论

3.1 平衡实验

350 $^\circ$ C、34MPa 条件下,白钨矿在 4.0% NaCl 水溶液中的溶解反应实验分析结果如表 1 及图 1 所示,图 1 中实线大致

表 1 350 $^\circ$ C、34MPa 条件下 4.0% NaCl 水溶液中白钨矿溶解实验结果

Table 1 Tungsten concentration in NaCl-H₂O-scheelite system at 350 $^\circ$ C and 34MPa

样号	反应时间(d)	钨浓度(mg/L)	钨浓度(mmol/L)
Sch01	1	1853	7.99
Sch02	2	2631	11.35
Sch03	3	2291	9.88
Sch04	4	2184	9.42
Sch05	5	2016	8.69
Sch06	3	2014	8.68

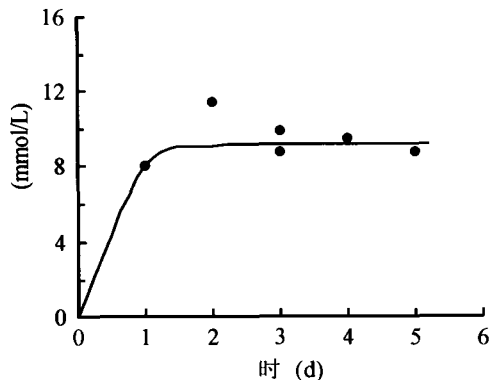


图1 350℃、34MPa 条件下钨浓度与时间的关系
Fig. 1 Relation of tungsten concentration with time in NaCl-H₂O-scheelite system at 350℃ and 34MPa.

代表溶解平衡曲线。实验结果表明化学试剂白钨矿的溶解反应大约持续 3 天可保证溶解达到平衡,该条件下白钨矿的溶解度约为 9.17mmol/L。

3.2 溶解度实验

根据上述平衡实验研究结果,白钨矿在 4.0% NaCl 水溶液中溶解度实验均在所设定温压条件下持续运行 3 天,确保达到溶解平衡。实验条件及结果如表 2 和图 2 所示。图 2 中需要说明的是,在 34MPa 恒压条件下白钨矿的溶解度与体系温度的关系图(图 2a)中包含表 2 中达到溶解平衡时的实验数据,图中点线代表实验分析数据(或平均值)点的平滑连线,实线大致代表在不考虑近临界点实验数据时溶解度随体系温度(图 2a)和压力(图 2b)的变化行为。

表 2 4.0% NaCl 水溶液中白钨矿溶解度实验结果
Table 2 Scheelite solubilities in 4.0% NaCl solution

样号	温度(℃)	压力(MPa)	钨浓度(mg/L)	钨浓度(mmol/L)	样号	温度(℃)	压力(MPa)	钨浓度(mg/L)	钨浓度(mmol/L)
Sch07	250	34	1981	8.54	Sch16	300	34	2118	9.13
Sch08	300	34	1559	6.72	Sch17	430	34	6215	26.80
Sch09	370	34	2079	8.96	Sch18	420	20	3054	13.17
Sch10	390	34	2691	11.60	Sch19	420	25	3168	13.66
Sch11	410	34	3249	14.01	Sch20	420	30	3384	14.59
Sch12	430	34	7144	30.81	Sch21	420	33	4028	17.37
Sch13	450	34	3908	16.85	Sch22	420	35	3238	13.96
Sch14	470	34	3833	16.53	Sch23	420	40	3671	15.83
Sch15	250	34	1630	7.03	Sch24	420	50	3833	16.53

