

黑钨矿的氧扩散动力学^①

钱雅倩^{1,3}, WANG Jian-hua², 郭吉保^{1,3}

(1 南京地质矿产研究所, 江苏南京 210016)

(2 Department of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution of Washington,
Washington, DC 20015, USA)

(3 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

摘要: 在水压 100 MPa, 温度 500 ~ 800℃ 和富¹⁸O 水的热液条件下, 开展了黑钨矿氧扩散动力学的实验研究。并由离子探针质谱测定平行于 c 轴和垂直于 c 轴的黑钨矿同位素扩散剖面。经实验研究获得了黑钨矿氧扩散的 Arrhenius 关系。黑钨矿平行于 c 轴氧扩散的指数前因子 D_0 为 $1.15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 扩散活化能 Q 为 $171.4 \pm 7.4 \text{ kJ/mol}$, 垂直于 c 轴的氧扩散的指数前因子 D_0 为 $8.51 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 扩散活化能 Q 为 $170.8 \pm 7.8 \text{ kJ/mol}$ 。黑钨矿的氧扩散无明显方向性。黑钨矿的氧扩散交换封闭温度低于透辉石、角闪石和金红石, 高于钙长石, 与磁铁矿十分接近。

关键词: 黑钨矿, 氧扩散动力学, 离子探针, 实验研究

中图分类号: P618.6

文献标识码: A

实验研究矿物的氧扩散动力学, 可获得扩散系数、扩散活化能等动力学参数及氧扩散交换的封闭温度。这对研究岩浆岩、变质岩及有关矿床等天然地质体的开放性和封闭性、热历史、流体地质作用及成岩成矿作用过程中的动态演化特征等都有重要意义。因此实验研究矿物的氧扩散动力学得到广大学者的普遍关注和重视。已报道了实验测定的部分矿物的氧扩散动力学参数, 其中长石^[1,2]、石英^[2]、磁铁矿^[3]、金云母^[4]等矿物在热液条件下的氧扩散动力学参数是由整体同位素交换并用常规质谱仪测定的; 冰长石、钠长石、钙长石^[5]、角闪石、透闪石、碱镁闪石^[6]、石英、钠长石^[7]、磁铁矿^[8]、透辉石^[9]、黑云母、白云母、金云母^[10]、石英^[11,12]、锆石^[13]、金红石^[14,15]等矿物是由矿物晶体在热液条件下进行同位素交换, 并采用离子探针或中子活化分析剖面方法获得氧扩散动力学参数。

中国华南地区盛产钨矿, 其储量占世界首位。广大地质工作者对该区黑钨矿床的形成条件、成矿规律、分布特征等方面做了大量的研究工作^[16,17]。黑钨矿 $(\text{MnFe})\text{WO}_4$ 是主要钨矿物之一。由实验测定的黑钨矿的氧同位素平衡分馏系数^[18,19]和由经验式估算的黑钨

① 收稿日期 2006-02-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(40073003)和国土资源部科学技术自由探索项目(2000437)资助。

万方数据

第一作者简介: 钱雅倩(1941~), 女, 上海人, 研究员, 从事同位素地球化学研究。

矿两个端员矿物(钨锰矿、钨铁矿)在无水和热液条件下的氧扩散系数、扩散活化能^[20]已有报道,但目前由实验测定的黑钨矿氧扩散动力学参数尚未见报道。据现有资料表明自然界形成黑钨矿床均有流体(水)参与,所以本研究在高温高压条件下开展了黑钨矿和富¹⁸O 水之间的氧同位素热液交换实验,由离子探针质谱测定氧扩散剖面,获得了黑钨矿的氧扩散动力学参数,并由此计算了氧同位素交换的封闭温度和冷却速率之间的关系。

1 实验步骤

1.1 样品的采集和制备

中国华南地区黑钨矿的产状多样,矿床成因类型也较复杂,主要有石英脉型、细脉浸染型斑岩型等多种成因类型。其中石英脉型黑钨矿床分布最广泛,规模大,形成大型—特大型黑钨矿床,主要汇集于江西南部及邻近地区。实验样品采自江西盘古山大型石英脉型黑钨矿床,黑钨矿结晶完好,板状晶体粗大,大者单个晶体可达 4×6 cm 以上,能满足制备本研究要求的实验样品。该黑钨矿的化学成分和氧同位素组成列于表 1。

表 1 黑钨矿原始样品的主要化学成分和氧同位素组成

Table 1 Major chemical composition and oxygen isotope composition of the wolframite starting material

$\delta^{18}\text{O} (\text{‰ SMOW})$	主要化学成分 (wt %)		
	WO_3	FeO	MnO
5.48	75.57	15.04	7.96

