

doi:10.3969/j.issn.0563-5020.2015.03.015

钨的气态迁移与岩浆—热液成矿作用： 实验研究及其成矿学意义*

张 生 陈根文

(中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室 广州 510640)

摘 要 低密度的水热蒸气和超临界似气流体广泛存在于中地壳至地球表面的各种地质环境中,是成矿金属搬运和富集的重要介质。火山喷气凝结水、火山结壳和升华物、矿床的流体包裹体气相中均存在具有地质意义的 W 含量或含钨矿物,表明 W 同样可在含水气相中溶解和迁移。本文在 350 °C~400 °C 和压力为 60~200 bar 的实验条件下,测定了 $\text{WO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 W 在水蒸气和似气流体中的溶解度,考察了水蒸气压力对 W 溶解度的影响。结果显示, W 在水蒸气中的逸度(或含量)远高于依据无水体系中固体 WO_3 挥发性数据计算的蒸气压力,证明气态溶质 W 与溶剂水蒸气之间存在促进 W 溶解的水合作用。经热力学方法分析,认为可能形成了 $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 形式的水合气体物种,其水合数 n 在 350 °C、370 °C 和 400 °C 时分别为 1.4、1.6 和 2.9。因此 $\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 或 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 及 $\text{H}_6\text{W}_6(\text{g})$ 在温压较高的岩浆—热液或气成—热液成矿环境中(如斑岩系统)对 W 的气态迁移和浓集可能具有重要作用,而在温压较低的水热蒸气条件下, W 的迁移形式可能以水合数较小的 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (或 H_2WO_4) 和 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (或 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 物种为主,其含量或比例随水蒸气的压力而改变。某些斑岩型和脉型钨(钼)矿床常存在富气体包裹体,伴随酸性岩浆结晶出溶的以低盐度含水蒸气占优势的岩浆流体对斑岩系统中 W、Mo 在高温阶段的气态迁移和矿质在花岗岩体顶部和上覆岩层的聚集具有重要意义,之后蒸气冷凝可产生高盐度的含钨卤水或与渗流地下水混合形成低—中等盐度的成矿流体,流体的减压沸腾(相分离)和对围岩的交代蚀变导致 W、Mo 等金属在不同阶段和构造—岩性部位沉淀富集。

关键词 钨 含水蒸气 溶解度 水合物种 气态迁移 斑岩型钨矿床

中图分类号: P617.9

文献标识码: A

文章编号: 0563-5020(2015)03-898-13

水热气相在元素运移和金属成矿过程中扮演的重要作用被许多地质证据和实验结果所支持。气相可以是某些热液系统中重要甚至占优势的成矿流体,如斑岩系统、低温浅成热液 Au-Ag 矿床和 Sn-W 矿脉(Henley and McNabb, 1978; Hedenquist and Lowenstern, 1994; Archibald et al., 2002),岩浆的去气作用和再生沸腾、热液的减压沸腾可导致蒸气相的产生(Davis et al., 1985; Drummond et al., 1985; Williams-Jones et al., 2002, 2005)。低密度($<0.3\sim 0.4\text{ g/cm}^3$)蒸气和液态盐水从中地壳深成岩体的固相线条件到地球表面都能够共存(Heinrich et al., 1999),如高盐度卤水包裹体和低盐度气体包

* 国家自然科学基金项目(编号:40373036)和国家“305”项目(编号:2011BAB06B02-03)资助。

张 生,男,1967年10月生,博士,副研究员,地球化学专业。E-mail:szhang@gig.ac.cn

2014-12-30 收稿,2015-04-21 改回。

裹体密切共存(沸腾组合)是所有斑岩型 Cu(-Mo-Au)矿床的常见特征(Eastoe, 1982; Roedder, 1984; Heinrich et al., 1992; Simmon et al., 2006), Henley and McNabb(1978)和 Eastoe(1982)认为高盐度卤水和低盐度蒸气的存在贯穿于斑岩 Cu 矿床的岩浆热液演化过程, 并首先提出金属被蒸气柱(vapor plume)运移至沉淀部位的斑岩型矿床模型, 但此理论一直未受到足够重视, 尽管事实上多数蒸气—卤水饱和(两相共存)的岩浆系统中蒸气的质量和体积通常显著地超过液态卤水(Candela and Piccoli, 1995; Simmon et al., 2006)。另外, 对现代火山气体、火山结壳(气体升华物)、热泉蒸气和矿床气液包裹体的微量元素组成分析极大地促进和强调了金属在蒸气相中迁移的认识(Williams-Jones et al., 2002; 张生等, 2009), 有关的实验研究和理论计算也表明许多金属(如贵金属和贱金属)的蒸气迁移在热液矿床形成中的作用比以往认为的更为重要(Williams-Jones et al., 2002; Heinrich, 2005; Hurtig and Williams-Jones, 2014)。

