

doi:10.6053/j.issn.1001-1412.2020.03.012

基于 TOUGHREACT 的成矿过程 化学反应数值模拟 ——以虎头崖铅锌多金属矿床为例

张婉秋^{1,2}, 邹艳红^{1,2}

(1. 中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 长沙 410083;

2. 中南大学地球科学与信息物理学院, 长沙 410083)

摘要: 虎头崖铅锌多金属矿床是青海省祁漫塔格成矿带中典型的矽卡岩型矿床。本文基于前人对该矿区地质特征、矿物学和地球化学特征等方面的研究成果,利用 TOUGHREACT 数值模拟软件,针对石英-晚期硫化物成矿阶段进行成矿过程化学反应数值模拟研究。通过建立地质概念模型和网格化物化参数的设置,在设置的时间步长内对多相流体流动和热对流传导、溶质运移以及地球化学反应过程进行模拟计算,研究了矿区内不同温压条件下成矿元素化学平衡浓度变化的总体趋势以及对方铅矿和闪锌矿矿物溶解沉淀情况的影响。结果表明:当温度从 250℃ 降至 155℃ 时, Pb^{2+} 的化学平衡浓度出现骤减;当温度从 300℃ 降至 100℃ 时, Zn^{2+} 的化学平衡浓度出现骤减;由于矿物的沉淀需要消耗大量相关的成矿元素,方铅矿和闪锌矿最佳成矿温度范围分别为 155℃~250℃ 和 100℃~300℃;不同温度和压力对成矿元素化学平衡浓度影响不同,温度是控制方铅矿和闪锌矿沉淀化学反应的核心因素,压力的影响较小。模拟结果与传统地质解译结果相对符合,证明了模拟的有效性。

关键词: TOUGHREACT; 虎头崖铅锌多金属矿床; 地球化学反应; 化学平衡浓度; 数值模拟

中图分类号: P618.4; P617.9 **文献标识码:** A

0 引言

虎头崖铅锌多金属矿床位于祁漫塔格成矿带中部,是典型的大型矽卡岩型多金属矿床^[1]。矿区岩浆岩十分发育,为成矿过程中成矿物质迁移、富集提供流体和热源。近年来,前人对虎头崖铅锌多金属矿床地质特征、物质来源等方面已做了大量研究。如:李欢等认为矿区内以多元素成矿为主,具有层控性质,成岩成矿作用从深源逐步向浅源演化^[2];马圣

钊等认为矿区岩体和地层成矿的差异性和矽卡岩化蚀变带内发育的不均匀微裂隙系统,导致了矿化蚀变具有明显分带性^[3];雷源保等认为矿床成矿物质来源以地壳成分为主、含地幔成分的岩浆岩,热液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的含量较高^[4]。有研究表明,虎头崖铅锌多金属矿床主要是中温热液矿床^[5],但该矿区方铅矿和闪锌矿矿物形成的成矿温度没有一致的认识,部分学者认为虎头崖铅锌矿区铅锌矿的成矿温度可能高于 300℃,其他学者通过观察和测定流体包裹体特征及相变温度认为虎头崖矿区方铅矿和闪锌矿的成矿温度为 148℃~262℃^[6],也有学者通过微量元素 $w(Ga)/w(G)$ 值投影温度关系图得知矿

收稿日期: 2020-01-14; 责任编辑: 王传泰

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号:41872249、41472302)资助。

作者简介: 张婉秋(1993—),女,硕士研究生,主要研究成矿过程地球化学数值模拟。通信地址:湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号,中南大学地球科学与信息物理学院;邮政编码:410083;E-mail:cqzhwq@csu.edu.cn

通信作者: 邹艳红(1971—),女,教授,博士,研究生导师,主要研究三维地学建模与矿产资源定量预测。通信地址:湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号,中南大学地球科学与信息物理学院;邮政编码:410083;E-mail:zouyanhong@csu.edu.cn

区内方铅矿和闪锌矿的成矿温度大约在 $220^{\circ}\text{C} \sim 303^{\circ}\text{C}$ 之间^[7]。

为了定量分析成矿元素迁移过程以及方铅矿和闪锌矿矿化受温度的影响,需要定量研究温度分布、孔隙压力的变化,成矿流体的化学成分浓度以及围岩的物理化学性质对成矿过程的影响^[8-9]。随着计算机技术的发展,数值模拟的定量化和精确化可以有效地促进对各种地质现象和过程的了解。TOUGHREACT 是一款用于模拟地下多相流体运动、求解溶质运移和地球化学反应过程的数值模拟软件,已广泛应用于 CO_2 地质储存、成岩作用、污染物运移及修复等反应流体和地球化学问题研究工作中^[10]。因此,本文以虎头崖铅锌多金属矿床为研究对象,采用 TOUGHREACT 软件模拟矽卡岩化蚀变带中成矿过程的化学反应,研究在不同温压条件下成矿流体各组分化学平衡浓度变化以及方铅矿、闪锌矿等金属硫化物的沉淀情况,以期探讨成矿有利条件。

1 矿床概况

1.1 矿床地质特征

青海省祁漫塔格成矿带位于柴南缘西部的祁漫塔格山脉北坡,属于柴南缘的北部带,即东昆仑北

带,近年来在地质找矿方面有重要发现^[2]。虎头崖铅锌多金属矿床是青海祁漫塔格地区矽卡岩型多金属矿的典型代表之一,区域内矿产资源和种类十分丰富,以 Pb-Zn 为主,伴生 Cu、Fe、Sn、W 等^[11]。

