

一个计算机模拟水-岩反应过程的数学模型^①

王益锋 冯祖钧

(南京大学地质系)

内容提要: 本文对计算机模拟水-岩反应过程的地球化学背景作了详细的讨论,指出偏平衡假设对于水-岩反应过程是合理的,因而可用一准平衡过程逼近于一真实的地球化学过程。根据热力学原理和地质概念模型,作者建立了一个完整的数学模型,它可以模拟不同的地球化学过程。该模型由一组非线性方程构成,其中包括质量守恒方程和化学平衡方程。为了求解,作者将非线性方程组化为最小平方和形式,然后采用改进的牛顿迭代法进行数值求解。作者还采取了初始值初步改善和变量替换等措施,避免了求解水-岩反应方程组常遇到的两个问题,即初始值选取和负浓度的出现。本文所给出的算法具有很好的数值稳定性。作者模拟了黄铁矿型矿床的形成过程,计算结果与矿床的实际典型分带相一致。

关键词: 水-岩反应 计算机模拟 多组分体系 多相平衡 黄铁矿型矿床

一、引言

在地球化学过程中,水溶液与矿物相(加气相)的反应是极为普遍的。因此,这类过程的物理化学行为一直是地球化学研究的一个重要课题。然而,以往由于计算条件的限制和热力学数据的不完备性,地球化学工作者难以对水-岩反应过程作深入的和定量的探讨。近十几年来,随着计算机方法的引进和热力学数据的不断积累,对于水-岩反应过程的研究取得了重要进展。水-岩反应过程的计算机模拟已成为十分活跃的研究领域。现在已经积累了较为系统的热力学数据^[3-5,16]。Helgeson、Reed 和 Карлов 分别建立了水-岩反应的平衡常数模型和自由能极小化模型^{[5-9][7-19]}。

本文详细地阐述了用计算机模拟水-岩反应过程的地球化学背景。在研究前人模型的基础上,作者建立了一个完整的数学模型,并且给出了模型求解的数值方法。作为一个应用实例,作者还模拟了黄铁矿型矿床的成矿过程。

二、水-岩反应过程的数学模型

水-岩反应过程中地球化学系统不可能完全处于平衡状态。由于目前对水-岩反应的化学动力学了解甚少,非平衡状态是处理这类过程的一个棘手问题。因此,我们一般是在体系处于局部平衡的假设下用准平衡过程逼近于真实的地球化学过程。我们采取这样的办法:对一地球化学体系,首先将其中的反应分为可逆反应和不可逆反应;然后,将所研究的体系局

① 中国科学院科学基金资助课题

限于可逆反应部分,而把不可逆反应当作环境的刺激因素。当可逆反应的速度远大于不可逆反应速度时,所研究的体系可近似地认为每时每刻都处于平衡状态,并且在足够短的时间内体系是封闭的。这样,水-岩反应过程就是在环境因素刺激下,体系平衡状态不断转变的过程。因此,求解多组分多相体系的平衡问题是模拟水-岩反应过程的关键所在。

(一) 平衡准则

任何化学反应体系可用状态函数表征。体系内发生的任一变化必然引起状态函数值的改变,状态函数值力图达到某一极值。状态函数的极值点就是体系的平衡状态。现考虑一等温等压过程。对于这类过程用吉布斯自由能 G 描述体系是方便的。

设体系内包含有 n_s 个矿物相 $S_i^{(s)}$, $i=1, 2, \dots, n_s$; n_l 个独立的液相物种 $S_i^{(l)}$, $i=1, 2, \dots, n_l$ 和 n_d 个派生的液相物种 $S_i^{(d)}$, $i=1, 2, \dots, n_d$ 。在给定温度 T 和压力 P 下,若体系达到化学平衡,则

$$G = \min_{X_1^{(s)}, \dots, X_1^{(l)}, \dots, X_1^{(d)}, \dots} G(P, T, X_1^{(s)}, \dots, X_1^{(l)}, \dots, X_1^{(d)}, \dots) \quad (1)$$

或

$$dG = 0 \quad (2)$$

式中 $X_i^{(s)}$ 、 $X_i^{(l)}$ 和 $X_i^{(d)}$ 分别为第 i 个矿物相、独立液相物种和派生液相物种的量(摩尔)。考虑到化学位与自由能的关系以及等温等压条件,由(2)得

$$dG = \sum_{i=1}^{n_s} \mu_i^{(s)} dx_i^{(s)} + \sum_{i=1}^{n_l} \mu_i^{(l)} dx_i^{(l)} + \sum_{i=1}^{n_d} \mu_i^{(d)} dx_i^{(d)} = 0 \quad (3)$$

式中 $\mu_i^{(s)}$ 、 $\mu_i^{(l)}$ 、 $\mu_i^{(d)}$ 分别为 $S_i^{(s)}$ 、 $S_i^{(l)}$ 、 $S_i^{(d)}$ 的化学位。对应于每个 $S_i^{(d)}$ 和 $S_i^{(s)}$ 存在一独立的可逆反应

$$\sum_{i=1}^{n_l} b_{ri} S_i^{(l)} - S_r^{(d)} = 0 \quad r=1, 2, \dots, n_d \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^{n_l} c_{ri} S_i^{(l)} - S_r^{(s)} = 0 \quad r=1, 2, \dots, n_s \quad (5)$$