虽然含 W 矿物的挥发性相对较低, 但在火山地区的高温喷气和升华壳中仍可检测到可观的 W 存在。比如, Taran et al.(1995)和 Wahrenberger et al.(2002)分别测定俄罗斯 Kudriavy 火山气体凝结水的 W 含量为 $2 \times 10^{-9} \sim 60 \times 10^{-9}$ 和 $6.69 \times 10^{-9} \sim 18.2 \times 10^{-9}$ (母岩浆为安山岩, 相应的喷气温度为 $535 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 940 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $160 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 920 \text{ }^{\circ}\text{C}$), 美国 St. Helens 山的火山气体凝结水也报道了类似的含量为 3×10^{-9} , 气体温度为 $710 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Symonds and Reed, 1993)。Bernard et al.(1990)据 Crowe et al.(1987)的分析数据, 估算夏威夷 Kilauea 火山气体含 W 为 3.5×10^{-9} 。更高的 W 含量则见于印度尼西亚的 Merapi 和哥斯达黎加的 Poás, 火山喷气凝结水中 W 的含量分别为 $70 \times 10^{-9} \sim 1.1 \times 10^{-6}$ (气体温度为 $576 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 796 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Symonds et al., 1987)和 $140 \times 10^{-9} \sim 2.2 \times 10^{-6}$ (Finnegan, 1984)。因此, Bernard et al.(1990)认为高温火山气体通常可以运移 $4 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-6}$ 的 W。另外, W 在气相中迁移的证据还来自火山结壳和升华物中的 W 含量和钨矿物, 如 Merapi 火山的高温($800 \text{ }^{\circ}\text{C}$)喷气孔周边的蓝色升华物含 W 可达 0.1% 以上(Kavalieris, 1994)。将石英管插入 St. Helens 山、Merapi 和 Momotombo 火山喷气孔($600 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$)所采集的升华物中见有富铁黑钨矿(FeWO_4)和辉钼矿(MoS_2), 且主要富集在 $480 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 570 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的沉淀带内; 在高温喷气($>500 \text{ }^{\circ}\text{C}$)的天然结壳中则还存在白钨矿(CaWO_4)和钼钨钙矿($\text{Ca}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$)(Le Guern and Bernard, 1982; Bernard and Le Guern, 1986; Bernard et al., 1990)。在墨西哥 Colima 火山喷气孔中的石英管中($600 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$)析定有块黑铅矿(PbO_2)、金红石(TiO_2)、黑钨矿($(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$)、纯 WO_3 和 Cu-Zn-Sn 的混合氧化物(Taran et al., 2000)。对 Kudriavy 火山气体冷却模型的热化学计算显示白钨矿和 WO_3 分别可在 $380 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 880 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $330 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时凝析(Wahrenberger et al., 2002)。值得注意的是成矿流体的分析数据, Heinrich et al.(1999)采用 LA-ICP-MS 技术对德国 Zinnwald 的 W-Sn 矿脉的石英气液包裹体(捕获温压约为 $470 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 350 bar)测得共存盐水和蒸气中的 W 含量分别约为 260×10^{-6} 和 23×10^{-6} , 后者显著高于上述地表高温火山喷气(1 个大气压)中的 W 含量, 暗示较高的水蒸气压力可以提高 W 在气相中的迁移浓度。有关实验也显示含水蒸气能够运移大量的金属(如 Au、Ag、Cu、Fe、Zn、Sn、Mo), 金属组分与含水气体溶剂之间的反应(水合作用)对金属的气态迁移具有不可忽视的影响(Williams-Jones et al., 2002; Pokrovski et al., 2005)。

为了定量查明钨的气态迁移和成矿潜力,本文在 350 °C ~ 400 °C、压力达 200 bar 条件下实验研究了 $\text{WO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 W 在低密度水蒸气和超临界似气 (vapor-like) 流体中的溶解度,运用热力学方法探讨了水合作用下气态 W 物种的可能形式,为认识和理解岩浆—热液或气成—热液成矿环境(如斑岩系统)和水热气相中 W 的气态迁移作用和富集成矿机制提供实验依据。

1 实验技术方法

实验技术参照了国外有关 Au、Ag、Cu、Mo 的同类研究 (Migdisov et al., 1999; Archibald et al., 2001, 2002; Rempel et al., 2006), 与我们对 B 的气—液分配实验方法类似 (张生等, 2014)。实验使用钛合金高压釜, 其容积为 103.07 ~ 104.30 mL。约 500 mg 试剂级三氧化钨 (WO_3) 粉末置于预先称重过的石英玻璃管中 (内径为 7 mm, 长为 5 ~ 6 cm), 用纯钛丝将石英管支撑在高压釜的上半部位, 一定量的去离子超纯水以注射器移入釜底。根据液态水—水蒸气两相平衡 (湿体系) 的密度, 移入的水质量低于实验温度下釜内仅为单一水蒸气相的上限值, 即保证反应温度下釜底不会出现或残留液态水, 使之局限为固—气反应的干体系。高压釜的有效容积为总容积减去石英管、钛丝和 WO_3 的体积 (由重量换算)。电子天平的称重精度为 0.01 g。

将密封高压釜放入内部空气循环的恒温箱中加热, 实验温度为 350 °C、370 °C 和 400 °C。反应一段时间后, 将高压釜浸于流动水池内快速淬火。打开高压釜并取出石英管和钛丝, 吸取釜底的凝结水, 然后将 1 ~ 4 mL 温热 (约 50 °C) 的 2% NaOH 溶液移入釜内。平置高压釜并缓慢转动, 使 NaOH 溶液反复浸淌过釜壁表面, 将淬火过程中可能沉淀在釜壁的微量氧化钨重新溶解。将 NaOH 洗液移出后, 再加入 1 mL 超纯水将釜壁的 NaOH 残液浸洗出。上述所有溶液储存于塑料瓶中, 以等离子质谱法 (ICP-MS) 分析溶液中的 W 含量, 并换算为水蒸气中的 W 含量 (表 1)。

2 实验结果

实验的温度 (T)、反应时间 (t)、高压釜有效容积 (V)、水的质量 ($m_{\text{H}_2\text{O}}$) 和水蒸气中 W 的含量 (C_{W}) 等列于表 1, 水蒸气压力 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) 根据水的压力—比容—温度关系 (Schmidt, 1989) 计算得到。本实验 350 °C 和 370 °C 时的单一气相为不饱和水蒸气, 400 °C 时则为单相超临界水流体 (其密度介于 0.03 ~ 0.1 g/cm^3)。Pokrovski et al. (2005) 将蒸气或气体定义为 200 °C ~ 800 °C 时密度小于 0.3 ~ 0.4 g/cm^3 的挥发份, 故也可按 Heinrich et al. (1999) 的叫法, 将本实验 400 °C 时低压、低密度的超临界水称为似气 (vapor-like) 流体, 即它具有类似气体的性状。

为考察反应达到平衡所需的时间, 在 350 °C 和 14.4 MPa 下进行的动力学实验显示, 随反应时间的延长, 气相中 W 含量逐渐增大, 7 ~ 10 天后 W 的溶解度趋于稳定 (图 1), 可认为反应基本达到平衡。

从表 1 可知, 在一定的温度下, W 溶解度随水蒸气压力的升高而增大。在 350 °C、6.1 ~ 14.4 MPa 的平衡条件下, W 在水蒸气中的溶解度为 $450 \times 10^{-9} \sim 540 \times 10^{-9}$; 在 370 °C、6.7 ~ 16.4 MPa 时 W 溶解度为 $640 \times 10^{-9} \sim 1.05 \times 10^{-6}$; 在 400 °C、8.6 ~ 20 MPa

表 1 WO₃ 在单相不饱和水蒸气和似气态流体中的溶解度实验条件和结果Table 1 Experimental conditions and results of WO₃ solubility in single-phase unsaturated water vapor and gas-like fluid