为了研究黑钨矿氧扩散方向性,首先根据所采黑钨矿样品晶体结构和结晶性质,包括晶面上平行 C 轴的条纹和发育的(100)面,将其结晶轴和发育的晶面正确定位。由于黑钨矿的晶体结构特点是平行于 C 轴延伸,又(100)面发育,所以严格按垂直 C 轴(001)面和垂直 a 轴(100)面方位切割、磨制成长方体(约 $3 \times 2 \times 1.5$ mm)。用作离子探针质谱分析的面,粗磨至平整、较光滑,并在显微镜下选择,避免①矿物样品有细小裂隙及石英等充填物,②空洞或细小的矿物包裹体及其它共生杂质矿物。然后将分析面进一步抛光至符合离子探针分析的光洁度,并在超声波清洗仪中清洗干净、空气干燥。部分样品还经离子碾磨处理以减少当抛光时遗留的晶体缺陷。此外,少量实验样品选用黑钨矿晶体完好、平整的天然解理面(100)面,不经过磨制、抛光处理,直接用于同位素交换实验,以作对比。

1.2 同位素交换实验

将已制备好的黑钨矿样品与富¹⁸O 水(¹⁸O 94.1 atom%, ¹⁷O 2.3 atom%, ¹⁶O 3.6 atom%) 30~40 mg 放入内径为 4 mm、壁厚为 0.2 mm 的金管内。把金样品管压扁到最小体积,以尽可能排出管内空气。然后在液氮冷冻下焊封金样品管,以避免在焊封过程中富¹⁸O 水的挥发。为便于检查在交换实验过程中金管有无泄漏,将焊封好的金样品管先称重,然后置于高温合金钢($\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Si}_2$)制成的冷封式高压釜中,并加入一定量蒸馏水作压力介质,按水的填充度及 Kennedy G. C. ^[21]的 P-V-T 关系计算实验压力^[22,23]。高压釜置于已预热的钨钨电炉中加热,实验温度由 DWT-702 精密温度控制仪控制(控温精度 $1250^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$),并用铂铑—铂热电偶测温。本研究所有实验是在压力 100 MPa,温度 500~800°C 及设定交换时间条件下完成的。交换实验结束后,以流水快速淬火,淬火速度为 1~2 分钟内使釜体温度迅速降至 100°C 以下,从而快速终止同位素交换反应。待釜体完全冷却至室温后,打开高压釜,取出样品管,再称重,以检查交换实验过程中,金样品管有无泄漏。称重检

查后,打开样品管,经仔细观察金管壁及黑钨矿和水都无变化。然后将交换实验后的黑钨矿样品用蒸馏水清洗、干燥后,在显微镜下观察检查,检查结果表明黑钨矿样品抛光面保持光滑、平整。

1.3 氧扩散剖面的测定

本研究由华盛顿卡内基研究所的 Cameca IMS-6f 离子探针质谱仪测定黑钨矿样品的氧扩散剖面。首先将同位素交换后的样品压进不锈钢环中的钨金属内,然后镀上大约 400Å 厚的金。氧同位素浓度剖面的测定是用约 0.5 nA 电流强度、10 kV 能量的铯离子作为原始离子束扫描在样品上,扫描面积为 $100 \times 100 \text{ mm}^2$ 或 $75 \times 75 \text{ mm}^2$,产生的次生氧离子在 -5 kV 的电压下加速后被送到质谱仪中以约 1400 的质量分辨率进行分析。在分析区用电子枪发射与样品表面电压(-5 kV)相同的电子,以避免样品分析面充电。扫描后只有位于弹坑中心 10 mm 直径范围内的次生氧离子通过一个光栅,用于信号收集和分析,从而排除了扫描坑的边缘效应。氧同位素的数据在铯离子刚打到样品上就由电子倍增器记录, ^{16}O 和 ^{18}O 被分别以 1 秒和 5 秒记数,循环 500 到 1000 次。一个氧同位素剖面分析约用一小时,扫描的深度近 1 mm。孔深由 α -台阶仪(Alpha-step 500)直接测定,该台阶仪的测定范围为 $880\text{Å} \sim 1.8 \mu\text{m}$,测深准确度为 $\pm 3\%$ 。

由氧扩散剖面数据资料,按下列 Crank^[24](Eq3.13)半无穷介质体系中晶体初始浓度均一为 C_0 、表面保持为恒定浓度 C_1 的如下扩散方程得到扩散系数 D :

$$(C_x - C_1) / (C_0 - C_1) = \text{erf}[x / 2(Dt)^{1/2}] \quad (1)$$

式中 C_x 为在黑钨矿晶体中 x 深度处的 ^{18}O 浓度; C_1 为黑钨矿晶体表面($x=0$)的 ^{18}O 浓度; C_0 为黑钨矿初始 ^{18}O 浓度($x=\infty$); t 为同位素交换实验时间; D 为自扩散系数; erf 为误差函数。