虎头崖铅锌多金属矿区出露地层较为复杂(图 1),其从老到新分别为:中元古界蓟县系狼牙山组(Jxl)灰岩、含铁石英砂岩和粉砂岩;奥陶-志留系淮间山群(O-ST)含碳酸盐岩的玄武岩、凝灰岩及硅质岩;下石炭统大干沟组(C_1dg)含生物碎屑灰岩、白云质大理岩和条带状泥质石英砂岩;上石炭统缙敖苏组(C_2d)大理岩、白云质灰岩和碳质结晶灰岩;上三叠统鄂拉山组(T_3e)含石英、长石晶屑的晶屑凝灰岩;第四系(Q)黄土、粉砂等。其中,狼牙山组和缙敖苏组均为化学性质活泼的碳酸盐岩,易与成矿流体发生交代反应,故为矿区利于成矿的主要地层。

祁漫塔格区域构造活动强烈,褶皱、断裂构造均有发育,断裂构造以北西向、北西西向为主,次为近东西向和北东向^[6],褶皱构造以北西西向-近东西向为主^[12]。虎头崖铅锌多金属矿床受近东西向断裂构造直接控制,矿区内地质体受多期构造影响作用较大,总体上也具有近东西向展布的特点,褶皱构造简单,发育近东西向的狼牙山向斜和景忍背斜。矿区岩浆侵入活动较为强烈,以中晚印支期中-酸性岩浆岩为主。侵入岩呈岩株状产出,钾长花岗岩、二长花岗岩、花岗闪长岩(斑岩)为主要岩性,侵入于上三

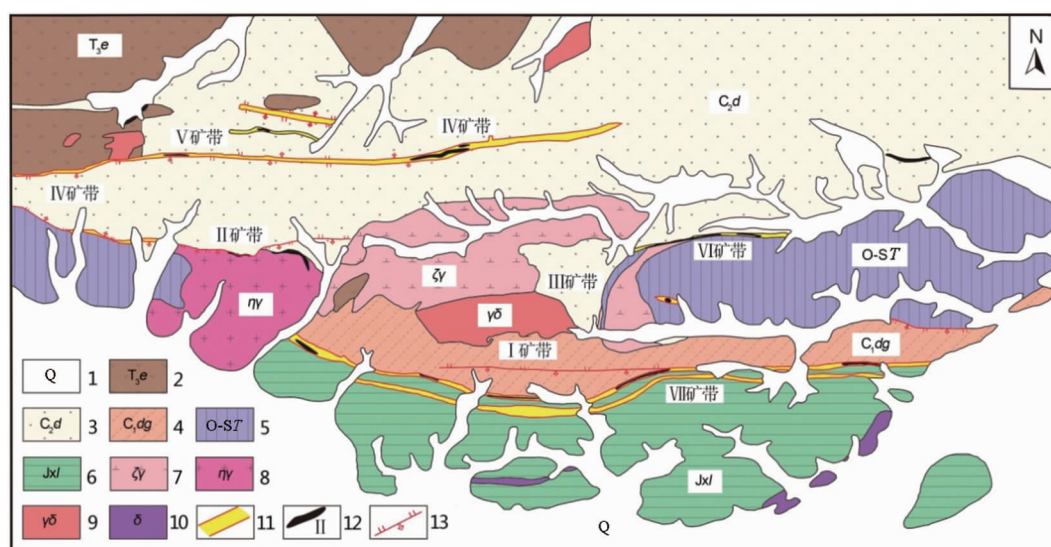


图 1 虎头崖铅锌多金属矿床地质略图(据文献[5], 修改)

Fig. 1 Geological sketch of the Hutouya Pb-Zn polymetallic deposit

1. 第四系; 2. 上三叠统鄂拉山组; 3. 上石炭统缙敖苏组; 4. 下石炭统大干沟组; 5. 奥陶-志留系淮间山群;
6. 蓟县系狼牙山组; 7. 钾长花岗岩; 8. 二长花岗岩; 9. 花岗闪长岩; 10. 闪长岩;
11. 矽卡岩化带; 12. 矿带及编号; 13. 断裂

叠统鄂拉山组中。其次以闪长岩、闪长玢岩、石英闪长岩、花岗斑岩等,呈岩脉侵入于中元古界蓟县系狼牙山组 and 上石炭统陈四楼组中^[13]。

虎头崖矿区内矿化主要与岩浆岩、构造、地层有关,根据其地层条件和矿石类型,可划分为 7 个矿带和 1 个矿体。根据可采资源情况,Ⅶ矿带矿化最好,为近东西向展布的似层状、层状矿体,总体倾向南且近似垂直,局部可见穿层矿体,矿种以铜铅锌为主。Ⅶ矿带远离岩体,产于岩石破碎和蚀变程度都很强烈的新老地层接触蚀变带内,同时受到围岩成分和韧性剪切带构造活动的共同制约,为典型的矽卡岩型矿床。除Ⅶ矿带以外的矿带,呈不规则条纹状和透镜状,产于钾长花岗岩、二长花岗岩与碳酸盐岩接触部位或与矽卡岩有关的断裂带之间的接触带,主要矿种为铁、铜、铅锌矿。

根据野外矿脉的穿插关系和矿物组合特征可大致将矿床成矿期次划分为四个阶段:沉积成矿期、矽卡岩期、石英硫化物期以及表面氧化期^[14]。其中方铅矿和闪锌矿主要形成于石英硫化物阶段的晚期,且方铅矿形成多晚于闪锌矿^[4]。因此,本文将主要针对石英-晚期硫化物成矿阶段的成矿过程化学反应进行数值模拟。