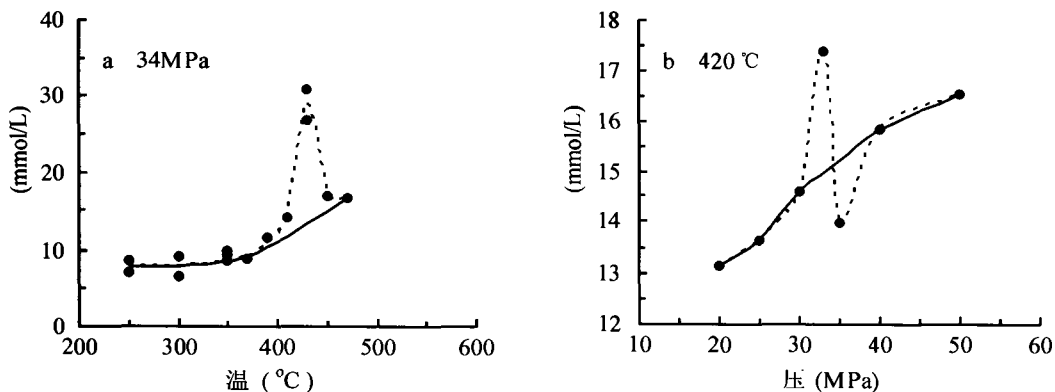


图 2 白钨矿溶解度与体系温度(a)和压力(b)的关系
Fig. 2 Relation of scheelite solubility with temperature (a) and pressure (b) in NaCl-H₂O-scheelite system.

从图 2a 中可以看出,在 4.0% NaCl-H₂O 体系 34MPa 恒压条件下白钨矿的溶解度出现如下情况:(1)在温度的临界区域之外白钨矿的溶解度随体系温度的升高而缓慢增大;(2)在体系临界温度附近溶解度突然出现极大值现象。这一现象与石英在热液流体临界区域的溶解度变化行为(图 3a)

基本相似。与 WO₃ 在相同体系和相同温压条件下的溶解度变化行为(图 4)相比可以发现,(1)在 250℃ ~ 400℃ 温度区间内白钨矿与 WO₃ 所溶解的钨浓度基本相同,这可能表明溶解态钨在热液流体中的存在形式相同(如 H₂WO₆形式);(2)在温度临界区域之外白钨矿与 WO₃ 的溶解度变化行为

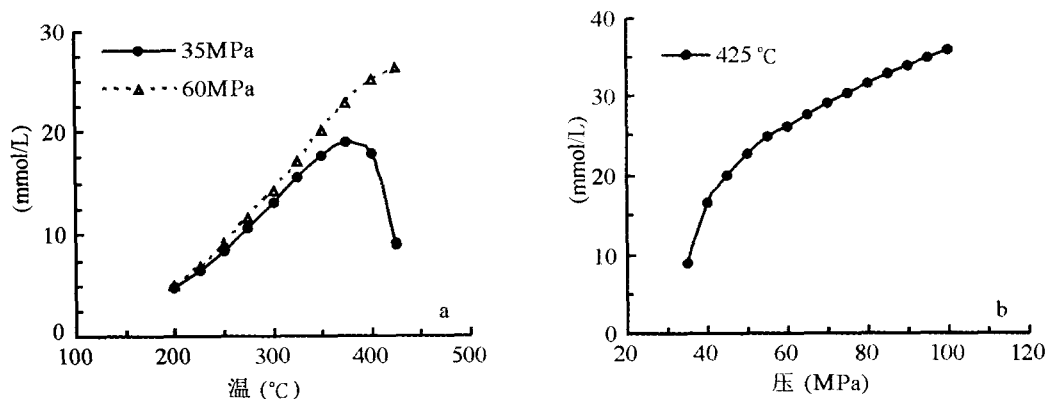


图3 海水中石英溶解度与体系温度(a)和压力(b)的关系(数据摘自 Von Damm *et al.*, 1991)

Fig. 3 Relation of quartz solubility with temperature (a) and pressure (b) in seawater. Data from Von Damm *et al.*, 1991.

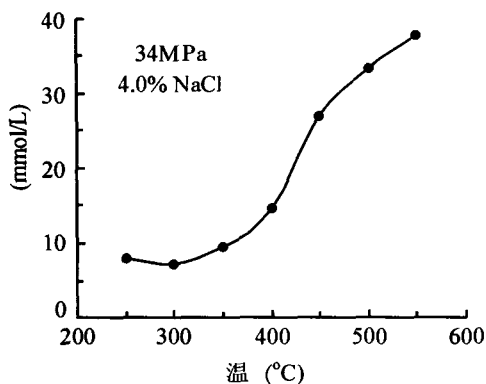


图4 4.0% NaCl 水溶液中 WO_3 溶解度与温度的关系(数据摘自 Gong *et al.*, 2003)

Fig. 4 Relation of WO_3 solubility with temperature in 4.0% NaCl solution at 34 MPa. Data from Gong *et al.*, 2003.