图 1 显示了黑钨矿与高 ^{18}O 水交换后氧扩散深度剖面的一个例子。由图可见,离矿物晶体表面最近的几个点,随着深度增加, ^{18}O 浓度变化较大,随后 ^{18}O 浓度变化逐步趋缓,到一定深度时, ^{18}O 浓度趋于恒定,此时 ^{18}O 浓度可视为矿物在热液交换前的初始 ^{18}O 值(C_0)。由式(1)得到的反误差函数 erf^{-1} 值对深度作图于图 2。由最小二乘法对数据作线性回归,直线斜率即为 $1/[2(Dt)^{1/2}]$,从而得到扩散系数 D 。

2 结果和讨论

实验结果列于表 2,表中列出了在温度 $800 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$,压力 100 MPa,不同交换时间条件下,分别测定的黑钨矿的氧扩散系数。表 2 也列出了对单个晶体样品,由离子探针重复测定多个扩散剖面所得扩散系数 D 值及相应 $\log D$ 的平均值。

由表 2 可见,对单个晶体样品重复测得的扩散系数 D 值之间变化范围在 25% 以内,与前人报道的^[8,9]其他矿物的同类研究资料($< 30\%$)接近。本研究还在相同温度,不同交换时间开展了多次同位素交换实验,所得扩散系数 D 值的误差与前人报导^[6,8,9,11]的其它矿物同类研究的误差范围(近 2 倍)相当。表 2 也显示了天然解理面与抛光面的样品在相同实验条件下所得 D 值之差在误差范围内,这表明样品抛光过程对黑钨矿氧扩散系数的测定无影响。
万方数据

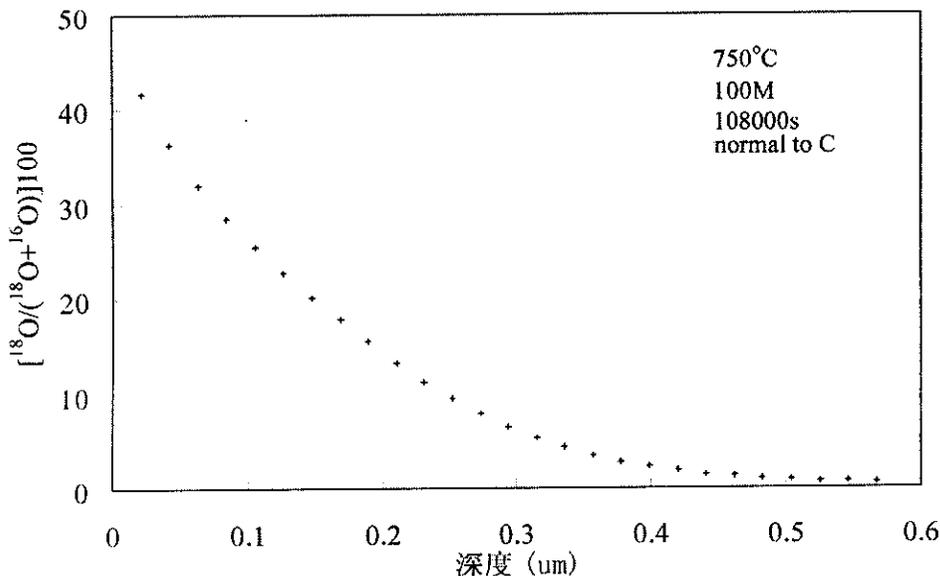


图 1 黑钨矿晶体表面到内部不同深度的¹⁸O 浓度变化剖面

Fig. 1 An example of a depth profile of ¹⁸O concentration vs. depth into a wolframite crystal after a hydrothermal run

