

金成矿作用的流体-岩石相互作用模型化研究*

张哲儒 刘荣高 毛华海

(中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳)

提 要: 考虑到水-岩相互作用过程中化学反应的热力学和动力学, 流体流动的动力学和扩散及弥散作用, 建立了金成矿作用的流体-岩石相互作用动力学模型。以东北寨金矿床为例, 设置初始和边界条件, 求得了数值解。计算了反应时间、总硫活度、热液温度、氧逸度及流体流速对金从围岩中活化转入溶液的影响; 同时还计算了当成矿溶液流经围岩发生化学反应金沉淀成矿时, 反应时间、流体流速的影响及黄铁矿和石英与金沉淀的相互关系。

关键词: 金矿床 动力学 水-岩相互作用

许多成矿作用与流体-岩石相互作用有关, 尤其是低温成矿作用, 在流体-岩石相互作用体系中, 化学反应和热质输运是关键问题。近年来国内外作了大量的工作, 这方面具代表性的工作有: Lasaga 等 (1981, 1982, 1984) 建立了水-岩相互作用的化学动力学模型和矿物溶解的速率定律; Dagan 等 (1990) 建立了孔隙介质中流体流动的非线性动力学模型; Wells 等 (1991) 建立了裂隙介质中水-岩相互作用的非均匀动力学模型及边界层理论; Lichtner 等 (1985, 1988, 1993)、Lasaga (1993)、Steeffel 等 (1994) 建立了热液体系中同时存在质量迁移和化学反应的连续介质模型, 提出了准稳态近似处理法和标度化。

本文在改造 Steeffel 等 (1994) 设计的水-岩相互作用化学反应与热质输运耦合模型的基础上, 建立了微细浸染型金矿的溶液-岩石相互作用模型, 以研究影响金活化和沉淀的物理化学条件。改造分两个方面: 一方面是把 UNIX 工作站版本的程序移植到微机上来; 另一方面是编制了输入文件编辑器, 将原来程序的输入文件窗口化, 并编制了输出文件的绘图接口。

1 理论基础

模型假设: ① 矿物粒间流体完全充满岩石孔隙并且是不可压缩的, 其密度和粘度并不随溶质含量而显著改变。② 矿物粒间流体服从 Darcy 定律, 岩石渗透率是岩石局部结构的函数。③ 矿物生长和溶解的速率受表面反应控制。④ 溶质依靠平流、扩散和弥散作用进行输运。⑤ 溶质在液相中的浓度和在矿物中的浓度相比为极小。⑥ 水相反应进行极快, 配合离子能迅速达到平衡。

* 本研究为中科院“西南低温大面积成矿域研究”重大项目资助

张哲儒, 男, 57 岁, 研究员, 从事地球化学热力学与动力学研究。邮政编码: 550002

在以上假设前提下, 模拟程序充分考虑了水-岩相互作用过程中流体流动和化学反应之间的耦合作用, 对于一维输运-反应耦合过程, 体系的溶质守恒方程 (Steeffel 等, 1994) 如下:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi \rho_f C_i) + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial (\rho_f C_i)}{\partial x} + u \rho_f C_i \right) = R_i \quad (i=1, 2, 3, \dots, N_{\text{tot}})$$

其中, C_i 代表溶液组分的摩尔浓度; ρ_f 为流体密度; u 为达西通量 ($u = \Phi v$); Φ 为孔隙度。 D 为弥散-扩散系数, 定义为运动扩散系数 D_h (D_h 定义为: $D_h = ua = \Phi va$) 和摩尔扩散系数 D_0 与抑制因子 F 相除之和:

$$D = D_h + \frac{D_0}{F}$$

R_i 为组分 i 的总反应速度, 可分为多相反应的溶解-沉淀反应速率 R_i^{min} (影响 i 组分在溶液浓度的所有反应的速率总和) 和单相溶液中的反应速率常数 R_i^{aq} , 即:

$$R_i = R_i^{\text{min}} + R_i^{\text{aq}};$$

$$R_i^{\text{min}} = - \sum_{m=1}^{N_m} v_{im} \gamma_m$$

其中 γ_m 为单位体积岩石内矿物 m 的沉淀与溶解反应速率, 一般约定沉淀反应 γ_m 取正值, 溶解反应 γ_m 取负值, v_{im} 是矿物 m 中 i 组分的摩尔数, N_m 是岩石中的矿物总数。 N_{tot} 溶液中组分总数。