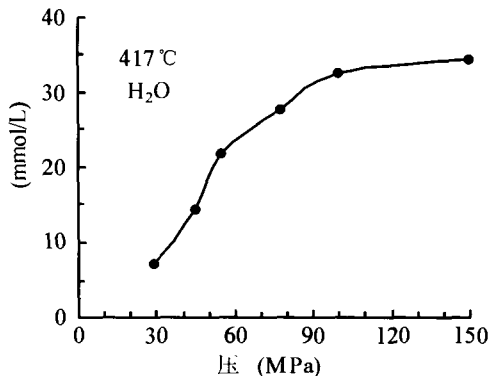


图5 纯水中 MoO_3 溶解度与压力的关系(数据摘自龚庆杰等, 2005)

Fig. 5 Relation of MoO_3 solubility with pressure in pure water at 417 °C. Data from Gong *et al.*, 2005.

相似,即均随体系温度的升高而增大;(3)在临界区域内 WO_3 的溶解度实验数据缺乏,是否也出现极大值现象,尚需要进一步实验验证。

从图 2b 中可以看出,在 4.0% NaCl- H_2O 体系 420 °C 恒温条件下白钨矿的溶解度出现如下情况:(1)在体系临界压力附近白钨矿溶解度变化较大,如 33 MPa 时高达 17.37 mmol/L,而在 35 MPa 时突降为 13.96 mmol/L,这可能表明在体系近临界点附近溶解度出现涨落现象,尚需深入研究;(2)在压力临界区域之外溶解度随体系压力的升高而增大,如果不考虑 33 MPa 和 35 MPa 的数据,则溶解度在临界点附近出现增幅显著趋势。这一现象与石英(图 3b)、 MoO_3 (图 5)在热液流体临界区域的溶解度变化行为基本相似。

通过上述白钨矿、石英、 WO_3 、 MoO_3 四种物质在近临界区域的溶解度对比分析可以看出:(1)在远临界区域条件下,矿物的溶解度基本随体系温度和压力的升高而增大;(2)在近临界压力恒压条件下溶解度在临界温度附近出现极大值或显著增强现象;(3)在近临界温度恒温条件下白钨矿

的溶解度在近临界压力附近出现临界涨落现象,石英与 MoO_3 的溶解度在临界压力附近具有显著增强现象。

3.3 临界异常与溶解度

临界异常是指发生在临界点上的临界奇异行为和发生在临界区域内的临界跨越现象(於崇文等,2003)。在临界区域内宏观上流体的密度对体系温压参数变化敏感,微观上分子之间的相互作用出现长程关联效应,因此导致流体的许多性质在临界点表现出强烈发散和在临界区域内出现显著增强的临界异常。

图 6 表征了纯水的密度和等温压缩系数随体系温度的变化趋势(Johnson *et al.*, 1991)。从图 6 中可以看出,等温压缩系数(β)的临界异常随体系压力和温度的升高而出现相对于临界点的向高端漂移现象,临界异常由近临界点的极大值(在临界点则表现为强烈发散)渐变为偏离临界点的增幅显著(在临界区域则表现为显著增强)现象。而当温压参数远离体系临界点(即位于临界区域之外)时即便体系仍处