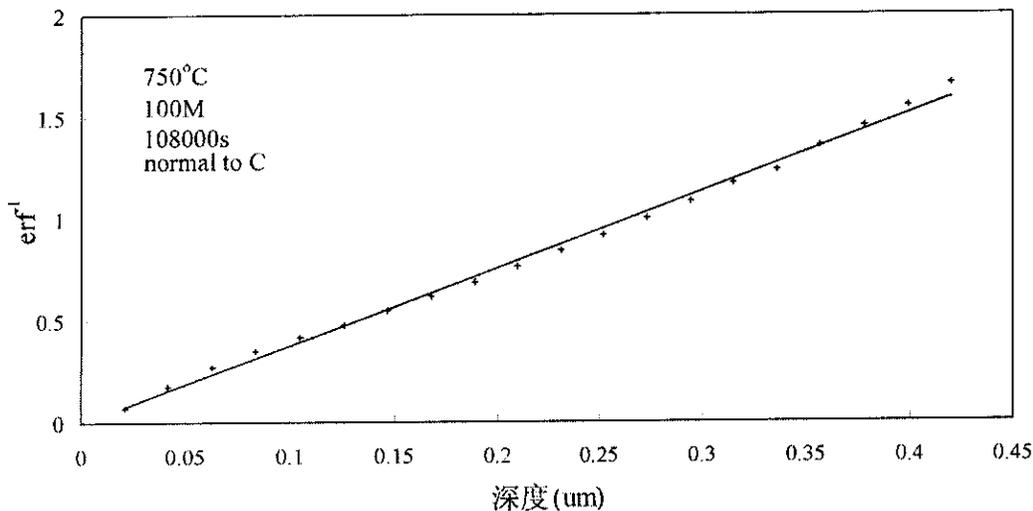


图 2 由图 1 计算的¹⁸O 浓度的 erf⁻¹ 值与进入黑钨矿晶体深度的关系图

Fig. 2 Data from Fig. 1 calculated as the erf⁻¹ of ¹⁸O concentration plotted vs. depth into a wolframite crystal

3 扩散系数和扩散活化能

扩散系数与温度的关系可以用 Arrhenius 关系式表示：

$$\log D = \log D_0 - Q/2.303RT \tag{2}$$

式中 D_0 为指数前因子, Q 为扩散活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度。由表 2 资料得出在 500 ~ 800°C 温度范围内黑钨矿氧扩散系数与温度之间的 Arrhenius 线性关系(图 3),并由线性回归得出黑钨矿的氧扩散系数和扩散活化能(表 3)。

表2 黑钨矿的氧扩散系数

Table 2 Self-diffusion coefficients of oxygen in wolframite

编号 No.	温度(°C)	交换时间(s)	D ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^{-16}$)	$\log D$ (平均)
//C 轴迁移扩散				
12-1-1	800	25200	43.6	-14.25
12-1-2	800	25200	67.8	
16-1-26	800	28800	57.1	-14.24
26-1-15	750	93600	17.3	-14.76
17-1-28	700	262800	8.41	-15.08
19-1-1	700	262800	8.51	-15.07
18-1-23	650	504000	1.95	-15.71
14-1-21	600	687600	0.745	-16.13
22-1-2	600	604800	0.463	-16.33
13-1-20	550	2154240	0.167	-16.78
5-1-6	500	4982400	0.0269	-17.52
5-1-7	500	4982400	0.0306	
5-1-13	500	4982400	0.0366	
5-1-14	500	4982400	0.0262	
21-1-10	500	4320000	0.0352	-17.47
21-1-11	500	4320000	0.0327	
⊥C 轴迁移扩散				
16-2-15	800	28800	58.4	-14.29
16-2-16	800	28800	43.6	
16-3-25*	800	28800	29.1	-14.54
7-1-4	750	158400	15.6	-14.76
7-1-11	750	158400	20.5	
7-1-12	750	158400	15.9	
7-2-2	750	158400	14.3	-14.79
7-2-10	750	158400	17.8	
15-2-17	750	108000	14.9	-14.81
15-2-18	750	108000	16.1	
15-3-27*	750	108000	17.2	-14.76
26-2-8	750	93600	14.3	-14.84
17-2-12	700	262800	4.55	-15.27
17-2-13	700	262800	4.93	
17-2-14	700	262800	6.54	
17-3-24*	700	262800	4.96	-15.30
18-2-10	650	504000	2.54	-15.61
18-2-11	650	504000	2.35	
18-3-22*	650	504000	2.65	-15.58
24-1-13	650	487260	1.67	-15.78
14-2-17*	600	687600	0.510	-16.29
14-3-18	600	687600	0.492	-16.31
22-2-3	600	604800	0.357	-16.45
13-2-21	550	2154240	0.101	-16.91
13-2-19	550	2154240	0.147	
13-3-19*	550	2154240	0.169	-16.77
25-1-4	550	2332800	0.121	-16.91
25-1-6	550	2332800	0.127	
21-2-13	500	4320000	0.0185	-17.73

*黑钨矿样品为天然解理面(100)