式中 b_{ri} 和 c_{ri} 是反应方程的系数。由(4—5)式得

$$\begin{aligned} dx_i^{(l)} &= \sum_{r=1}^{n_d} b_{ri} d\xi_r^{(d)} + \sum_{r=1}^{n_s} c_{ri} d\xi_r^{(s)} & i=1, 2, \dots, n_l \\ dx_i^{(d)} &= -d\xi_i^{(d)} & i=1, 2, \dots, n_d \\ dx_i^{(s)} &= -d\xi_i^{(s)} & i=1, 2, \dots, n_s \end{aligned} \quad (6)$$

这里 $\xi_r^{(d)}$, $r=1, 2, \dots, n_d$, $\xi_r^{(s)}$, $r=1, 2, \dots, n_s$ 为反应方程(4—5)的反应进度变量。将(6)式代入(3)式得

$$\sum_{i=1}^{n_d} \left(\sum_{j=1}^{n_l} b_{ij} \mu_j^{(l)} - \mu_i^{(d)} \right) d\xi_i^{(d)} + \sum_{i=1}^{n_s} \left(\sum_{j=1}^{n_l} c_{ij} \mu_j^{(l)} - \mu_i^{(s)} \right) d\xi_i^{(s)} = 0 \quad (7)$$

由于 $\xi_i^{(d)}$, $i=1, 2, \dots, n_d$, $\xi_i^{(s)}$, $i=1, 2, \dots, n_s$ 互相独立,(7)式等价于

$$\sum_{i=1}^{n_l} b_{ij} \mu_j^{(l)} - \mu_i^{(d)} = 0 \quad i=1, 2, \dots, n_d \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^{n_l} c_{ij} \mu_j^{(l)} - \mu_i^{(s)} = 0 \quad i=1, 2, \dots, n_s \quad (9)$$

对于液相物种 $\mu_i^{(l)} = \mu_i^{o(l)} + RT \ln a_i^{(l)}$, $\mu_i^{(d)} = \mu_i^{o(d)} + RT \ln a_i^{(d)}$; 对于矿物相, 若不考虑固溶体, 则 $\mu_i^{(s)} = \mu_i^{o(s)}$ 。这里 $\mu_i^{o(l)}$ 、 $\mu_i^{o(s)}$ 、 $\mu_i^{o(d)}$ 分别为 $S_i^{(l)}$ 、 $S_i^{(s)}$ 、 $S_i^{(d)}$ 在标准状态下的化学位。这样(8—9)式化为

$$\prod_{j=1}^{n_l} a_j^{b_{ij}} / a_i^{(d)} = K_i^{(d)} \quad i=1, 2, \dots, n_d \quad (10)$$

$$\prod_{j=1}^{n_l} a_j^{c_{ij}} = K_i^{(s)} \quad i=1, 2, \dots, n_s \quad (11)$$

此处, $K_i^{(d)} = \exp[(\mu_i^{o(d)} - \sum_{j=1}^{n_l} b_{ij} \mu_j^{o(l)}) / RT]$, $K_i^{(s)} = \exp[(\mu_i^{o(s)} - \sum_{j=1}^{n_l} c_{ij} \mu_j^{o(l)}) / RT]$; $a_i^{(l)}$

和 $a_i^{(d)}$ 分别为 $S_i^{(l)}$ 和 $S_i^{(d)}$ 的活度; R 为气体常数。我们约定 H_2O 为第 n_l 个独立液相物种, 上式进一步写成

$$u_i^{(d)} \prod_{j=1}^{n_l-1} m_j^{b_{ij}} / m'_i = K_i^{(d)} \quad i=1, 2, \dots, n_d \quad (12)$$

$$u_i^{(s)} \prod_{j=1}^{n_l-1} m_j^{c_{ij}} = K_i^{(s)} \quad i=1, 2, \dots, n_s \quad (13)$$

$$u_i^{(d)} = \prod_{j=1}^{n_l-1} \gamma_j^{b_{ij}} / \gamma'_i \cdot a_{H_2O}^{b_{in_l}} \quad i=1, 2, \dots, n_d \quad (14)$$

$$u_i^{(s)} = \prod_{j=1}^{n_l-1} \gamma_j^{c_{ij}} \cdot a_{H_2O}^{c_{in_l}} \quad i=1, 2, \dots, n_s \quad (15)$$

式中, m_j 、 m'_i 分别为 $S_j^{(l)}$ 、 $S_i^{(d)}$ 的质量摩尔浓度; γ_j 、 γ'_i 分别为 $S_j^{(l)}$ 、 $S_i^{(d)}$ 的活度系数。方程(12—15)构成了化学平衡的基本方程。

(二) 物质守恒方程

若环境与体系之间的物质交流相对于体系内部反应足够缓慢, 那么在很短的时间间隔内地球化学体系可看作为封闭体系。对于封闭体系物质应该守恒。如果体系包含着 $n_s + n_l + n_d$ 个化学物种(species)和 $n_s + n_d$ 个独立反应, 则必定存在着 n_l 种化学组分(component)。化学组分可用元素或独立物种表示。对于每种化学组分均可写出物质守恒方程

$$M_i = W_{H_2O} \left[\sum_{j=1}^{n_l-1} \lambda_{ij} m_j + 55.5 \lambda_{in_l} + \sum_{j=1}^{n_d} \beta_{ij} u'_j \right] + \sum_{j=1}^{n_s} \alpha_{ij} X_j^{(s)} \quad i=1, 2, \dots, n_l \quad (16)$$