<i>T</i> /°C	<i>t</i> /d	<i>V</i> /mL	<i>m</i> _{H₂O} /g	<i>P</i> _{H₂O} /10 ⁵ Pa	<i>γ</i> _{H₂O}	<i>f</i> _{H₂O} /10 ⁵ Pa	lg <i>f</i> _{H₂O}	<i>C</i> _W /×10 ⁻⁶	lg <i>f</i> _W
350	8	102.85	2.50	61.4	0.901	55.3	1.74	0.46	-5.56
	9	101.68	4.12	93.1	0.841	78.3	1.89	0.49	-5.35
	9	102.81	6.35	124.7	0.775	96.6	1.98	0.45	-5.26
	7	102.83	8.17	143.5	0.733	105.2	2.02	0.54	-5.12
	4	101.66	8.10	143.7	0.733	105.3	2.02	0.35	-5.31
	3	102.79	8.22	144.0	0.732	105.4	2.02	0.31	-5.36
	9	101.65	8.15	144.2	0.732	105.6	2.02	0.46	-5.18
	10	102.72	8.28	144.5	0.731	105.6	2.02	0.53	-5.13
	5	101.56	8.19	144.6	0.731	105.7	2.02	0.37	-5.28
	8	102.79	2.62	66.9	0.899	60.1	1.78	0.71	-5.33
370	9	102.71	3.04	76.0	0.884	67.2	1.83	0.65	-5.32
	9	101.88	3.11	78.0	0.881	68.7	1.84	0.64	-5.31
	8	102.77	4.22	99.3	0.847	84.1	1.92	0.66	-5.20
	8	101.62	5.57	123.3	0.807	99.5	2.00	0.74	-5.05
	8	102.75	6.13	130.6	0.795	103.8	2.02	0.69	-5.05
	8	101.66	7.38	148.1	0.765	113.3	2.05	0.72	-4.98
	8	102.70	8.93	163.9	0.738	121.0	2.08	1.05	-4.77
	9	102.80	3.24	85.6	0.891	76.3	1.88	1.02	-5.07
	8	102.68	3.50	92.3	0.883	81.5	1.91	1.00	-5.04
	8	102.74	4.12	104.8	0.866	90.8	1.96	1.62	-4.78
400	8	101.57	4.47	113.1	0.855	96.7	1.99	1.12	-4.91
	8	102.79	6.29	145.5	0.812	118.1	2.07	1.54	-4.66
	8	101.64	7.13	160.0	0.793	126.9	2.10	1.91	-4.53
	8	102.73	8.65	180.3	0.765	137.9	2.14	2.48	-4.36
	8	101.62	10.21	200.0	0.738	147.6	2.17	4.19	-4.09

分析单位: 广州分析测试中心。

时 W 溶解度可达 $1.00 \times 10^{-6} \sim 4.19 \times 10^{-6}$ 。需要说明的是, 350 °C 和 370 °C 时钨在低压和较高压水蒸气中的含量比较接近, 这是由于形成的气态物种的水合数接近 1 所致 (见后), 加之水蒸气压力变化不大, 分析精度或误差对较小的含量差别也难以分辨。固相 WO₃ 在高温无水条件下的挥发反应为:



据 Symonds and Reed (1993) 给出的回归方程, 该反应在 350 °C 和 400 °C 时的平衡常数分别为 6.61×10^{-38} 和 1.15×10^{-34} , 由此计算的气态 WO₃(g) 的蒸气压力比本实验含水体系中气态 W 物种的分压力 *f*_W (表 1) 低约 29~32 个数量级, 表明实验条件下溶质 WO₃(g) 与溶剂水蒸气之间发生了反应即水合作用, 从而增大了气相中 W 的含量。

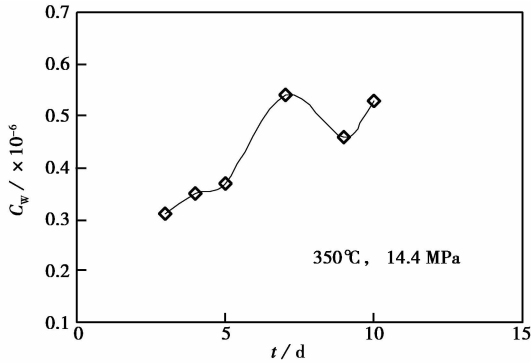
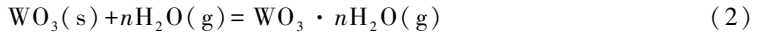


图 1 350 °C 时水蒸气的 W 含量与反应时间的关系

Fig. 1 Relationship between W contents in the water vapor and reaction time at 350 °C

3 W 的气态水合物种探讨

W 为 VIB 族元素, 除非在氧逸度极低时, 其氧化态通常为 +6 价, 按 Pearson (1963) 的软硬酸碱理论属于硬酸, 低温时倾向与硬碱 O_2^- 、 OH^- 、 F^- 、 PO_4^{3-} 结合形成强键, 而与弱碱 Cl^- 的结合力则较弱 (Wood, 1992)。目前已知的 W 气态物种类型主要有氧化物 (如 WO_3 、 $(WO_3)_2$)、卤化物 (WCl_6 、 WF_6 、 WCl_2)、卤氧化物 (WOF_4 、 $WOCl_4$ 、 WO_2Cl_2)、含氧酸 (H_2WO_4) (Bernard et al., 1990; Symonds and Reed, 1993)。最近十几年来含水蒸气中金属溶解度的实验表明水合作用可显著促进金属的挥发性和气态迁移能力, 因此金属的气态水合配合物的形式和稳定性是值得研究的关键问题, 它可以借助热力学分析的方法来确定。对于固相 WO_3 在水蒸气中的溶解作用, 其水合作用的化学反应式为:



反应式右侧为 W 的气态水合物种, n 为水合数, 其浓度即为表 1 中的 C_w 。在蒸气相中溶解 W 物种的摩尔分数为:

$$X_w = M_w / (M_{H_2O} + M_w) \approx M_w / M_{H_2O} = 18C_w / 183.8$$

上式中气态 W 物种的摩尔数 M_w 远小于水蒸气的摩尔数 M_{H_2O} , 故在分母中可忽略。由于水蒸气的压力 P_{H_2O} 几乎等于气相的总压力 P_1 , 气态 W 物种的分压力或逸度 (因其接近理想气体行为, 逸度系数取为 1) 则可由下式计算:

$$f_w = P_w = X_w \cdot P_1 \approx X_w \cdot P_{H_2O}$$

而水蒸气的逸度为:

$$f_{H_2O} = \gamma_{H_2O} \cdot P_{H_2O}$$

水蒸气的逸度系数 γ_{H_2O} 可据 Burnham et al. (1969) 的数据进行内插或外推获得, P_{H_2O} 是以 10^5 Pa (即 bar) 为单位进行计算的。