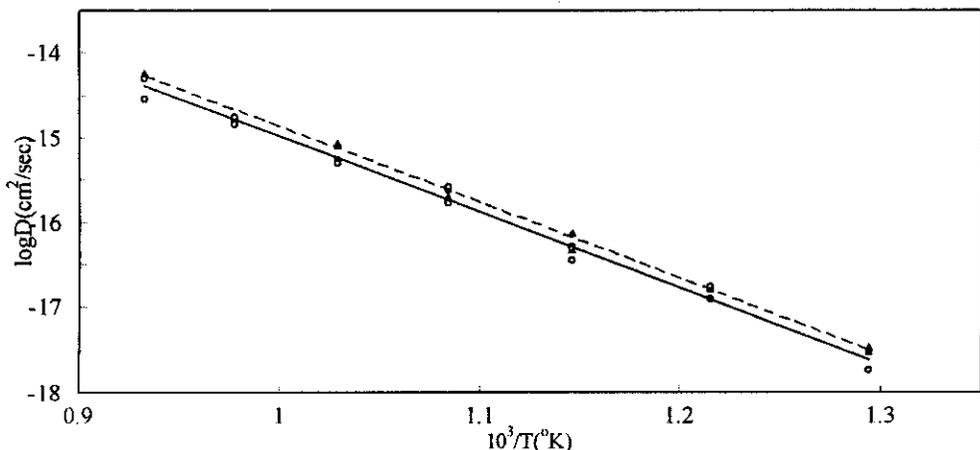


图 3 黑钨矿的氧扩散系数(logD)与(10³/T)温度的 Arrhenius 图解

Fig. 3 Arrhenius diagram of oxygen diffusion coefficient (D) and temperature (T) for wolframite at 100 MPa.

(三角形) - 为平行于 C 轴迁移扩散 ; (空心圆) - 为垂直于 C 轴迁移扩散

表 3 黑钨矿氧扩散的 Arrhenius 关系(800 ~ 500℃)

Table 3 Arrhenius relationship of oxygen diffusion in wolframite (500 ~ 800 °C)

迁移方向	D ₀ (cm ² /s)	Q(kJ/mol)	logD
平行于 c 轴	1. 15 × 10 ⁻⁶	171. 4 ± 7. 4	logD = - 5. 94 - 8. 95 (10 ³ /T)
垂直于 c 轴	8. 51 × 10 ⁻⁷	170. 8 ± 7. 8	logD = - 6. 07 - 8. 92 (10 ³ /T)

由图 3 和表 3 可见 ,黑钨矿平行于 c 轴和垂直于 c 轴方向氧扩散的 D₀ 值在同一数量级 ,表明黑钨矿的氧扩散无明显方向性。前人研究认为硅酸盐矿物的晶体结构对氧扩散速率有较大影响。Giletti 等^[4,11]及 Fortier 和 Giletti^[10]报道了金云母和石英的氧扩散有异向性。Farver 等^[6]通过对闪石氧扩散的实验研究 ,提出了闪石具有硅氧四面体双链结构 ,该结构在矿物晶体中具有平行于 c 轴方向的快速通道 ,因此闪石中平行 c 轴方向比平行 a 轴或 b 轴方向的氧扩散分别快 10 倍和 20 倍。黑钨矿是钨酸盐矿物 ,没有这样的快速扩散通道 ,它的氧扩散没有显示异向性。

图 4 比较了在热液条件下 ,黑钨矿及其他一些矿物实验测定的氧扩散参数。由图 4 可见 ,这些矿物曲线的斜率基本平行 ,表明氧扩散活化能 (Q)十分相似 ,但指数前因子 (D₀)有数量级之差。黑钨矿和其他氧化物矿物 ,如磁铁矿、金红石的氧扩散速率介于长石、石英和角闪石、透辉石之间 ,并黑钨矿的氧扩散速率与磁铁矿很接近。

Zheng 和 Fu^[20]由经验式估算了湿体系条件下钨锰矿 (MnWO₄)和钨铁矿 (FeWO₄)的氧扩散指数前因子 (D₀)和扩散活化能 (Q) ,分别获得了钨锰矿的 D₀ 为 6. 31 × 10⁻⁵ 10⁻⁵/sec , Q 为 228 kJ/mol ,钨铁矿的 D₀ 为 1. 70 × 10⁻⁴ cm²/sec , Q 为 247 kJ/mol。本文实验测定的黑钨矿氧扩散结果 (见表 3)与其比较 , Q 和 D₀ 值都有一定差异 ,特别是 D₀ 值 , Zheng 和 Fu 估算的 D₀ 值比本研究实验测定值大 2 个数量级。这可能与 Zheng 和 Fu 由经验式估算的 D₀ 值是针对理想的钨锰矿和钨铁矿 ,而本实验采用的样品是天然黑钨矿 (钨锰铁矿)有关。另外正如 Cole 和 Chakraborty^[25]全面综合了不同矿物的氧扩散资料后指出 :“ 当用经验式估算 D 值 (或活化能参数)时 ,连同计算误差一起 , D 值的误差可能有几个数量级之大。”

