

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

成矿过程流体地球化学模拟及其矿床学意义

——以江西银山矿床为例

陈繁荣

(中国科学院地质新技术研究所, 广州)



本文将银山成矿体系作为富含 H_2S 、 CO_2 的 NaCl 体系, 对 Cu 、 Pb 、 Zn 、 Ag 和 Au 等金属元素在该体系降温过程中的地球化学行为和银山矿床的成矿过程进行了计算机数字模拟, 并与沸腾降温体系进行对比, 证明了成矿体系地球化学演化对金属元素的迁移与沉淀具有重要影响, 成矿流体地球化学模拟在矿床成因、深部成矿预测和区域成矿规律研究具有重要意义。

关键词 流体地球化学 元素地球化学 计算机模拟 江西银山矿床

金属元素在溶液中的迁移与沉淀不仅是矿床地球化学研究中的重要问题, 而且在金属腐蚀、环境工程以及环境地球化学等研究领域受到普遍重视。近 20 年来, 尽管经过实验地球化学家和溶液化学家的共同努力, 人们对许多元素在溶液中的地球化学行为已经有了不同程度的了解, 但不仅由于成矿体系是一种成分非常复杂的化学体系, 更重要的是, 成矿作用发生在成矿体系的演化过程中, 而要在实验室模拟自然界中千变万化的成矿过程则是不可能的, 因此, 应用计算机对成矿过程进行流体地球化学模拟, 不仅能更深入、更全面地了解成矿元素在天然溶液中的地球化学行为, 而且还可查明成矿体系地球化学演化途径对成矿元素的迁移与沉淀、分散与富集的影响, 对于深部成矿预测以及区域成矿规律研究都具有重要意义, 有着十分广阔的应用前景。目前, 这一方法仅用于研究某种作用(如热液沸腾)对金属元素的迁移与沉淀的影响^[1,2], 以评价和理解该作用在成矿过程中的意义。而成矿过程地球化学模拟在矿床成因研究中的应用等方面的研究则未见报道。

1 成矿元素的主要迁移形式

大量实验和理论研究均证明, 成矿元素在热液中主要以配合物形式迁移。我们根据银山矿床成矿体系的化学类型及其成矿元素组合, 将之确定为含 H_2S 、 CO_2 和 Fe 、 Cu 、 Pb 、 Zn 、 Ag 和 Au 等 6 种成矿元素的 NaCl 溶液, 关于确定成矿体系化学成分的依据及其对模拟结果的影响将在下面讨论。本文所涉及的六种金属元素在高温(通常是饱和蒸汽压力)溶液中的主要配合物类型已基本查明, 其有关物理化学参数已有测定^[3-9], 据此将上述成矿体系中的 48 种主要溶解类型及其有关反应式列于下。

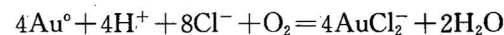
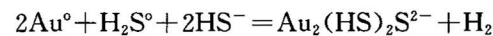
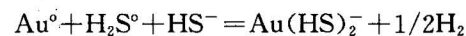
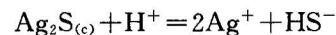
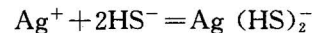
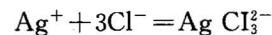
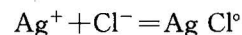
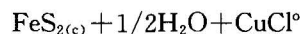
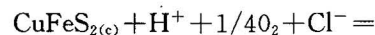
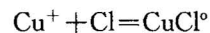
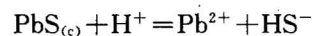
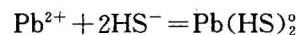
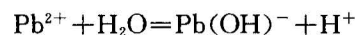
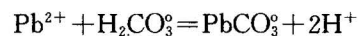
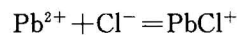
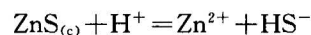
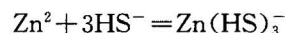
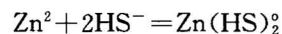
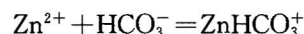
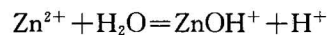
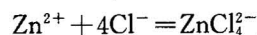
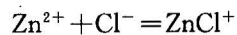
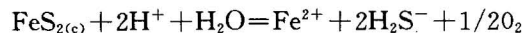
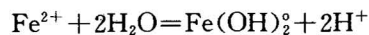
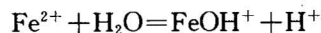
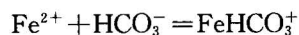
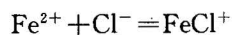
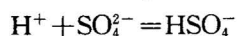
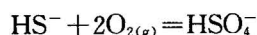
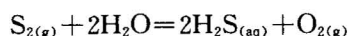
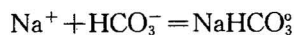
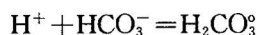
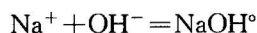
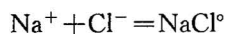
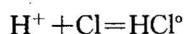
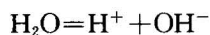
注: 本文为国家自然科学基金(49272110)和中国科学院矿床地球化学开放室基金资助项目。