1.2 成矿模式

祁漫塔格地区在中晚印支期处于后碰撞造山带

伸展环境。俯冲带花岗岩重熔形成的花岗质岩浆向上侵入上石炭统陈四楼组(C_2d)的碳酸盐岩地层,形成二长花岗岩和钾长花岗岩。岩浆侵入后,成岩矿物逐渐结晶并固结,强烈挥发成分的高温岩浆气液流体被挤出,花岗岩与碳酸盐岩接触部位发生交代形成了矽卡岩,且 Fe, W, Sn 等高温矿化元素在此富集(图 2)。虎头崖铅锌多金属矿床所受的近东西向和北东向断裂构造为良好的容矿构造,为矿物的蚀变矿化提供有效空间,同时控制着成矿流体的运移速率和方向。而成矿作用所需的能量和成矿物质主要是由岩浆热液所提供的。因此,虎头崖铅锌多金属矿床的矿化过程受断层和岩浆作用的共同控制。

2 TOUGHREACT 数值模拟主要原理与方法

TOUGHREACT 是由美国劳伦斯伯克利国家重点实验室地球科学部开发的地球化学反应模拟软件,它是在非等温多相多组分流体流动模拟器 TOUGH2 的框架上进行二次开发,引入地球化学方应模块耦合而成,在原有的温度场(T)、水力场(H)基础上,增加了化学场(C),实现了 T-H-C 多场耦合^[15],可用于不同维度模型下孔隙/裂隙介质多

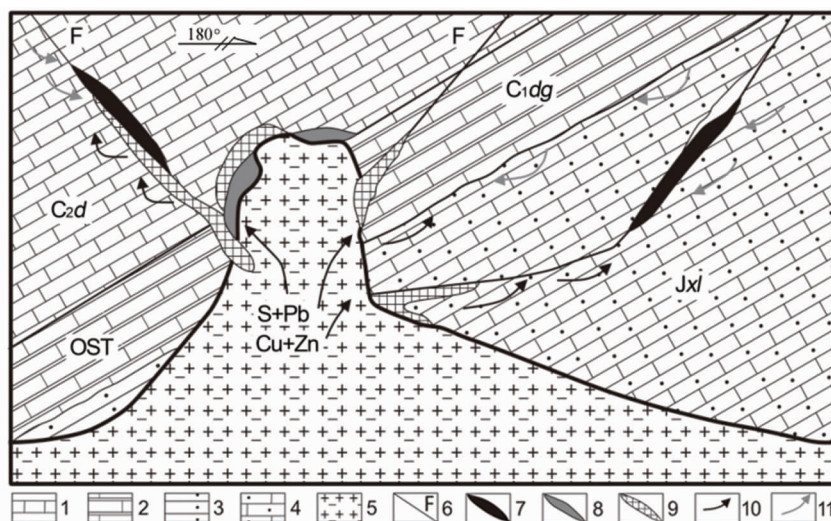


图 2 虎头崖铅锌多金属矿床成矿模式图(据文献^[12], 修改)

Fig. 2 Metallogenic model of the Hutouya Pb-Zn polymetallic deposit

1. 上石炭统陈四楼组; 2. 下石炭统大干沟组; 3. 奥陶-志留系淮南山群; 4. 蓟县系狼牙山组;
5. 中晚印支期花岗岩侵入体(含钾长花岗岩、二长花岗岩和花岗闪长岩);
6. 东西向控矿断裂; 7. 铜铅锌矿体; 8. 铁多金属矿体; 9. 矽卡岩化带;
10. 高温、高盐度岩浆含矿流体运动方向; 11. 地层中低温、低盐度流体运动方向

相流体流动和化学反应过程的模拟^[16]。

TOUGHREACT 中可建立 1D、2D 和 3D 的模型,其中 1D 模型能较好地反映水相化学组分平衡浓度的变化趋势和矿物溶解沉淀情况,2D 和 3D 模型可用于反映储层物性的空间分布情况。本文主要研究不同温压条件下成矿元素化学平衡浓度变化的总体趋势以及矿物溶解沉淀情况,因此建立一维地质概念模型用于成矿过程化学反应数值模拟。

在耦合过程中,水力场和温度场是全耦合,化学场是部分耦合。首先需要输入流体流动和热学参数、地层岩性物理参数、溶质运移参数以及成矿流体初始水化学组分,读取并初始化数值选项与化学常数,为每个网格块分配好物理变量和化学状态变量。然后设置运行时间步长 Δt ,并在一个时间步长内对多相流体流动和热对流传导耦合方程、力学模型方程、溶质运移方程以及化学系统模型进行求解。若这一时间步长 Δt 计算能够达到收敛,更新下一时间步长的化学状态变量和物理变量,继续循环计算,直至达到平衡状态并输出相应单元结果。若时间步长 Δt 内计算不收敛,更新时间步长 Δt_1 ,再次对耦合过程进行计算直至达到平衡状态。下面将从系统控制方程、水相化学组分浓度计算求解以及矿物溶解和沉淀的角度介绍本文中用到的化学反应数值模拟的主要原理与方法(图 3)。

2.1 系统控制方程

T-H-C 多场耦合可分为 3 个相对独立的过程:多相流体流动和热对流传导、溶质运移以及地球化学反应过程。所有过程都遵循质量和能量守恒定律,

只是各个过程中的能量累积量和能量通量的函数表达式不相同。因此 TOUGHREACT 中通用的系统控制方程(质量和能量守恒定律)的积分表达式如(1)式:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_n} M^k dV_n = \int_{\Gamma_n} F^k n d\Gamma_t + \int_{V_n} q^k dV_n \dots\dots\dots (1)$$