这里 λ_{ij} ——1摩尔 $S_j^{(l)}$ 中所包含的第 i 种化学组分的量(摩尔); β_{ij} ——1摩尔 $S_j^{(d)}$ 中所包含的第 i 种化学组分的量(摩尔); α_{ij} ——1摩尔 $S_j^{(s)}$ 中所包含的第 i 种化学组分的量(摩尔); W_{H_2O} 为水的质量(kg); M_i 为第 i 种化学组分的总量(摩尔)。

将(12)式代入(16)式得

$$M_i = W_{H_2O} \left[\sum_{j=1}^{n_l-1} \lambda_{ij} m_j + 55.5 \lambda_{in_l} + \sum_{j=1}^{n_d} \beta_{ij} \mu_j^{(d)} \prod_{k=1}^{n_l-1} m_k^{b_{jk}} / K_j^{(d)} \right] + \sum_{j=1}^{n_s} \alpha_{ij} X_j^{(s)} \quad i=1, 2, \dots, n_l \quad (17)$$

(三) 水-岩反应过程的非线性方程组

以上讨论未涉及到稳定矿物组合问题。通常我们并不知道具体的稳定矿物组合,而只知道可能生成的矿物集合 $D = \{1, 2, \dots, n_l\}$ 。考虑到这一点,多相多组分体系的平衡问题可完整地表述如下:

在给定温度 T 、压力 P 以及总化学组分 $M_i, i=1, 2, \dots, n_l$ 的条件下,若选取尽可能大的子集 $D' \subseteq D$,并求出一组 $m_i > 0, i=1, 2, \dots, n_l-1, W_{H_2O} > 0$ 和 $X_j^{(g)} > 0, j \in D'$,使得其满足

$$M_i = W_{H_2O} \left[\sum_{j=1}^{n_l-1} \lambda_{ij} m_j + 55.5 \lambda_i n_l + \sum_{j=1}^{n_d} \beta_{ij} \mu_j^{(d)} \prod_{k=1}^{n_l-1} m_k^{b_{jk}} / k_j^{(d)} \right] + \sum_{j \in D'} \alpha_{ij} X_j^{(g)}$$

$$i=1, 2, \dots, n_l \quad (18)$$

$$\mu_j^{(g)} \prod_{j=1}^{n_l-1} m_j^{c_{ij}} = k_j^{(g)} \quad i \in D' \quad (19)$$

则 $m_i, i=1, 2, \dots, n_l-1, W_{H_2O}, X_j^{(g)}, j \in D'$ 是多相多组分体系平衡问题的解。 D' 为稳定的矿物集合。根据相律,稳定矿物相数 $n_s \leq n_l - 1$ 。派生物种的浓度按下式求出

$$m'_i = u_i^{(d)} \prod_{j=1}^{n_l-1} m_j^{b_{ij}} / k_i^{(d)} \quad i=1, 2, \dots, n_d \quad (20)$$

(四) 几个重要问题的处理

a、氧化还原问题

一个封闭体系的氧化还原状态由电价平衡或变价元素的高低价物种的含量所控制。与此相对应,对氧化还原问题有两种处理方法:一是物质守恒方程中包含电价平衡;二是化学组分中同时包括一变价元素的高低价物种,如 HS^- 和 SO_4^{2-} 。

b、活度系数

单个离子的活度系数 γ 由改进的Debye-Hückel 公式

$$-\lg \gamma = \frac{AZ_i^2 I^{\frac{1}{2}}}{1 + a^0 B I^{\frac{1}{2}}} + B^0 I \quad (21)$$

求得。各温度下参数 A 、 B 、 B^0 和 a^0 值见文献[8]—[10]。式中 Z_i 为第 i 个液相物种的电荷数; I 为离子强度

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i^2 m_i \quad (22)$$

这里 $m_i, i=1, 2, \dots, n$ 包括所有的液相物种。中性分子的活度系数可与 $CO_2(aq)$ 取值相同或等于1^[3]。计算 a_{H_2O} 所用到的渗透压系数按Lietzke和Stoughton的方法求出^[11]。

c、气相物质的处理

对于每一气相物种,存在着一个独立反应。该反应将气相物种的分压与独立的液相物种联系起来。根据分压定律,其化学平衡方程写成

$$K_i^{(g)} P_i = \prod_{j=1}^{n_l-1} \gamma_j^{b_{ij}} a_{H_2O}^{b_{in_l}} / \varphi_i \prod_{j=1}^{n_l-1} m_j^{b_{ij}} / X_i^{(g)}$$

$$= u_i^{(g)} \prod_{j=1}^{n_l-1} m_j^{b_{ij}} / X_i^{(g)} \quad (23)$$

式中 P_i 为气体总压力; φ_i 为第 i 种气体的逸度系数; $X_i^{(g)}$ 为第 i 种气体的摩尔分数。(23)式与(12)式形式上完全一样。因此,气相物种可以象液相物种一样进行处理。

三、水-岩反应过程的数学模型的数值求解

求解方程(18—19)时常遇到两个困难。一是初始值对收敛性的影响;二是求解过程中往往出现 $m_i < 0$ 。考虑到这些问题,我们提出以下算法:

为了保证液相浓度的非负性以及计算的方便,作变量替换

$$\left. \begin{aligned} Y &= (y_1, y_2, \dots, y_{n_l}, \dots, y_{n_l+n_s}) \\ m_i &= 10^{y_i} \quad i=1, 2, \dots, n_l-1 \\ W_{H_2O} &= 10^{y_{n_l}} \\ y_{n_l+i} &= X_i^{(s)} \quad i \in D' \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