反应式 (2) 为固一气共存的非均相反应, 为便于考察压力变化的影响, 取温度 T 、压力 1 bar (10^5 Pa) 时的纯固体和气体为标准态, 则在 T 、 P 条件时, 反应的平衡常数为:

$$K = f_w / a_{WO_3} \cdot f_{H_2O}^n$$

两边取对数, 上式变为线性方程:

$$\lg K = \lg f_w - \lg a_{\text{WO}_3} - n \cdot \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$$

温度恒定时, 对上式微分, 依据直线的斜率可确定水合数:

$$d(\lg f_w - \lg a_{\text{WO}_3}) / d(\lg f_{\text{H}_2\text{O}}) = n$$

式中纯固体 $\text{WO}_3(\text{s})$ 的活度 a_{WO_3} 不是恒定值, 而与压力有关。根据 Gibbs 自由能或化学势与压力的关系 (Wood and Fraser, 1976), $\text{WO}_3(\text{s})$ 的活度可以下式计算 (压力积分从 1 bar 至 P):

$$RT \cdot \ln a_{\text{WO}_3} = \int V^0 dP = V^0(P-1)$$

V^0 为 $\text{WO}_3(\text{s})$ 的摩尔体积 ($3.237 \text{ J/bar} \cdot \text{mol}$), 可近似认为与压力无关, R 为气体常数 ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)。因此, 不同水蒸气压力时的 $\text{WO}_3(\text{s})$ 活度为:

$$\lg a_{\text{WO}_3} = V^0(P-1) / 2.303 \cdot RT$$

显然, 在标准态时 ($P = 10^5 \text{ Pa}$), 固体 $\text{WO}_3(\text{s})$ 的活度为 1。在本实验的温压条件下, a_{WO_3} 的值为 1.04~1.12, 故在近似计算时通常也可取为 1。

线性回归的斜率显示 (图 2), 350°C 、 370°C 和 400°C 时气态 W 物种的水合数分别为 1.4、1.6 和 2.9。由此可以推论, 当温度和压力较低或下降时, 水蒸气中的溶解 W 物种可能主要以 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (水合数 $n=1$) 或 $\text{H}_2\text{WO}_4(\text{g})$ 形式存在。随温度以及尤其是水蒸气压力的升高, 水合数呈增大趋势, 即水蒸气压力对 W 溶解度的促进效应明显增强。实验所确定的水合数为分数的情形在有关 Cu、Sn、Mo 的气态水合物种研究中也同样见到 (Archibald et al., 2002; Migdisov and Williams-Jones, 2005; Rempel et al., 2006), 原因可能是实验和分析误差所致, 也可能是多种水合数为整数的气态物种在实验条件下以不同比例共存于气相, 故平均的水合数表现为分数。

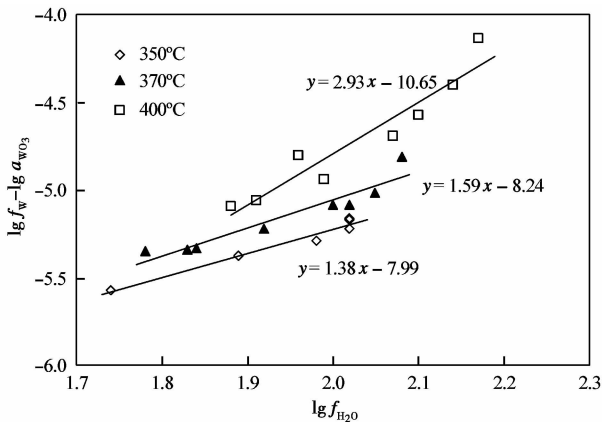
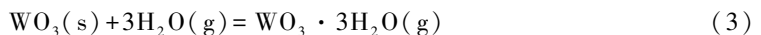


图 2 $\lg f_w - \lg a_{\text{WO}_3}$ 与 $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ 之间的线性关系

Fig. 2 Linear relationship between values of $\lg f_w - \lg a_{\text{WO}_3}$ and $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$

根据图 2 中回归直线的截距 (外推至 $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ 时), 可以获得下列反应在标准态时的平衡常数:



即在 400 °C、0.1 MPa 条件下, $\lg K = -10.65$ 。对于 NaCl-H₂O 体系, 盐度为 2.6% NaCl 的流体的临界点为 400 °C, 临界压力为 28.5 MPa (Sourirajan and Kennedy, 1962), 据此可以估算出 400 °C 时次临界水蒸气中的 W 含量最高可达 5.2×10^{-6} , 比 Wood (1992) 在 400 °C 和 100 MPa 下测定的 WO₃ 在含 HCl 水溶液中的溶解度低约 1 个数量级, 显然这与后者的压力或流体密度更大有关。

必须注意到, 反应式(2)并不能从结构上将气态水合物和气态含氧酸区分开来。比如组成为 WO₃ · 3H₂O 的物种, 可能是三水合物, 也可能是 H₆WO₆, 或者是钨酸的二水合物 H₂WO₄ · 2H₂O。图 3 为 WO₃ 和 H₂WO₄ 及其它可能的含氧酸的分子结构(平面示意图), 理论上根据其几何对称性(键角、键长等参数)可运用分子轨道理论(如 *ab initio* 从头算法)计算其势能面, 从而对可能的稳定结构和物种稳定性进行评估和比较。从定性的角度分析, H₆WO₆(g) 可能具有围绕中心原子 W 呈六配位的八面体结构, 这是一种比较常见和稳定的对称结构形态。另外, 考虑到二水钨酸钠 Na₂WO₄ · 2H₂O 是低温下常见的钨酸盐化合物, 故气态物种也有可能是 H₂WO₄ · 2H₂O(g)。总之, 本实验表明在温度和水蒸气压力较高的超临界似气流体中 W 可能以 WO₃ · 3H₂O(g) 或 H₂WO₄ · 2H₂O(g) 及 H₆WO₆(g) 存在, 它对岩浆—热液或气成—热液成矿环境中(如斑岩系统)W 的气态迁移和富集扮演重要作用。而在温压较低的水热蒸气中, 水合数较小的气态物种 WO₃ · H₂O(g) (或 H₂WO₄) 和 WO₃ · 2H₂O(g) (或 H₂WO₄ · H₂O) 则可能占据较大的比例。对气态钨物种结构的最终确定尚需要借助高压原位光谱学研究和分子轨道理论的计算。