式中, V_n 表示任意单元体体积, k 表示组分集合的第 k 个组分, M 表示单位时间单位体积内的质量/能量累积量, F 表示质量/能量的通量; n 表示指向 V_n 单元体内部的单元网格表面法向量; Γ_n 表示单元体的封闭表面; q^k 表示单元体积内的质源和热源。

2.2 水相化学组分浓度计算

整个地球化学系统可以利用所规定的基础离子成分在溶液中、氧化还原环境中以及酸-碱性条件下等的反应达到局部平衡后对其浓度值进行求解;次要离子成分的浓度值可以通过基础离子成分的浓度值进行求解。结合前人对矿区所做流体包裹体的实验,获取方铅矿和闪锌矿形成时期的初始水化学组分,结合矿区涉及的地球化学反应,对影响方铅矿和闪锌矿沉淀的主要成矿元素 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 化学平衡浓度的变化趋势进行分析。其化学计量公式如(2)式:

$$c_i = K_i^{-1} \gamma_i^{-1} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{V_{mj}} \gamma_j^{V_{mj}}, m=1, L, N_p \dots\dots\dots (2)$$

式中, c_i 表示第 i 种次要离子成分的摩尔浓度(mol/L), c_j 表示第 j 种基础离子成分的摩尔质量, K_i 表示反应平衡常数, r_i 和 r_j 表示对应离子的热力学活度系数, N_c 表示主要离子个数, V_{mj} 表示单元网格接

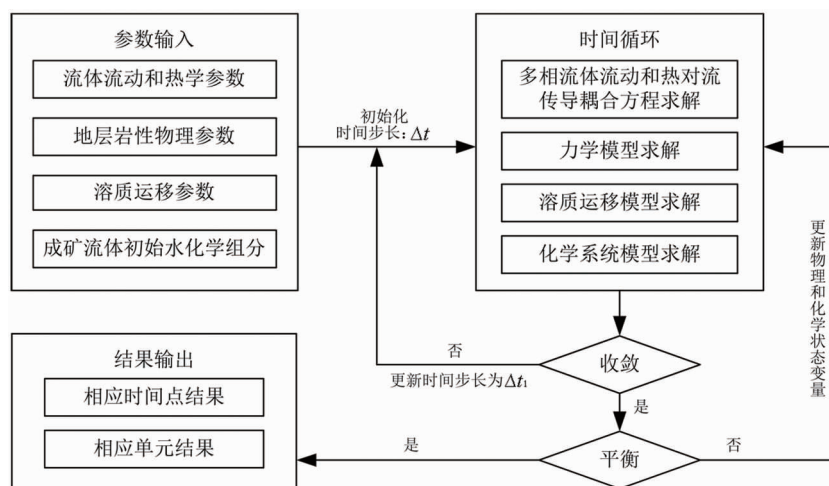


图 3 TOUGHREACT 多场耦合数值模拟过程流程图

Fig. 3 The flow chart for multi-field coupled numerical simulation process of TOUGHREACT

触面中所含第 j 种基础离子成分的化学计量数。

2.3 矿物溶解与沉淀

矿区内岩浆热液与围岩长期接触发生交代作用,在这个过程中往往伴随着一种矿物的溶解和另一种矿物的沉淀,且严格遵守质量守恒定律和能量守恒定律。经过交代作用,岩石矿物成分发生显著变化。但是地球化学过程复杂多变且十分缓慢,往往很难达到平衡,这时,我们可以引入动力学矿物反应速率来研究化学反应的过程。相关矿物动态溶解/沉淀速率定律的公式如(3)式:

$$r_n = f(c_1, c_2, L, \dots, c_{N_c}) = \pm k_n A_n |1 - \Omega_n^\theta|^\eta, n = 1, L, N_q \dots \dots \dots (3)$$

式中, r_n 为正值表示溶解, r_n 为负值则表示沉淀; k_n 是与温度相关的反应速率常数(量单位 $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$); A_n 是矿物 n 的反应比表面积(量单位 m^2/g); Ω_n 为动力学矿物的饱和指数; θ 和 η 是由实验测出的参数,一般情况下取值为 1; N_q 为发生溶解反应的矿物相数量。

反应速率常数 k_n 可由 Arrhenius 方程求解得出,而由于大部分已公开的反应速率常数是在 25°C 温度下测得,故不同温度下的反应速率常数可由以下公式(4)式近似表示:

$$k = k_{25} \exp\left[\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] \dots \dots \dots (4)$$

式中, E_a 为表面活化能(量单位 kJ/mol); k_{25} 为 25°C 条件下的反应速率常数; R 为气体常数(量单位 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$); T 为绝对温度。

公式(3)、(4)中提及的动力学矿物反应速率常数 k 只考虑常见纯水中的机制(中性 pH 值),而在通常情况下的矿物溶解和沉淀还会受到 H^+ (酸性机制)和 OH^- (碱性机制)的催化作用。对于许多矿物而言,动力学矿物反应速率常数 k 通常将这三种机制都包含在内,表达式可描述为(5)式:

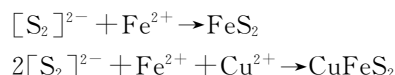
$$k = k_{25}^{\text{nu}} \exp\left[\frac{-E_a^{\text{nu}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] + k_{25}^{\text{H}} \exp\left[\frac{-E_a^{\text{H}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] a_{\text{H}}^{n_{\text{H}}} + k_{25}^{\text{OH}} \exp\left[\frac{-E_a^{\text{OH}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] a_{\text{OH}}^{n_{\text{OH}}} \dots \dots \dots (5)$$