这样,(18—19)式写成

$$\begin{aligned} f_i(Y, D') &= 10^{y_{n_l}} \left[\sum_{j=1}^{n_l-1} \lambda_{ij} 10^{y_j} + 55.5 \lambda_{i n_l} + \sum_{j=1}^{n_d} \beta_{ij} u_j^{(d)} 10^{\sum_{k=1}^{n_l-1} b_{jk} y_k} / K_i^{(d)} \right] + \\ &\sum_{i \in D'} \alpha_{ij} y_{n_l+j} - M_i = 0 \quad i=1, 2, \dots, n_l \end{aligned} \quad (25)$$

$$f_{n_l+i}(Y, D') = \lg u_i^{(s)} + \sum_{j=1}^{n_l-1} c_{ij} y_j - \lg K_i^{(s)} = 0 \quad i \in D' \quad (26)$$

令

$$F(Y, D') = \sum_{i=1}^{n_l} f_i^*(Y, D') + \sum_{i \in D'} f_{n_l+i}^*(Y, D') \quad (27)$$

这样(25—26)等价于

$$F(Y, D') = 0 \quad (28)$$

(一) 在指定某一矿物组合 $\hat{D}$ 下方程组的求解

采用改进的高斯-牛顿法求解方程

$$F(Y, \hat{D}) = 0 \quad (29)$$

设已经求得第 h 次迭代结果 $Y^{(h)}$ 。记第 $h+1$ 次迭代的搜索方向为 $\Delta Y^{(h+1)}$ 。在将 $u_j^{(d)}$ 、 $u_j^{(s)}$ 看成常数的条件下,对 $f_i(Y, \hat{D})$ 求导,得

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_i(Y^{(h)}, \hat{D})}{\partial y_i} &= 10^{y_{n_l}^{(h)}} \left[\lambda_{ij} 10^{y_j^{(h)}} + \sum_{j=1}^{n_d} \beta_{ij} u_j^{(d)} b_{jl} \cdot 10^{\sum_{k=1}^{n_l-1} b_{jk} y_k^{(h)}} / K_i^{(d)} \right] \cdot \ln 10 \\ i &= 1, 2, \dots, n_l \\ l &= 1, 2, \dots, n_l-1 \end{aligned} \quad (30)$$

$$\frac{\partial f_i(Y^{(h)}, \hat{D})}{\partial y_{n_l}} = 10^{y_{n_l}^{(h)}} \left[\sum_{j=1}^{n_l-1} \lambda_{ij} 10^{y_j^{(h)}} + 55.5 \lambda_{i n_l} + \sum_{j=1}^{n_d} \beta_{ij} u_j^{(d)} \cdot \right]$$

$$\sum_{k=1}^{n_i-1} b_{jk} y_k^{(h)} / K_i^{(d)} \cdot \ln 10 \quad i=1, 2, \dots, n_i \quad (31)$$

$$\frac{\partial f_i(Y^{(h)}, \hat{D})}{\partial y_{n_l+1}} = \alpha_{il} \quad i=1, 2, \dots, n_i, l \in \hat{D} \quad (32)$$

$$\frac{\partial f_{n_l+i}(Y^{(h)}, \hat{D})}{\partial y_l} = c_{il} \quad i \in \hat{D}, l=1, 2, \dots, n_i-1 \quad (33)$$

第 $h+1$ 次迭代的搜索方向 $\Delta Y^{(h+1)}$ 由下式确定

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_i(Y^{(h)}, \hat{D})}{\partial y_l} & \vdots & \frac{\partial f_i(Y^{(h)}, \hat{D})}{\partial y_{n_l}} & \vdots & \alpha_{il} \\ i=1, 2, \dots, n_i & & i=1, 2, \dots, n_i & & i=1, 2, \dots, n_i \\ l=1, 2, \dots, n_i-1 & & l \in \hat{D} & & \\ \cdots & & & & \\ c_{il} & \vdots & & & 0 \\ i \in \hat{D}, l=1, 2, \dots, n_i-1 & & & & \end{bmatrix} \Delta Y^{(h+1)} = \begin{bmatrix} -f_1 \\ \vdots \\ -f_{n_l} \\ \cdots \\ -f_{n_l+i} \\ i \in \hat{D} \end{bmatrix} \quad (34)$$

为了改善数值稳定性, 我们采用正交三角分解方法求解。在求得 $\Delta Y^{(h+1)}$ 后, 第 $h+1$ 次迭代的结果由

$$Y^{(h+1)} = Y^{(h)} + \eta \Delta Y^{(h+1)} \quad (35)$$

给出, 其中 η 满足

$$F(Y^{(h)} + \eta \Delta Y^{(h+1)}, \hat{D}) = \min_{\eta'} F(Y^{(h)} + \eta' \Delta Y^{(h+1)}, \hat{D}) \quad (36)$$

第 $h+1$ 次迭代的活度系数根据 $Y^{(h+1)}$ 求得。

以上迭代一直进行到 $F < \epsilon$ ($\epsilon > 0$)。 ϵ 为控制误差。

(二) 稳定矿物组合的选取

设在某一矿物组合 $\hat{D}$ 下已求得方程(29)的解。我们对每个 $i \in D$ 计算

$$Q_i = \lg u_i^{(f)} + \sum_{j=1}^{n_i-1} c_{ij} y_j - \lg K_i^{(f)} \quad (37)$$