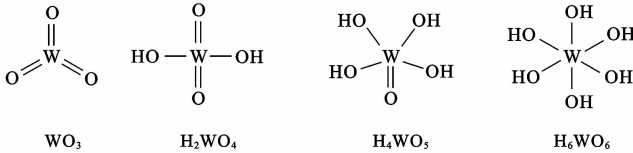


图 3 钨的氧化物和含氧酸的分子结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of molecular structures of oxide and oxyacids of tungsten

最后要指出的是, 在水热电质溶液中 W 的氯化物配合物因为水解作用导致其不稳定而并不重要 (Wood, 1992)。但由于所有离子包括 Cl⁻ 随温度升高倾向会变硬 (Seward, 1981; Crerar et al., 1985), 加之蒸气相中的水解作用可能会减弱, 可以期望作为硬离子的 W⁶⁺ 与 Cl⁻ 的配合作用在高温气相条件下将变得更为稳定, 此时 W 的氯化物或氯化物配合物或许将不可忽视。Rempel et al. (2008) 的实验表明 MoO₂Cl₂(g) 随气相中 HCl 逸度的增加而变得重要起来。由于 W 和 Mo 同属 VIB 族元素, 对于含 HCl 酸性气体中 W 的存在形式则有待进一步的实验来查明。

4 W 的气态搬运与斑岩型和脉型钨(钼)矿床的形成

火山气体的组成研究表明地壳中的去气岩浆能够向热液对流池提供可观的化学输出, 此种热和化学组分(或金属流)的贡献对热液矿床的形成起着基本作用 (Wahrenberger et al., 2002)。某些喷发火山测定的金属流量表明, 给定足够的时间和富

集机制, 去气岩浆能够出溶足够的金属来形成矿床。岩浆流体, 包括蒸气和 high 盐度流体, 是产于火山弧的热液矿床的许多组分的主要来源。来自活动热液系统(温泉和火山喷气孔) 的证据以及许多野外和实验研究的结果显示, 岩浆对热液系统提供各种组分, 包括水、金属和配位体, 比如斑岩型 Cu-Mo-Au 矿床, 而蒸气通常在斑岩背景的水热系统中占据优势(Hedenquist and Lowenstern, 1994; Williams-Jones and Heinrich, 2005; Rempel et al., 2006)。Sn 和 W 倾向与还原岩浆(缺失磁铁矿) 有关, 而 Cu 和 Mo 矿床倾向产于更氧化的岩浆中(含磁铁矿)。此外, 酸性岩浆蒸气被深循环大气水吸收增强了岩石淋滤对热液流体组分的贡献。即使在远离侵入体的环境中, 如低温浅成贵金属和贱金属矿床(低硫化矿床), 也有证据表明零散和偶发的以高压蒸气形式或其衍生流体(形成自蒸气收缩或冷凝) 的岩浆组分加入对成矿过程是关键的(Hedenquist and Lowenstern, 1994; Heinrich, 2005)。

根据本实验和流体包裹体实测数据(Heinrich et al., 1999), W 在 400 °C 以上高压水蒸气中的含量可达到具有成矿意义的水平(10^{-6} 级), 虽然一定温压条件下 WO_3 在热液中的溶解度(Wood, 1992; Gong et al., 2003) 通常显著高于含水蒸气, 但有关的矿床地质和流体包裹体证据支持在某些地质环境或成矿阶段中, 含水蒸气参与甚至主导了 W 的迁移。加拿大 Pleasant 山火塔(Fire Tower) 矿带的早期斑岩型 W-Mo 矿体和后期脉状—交代型含 Sn 多金属矿体主要赋存在侵位于次火山环境的花岗岩岩株之上的角砾岩筒中, 部分矿化延伸至细粒花岗岩和石英—长石斑岩中。热液隐爆角砾发生了强烈的硅化、云英岩化和绿泥石化等蚀变, 角砾的原岩主要为石英—长石斑岩(或流纹斑岩) 和下伏的细粒花岗岩的碎块(Parrish and Tully, 1978; Kooiman et al., 1986)。作为成矿母岩的花岗岩浆侵位之后, 伴随结晶作用流体从岩浆中出溶和分离(岩浆去气), 流体的体积增大使花岗岩浆顶部出现超压, 导致上覆围岩(石英—长石斑岩) 的多次破裂和角砾岩的反复形成(Samson, 1990)。Parrish and Tully(1978) 推测花岗岩浆的侵入力量仅能够喷出气体, 而岩浆则留在下面。Davis and Williams-Jones(1985) 发现该 W-Mo 矿床主要有 3 种类型的流体包裹体, 即低盐度(0~20% NaCl) 的液—气两相包裹体(I 型)、富气体包裹体(II 型)(均一至气相的温度为 350 °C ~ 400 °C) 和高盐度的液—气—盐三相包裹体(III 型), 其中 III b 型的盐度为 34%~41% NaCl, 均一温度为 350 °C ~ 490 °C。Davis and Williams-Jones(1985) 因此提出在次临界条件下两相流体从长英质岩浆中出溶(岩浆结晶晚期的再生沸腾), 该岩浆流体主要包含蒸气相(II 型包裹体) 和少量的高盐度液体(可能是 III b 型包裹体), 之后蒸气沿气—液平衡界线的冷凝也可产生高盐度的液体(III b 型包裹体)。Samson(1990) 对流体包裹体的进一步研究显示, 花岗岩浆结晶导致岩浆流体在 450 °C ~ 600 °C 时出溶, 流体为低盐度蒸气和高盐度液体的两相混合物, 并且以蒸气占优势。比如 600 °C 和 70 MPa 时出溶 5% NaCl 的流体, 则它应由 96% 的蒸气(盐度为 2.7% NaCl) 和 4% 的液体(盐度为 54.7% NaCl) 所构成。无疑的, 花岗岩浆中的部分 W、Mo 可被出溶的质量和体积占优势的低盐度高压含水蒸气汲取(如通过熔体—蒸气分配) 并被上浮的蒸气运移至岩体顶部和上部位置, 重复性的围岩破裂和角砾岩化引发的绝热膨胀以及对流地下水的渗入混合导致流体系统的温度和压力降低, 这种含矿蒸气随后又可衍生或冷凝为高盐度的卤水或形成低—中等盐度的成矿流体, 最终因水岩反应和