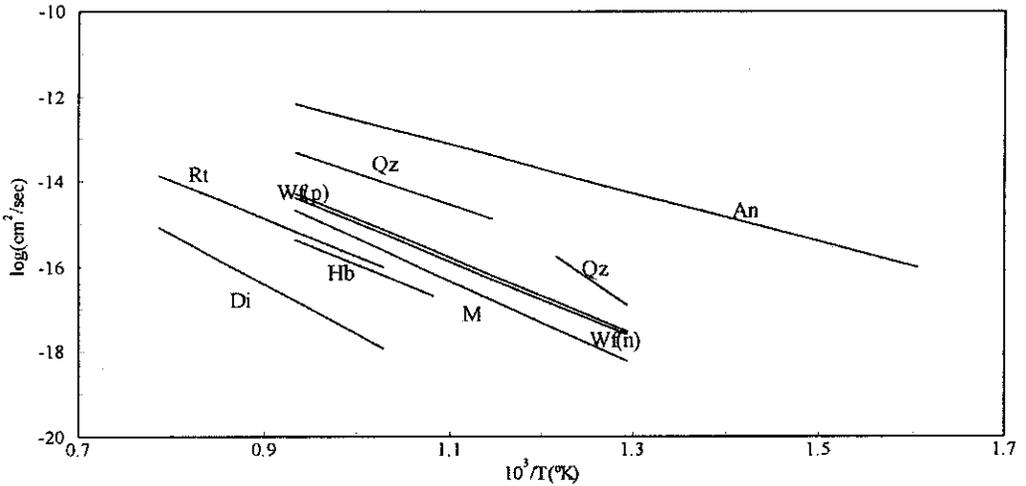


图4 在热液条件下不同矿物的氧扩散系数 Arrhenius 关系图

Fig. 4 Arrhenius relation of oxygen diffusion for different minerals under hydrothermal conditions

An-钙长石 (Giletti et al. ,1978) ;Qz-石英 (Giletti et al ,1984) ;W(p)-黑钨矿(//C 轴 本文) ;W(n)-黑钨矿(⊥C 轴 本文) ;Mt-磁铁矿 (Giletti et al. ,1988) ;Rt-金红石(Dennis et al. ,1993) ;Hb-角闪石(Farver et al. ,1985) ;Di-透辉石(Farver ,1989)

4 同位素交换封闭温度

矿物氧扩散交换的“封闭温度”系指随地质体的冷却,同位素交换实际已有效终止时的温度。封闭温度是定量确定各矿物保存原始同位素组成能力的重要参数,也是考察地质体形成后是否发生了地质事件及研究地质体热历史的重要依据。

同位素交换封闭温度(T_c)可以用实验得出的 Q 和 D_0 值,由以下 Dodson^[26]公式获得:

$$T_c = (Q/R) / \ln [-ART_c^2 (D_0/a^2) / (Q dT/dt)] \quad (3)$$

式中 R 为气体常数, A 为取决于扩散有向性的几何形状系数, a 为矿物颗粒半径或半厚度, dT/dt 为冷却速率。

图5显示了在热液条件下,黑钨矿及其他矿物在矿物粒径为1 mm时,氧扩散交换封闭温度和冷却速率之间的关系。由图可见,在相同冷却速率条件下,黑钨矿的氧扩散交换封闭温度低于透辉石、角闪石和金红石,高于钙长石,与磁铁矿十分接近。图中也显示了黑钨矿与石英的封闭温度曲线在 T_c 为475℃处相交,即封闭温度大于475℃时,黑钨矿比石英先终止氧同位素交换,而封闭温度小于475℃时,石英比黑钨矿先终止氧同位素交换。由式(3)可以得出,当黑钨矿粒径在0.1~5 mm,地质体冷却速率(dT/dt)为1~500℃/Ma时,其氧扩散交换封闭温度为351~755℃。

在石英脉型黑钨矿床中,石英是黑钨矿的主要共生矿物。前人研究获得的大量石英和黑钨矿氧同位素资料表明,黑钨矿和共生石英之间的氧同位素多数处于平衡状态。由本文研究结果分析,这可能是由于此类矿床的形成温度低于石英、黑钨矿的终止氧扩散交换封闭温度,在它们结晶后,没有再发生氧扩散交换,所以都较好地保存了原始氧同位素组成。但在华南地区少数此类矿床中也发现个别黑钨矿和共生石英之间存在氧同位素非平衡现象,并显示黑钨矿的 $\delta^{18}O$ 值偏低,表明矿床形成后,局部地段黑钨矿与周围低 $\delta^{18}O$ 介质之间进

行了氧扩散交换。由 Dodson^[26]公式可见,地质体冷却速率越小、矿物粒径越小,矿物的氧扩散交换封闭温度越低。黑钨矿和共生石英共处同一矿床,冷却速率相同,但如果黑钨矿的矿物粒径小于石英,则黑钨矿的氧扩散交换封闭温度将低于石英,此时黑钨矿有可能与周围低 $\delta^{18}\text{O}$ 值的介质之间进行氧扩散交换,导致 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏低。而石英因氧扩散交换封闭温度较高,仍保持原始氧同位素组成,从而出现黑钨矿和共生石英之间氧同位素非平衡现象。