式中,带有 nu、H 和 OH 上标或者下标的变量,各自代表着中性、酸性和碱性机制; a 为相关离子活度; n 为与具体反映有关的指数项(一般为常数)。

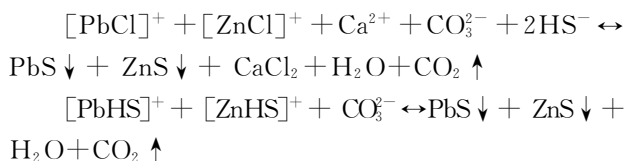
3 实例模型建立与结果分析

3.1 实例成矿过程化学反应

本次主要模拟矿区石英-晚期硫化物成矿阶段,在该阶段的成矿环境下方铅矿和闪锌矿才发生沉淀。而在石英-早期硫化物阶段,由于成矿流体中汇入大量地层低盐度流体,流体温度和盐度降低,导致溶解度小的成矿物质易在断裂或裂隙处分解,以硫化物形式沉淀并富集成矿,而其余成矿物质以 Cl 和 S 的络合物形式继续随流体迁移。此阶段生成的金属矿物主要有黄铁矿、黄铜矿等,因此也可称为铜硫化物阶段。其反应机理可表达为:



到了石英-晚期硫化物阶段,成矿元素已随流体迁移至离岩体较远处,岩浆所提供的热量减小,加之地层中的低温、低盐度且含成矿元素 Cu、Pb、Zn 的流体进一步混合,导致成矿温度和盐度的持续降低, $[\text{PbCl}]^+$ 、 $[\text{ZnCl}]^+$ 、 $[\text{PbHS}]^+$ 、 $[\text{ZnHS}]^+$ 络合物等随着成矿流体温度的降低在容矿构造中以交代充填方式沉淀下来。在此阶段生成的金属矿物主要有闪锌矿、方铅矿和黄铁矿,因此也可称为铅锌硫化物阶段。其反应机理可表达为:



整个成矿期,高温高盐度的岩浆热液与围岩发生交代反应,并与地层中含矿物质低温低盐度的流体进行混合,导致成矿温度、压力、物理化学条件发生变化,使成矿物质在断裂构造提供的容矿空间进行沉淀并富集成矿。

3.2 模型建立与参数设置

虎头崖铅锌多金属矿区的多金属矿化是由热液沿断裂构造活动形成的,矿区内矿体周围最常见的围岩蚀变是矽卡岩化。本文将建立简化的矽卡岩化接触蚀变带地质概念模型,用于模拟计算不同成矿环境下成矿流体各组分离子浓度的变化量及矿物的溶解沉淀情况。根据前人研究,当溶液 pH 值为 7 时,方铅矿和闪锌矿矿石容易沉淀^[1],故模拟的初始水化学成分是选取 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液在稳定平衡状态下的相应离子组分,模拟中用到的初始水化学组分见表 1。假设模拟地层是均质的,初始矿物

表 1 初始水化学组分

Table 1 The initial aqueous species

离子种类	Na ⁺	Cl ⁻	Fe ²⁺	Cu ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	HS ⁻	HCO ₃ ⁻
质量浓度/mol · L ⁻¹	0.1	0.1	1E-06	1E-06	1E-06	1E-06	1E-06	1E-06	1E-06	1E-06

成分设置参考前人研究结果,而对应的矿物初始成分设置参考模型调试结果。其中方铅矿和闪锌矿的沉淀受动力学控制,其相应的化学反应速率受酸性、碱性和中性共同控制。

根据其他学者对虎头崖铅锌多金属矿床矿脉的穿插、包裹关系的室内外研究得知,方铅矿和闪锌矿的成矿温度大约在 220℃~303℃ 之间^[6],也有学者通过闪锌矿中的 FeS 含量估算获得成矿温度范围为 148℃~262℃^[7]。但有研究表明侵入岩浆的温度必须超过成矿温度^[16],故将其初始侵入温度设为 400℃ 对于数值模拟而言是可接受的。由于虎头崖铅锌多金属矿床为热液中温矿床,且 TOUGHREACT 相关模块中可模拟温度的最大值为 350℃,因此在计算 Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 化学平衡浓度时,350℃~400℃ 之间的结果为推测值。而在石英-晚期硫化物阶段形成的压力范围为 1.2~28.8 MPa^[13],为定量研究温度对成矿流体各组分化学平衡浓度的影响,选取压力范围中间值 10.2 MPa 作为恒定压力。由于地球化学过程是个漫长的过程,目前暂时没有切实可行的方法推测出该成矿阶段的具体持续时间,因此,在设置模拟时间时,只保证了时间数量级上的一致性。

3.3 模拟结果分析

图 4 是 Pb²⁺ 在 10.2 MPa 压力条件下化学平衡浓度随温度变化的模拟结果。如图所示,当温度从 400℃ 降低至 250℃ 时,Pb²⁺ 的化学平衡浓度有小幅增长,这是由于有部分来自于地层的低温低盐度含 Cu、Pb、Zn 流体与成矿流体混合,使得成矿流体中的 Pb²⁺ 含量增多。而当温度进一步从 250℃ 降至 150℃ 时,Pb²⁺ 的化学平衡浓度急剧下降,表明在该成矿环境下,方铅矿逐渐沉淀,成矿流体中大量的 Pb²⁺ 被带出,与 HS⁻ 相结合,在远离地层的地层裂隙处沉淀。当温度从 150℃ 降至 50℃ 时,成矿环境已不利于方铅矿的沉淀,但仍有部分 Pb、Zn 从地层汇入到成矿流体中与之迁移,因此,Pb²⁺ 的化学平衡浓度数值又有所增加。而当温度再次降低时,成矿阶段从石英-硫化物阶段进入碳酸盐化阶段,而该阶段的主要矿物组合为方解石、方铅矿和黄铁矿,仍有小部分方铅矿在沉淀,因此当温度低于 50℃ 时,