减压沸腾从中沉淀出黑钨矿、辉钼矿、毒砂、辉铋矿、锡石、石英、黄玉、萤石等矿物,从而在不同阶段和部位形成各种隐爆角砾岩型、脉状和浸染状矿石。

我国钨矿的储量位居世界前列,产有多种热液型钨矿床,如石英脉型、矽卡岩型、斑岩型、隐爆角砾岩型。隐爆角砾岩型钨矿床常与斑岩型钨矿伴生,虽然规模较小,但品位较富(朱习君等,2011)。赣北石门寺钨矿床为近年查明的大湖塘超大型(世界级)钨矿床的北矿段,属于岩浆期后高中温热液型矿床。矿体分布于燕山期花岗岩体上部及与晋宁期黑云母花岗闪长岩外接触带附近,在平面上主要围绕矿区中心的隐爆角砾岩呈似环状分布。除主要的细脉浸染型白钨矿矿体之外,还产有隐爆角砾岩型矿体,花岗岩岩株的顶部控制了热液隐爆角砾岩的分布。流体的沸腾和混合可能是石门寺矿床金属矿物沉淀的机制(项新葵等,2012,2013;巩小栋等,2013)。此外,阳储岭斑岩型 W-Mo 矿床也产出含矿的爆破角砾岩筒(迟实福等,1985),该矿床与南泥湖斑岩型 Mo-W 矿床、鸡头山矽卡岩型 Mo-W 矿床、大吉山和瑶岗仙脉状 W 矿床均存在富气相包裹体(宋国学,2009;杨永飞等,2009;印贤波等,2011)。可见蒸气相或流体沸腾可以出现在成矿演化过程中的某个或多个阶段,其作用也各异。早期高温高压阶段含水蒸气对 W、Mo 的溶解浓集和可观搬运具有不可低估的作用,这已为本实验在内的溶解度研究和矿床的流体包裹体特征所证实;而中低温阶段流体的减压沸腾(导致温度降低和酸性挥发份逸失)则可能引发成矿物质的沉淀富集。另外值得注意的是,我国华南某些重要钨矿床的含钨石英脉和含矿花岗岩中流体包裹体的 CO₂ 含量明显较高(印贤波等,2011),CO₂ 可以改变流体不混溶发生的条件,如在 NaCl-H₂O-CO₂ 体系中盐度或 CO₂ 含量增高时,可以提高气相和卤水之间不混溶(流体不混溶)的压力,扩大蒸气相出现的温压范围,从而使 W、Mo 等成矿金属在高温高压含水蒸气中的迁移和富集变得更为可能和重要。

5 结 论

来自火山喷气、火山结壳(升华物)和矿床流体包裹体的证据表明 W 能够在含水气相中迁移。WO₃ 在 350 °C ~ 400 °C 和 6.1 ~ 20 MPa 的水热蒸气和超临界似气流体中的溶解度实验显示, W 在水蒸气中的逸度(或含量)远高于根据无水体系中固体 WO₃ 挥发性数据计算的蒸气压力,证明气态溶质 W 与溶剂水蒸气之间发生了促进 W 溶解的水合作用。热力学分析表明在水蒸气中可能形成了 WO₃ · nH₂O(g) 形式的气态水合物种,其水合数 n 在 350 °C、370 °C 和 400 °C 时分别为 1.4、1.6 和 2.9。因此,WO₃ · 3H₂O(g) 或 H₂WO₄ · 2H₂O(g) 及 H₆WO₆(g) 在温压较高的岩浆—热液或气成—热液成矿环境中(如斑岩系统)对 W 的气态迁移和浓集可能具有重要作用,而在温压较低的水热蒸气条件下, W 的迁移形式可能以水合数较小的 WO₃ · H₂O(g) (或 H₂WO₄) 和 WO₃ · 2H₂O(g) (或 H₂WO₄ · H₂O) 物种为主。气态钨物种的结构确定尚有待于进一步的高压光谱学研究。某些斑岩型和脉型钨(钼)矿床常存在富气体包裹体,伴随酸性岩浆的结晶,通过岩浆去气或再生沸腾出溶的以低盐度含水蒸气占优势的岩浆流体对斑岩系统中 W、Mo 在高温阶段的气态迁移和矿质在岩体顶部(与围岩的接触带)和上部空间(围岩的破碎裂隙系统)的聚集具有重要意义,之后蒸气冷凝可产生含矿的高盐度液体(卤水)或与渗流地下水混合形成低—中等盐度的成矿流体,流体的减压沸腾(相分离)和对围岩的交代