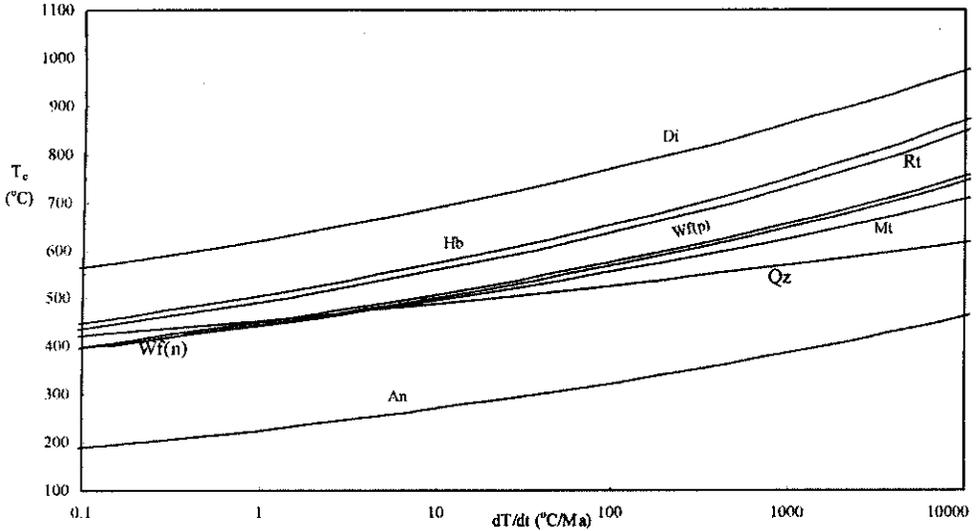


图 5 在热液条件下不同矿物的氧扩散封闭温度与冷却速率的关系图(矿物粒径为 1 mm)

Fig. 5 The relationship of oxygen diffusion closure temperature with cooling rate for different minerals under hydrothermal conditions (1 mm in grain diameter)

An-钙长石 (Giletti et al., 1978); Qz-石英 (Giletti et al., 1984); Wf(p)-黑钨矿(//C 轴, 本文); Wf(n)-黑钨矿(⊥C 轴, 本文); Mt-磁铁矿 (Giletti et al., 1988); Rt-金红石 (Dennis et al., 1993); Hb-角闪石 (Farver et al., 1985); Di-透辉石 (Farver, 1989)

5 结论

(1) 在 500 ~ 800 °C, 100 MPa 水压条件下, 经实验研究获得了黑钨矿平行于 c 轴的氧扩散方程为 $\log D = -5.94 \sim 8.95 (103/T)$; 垂直于 c 轴氧扩散方程为 $\log D = -6.07 \sim 8.92 (103/T)$ 。黑钨矿平行于 c 轴和垂直于 c 轴方向氧扩散的 D_0 值在同一数量级, 表明黑钨矿的氧扩散无明显方向性。

(2) 黑钨矿的氧扩散速率介于长石、石英和角闪石、透辉石之间, 并与磁铁矿很相近。

(3) 当黑钨矿粒径在 0.1 ~ 5 mm, 地质体冷却速率(dT/dt)为 1 ~ 500 °C/Ma 时, 其氧扩散交换封闭温度为 351 ~ 755 °C。

参考文献

- [1] Yund R A, Anderson T F. The fluid of fluid pressure on oxygen isotope exchange between feldspar and water [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, 42(3) 235-239.
- [2] Matthews A, Goldsmith J R, Clayton R N. On the mechanisms and kinetics of oxygen isotopic exchange in quartz and feldspars at elevated temperatures and pressures [J]. Bull. Geol. Soc. Am, 1983, 94(3) 396-412.