选取 $Q_{\max} = \max_{i \in D - \hat{D}} Q_i$ 和 $Q_{\min} = \min_{i \in \hat{D}} Q_i$ 。若 $Q_{\max} < 0$, 并且 $Q_{\min} > 0$, 则 $\hat{D}$ 就是所要选取的稳定矿物组合, 即 $D' = \hat{D}$ 。否则, 若 $Q_{\max} > 0$, 则引进第 $\max$ 个矿物; 若 $Q_{\min} < 0$, 则剔除第 $\min$ 个矿物。每引进或剔除矿物得到一个新的 $\hat{D}$, 然后再进行平衡计算和矿物挑选。

(三) 初始值的改善

给定一组独立的液相物种初始值 $y_i^{(0)}$, $i=1, 2, \dots, n_i$ 往往不能直接求解非线性方程组。否则, 会导致不收敛。因此有必要对初始值作初步的改善。改善初始值的基本思想是把派生物种 m_i 限制在某一数值以下, 即 $m_i' < c$, $i=1, 2, \dots, n_d$ 。 c 一般取值为1。具体方法见图1。

(四) 计算机模拟水-岩反应的基本步骤

至此, 我们详细地讨论了求解单个平衡状态的算法。通过改变方程组的一个或若干个参数, 根据上述方法求得一系列的平衡状态。将这些平衡状态联结起来就构成了地球化学体系

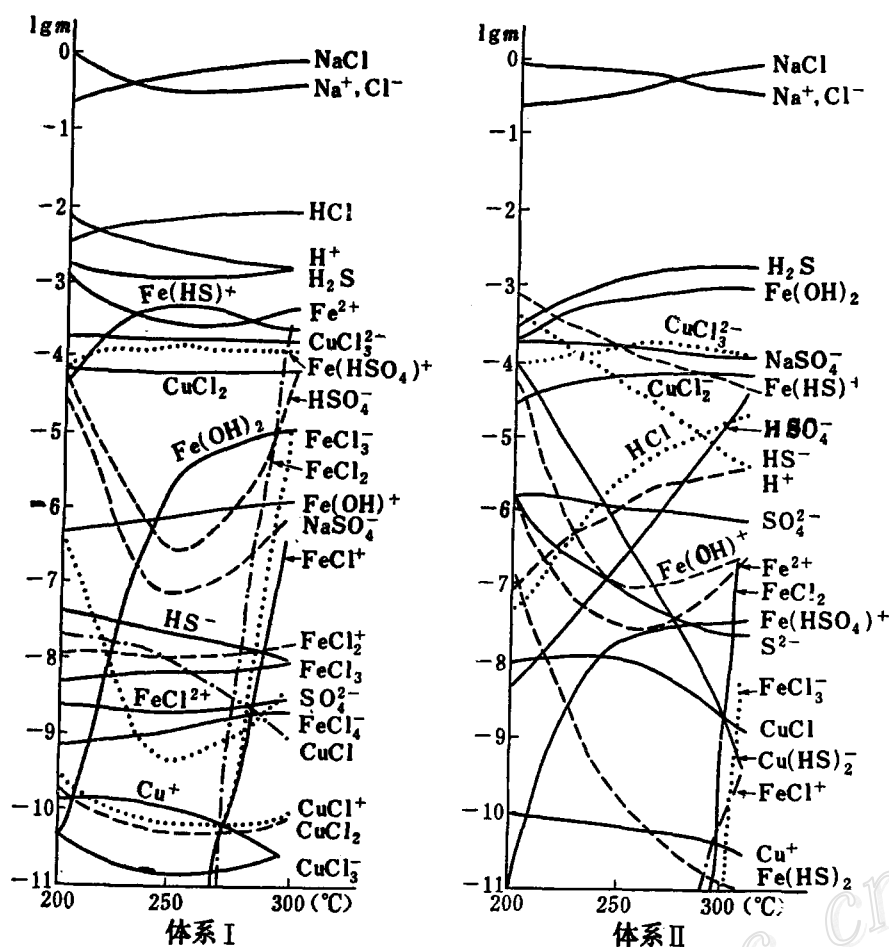


图 3 Fe、Cu络合物的质量摩尔浓度

Fig.3. Molalities of the Fe and Cu species.

表 1 Fe、Cu在水溶液中的存在形式

Table 1. The dominant species of Cu, Fe in hydrothermal solution

存在形成 ($>10^{-6}m$)		温 度 (°C)		
		200	250	300
体 系 I	pH	2.3	2.6	2.9
	Fe	Fe^{2+} , $Fe(HS)^+$, $Fe(HSO_4)^+$	$Fe(HS)^+$, Fe^{2+} , $Fe(HSO_4)^+$	Fe^{2+} , $FeCl_2$, $Fe(HS)^+$, $Fe(HSO_4)^+$, $Fe(OH)_2$, $FeCl_3$
	Cu	$CuCl_3^{2-}$, $CuCl_2^-$	$CuCl_3^{2-}$, $CuCl_2^-$	$CuCl_3^{2-}$, $CuCl_2^-$
体 系 II	pH	7.1	6.9	5.5
	Fe	$Fe(HS)^-$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)^+$, Fe^{2+}	$Fe(OH)_2$, $Fe(HS)^+$	$Fe(OH)_2$, $Fe(HS)^+$
	Cu	$Cu(HS)_2^-$, $CuCl_3^{2-}$, $CuCl_2^-$	$CuCl_3^{2-}$, $CuCl_2^-$	$CuCl_3^{2-}$, $CuCl_2^-$