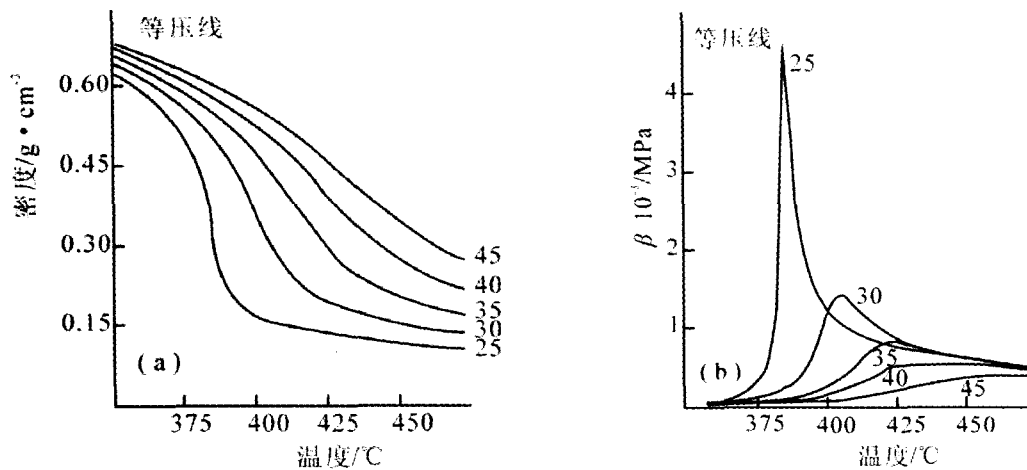


图6 纯水的密度(a)与等温压缩系数 β (b)随温度的变化趋势(据 Johnson 和 Norton, 1991)

Fig.6 Variation trends of density (a) and β (b) of water with temperature. (from Johnson and Norton, 1991)

于超临界状态, 临界异常现象也将消失。

热传导率在临界区域内也表现出明显的临界增强现象。热传导率(λ)是密度(ρ)和温度(T)的函数, 在近临界温度的恒温条件下热传导率(λ)与密度(ρ)的关系如图7所示(Sengers, 1994), 图中 ρ_c 表示临界密度。热传导率 λ 可分解为由临界涨落引起的增强贡献($\Delta_c \lambda$)和背景贡献($\bar{\lambda}$)两部分: $\lambda(\rho, T) = \Delta_c \lambda(\rho_c, T) + \bar{\lambda}(\rho, T)$, $\Delta_c \lambda(\rho_c, T)$ 是由长程涨落现象引起的增强贡献, 而背景贡献 $\bar{\lambda}(\rho, T)$ 不考虑长程涨落现象。背景贡献可以再次分解为温度贡献 $\lambda_0(T)$ 和密度贡献 $\Delta \lambda(\rho_c)$: $\bar{\lambda}(\rho, T) = \lambda_0(T) + \Delta \lambda(\rho_c)$ 。可见, 热传导率具有完整意义上的临界异常现象, 即在临界点强烈发散(在临界点附近具有最大值)和在临界区域内显著增强的特性。

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。而临界异常的实质来源于分子间的长程关联效应(Levelt Sengers, 1994), 这似乎说明溶解度在临界区域内将不会产生特殊效应。但在临界区域内, 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, 当密度涨落范围超过分子间作用距离时, 出现分子间的长程关联效应。此时溶质的溶解度也随之发生显著变化, 呈现出临界异常现象。这与本文所讨论的溶解度实验结果相一致, 因此溶解度也将受到分子间长程关联效应的影响。

经典临界理论即平均场理论忽略了临界点的涨落现象, 认为每个分子的行为只受其周围分子的影响, 是一种短程效应(Sengers, 1994)。对于溶解度则仅考虑溶质与溶剂分子(或离子)之间的短程相互作用。在恒压远离临界温度条件下, 溶解度由密度贡献和温度贡献两部分组成, 其中密度贡献表现为溶剂密度减小(升温过程中)导致溶解度减小, 温度贡献表现为分子作用力增强(升温过程中)导致溶解度增大。当温度贡献占主导地位时便呈现出溶解度随体系温度的升

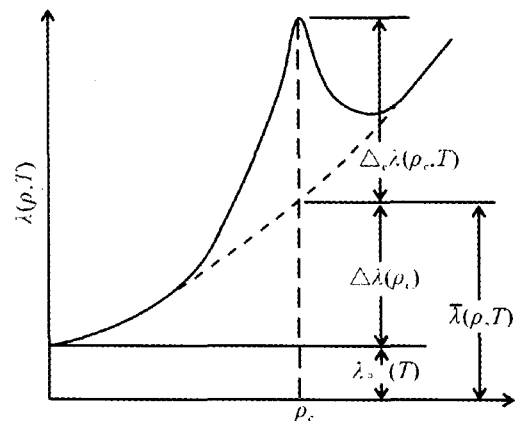


图7 热传导率的临界增强现象示意图(据 Sengers, 1994)