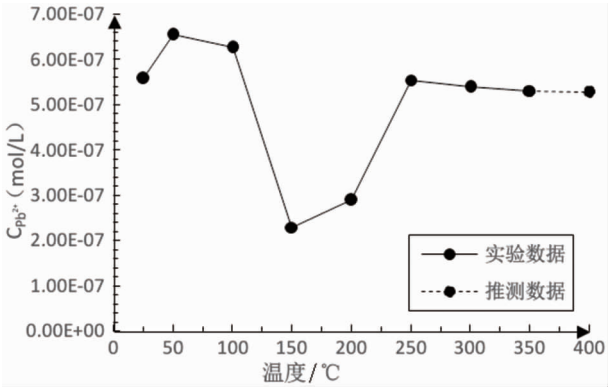


图 4 10.2 MPa 压力条件下 Pb²⁺ 的化学平衡浓度

Fig. 4 Variation of Pb²⁺ equilibrium concentration under 10.2 MPa

Pb²⁺ 的化学平衡浓度有所降低。

图 5 是 Zn²⁺ 在 10.2 MPa 压力条件下化学平衡浓度随温度变化的模拟结果。如图所示,在 300℃~400℃ 范围内,Zn²⁺ 的化学平衡浓度有小幅增长,由于成矿流体与地层中含 Cu、Pb、Zn 流体混合,导致成矿流体中的 Zn²⁺ 含量增多。当温度从 300℃ 降至 250℃ 时,Zn²⁺ 的化学平衡浓度增长迅速,根据其他学者研究,方铅矿呈团块状分布或零星分布在闪锌矿中,似被闪锌矿交代,因此可能是交代作用使部分闪锌矿中的 Zn²⁺ 重回到成矿流体当中。当温度进一步从 250℃ 降低至 100℃ 时,Zn²⁺ 的化学平衡浓度急剧降低,表明闪锌矿在该温度范围内逐

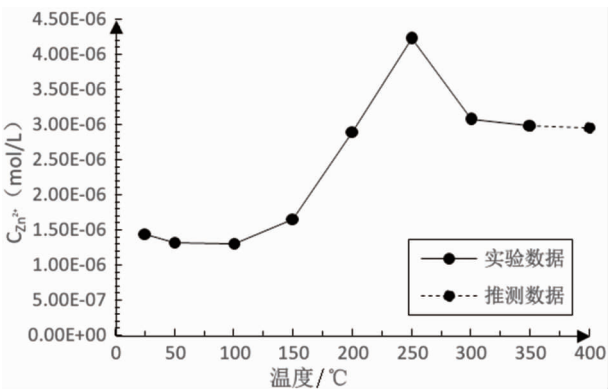


图 5 10.2 MPa 压力条件下 Zn²⁺ 的化学平衡浓度

Fig. 5 Variation of Zn²⁺ equilibrium concentration under 10.2 MPa

渐沉淀,消耗了成矿流体中大量的 Zn^{2+} 。而当温度再次降低时,已不利于闪锌矿沉淀,但仍有部分含 Pb、Zn 从地层汇入到成矿流体中与之迁移,因此, Zn^{2+} 的化学平衡浓度数值又有所增加。

图 6 和图 7 分别是方铅矿和闪锌矿在同一压力条件下(10.2 MPa)矿物体积分数随温度变化的模拟结果。TOUGHREACT 的数值计算结果值为正数时表示矿体此时处于溶解状态,为负数时表示矿体处于沉淀状态。为了研究矿物沉淀的体积分数变化,对方铅矿和闪锌矿的模拟计算结果求绝对值后再进行研究。

图 6 结果所示,方铅矿在 250℃~400℃ 温度范围内沉淀量较小,且无明显变化趋势。而当温度从 250℃ 降至 150℃ 时,方铅矿的矿物沉淀速率增大,矿物体积分数骤增,与之对应的成矿流体中 Pb^{2+} 的化学平衡浓度也出现降低趋势,表明在该温度范围内利于方铅矿的沉淀,沉淀物随温度的降低而逐渐增加且累积。当温度等于 155℃ 时,方铅矿的矿物体积分数达到最大值,在此时对比图 4 中 Pb^{2+} 的化学平衡浓度也达到了最小值,表示在 155℃~250℃ 范围内的成矿温度,有利于方铅矿的沉淀。

而闪锌矿的模拟结果如图 7 所示,当温度降至 300℃ 后,闪锌矿逐渐从成矿流体中沉淀洗出,且当温度为 90℃~300℃ 范围内时,闪锌矿的矿物体积分数随着温度的降低而逐渐增加且累积,与之对应的成矿流体中 Zn^{2+} 的化学平衡浓度也出现降低趋势,表示在 90℃~300℃ 范围内的成矿温度,有利于闪锌矿的沉淀。当温度等于 100℃ 左右时,矿物体积分数达到最大值,而 Zn^{2+} 的化学平衡浓度也达到了最小值。