表中组分按浓度由高到低排列

我们采用上述计算方法进行均相(液相)平衡计算。计算中选取 Na 、 Cl 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 Cu^+ 、 Fe^{2+} 、 H_2O 为独立液相物种。另外,还选取了31个派生液相物种。因此,这里 $n_i=8$, $n_d=31$, $n_f=0$ 。所用的热力学数据来自参考文献[3,1,13,20]。计算结果如图3所示。从图中看出:

a、温度、酸碱度对 Cu 、 Fe 的存在形式影响很大。体系 I 中,随着温度的升高, FeCl_2 、 FeCl_3 、 FeCl^+ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的浓度急剧增高, $\text{Fe}(\text{HS})^+$ 的浓度先升高后降低, Fe^{2+} 变化与之相反。体系 II 中, FeCl_2 、 FeCl_3^- 、 $\text{Fe}(\text{HSO}_4)^+$ 急剧增高, $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$ 、 $\text{Fe}(\text{HS})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{HS})_3^-$ 、 $\text{Fe}(\text{HS})^+$ 明显降低。pH值的升高使得 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 作用增加。

b、元素 Cu 、 Fe 的主要存在形式见表1。

(二) 海水与拉斑玄武岩的反应

设反应在 300°C 下进行。所用的海水和玄武岩的成分见表2^[2,7]。在计算时,我们对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 比值作了适当的调整。因为通过计算,若采用 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}=1.99/6.82$,那么海水中的 SO_4^{2-} 不能被还原。据此推测,新鲜拉斑玄武岩的 Fe_2O_3 是很低的。

在所考虑的体系中共有61个液相物种,其中16个为独立液相物种。另外还选取了15个可能生成的矿物。所用的热力学数据引自参考文献[1,3,4]。我们把玄武岩-海水反应看作玄武岩不断溶解过程。模拟中,每个平衡点经过2—10次迭代均可达到要求。这表明上述的模型和算法是成功的。同 Helgeson 模型相比,本模型有很大的灵活性,平衡点的计算与步长无关;同 Reed 模型相比,本算法大大地降低了对初始值的要求,避免了负浓度的出现。

表2 玄武岩和海水的成分

Table 2 Compositions of basalt and seawater

	摩尔/每千克海水	摩尔/每百克玄武岩	玄武岩成分质量百分比	
Cl^-	0.52		SiO_2	49.34
SO_4^{2-}	0.18	0.15×10^{-4}	Al_2O_3	17.04
CO_3^{2-}	0.0026		Fe_2O_3	1.99
HS^-	0.1×10^{-10}	0.92×10^{-3}	FeO	6.82
H_4SiO_4	0.99×10^{-5}	0.82	MgO	7.19
Al^{3+}	0.14×10^{-8}	0.33	CaO	11.72
Ca^{2+}	0.77×10^{-11}	0.21	Na_2O	2.73
Mg^{2+}	0.051	0.18	K_2O	0.16
Fe^{2+}	0.49×10^{-8}	0.12	H_2O	1.27
K^+	0.0094	0.34	S	0.03
Na^+	0.45	0.88×10^{-1}		
Zn^{2+}	0.15×10^{-6}	0.61×10^{-3}	Cu	66ppm
Cu	0.46×10^{-7}	0.10×10^{-3}	Zn	396ppm
H^+	0.00713	-0.21×10^{-1}	Ba	790ppm
Ba^{2+}	10^{-11}	0.58×10^{-3}		
H_2O	55.56	0.30		