蚀变(水岩反应)导致 W、Mo 等金属在不同阶段和构造—岩性部位沉淀富集, 从而形成包括隐爆角砾岩型、脉状和浸染状矿石在内的各种矿体。

参 考 文 献

- 迟实福, 姬金生. 1985. 阳储岭斑岩型钨钼矿床含矿斑岩及矿化特征. 长春地质学院学报, **15**(1): 37—58.
- Chi Shifu and Ji Jinsheng. 1985. Characteristics of ore-bearing rocks and distributed rule of mineralization of the Yangchuling porphyry-type W-Mo deposit, Jiangxi Province. *Journal of Jiling University* (Earth Science Edition), **15**(1): 37—85.
- 巩小栋, 张志辉, 贾文彬等. 2013. 江西武宁县大湖塘钨矿成矿流体作用浅析. 矿物学报, **33**(增刊): 445—446.
- Gong Xiaodong, Zhang Zhihui, Jia Wenbin et al. 2013. A brief discussion of ore-forming fluid processes of the Dahutang tungsten deposit, Wuning County, Jiangxi Province. *Acta Mineralogica Sinica*, **33**(suppl.): 445—446.
- 宋国学. 2009. 鸡头山 Mo-W 矿成矿流体包裹体特征及其对深部斑岩型矿化的指示. 矿物学报, **29**(增刊): 23—24.
- Song Guoxue. 2009. Characteristics of ore-forming fluid inclusion of the Jitoushan Mo-W deposit and its indication of porphyry-type mineralization at depth. *Acta Mineralogica Sinica*, **29**(suppl.): 23—24.
- 项新葵, 刘显沐, 詹国年. 2012. 江西省大湖塘石门寺矿区超大型钨矿的发现及找矿意义. 资源调查与环境, **33**(3): 141—151.
- Xiang Xinkui, Liu Xianmu and Zhan Guonian. 2012. Discovery of Shimensi super-large tungsten deposit and its prospecting significance in Dahutang area, Jiangxi Province. *Resources Survey & Environment*, **33**(3): 141—151.
- 项新葵, 王 朋, 詹国年等. 2013. 赣北石门寺超大型钨多金属矿床地质特征. 矿床地质, **32**(6): 1171—1187.
- Xiang Xinkui, Wang Peng, Zhan Guonian et al. 2013. Geological characteristics of Shimensi tungsten polymetallic deposit in northern Jiangxi Province. *Mineral Deposits*, **32**(6): 1171—1187.
- 杨永飞, 李 诺, 杨 艳. 2009. 河南省栾川南泥湖斑岩型钨钼矿床流体包裹体研究. 岩石学报, **25**(10): 2550—2562.
- Yang Yongfei, Li Nuo and Yang Yan. 2009. Fluid inclusion study of the Nannihu porphyry Mo-W deposit, Luanchuan County, Henan Province. *Acta Petrologica Sinica*, **25**(10): 2550—2562.
- 印贤波, 张德会, 王晨昇等. 2011. 中国典型脉型钨、锡矿床和斑岩钼矿流体包裹体特征. 桂林理工大学学报, **31**(4): 524—532.
- Yin Xianbo, Zhang Dehui, Wang Chensheng et al. 2011. Characteristics of fluid inclusion for typical tungsten, stannary vein deposit and porphyry molybdenum deposit in China. *Journal of Guilin University of Technology*, **31**(4): 524—532.
- 张 生, 熊小林, Seward T M. 2009. 成矿元素的气相迁移与实验研究. 地学前缘, **16**(1): 68—75.
- Zhang Sheng, Xiong Xiaolin and Seward T M. 2009. Gaseous transport of mineralizing elements and experimental study. *Earth Science Frontiers*, **16**(1): 68—75.
- 张 生, 陈根文, Seward T M 等. 2014. 硼在共存水蒸气—富硼熔体之间分配的实验研究及其地质意义. 地球化学, **43**(6): 583—591.
- Zhang Sheng, Chen Genwen, Seward T M et al. 2014. Experimental study on boron distribution between coexisting water vapor and boron-rich melt and its geological implications. *Geochimica*, **43**(6): 583—591.
- 朱习君. 2011. 我国钨矿床研究现状. 四川地质学报, **31**(4): 428—434.
- Zhu Xijun. 2011. Present situation of study of W deposits in China. *Acta Geologica Sichuan*, **31**(4): 428—434.
- Archibald S M, Migdisov A A and Williams-Jones A E. 2001. The stability of Au-chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(23): 4413—4423.
- Archibald S M, Migdisov A A and Williams-Jones A E. 2002. An experimental study of the stability of copper chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(9): 1611—1619.
- Bernard A and Le Guern F. 1986. Condensation of volatile elements in high-temperature gases of Mount St. Helens. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **28**(1—2): 91—105.
- Bernard A, Symonds R B and Rose Jr W I. 1990. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature

magmatic fluids. *Applied Geochemistry*, **5**(3): 317—326.

- Burnham C W, Holloway J R and Davis N F. 1969. Thermodynamic properties of water to 1, 000° C and 10, 000 bars. *Geological Society of America Special Paper*, **132**: 1—96.
- Candela P A and Piccoli P M. 1995. Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/brine mixtures. In: Thompson J F H (Ed.). *Magma, Fluids, and Ore Deposits*. Nepean: Mineralogical Association of Canada. 101—128.
- Crerar D A, Wood S A, Brantley S L et al. 1985. Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. *The Canadian Mineralogist*, **23**(3): 333—352.
- Crowe B M, Finnegan D L, Zoller W H et al. 1987. Trace element geochemistry of volcanic gases and particles from 1983—1984 eruptive episodes of Kilauea volcano. *Journal of Geophysical Research*, **92**(B13): 13708—13714.
- Davis W J and Williams-Jones A E. 1985. A fluid inclusion study of the porphyry-greisen, tungsten-molybdenum deposit at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada. *Mineralium Deposita*, **20**(2): 94—101.
- Drummond S E and Ohmoto H. 1985. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Economic Geology*, **80**(1): 126—147.
- Eastoe C J. 1982. Physics and chemistry of the hydrothermal system at the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea. *Economic Geology*, **77**(1): 127—153.
- Finnegan D L. 1984. The Chemistry of Trace Elements and Acidic Species in Fumarolic Emissions (PhD Thesis). College Park: University of Maryland. 1—242.
- Gong Q J, Cen K and Yu C W. 2003. Experimental study on supercritical phenomena of WO_3 solubility in $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ system. *Science in China (Series D)*, **46**(7): 664—671.
- Hedenquist J W and Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, **370**(6490): 519—527.
- Heinrich C A, Ryan C G, Mernagh T P et al. 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Economic Geology*, **87**(6): 1566—1583.
- Heinrich C A, Günther D, Audétat A et al. 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, **27**(8): 755—758.
- Heinrich C A. 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study. *Mineralium Deposita*, **39**(8): 864—889.
- Henley R W and McNabb A. 1978. Magmatic vapor plumes and ground-water interaction in porphyry copper emplacement. *Economic Geology*, **73**(1): 1—20.
- Hurtig N C and Williams-Jones A E. 2014. An experimental study of the transport of gold through hydration of AuCl in aqueous vapour and vapour-like fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **127**(22): 305—325.
- Kavalieris I. 1994. High Au, Ag, Mo, Pb, V and W content of fumarolic deposits at Merapi volcano, central Java, Indonesia. *Journal of Geochemical Exploration*, **50**(1—3): 479—491.
- Kooiman G J A, McLeod M J and Sinclair W D. 1986. Porphyry tungsten-molybdenum orebodies, polymetallic veins and replacement bodies, and tin-bearing greisen zones in the Fire Tower zone, Mount Pleasant, New Brunswick. *Economic Geology*, **81**(6): 1356—1373.
- Le Guern F and Bernard A. 1982. A new method for sampling and analyzing volcanic sublimates: Application to Merapi volcano, Java. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **12**(1—2): 133—146.
- Migdisov A A, Williams-Jones A E and Suleimenov O M. 1999. Solubility of chlorargyrite (AgCl) in water vapor at elevated temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(22): 3817—3827.
- Migdisov A A and Williams-Jones A E. 2005. An experimental study of cassiterite solubility in HCl -bearing water vapour at temperatures up to 350 °C: Implications for tin ore formation. *Chemical Geology*, **217**(1—2): 29—40.
- Parrish I S and Tully J V. 1978. Porphyry tungsten zones at Mt Pleasant, New Brunswick. *The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, **71**(794): 93—100.
- Pearson R G. 1963. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, **85**(22): 3533—3539.
- Pokrovski G S, Roux J and Harrichoury J C. 2005. Fluid density control on vapor-liquid partitioning of metals in hydrothermal

systems. *Geology*, **33**(8): 657—660.