2 模拟体系的初值和边界值条件

本计算以东北寨金矿床为例, 根据东北寨金矿床的地质地球化学特征, 模拟体系分两个带, 上带为泥灰岩, 下带为板岩。根据原始容矿岩石的化学成分 (高质彬等, 1992), 计算出模拟体系的初始矿物组成 (体积百分数, 表 1)。

表 1 模拟体系矿物初始体积百分数

	石英	伊利石	白云母	钾长石	白云石	方解石	黄铁矿	孔隙度
泥灰岩	28	12	9	5	20	15	1	10
板岩	35	41	3	2	2.5	2.5	2.5	11.5

结合矿物平衡热力学计算及流体包裹体特征, 我们对微细浸染型金矿成矿动力学模拟体系 (溶液中) 的初始条件和边界条件分别设定如下 (表 2)。

表 2 模拟体系初始条件与边界条件

	ΣK	ΣNa	ΣAl	ΣS	ΣSi	ΣC	ΣFe	ΣCl	ΣMg	ΣCa	pH	f_{O_2}
C_0	-4.0	-2.0	-8.0	-5.0	-3.0	-3.5	-5.0	-2.0	-2.0	-3.0	6.00	-40
C_{in}	-5.0	-5.0	-6.0	-5.0	-2.5	-4.0	-3.0	-4.5	-4.0	-3.0	5.42	-42
C_{out}	-2.0	-1.3	-2.1	-5.0	-2.7	-1.5	-3.3	-1.0	-2.0	-2.0	5.55	-41

注: 表中 C_0 、 C_{in} 、 C_{out} 分别代表体系中各组分的初始浓度、入口浓度、出口浓度之对数值 (pH 值不取对数)

模拟体系溶液中考虑的组分主要有： H^+ 、 OH^- 、 H_2O 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 $Fe(OH)_2(aq)$ 、 Al^{3+} 、 $Al(OH)_3(aq)$ 、 $O_2(aq)$ 、 $CO_2(aq)$ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 、 $SiO_2(aq)$ 、 $H_3SiO_4^-$ 、 $H_4SiO_4^0$ 、 S^{2-} 、 HS^- 、 $H_2S(aq)$ 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 AsO_4^{3-} 、 $HAsO_4^{2-}$ 、 $H_2AsO_4^-$ 、 $H_3AsO_4^0$ 、 $Sb_2S_4^{2-}$ 、 $HSb_2S_4^-$ 、 $Sb(OH)_3^0$ 、 Au^+ 、 $AuCl_2^-$ 、 $Au(HS)_2^-$ 、 $AuH_3SiO_4^0$ 。

3 金活化过程和金沉淀成矿过程的动力学模拟

模拟金活化过程是计算溶液流经围岩时，与围岩发生化学反应，围岩中的金被活化进入溶液的过程，设定模拟体系的区域长度为 1 km，围岩金含量为 1.0×10^{-8} (体积百分数)，金的入口溶度为 10^{-20} mol/L， $\lg f_{O_2} = -44$ ， $t = 200^\circ\text{C}$ ， $\text{pH} = 5.68$ 。计算了淋滤过程溶液中金浓度的演化 (图 1)。

模拟金沉淀过程，是计算水-岩反应过程中金沉淀的条件，设定模拟体系的区域长度为 500 m，金的比表面积为 $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ， $\lg f_{O_2} = -44$ ， $t = 200^\circ\text{C}$ ， $\text{pH} = 5.68$ ，扩散系数为 $1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{sec}$ 计算了金沉淀波前锋随时间的演化 (图 2)。