本文 1994 年 4 月收到, 5 月改回, 张力编辑。

1.1 成矿热液中的主要溶解类型

H^+ , OH^- , HCl^0 , Cl^- , Na^+ , $NaCl^0$, $NaOH^-$, $H_2CO_3^0$, HCO_3^- , $NaHCO_3$, H_2S^0 , HS^- , $NaHS^0$, HSO_4^- , SO_4^{2-} , $NaHSO_4$, Fe^{2+} , $FeCl^+$, $FeCl_2^0$, $FeOH^+$, $Fe(OH)_2^0$, $FeHCO_3^+$, Zn^{2+} , $ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $ZnCl_3^+$, $ZnCl_4^{2+}$, $ZnOH^+$, $ZnHCO_3^+$, $Zn(HS)_2^0$, $Zn(HS)_3^-$, Pb^{2+} , $PbCl^+$, $PbCl_2^0$, $PbCl_3^-$, $PbCO_3^0$, $PbOH^+$, $Pb(HS)_2^0$, Cu^+ , $CuCl^0$, Ag^+ , $AgCl^0$, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$, $Ag(HS)_2^-$, $Au(HS)_2^-$, $Au_2(HS)_2S^{2-}$, $AuCl_2^-$

1.2 成矿热液中的主要化学反应方程^①



2 热液体系的平衡与成矿元素饱和浓度的计算

成矿过程即是体系状态不断变化的过程,热液体系中各种溶解类型之间的热力学平衡是很容易实现的^[10],热液体系的热力学平衡应包括如下三方面的平衡:(1)电价平衡,即体系中正、负电荷的数量应相等;(2)质量平衡,即体系中某种物质在溶液中的总含量应等于该物质在各种溶解类型中的含量之和;(3)反应平衡,即体系中溶解类型之间的活度关系应符合质量作用方程。根

① 有关反应的平衡常数数据参考文献[3-9]; $NaHCO_3$ 、 $NaHS^0$ 和 $NaHSO_4$ 的稳定常数假定与 $NaCl^0$ 相同。

据上述平衡条件,可建立一套非线性方程组,有关溶解类型的活度系数根据扩展的德拜-胡克尔(Debye-Huckel)方程及其有关参数计算^[11]。非线性方程组的解即为体系中各种溶解类型的浓度,所有溶解类型中某一元素的含量之和即为该元素在溶液中的浓度,而金属元素的饱和浓度则必定与热液-矿物之间的平衡有关,对于 Fe、Cu、Pb、Zn、Ag、Au 等元素,根据银山矿床的矿物组合特征及其成矿物理化学条件,它们应分别受黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辉银矿和自然金的溶解反应控制,即当某种金属矿物在热液中的浓度达到饱和时,其相应金属元素亦达到饱和浓度,这时将发生该矿物的沉淀。根据上文所列 45 个反应方程式,可得 45 个质量作用方程,加上电价平衡方程和与 Na 和 Cl 有关的两个质量平衡方程,便构成了一个由 48 个变量和 48 个方程所组成的非线性方程组。

对于非线性方程组,目前尚无法求出其解析解,本文采用 Newton-Raphson 迭代法求出其数值解,计算精度采用相对误差控制,即:

$$ERR_i = |(m_i^n - m_i^{n-1})/m_i^n|$$

其中 m_i^n 和 m_i^{n-1} 分别为第 n 次和 $n-1$ 次计算所得溶解类型 i 的摩尔浓度,本次计算所采用的精度为 $\max(ERR_i) < 10^{-4}$ ($i=1, 2, \dots, n$, n 为溶解类型的数目)。详细的计算方法可参见有关的参考书和 Crerar 等(1975)^[12]的介绍。