- Rempel K U, Migdisov A A and Williams-Jones A E. 2006. The solubility and speciation of molybdenum in water vapour at elevated temperatures and pressures: Implications for ore genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(3): 687—696.
- Rempel K U, Williams-Jones A E and 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**(13): 3074—3083.
- Roedder E. 1984. Fluid Inclusions; An Introduction to Studies of All Types of Fluid Inclusions, Gas, Liquid, or Melt, Trapped in Materials from Earth and Space, and Their Application to the Understanding of Geologic Processes. Washington: Mineralogical Society of America. 1—644.
- Samson I M. 1990. Fluid evolution and mineralization in a subvolcanic granite stock: The Mount Pleasant W-Mo-Sn deposits, New Brunswick, Canada. *Economic Geology*, **85**(1): 145—163.
- Schmidt E. 1989. Properties of Water and Steam in SI-units. Berlin: Springer-Verlag. 1—206.
- Seward T M. 1981. Metal complex formation in aqueous solutions at elevated temperatures and pressures. *Physics and Chemistry of the Earth*, **13**: 113—132.
- Simon A C, Pettke T, Candela P A et al. 2006. Copper partitioning in a melt-vapor-brine-magnetite-pyrrhotite assemblage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(22): 5583—5600.
- Sourirajan S and Kennedy G C. 1962. The system H₂O-NaCl at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, **260**(2): 115—141.
- Symonds R B, Rose W I, Reed M H et al. 1987. Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi volcano, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**(8): 2083—2101.
- Symonds R B and Reed M H. 1993. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: Calculation methods, thermodynamic data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. *American Journal of Science*, **293**(8): 758—864.
- Taran Y A, Hedenquist J W, Korzhinsky M A et al. 1995. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril island. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(9): 1749—1761.
- Taran Y A, Bernard A, Gavilanes J et al. 2000. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico. *Applied Geochemistry*, **15**(3): 337—346.
- Wahrenberger C, Seward T M and Dietrich Volker. 2002. Volatile trace-element transport in high-temperature gases from Kudryavy volcano (Iturup, Kurile Islands, Russia). In: Hellmann R and Wood S A (Eds.). *Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A. Crerar*. St. Louis: Geochemical Society. 307—327.
- Williams-Jones A E, Migdisov A A, Archibald S M et al. 2002. Vapor-transport of ore metals. In: Hellmann R and Wood S A (Eds.). *Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A. Crerar*. St. Louis: Geochemical Society. 279—305.
- Williams-Jones A E and Heinrich C A. 2005. 100th Anniversary special paper: Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, **100**(5): 1287—1312.
- Wood B J and Fraser D G. 1976. *Elementary Thermodynamics for Geologists*. Oxford: Oxford University Press. 1—303.
- Wood S A. 1992. Experimental determination of the solubility of WO₃(s) and the thermodynamic properties of H₂WO₄(aq) in the range 300 °C ~ 600 °C at 1 kbar: Calculation of scheelite solubility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**(5): 1827—1836.

Gaseous transport and magmatic-hydrothermal mineralization of tungsten: Experimental study and its metallogenic implications

Zhang Sheng Chen Genwen

(Key Laboratory for Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract

Low-density hydrothermal vapor and vapor-like fluid occur widely in various geological environments from middle crust to terrestrial surface, and they are important agents for the transport and enrichment of ore-forming metals. Geologically significant tungsten contents or tungsten-bearing minerals are found in fumarolic condensates, sublimates and incrustations in volcanic areas and in vapor phase of fluid inclusion in ore deposits, showing tungsten can also be dissolved and transported in aqueous vapor. The solubility of tungsten in water vapor and vapor-like fluid in the $\text{WO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system was experimentally determined at temperatures of $350\text{ }^\circ\text{C} \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ and pressures of $60 \sim 200$ bar, and whereby the influence of water vapor pressure on the solubility was investigated. The results indicate that the fugacity or contents of tungsten in water vapor are much higher than the vapor pressure of solid WO_3 calculated with the volatile data in water-free system, demonstrating hydration takes place between the gaseous solute of tungsten and the solvent of water vapor, which promotes the dissolution of tungsten in the vapor. Based on thermodynamic analysis, the solubility is attributed to the formation of hydrated gas species $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, and the hydration numbers are 1.4 at $350\text{ }^\circ\text{C}$, 1.6 at $370\text{ }^\circ\text{C}$, and 2.9 at $400\text{ }^\circ\text{C}$, respectively. Thus, $\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ or $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ and $\text{H}_6\text{WO}_6(\text{g})$ is likely to play an important role in the gaseous transport and concentration of tungsten in the magmatic-hydrothermal or pneumatolytic-hydrothermal circumstances such as porphyry system under high temperature and pressure conditions, whereas the complexes with less hydration numbers, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (or H_2WO_4) and $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (or $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), whose proportion varies with the water vapor pressure, will probably predominate in the hydrothermal vapor at lower temperatures and pressures. Vapor-rich inclusions occur commonly in some porphyry and vein-type W (-Mo) deposits, the magmatic fluid dominated by low-salinity aqueous vapor exsolved from acid magma during crystallization is mostly responsible for the gaseous transport and gathering of tungsten and molybdenum in the apical space of the granitic pluton and overlying wall rocks. Subsequently vapor can evolve into metal-bearing high-salinity liquid or brine through condensation or further produce low to moderate salinity mineralizing fluid by mixing with infiltrating groundwater. Fluid boiling or phase separation caused by pressure drop and replacement and alteration in wall rocks will result in the deposition and enrichment of W, Mo and other metals in different stages and structural-lithologic positions.

Key Words Tungsten, Aqueous vapor, Solubility, Hydrated species, Gaseous transport, Porphyry-type tungsten deposit