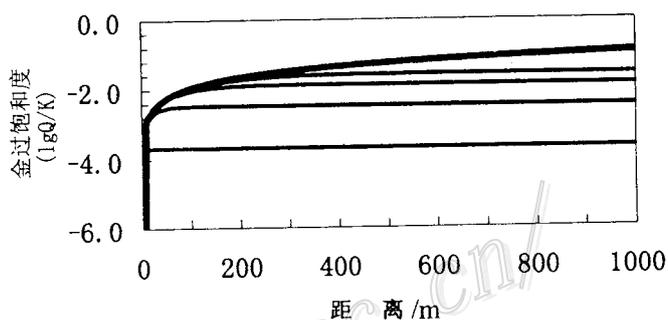


图 1 金活化过程中饱和度的演化
图中各曲线由下至上水-岩反应进行逐渐延长，依次为 0.01、0.15、0.65、1.15、5.55 和 10.00 年

4 结 论

建立了水-岩相互作用的反应-输运耦合动力学软件包，根据微细浸染型金矿床地质地球化学特征，计算机模拟研究了金的活化浸取过程及其影响因素，发现：①水-岩反应的时间不是影响金活化的主要因素；②热液活化金的能力开始随热液中总硫活度的增高而增高，当 $\lg a_{SS} \geq -4$ 后，热液中活化金的含量将主要与围岩中金的初始丰度有关，而对总硫活度无明显依赖关系；③温度对热液浸金能力的影响是一个复杂的非线性过程，总体而言， 220°C 最有利于金的活化；④氧逸度对金活化的影响呈现出一种多因素叠加的非线

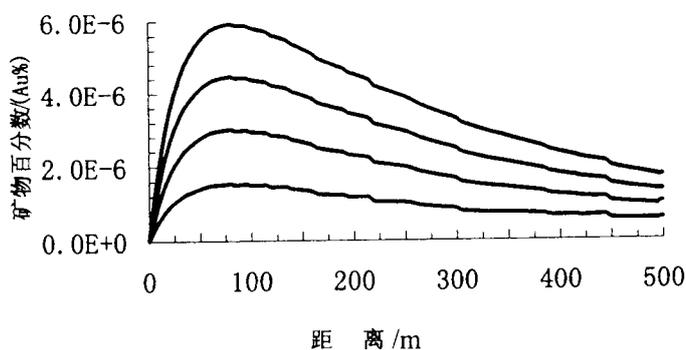


图 2 金沉淀波前锋随时间演化
图中各曲线由下至上反应时间 (10^6 a) 依次为 0.025、0.050、0.075、0.100

性效应, 总体而言, $\lg f_{O_2} = -41$ 最有利于金的活化与浸取; ⑤在相同条件下, 流体中金的浓度随流体流速的加快而降低, 流速与金浓度的乘积在流速为 $0.2 \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ 时达到极大, 即 $0.2 \sim 0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ 的流速范围最有利于本类矿床的金的活化。计算机模拟研究了金的沉淀成矿与就位过程及其动力学影响因素: ①金的沉淀成矿过程是一个沉淀波峰值被不断放大、而两翼逐渐缩小的非线性成矿过程; ②黄铁矿和石英沉淀波形态与金沉淀波形态的一致性, 表明金的沉淀成矿与黄铁矿和石英沉淀有关, 对东北寨金矿床而言, 早期成矿与硅化关系密切, 而晚期成矿则与黄铁矿的沉淀有关。③流速在 $1 \sim 5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ 范围内对本类矿床的形成最为有利, 过快或过慢的流速都不利于金的沉淀成矿。

感谢 Carl I. Steefel 博士为我们提供了 1DREACT 源程序, 感谢西南冶金地勘局的大力支持。

参 考 文 献

- 1 Dagan G. Transport in heterogeneous porous formation: spatial moments, and effective dispersion. *Water Resour. Res.*, 1990, 26: 12281~1290.
- 2 Lasaga A C, Rye D M. Fluid flow and chemical reaction kinetics in metamorphic systems. *Amer. J. Sci.*, 1993, 293: 361~404.
- 3 Lasaga A C. Chemical Kinetics of water-rock interactions, *J. Geophys Res.*, 1984, 89: 4009~4025.
- 4 Lasaga A C. Toward a master equation in crystal growth. *Amer. J. Sci.*, 1982, 282: 1264~1288.
- 5 Lasaga A C. and Kirkpatrick R J (ed). *Kinetics of Geochemical Processes. Rev. Mineral.*, 1981, 8, Mineral. Soc. Am., Washington, D C.
- 6 Lichtner P C. Scaling properties of time-space kinetic mass transport equations and the local equilibrium limit. *Amer. J. Sci.*, 1993, 293: 257~296.
- 7 Lichtner P C. Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *G. C. A.*, 1985, 49: 779~800.
- 8 Lichtner P C. The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, 52: 143~165.
- 9 Steefel C I, Lasaga, A. C. A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. *Amer. J. Sci.*, 1994, 294: 529~592.
- 10 Wells J T Ghiorso M S. Coupled fluid flow and reaction in mid-ocean ridge hydrothermal systems: The behavior of silica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991 55: 2467~2481.