模拟结果如图4。结果表明,玄武岩与海水反应生成了细碧岩中常见的矿物组合——钠长石-绿帘石-透闪石-绿泥石-绢云母-石英-磁铁矿。透闪石形成早于绿泥石和绿帘石。

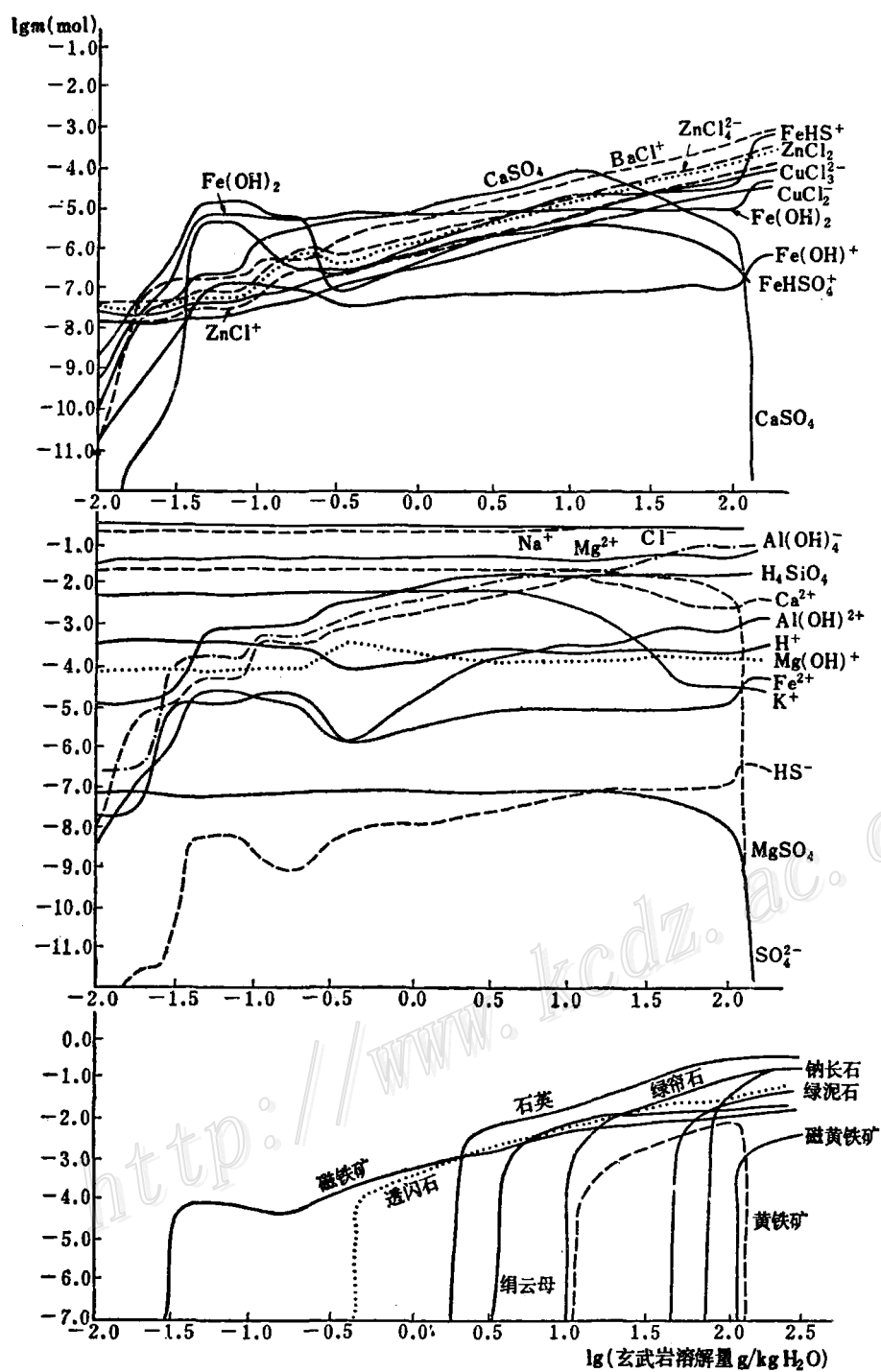


图 4 海水-玄武岩反应过程中形成的矿物组合 (下) 和液相物种的质量摩尔浓度 (中、上)

Fig. 4. Lower—Mineral association formed in the process of seawater-basalt reaction; Middle and upper—Molalities of species of gaseous phase.

反应过程中,开始由水消耗了 H^+ ,pH值由3.4上升到4.3;然后,由于透闪石的生成,pH值又下降到3.7。这种现象与实验相吻合^[14]。随着玄武岩的加入,高价硫逐渐地还原成低价硫,黄铁矿被磁黄铁矿所替代。这可用以解释何以某些矿床的蚀变筒由磁黄铁矿组成,而另一些矿床的蚀变筒由黄铁矿组成。也就是说,蚀变筒内出现黄铁矿或磁黄铁矿可能与水/岩比值有关。

随着反应的进行,水溶液不断地从玄武岩中萃取出Cu、Zn元素。Cu主要以 $CuCl_3^{2-}$ 、 $CuCl_2^-$ 形式存在;Zn以 $ZnCl_3^-$ 、 $ZnCl_4^{2-}$ 居优势。

应该指出,模拟的结果与实际资料在某些细节上有所偏离。例如石英含量的偏高。这是由于未考虑到物质带出问题。实际的反应中, SiO_2 是带出的。矿体上部的硅质层就是一个证据。

(三) 矿液与海水混合过程

Reed模拟了25℃下矿液与海水的混合过程^[12]。实际上,黄铁矿型矿床成矿过程是海水的加入和温度下降的过程。因此,不考虑温度的变化是片面的。

表3 矿液与海水的成分(质量摩尔浓度)

Table 3. Compositions of hydrothermal solution and seawater (in molality)

组 分	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HS^-	H_4SiO_4	Al^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
矿 液	0.535	10^{-7}	0.00226	0.00156	0.0150	0.11×10^{-1}	0.00021	0.22×10^{-2}
海 水	0.52	0.028	0.0019	-0.3×10^{-16}	0.18×10^{-4}	0.71×10^{-9}	0.0095	0.054

组 分	Fe^{2+}	K^+	Na^+	Zn^{2+}	Cu^{2+}	H^+	Pb^{2+}	H_2O
矿 液	0.00065	0.0202	0.508	0.00009	0.00105	0.00634	0.00007	555.55
海 水	0.49×10^{-6}	0.0094	0.45	0.15×10^{-6}	0.46×10^{-7}	0.00227	0.15×10^{-6}	5.55

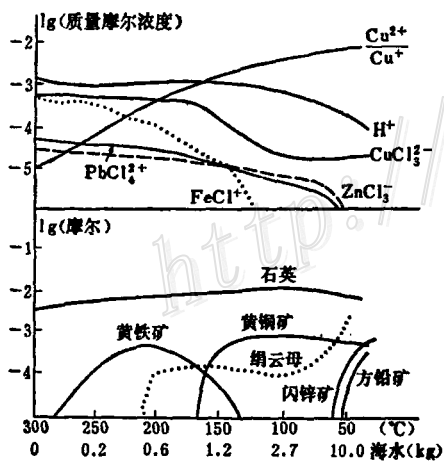


图5. 海水与矿液混合过程(1kg矿液)

Fig. 5. Diagram showing reaction between ore fluids and seawater.