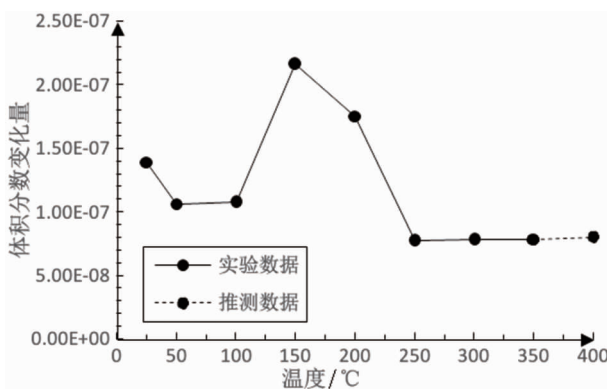


图 6 10.2 MPa 压力条件下方铅矿体积分数变化

Fig. 6 Volume fraction of galena under 10.2 MPa pressure

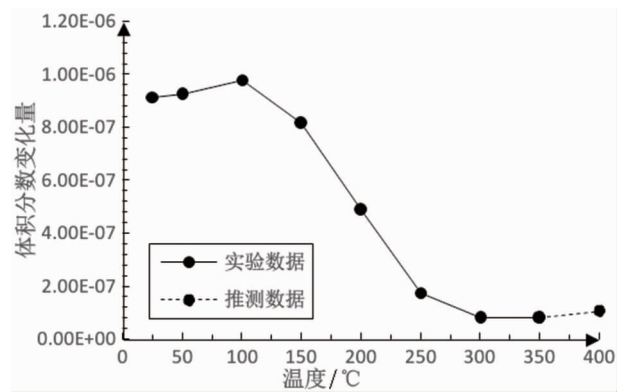


图 7 10.2 MPa 压力条件下闪锌矿体积分数变化

Fig. 7 Variation of volume fraction of sphalerite under 10.2 MPa

将图 4 与图 6,图 5 与图 7 对比分析, Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 化学平衡浓度的变化趋势与对应的方铅矿和闪锌矿矿物体积分数的变化趋势呈负相关,与之前分析方铅矿和闪锌矿的沉淀需要消耗成矿流体中大量的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的结论相一致。

图 8 和图 9 分别表示了不同温压条件下 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 化学平衡浓度的变化趋势。从模拟结果示意图可以得知,趋势线近似平行于 X 轴,表明同一温度条件下,压力变化对化学平衡浓度的影响较小,但也不能忽略不计。

综上,在石英-晚期硫化物阶段,部分来自于地层的含 Pb、Zn 流体使得成矿流体中 Pb、Zn 含量增多,为后续方铅矿、闪锌矿的沉淀提供丰富元素。而后,随着温度逐渐降低,成矿环境越来越利于方铅矿、闪锌矿的沉淀,当温度降至 155℃ 时,方铅矿矿物体积分数累积达到最大值,而当温度降至 100℃ 左右时,闪锌矿矿物体积分数累积达到最大值。至此,成矿流体中大部分成矿元素已沉淀,残留的成矿

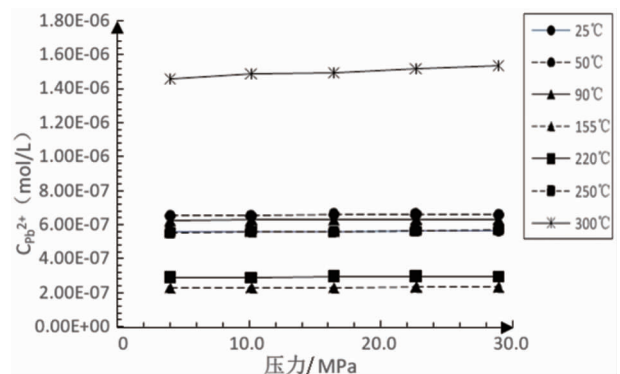
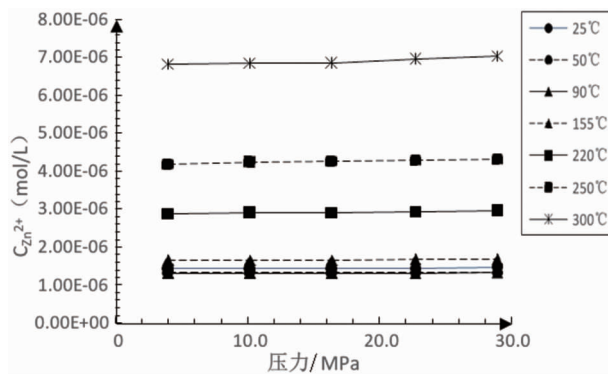


图 8 Pb^{2+} 的化学平衡浓度

Fig. 8 Variation of Pb^{2+} equilibrium concentration

图9 Zn^{2+} 的化学平衡浓度Fig. 9 Variation of Zn^{2+} equilibrium concentration

元素随成矿流体继续沿着裂隙运移,与围岩发生蚀变生成碳酸盐类矿物,如方解石等。

4 结语

(1)虎头崖铅锌多金属矿床在石英-硫化物晚期成矿阶段,随着温度的逐渐降低,方铅矿和闪锌矿开始沉淀。当温度从 250℃ 降至 155℃ 时, Pb^{2+} 的化学平衡浓度出现骤减,与之对应的方铅矿在该温度范围内矿物体积分数有所增加。而当温度从 300℃ 降至 100℃ 时, Zn^{2+} 的化学平衡浓度出现骤减,与之对应的闪锌矿在该温度范围内矿物体积分数有所增加。方铅矿和闪锌矿最佳成矿温度范围分别为 155℃~250℃ 和 100℃~300℃,这与传统地质解释的成矿温度范围较符合,证明了模拟结果的有效性。