- [3] Castle J E , Surman P L. The self-diffusion of oxygen in magnetite. The effect of anion vacancy concentration and action distribution[J]. J. Phys. Chem , 1969 , 73 : 632-634.
- [4] Giletti B J , Anderson T F. Studies in diffusion. II. Oxygen in phlogopite mica[J]. Earth Planet. Sci. Lett , 1975 , 28 (1) : 225-233.
- [5] Giletti B J , Semet M P , Yund R A. Studies in diffusion , III. Oxygen in feldspars : an ion microprobe determination[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 1978 , 42(1) : 45-57.
- [6] Farver J R , Giletti B J. Oxygen diffusion in amphiboles[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 1985 , 49(6) : 1403-1411.
- [7] Elphick S C , Dennis P F , Graham C M. An experimental study of the diffusion of oxygen in quartz and albite using an overgrowth technique[J]. Contrib. Mineral. Petrol. , 1986 , 92(3) : 322-330.
- [8] Giletti B J , Hess K C. Oxygen diffusion in magnetite[J]. Earth Planet. Sci. Lett. , 1988 , 89(1) : 115-122.
- [9] Farver J R. Oxygen self-diffusion in diopside with application to cooling rate determinations[J]. Earth Planet. Sci. Lett. 1989 , 92(4) : 386-396.
- [10] Fortier S M , Giletti B J. Volume self-diffusion of oxygen in biotite, muscovite and phlogopite micas[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 1991 , 55(5) : 1319-1330.
- [11] Giletti B J , Yund R A. Oxygen diffusion in quartz[J]. J. Geophys. Res. , 1984 , 89(10) : 4039-4046.
- [12] Farver J R , Yund R A. Oxygen diffusion in quartz : Dependence on temperature and water fugacity[J]. Chem. Geol. 1991 , 90(1) : 55-70.
- [13] Watson E B , Cherniak D J. Oxygen diffusion in zircon[J]. Earth Planet. Sci. Lett. , 1997 , 148(4) : 527-544
- [14] Dennis P F , Freer R. Oxygen self-diffusion in retilite under hydrothermal conditions[J]. J. Materials Science , 1993 , 28 (17) : 4804-4810.
- [15] Moore D K , Cherniak D J , Watson E. B. Oxygen diffusion in rutile from 750 to 1000°C and 0.1 to 1000MPa[J]. Amer. Mineral , 1998 , 83(7-8) : 700-711.
- [16] 李逸群 颜晓锺. 中国南岭及邻区钨矿床矿物学[M]. 武汉 : 中国地质大学出版社 , 1991
- [17] 蔡建明 刘若兰 曾广胜. 江西盘古山钨矿流体包裹体及其与成矿关系的研究[A]. 钨矿地质讨论会论文集[C]. 北京 : 地质出版社 , 1984.
- [18] 丁梯平 刘玉山 万德芳 等. 石英 - 钨铁矿氧同位素地质温度计及其地质应用研究[J]. 地质学报 , 1992 , 66(1) : 48-57.
- [19] Li-Gang Zhang , Jing-Xiu Liu , Zhen-Sheng Chen , et al. Experimental investigations of oxygen isotope fractionation in cassiterite and wolframite[J]. Economic Geology , 1994 , 89(1) : 150-157.
- [20] Yong-Fei Zheng , Bin Fu. Estimation of oxygen diffusivity from anion porosity in minerals[J]. Geochemical Journal , 1998 , 32(2) : 71-89.
- [21] Kennedy G C. Pressure-volume-temperature relations in water[J]. Amer. J. Sci. , 1950 , 248(7) : 540-564.
- [22] Qian Yaqian , Guo Jibao. Study of hydrogen isotope equilibrium and kinetic fractionation in the ilvaite-water system[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 1993 , 57(13) : 3073-3082.
- [23] Guo Jibao , Qian Yaqian. Hydrogen isotope fractionation and hydrogen diffusion in the tourmaline-water system[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 1997 , 61(22) : 4679-4688.
- [24] Crank J. The Mathematics of Diffusion. (2nd edition) [M], Oxford , England : Oxford University Press , 1975.
- [25] Cole D R , Chakraborty S. Rates and Mechanisms of Isotopic Exchange[J], in JW Valley and D. Cole , eds. , Stable Isotope Geochemistry. Review in Mineralogy and Geochemistry. 2001 , 43(supp.) : 82-223.
- [26] Dodson M H. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems[J]. Contrib. Mineral. Petrol. 1973 , 40(3) : 259-274.

Oxygen diffusion kinetics in wolframite

QIAN Ya-qian^{1,2}, WANG Jian-hua³, GUO Ji-bao^{1,2}

(1 *Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources Nanjing 210016 China*)

(2 *Open Research Laboratory of Isotope Geology CAGS Beijing 100037 China*)

(3 *Dept. of Terrestrial Magnetism Carnegie Institution of Washington Washington DC 20015 US*)

Abstract

Oxygen diffusion kinetics in wolframite have been studied experimentally over the temperature range 500 ~ 800°C at 100 MPa pressure. Experiments were run made hydrothermal condition using ¹⁸O-enriched water. Oxygen isotope diffusion profiles were measured parallel and normal to the c-axis using an ion microprobe. The experimental data are well fitted by an Arrhenius relationship and yield a pre-exponential factor $D_0 = 1.15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ with an activation energy $Q = 171.4 \pm 7.4 \text{ kJ/mol}$ for diffusion parallel to the c-axis and $D_0 = 8.51 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ and $Q = 170.8 \pm 7.8 \text{ kJ/mol}$ for diffusion normal to the c-axis. These data indicate that oxygen diffusion in wolframite does not show apparent dependence on the crystal orientation. The closure temperature for oxygen diffusion in wolframite is lower than that in diopside hornblende and rutile, and higher than in andorthite and similar with that in magnetite.

Key words wolframite oxygen diffusion kinetics ion microprobe experimental study