Fig.7 Schematic map of critical enhancement of thermal conductivity (from Sengers, 1994)

高而增大, 如图2a中实线所示的白钨矿溶解度变化趋势。在恒温远离临界压力条件下, 溶解度仅由密度贡献组成, 表现为溶剂密度增大(升压过程中)导致溶解度增大, 如图2b中实线所示的白钨矿溶解度变化趋势。这可以较好地解释石英、 WO_3 、 MoO_3 等物质的溶解度在远离临界温压条件下的变化趋势。

在临界区域内, 溶解度可由临界涨落引起的增强贡献和背景贡献两部分组成, 其中背景贡献即为上述平均场理论所刻画的分子间短程作用部分, 增强贡献是由分子间的长程作用所引起的, 在近临界点增强作用显著时溶解度可出现极大值现象, 在偏离临界点增强作用不表现出极大值时将出现溶解度的增幅显著现象。这可以较好地解释白钨矿、石英、 WO_3 、 MoO_3 等物质的溶解度在临界区域内的变化趋势。

4 地质应用

溶解度的临界异常现象是超临界流体萃取技术的理论基础,目前超临界流体萃取技术在食品、化工等领域已得到广泛应用,但在地质领域的应用相对较少。本次白钨矿溶解度实验结果与石英、 WO_3 、 MoO_3 等物质的溶解度资料对比表明在地质流体临界区域温压范围内,矿物的溶解度具有临界异常现象,体系温压参数的微小变化可以引起溶解度发生显著改变,这一特性在热液矿床成矿机制研究中对揭示成矿物质的萃取、迁移和沉淀起着特殊和重要的作用。

南岭是我国钨矿最集中的产区,该区与钨矿有关的花岗岩主要属于地壳重熔型花岗岩(地矿部南岭项目花岗岩专题组,1989),在该区震旦系、寒武系碎屑岩地层中钨的背景含量较高,一般为地壳克拉克值的10倍以上,这些地层可能直接或间接地为钨的矿化作用提供物质来源,因此,华南地区地层中钨的含量直接关系到花岗岩体中钨的丰度(通常高出花岗岩平均值的十几倍),并制约着钨矿化作用的发生和发展(地矿部南岭项目花岗岩专题组,1989;刘英俊等,1981)。地壳重熔型花岗岩体在形成过程中携带的热量可将地层中的地质流体加热增压至超临界状态,当热液流体温压参数达到临界区域时可对地层中的钨(以白钨矿、黑钨矿形式存在)进行有效萃取和搬运。在当花岗岩体上侵就位及发生云英岩化、夕卡岩化的过程中岩浆热液经历了从超临界状态到次临界状态的转变过程,当热液流体处在超临界状态,尤其在临界区域状态时可对岩体及地层中的钨、钼、硅等元素进行超强的萃取和搬运。这种富含成矿物质的热液流体在迁移过程中如果遇到岩石裂隙、较冷的地层流体时其温压参数急剧降低,引起矿物溶解度急剧下降,从而导致热液流体中溶解态的钨、钼及硅等发生迅速沉淀,达到有效富集成矿物质的作用。

Wood *et al.* (2000) 对世界上几十个石英脉型、云英岩型、夕卡岩型钨矿床流体包裹体参数进行统计发现,成矿流体的盐度大多小于15% NaCl,主要集中在4%~7% NaCl,钨矿的形成温度大多数在200℃~500℃;压力在20~150MPa,大多集中在40MPa左右。龚庆杰等(2004)对我国湖南柿竹园云英岩-夕卡岩超大型钨多金属矿床流体包裹体资料综合研究指出,柿竹园钨多金属矿床成矿流体的盐度主要集中在1%~4% NaCl,大规模成矿作用主要发生在250℃~350℃,此时成矿流体的压力大约在38~68MPa,而成矿流体的温度在大约低于400℃时已开始发生比较显著的成矿过程。从这些成矿条件分析可以看出,世界上主要大型钨矿床的成矿条件与本实验的控制条件相当接近,由白钨矿和 WO_3 的溶解度实验结果可知,钨矿物的溶解度在体系近临界点的次临界状态条件下急剧降低。因此可以认为,钨矿床的大规模成矿作用主要发生在热液流体近临界点的次临界温压条