(2)虎头崖铅锌多金属矿床在同一温度不同压力条件下的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 化学平衡浓度的变化趋势线近似平行于 X 轴,表明压力变化影响较小;温度变化对成矿流体中各组分化学平衡浓度以及方铅矿和闪锌矿沉淀的化学反应影响较大。

(3)TOUGHREACT 的 T-H-C 多场耦合模拟可以实现热传递-流体流动-化学反应数值模拟,本文仅研究了石英-晚期硫化物阶段成矿流体各组分化学平衡浓度的变化以及方铅矿和闪锌矿沉淀相关的化学反应,下一步可结合地质构造等成矿动力学方面进一步对虎头崖铅锌多金属矿床成矿过程进行多维数值模拟研究。

参考文献:

- [1] 张爱奎,刘光莲,丰成友,等. 青海虎头崖多金属矿床地球化学特征及成矿-控矿因素研究[J]. 矿床地质, 2013, 32(1):94-108.
- [2] 李欢,奚小双. 青海虎头崖—肯德可克矿区地球化学特征及其喷流成矿作用[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(3):772-783.
- [3] 马圣钞,丰成友,张道俊,等. 青海虎头崖矽卡岩型多金属矿床蚀变矿化分带特征研究[J]. 矿床地质, 2013, 32(1):109-121.
- [4] 雷源保,赖健清,王雄军,等. 虎头崖多金属矿床成矿物质来源及演化[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8):2117-2128.
- [5] 丰成友,王雪萍,舒晓峰,等. 青海祁漫塔格虎头崖铅锌多金属矿区年代学研究及地质意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011, 41(6):1806-1817.
- [6] 徐国端. 青海祁漫塔格多金属成矿带典型矿床地质地球化学研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2010.
- [7] 雷浩. 青海虎头崖铅锌矿床中闪锌矿标型性研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.
- [8] 翟裕生. 关于构造—流体—成矿作用研究的几个问题[J]. 地学前缘, 1996, 3(4): 230-236.
- [9] 刘亮明,疏志明,赵崇斌,等. 矽卡岩矿床的汇流扩容空间控矿机制及其对深部找矿的意义:以铜陵—安庆地区为例[J]. 岩石学报, 2008, 24(8):1848-1856.
- [10] Xu T, Spycher N, Sonnenthal E, et al. TOUGHREACT Version 2.0: A simulator for subsurface reactive transport under non-isothermal multiphase flow conditions [J]. Computers & Geosciences, 2011, 37(6):763-774.
- [11] 赵一鸣,丰成友,李大新,等. 青海西部祁漫塔格地区主要矽卡岩铁多金属矿床成矿地质背景和矿化蚀变特征[J]. 矿床地质, 2013, 32(1):1-19.
- [12] 李宏茂,时友东,刘忠,等. 东昆仑西段黑山—祁漫塔格成矿带钨锡成矿地质条件及找矿方向[J]. 地质与资源, 2007(2): 86-90.
- [13] 雷源保. 青海省虎头崖多金属矿床地质地球化学特征及成矿作用[D]. 长沙:中南大学, 2013.
- [14] 汪洋. 青海祁漫塔格虎头崖铜铁多金属矿床地质特征及矿化富集规律研究[D]. 长春:吉林大学, 2017.
- [15] Oelkers E H, Björkum P A, Walderhaug O, et al. Making diagenesis obey thermodynamics and kinetics: the Case of quartz cementation in sandstones from offshore mid-Norway [J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(3):295-309.
- [16] Xu T, Feng G, Hou Z, et al. Wellbore-reservoir coupled simulation to study thermal and fluid processes in a CO_2 -based geothermal system: identifying favorable and unfavorable conditions in comparison with water [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 73(11):6797-6813.

The TOUGHREACT-based numerical simulation of chemical reactions in ore-forming process:

A case study of Hutouya Pb-Zn polymetallic deposit

ZHANG Wanqiu^{1,2}, ZOU Yanhong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, School of Geosciences and Info-Physics,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Computational Geosciences Research Center, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Hutouya Pb-Zn polymetallic deposit located in Qinghai, China, is a typical skarn-type deposit in the Qimantage mineralization belt. Combined with previous studies on the geological features, mineralogy and geochemical characteristics of the deposit we used the software of TOUGHREACT to simulate numerically the chemical reactions of quartz-late sulfide mineralization stage. Geological conceptual model was built, the physicochemical parameters set in the grids, thermal convection and conduction of the multiphase fluid, solute transportation, and geochemical reaction processes within a set time step simulated and calculated. The general trend of chemical equilibrium concentration of ore-forming elements under different temperature and pressure conditions and the influence on dissolution and precipitation of galena and sphalerite was studied. The results show that the chemical equilibrium concentration of Pb^{2+} decreased sharply when the temperature dropped from 250°C to 155°C, and the chemical equilibrium concentration of Zn^{2+} decreased sharply when the temperature dropped from 300°C to 100°C. Precipitation of minerals consumes a large number of relevant ore-forming elements. The influence on chemical equilibrium concentration of ore-forming elements is different under different temperature and pressure. Temperature is the key factor controlling the chemical reaction of galena and sphalerite precipitation, and the influence of pressure is small. The simulation results are relatively consistent with the traditional geological interpretation results and prove the validity of the numerical simulation.

Key Words: TOUGHREACT; Hutouya Pb-Zn polymetallic deposit; geochemical reaction; chemical equilibrium concentration; numerical simulation