设矿液的温度为300℃,海水的温度为25℃,根据理论计算和热卤水等资料^[12,15],我们估计了矿液的成分(如表3)。计算用到的热力学数据来自参考文献[1,3,4]。

海水的加入量与混合溶液的温度有如下关系

$$T_m W_m + T_s W_s = (W_s + W_m) T \quad (38)$$

式中, T_m 为矿液的温度; T_s 为海水的温度; W_m 为矿液的质量(kg); W_s 为海水的质量(kg) 这里 $T_m = 598$ K, $T_s = 298$ K, $W_m = 1$ 。

模拟的结果如图5所示。由图看出,随着海水的加入,温度不断地下降,矿物组合发生如下变化:石英-黄铁矿→石英-黄铜矿-黄铁矿→石英-黄铜矿→闪锌矿-方铅矿。这与黄铁矿型矿床的典型分带完全一致,即硅矿→黄矿→黑

矿。与此同时溶液的Eh值和pH值增高。

参 考 文 献

- [1] 杨万里等 1980 高温水溶液热力学数据计算手册 冶金工业出版社
- [2] 佐藤壮部等 1976 世界层状硫化物矿床(四)——太古代块状硫化物矿床及其火山岩特征 地质地球化学第11期
- [3] Helgeson, H. C. , 1969, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, *Am. Jour. Sci.* , Vol. 267, pp. 729—804.
- [4] Helgeson, H. C. , Delany, J. M. , Nesbitt, H. W. and Bird, D. K. , 1978, Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals, *Am. Jour. Sci.* , Vol. 278A, pp. 1—229.
- [5] Robie, R. A. , Hemingway, B. S. and Fisher, J. R. , 1978, Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures. *U. S. G. S. Bull.* 1452.
- [6] Helgeson, H. C. , 1970, A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems. *Min. Soc. Am. Spec. Pub.* 3, pp. 155—186.
- [7] Reed, M. H. , 1982, Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 46, pp. 513—528.
- [8] Helgeson, H. C. and Kirkham, D. H. , 1974, Theoretical prediction of the thermodynamic properties of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties of the solute. *Am. Jour. Sci.* , Vol. 274, pp. 1199—1261.
- [9] Kharaka, Y. K. and Barnes, I. , 1973, SOLMNEG: solution-mineral equilibrium computations. NTIS Technical Report PB214—889. 82p.
- [10] Stefan Arnorsson and Sven Sigurdsson, 1982, The chemistry of geothermal water in Iceland. I. calculation of aqueous speciation from 0—370°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 46.
- [11] Kietzke, M. H. and Stoughton, R. W. , 1975, The prediction of osmotic and activity coefficients for electrolyte mixtures at elevated temperatures. Oak Ridge National Laboratory Rep. No. 4999.
- [12] Reed, M. H. , 1983, Seawater-basalt reaction and the origin of greenstone and related ore deposits. *Eco. Geo.* , Vol. 78, pp. 466—485.
- [13] David, A. Crerar and Barnes, H. L. , 1976, Ore solution chemistry V. Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200°C to 350°C. *Eco. Geo.* , Vol. 71.
- [14] Seyfried, W. E. , 1982, Hydrothermal alteration of basalt by seawater under seawater-dominated conditions, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 46, pp. 985—1002.
- [15] Wayne, C. Shamks, 1977, Ore transport and deposition in the Red Sea geothermal system: a geochemical model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 41.
- [16] Наумов Г. В. , Рыженко В. Н. и Ходаковский И. Л. , 1971, Справочник Термодинамических величин для геологов. М. , Атомиздат.
- [17] Карпов И. К. , Киселев А. И. и Летников Ф. А. , 1976, Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М. , Недра.
- [18] Карпов И. К. , 1981, Физико—химическое моделирование на ЭВМ. геохимия. Новосибирск, Наука.
- [19] Карлов И. К. и Дорогокупец, П. И. , 1984, Термодинамика минералов и минеральных равновесий, Новосибирск, Наука.
- [20] Вилор Н. В. и Казьмин Л. А. , 1979, Исследование возможных форм переноса железа в кислых гидротермальных растворах методом физико—химического моделирования на ЭВМ Геология рудных месторождений, №2.

A MATHEMATICAL MODEL OF COMPUTER SIMULATION FOR WATER-ROCK REACTIONS

Wang Yifeng and Feng Zhujun

(Department of Geology, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu province)

Abstract

In this paper the authors have discussed the background of the computer simulation in geochemistry. It is pointed out that a natural geochemical process can be approximated by a series of equilibrium states with the partial equilibrium assumptions. Based on thermodynamics and geological conceptual models, a mathematical model to simulate water-rock reactions has been well established. A geochemical process is governed by a set of nonlinear equations composed of mass balance and chemical equilibrium equations which, in turn, are transformed into an optimization problem convenient to solution. Moreover, the authors have employed the techniques of initial value improvement and variable transforms to prevent the negative concentrations and avoid encountering the difficulties in initial value selection, which are inherent in solving water-rock reaction equations. The algorithms proposed here have good numerical stability and, in consequence, the model can be solved by computer.

As an example, a massive sulfide mineralization has been simulated. The authors have calculated the reaction between basalt and seawater, the mixing of hydrothermal solution and seawater, and the aqueous speciation of Cu and Fe at varying temperatures. By setting suitable initial conditions and factors controlling the mineralization process, the authors have achieved further results than those of Reed. What is more, the calculated zonation of the massive sulfide deposit is well accordant with the typical natural one.