件下,钨矿物在热液流体中溶解度的临界异常作用(即对温压参数的敏感依赖性)是导致钨矿物发生有效富集的重要机制。

5 结论

白钨矿溶解度在热液流体临界区域内具有临界异常现象,溶解度对体系温度和压力的变化反应敏感。

白钨矿与石英、 WO_3 、 MoO_3 等物质在热液流体中的溶解度变化行为基本相似,即溶解度随体系温度和压力的升高而增大,在临界区域内出现临界异常现象。

矿物溶解度的临界异常现象对揭示热液矿床成矿物质的萃取、迁移和沉淀富集机制具有重要意义。

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

References

- Fournier RO. 1982. An equation correlating the solubility of quartz in water from 25℃ to 900℃ at pressures up to 10, 000 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1969-1973
- Gong QJ, Cen K and Yu CW. 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 QJ, Yu CW, Cen K, *et al.* 2005. Experimental determination of MoO_3 and WO_3 solubilities in supercritical fluids. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1): 240-244 (in Chinese with English abstract)
- Gong QJ, Yu CW and Zhang RH. 2004. Physical chemistry study on the ore-forming process of Shizhuyuan tungsten-polymetallic deposit. *Earth Science Frontiers*, 11(4): 617-625 (in Chinese with English abstract)
- Johnson JW 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 CL and Bodnar RJ. 1989. Synthetic fluid inclusions: IX. Critical PVTX properties of NaCl- H_2O solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 3-8
- Levelt Sengers JMH. 1994. Critical behavior of fluids: Concepts and applications. In: Kiran E and Levelt Sengers JMH (eds.). *Supercritical fluids fundamentals for application*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 3-38
- Liu YJ, Li ZL, Xie SQ, *et al.* 1981. Experimental geochemistry study on tungsten deposit in South China. In: *Papers on tungsten deposit geology conference*. Beijing: Geology Publishing House, 127-141 (in Chinese)
- Sengers JV. 1994. Effects of critical fluctuations on the thermodynamic and transport properties of supercritical fluids. In: Kiran E and Levelt Sengers JMH (eds.). *Supercritical fluids fundamentals for application*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 231-271

- 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
- The Granitoid Research Group of the Nanling Project, MGMR. 1989. *Geology of granitoids of Nanling region and their petrogenesis and mineralization*. Beijing: Geology Publishing House, 1 - 471 (in Chinese with English abstract)
- Von Damm RL, Bischoff JL and Rosenbauer RJ. 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
- Wood SA and Samson AI. 2000. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments; I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and m_{NaCl} . *Economic Geology*, 95: 143 - 182
- Yu CW, Cen K, Gong QJ *et al.* 2003. Reserch on the complexity of ore formation for the supper-large tungsten-polymetallic ore deposit of Shizhuyuan, Hunan province. *Earth Science Frontiers*, 10(3): 15 - 39 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 地矿部南岭项目花岗岩专题组. 1989. 南岭花岗岩地质及其成因和成矿作用. 北京: 地质出版社, 1 - 471
- 龚庆杰, 於崇文, 岑况等. 2005. 超临界流体中 MoO_3 与 WO_3 溶解度实验探讨. *岩石学报*, 21(1): 240 - 244
- 龚庆杰, 於崇文, 张荣华. 2004. 柿竹园钨多金属矿床形成机制的物理化学分析. *地学前缘*, 11(4): 617 - 625
- 刘英俊, 李兆麟, 谢少卿等. 1981. 华南钨矿实验地球化学研究. 见: 钨矿地质讨论论文集(中文版). 北京: 地质出版社, 127 - 141
- 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