3 地球化学模型的确定及其对模拟结果的影响

本文将成矿热液看作是一种流动的热液,因此不考虑已沉淀金属矿物的再溶解。与绝大多数热液矿床类似,银山矿床成矿作用发生在含矿热液的上升和降温过程中,因此,本文的地球化学模拟即以温度为主线。

(1)体系起始温度的选择 本文原则上将成矿热液中金属矿物开始沉淀的温度作为成矿过程模拟的起始温度。在银山矿床开采深度范围内,最高成矿温度略高于 300℃,本文将 350℃作为银山矿床成矿过程模拟的起始温度,以考察在更高温度下(矿床深部)成矿的可能性。

(2)体系降温机制的确定 热液体系降温机制主要有热传导和热液沸腾。由于热传导速率是离子扩散速率的 15—30 倍^[13],因此,成矿热液与围岩之间的热传导在成矿热液降温过程中的作用是不容忽视的;另一方面,银山矿床 Cu(Au)矿化带隐爆角砾岩的出现和流体包裹体分析结果均证明了热液沸腾作用的存在,我们假定在成矿热液降温过程中,有 1/2 的过剩热焓通过热传导而散失,另 1/2 被逸散的水蒸气带走,这一假定在我们的模拟过程中仅用于考虑沸腾作用的浓缩效应,其误差对模拟结果影响很小。

(3)成矿热液成分的确定 如前所述,本次模拟工作将银山成矿体系作为一种含 H_2S 和 CO_2 的 NaCl 体系,这里进一步假定在起始温度条件下,体系中 NaCl 的浓度为 1 mol,并且在降温过程中由于浓缩效应而略有升高,例如在 200℃时银山成矿热液中 NaCl 浓度为 1.33 mol。实际情况是,银山矿床成矿热液属 NaCl 型,但含有少量 K、Ca 和 F 等微量

组分,其成矿热液的盐度略大于 1 mol,自然界中成矿热液的盐度亦一般在 1 mol 左右。忽略体系中的微量组分,尤其是 NaCl 浓度的不确定性将对金属元素饱和浓度的计算结果产生一定影响,

表 1 银山成矿体系物理化学条件及其演化
Table 1 The physical and chemical condition of
Yinshan minerogenic series and its evolution

T(℃)	$\lg f_{S_2}$	$\lg f_{O_2}$	$\lg f_{CO_2}$
150	-18.0	-47.15	-0.70
200	-13.8	-39.45	-0.45
250	-12.5	-38.37	-0.95
300	-9.9	-31.55	-1.50
350	-8.5	-29.00	-2.10

然而,在成矿过程中,成矿元素的饱和浓度并不十分重要,最重要的是成矿元素饱和浓度的变化,它决定了金属矿物的溶解与沉淀,而上述假设条件所带来的是少量的系统误差,因此对模拟结果的解释几乎没有影响。

(4)成矿体系物理化学条件及其演化 根据 ZnS -“ FeS ”假二元体系的实验研究结果^[14,15],热液成因闪锌矿中的 FeS 含量是温度和 $\lg f_{\text{S}_2}$ 的函数,因此,在成矿温度已知的情况下,可根据闪锌矿的成分较准确地估算成矿体系的 $\lg f_{\text{S}_2}$ 。银山矿床在 300°C 以下均可见黄铁矿与铁绿泥石共生,表明其成矿条件波动于黄铁矿与铁绿泥石之间的单变反应线附近。由于水-岩交换反应的影响,自然界中绝大多数成矿体系的物理化学条件都将受黄铁矿与磁铁矿或铁绿泥石之间间接反应缓冲,而在 $\lg f_{\text{S}_2}$ - $\lg f_{\text{O}_2}$ 图解中,铁绿泥石的稳定域与磁铁矿重叠但略大^[16],因此,在体系温度和 $\lg f_{\text{S}_2}$ 已知的条件下,又可较准确地估算其 $\lg f_{\text{O}_2}$ 。根据上述方法所得不同温度条件下银山成矿体系的 $\lg f_{\text{S}_2}$ 和 $\lg f_{\text{O}_2}$ 列于表 1。该表中所列银山成矿体系 $\lg f_{\text{CO}_2}$ 据菱铁矿在 Fe-C-O 体系中的稳定性实验研究结果^[17] 计算。

4 模拟结果及其意义

在银山矿床中,黄铁矿和黄铜矿主要形成于 280°C 以上, 280°C 以下少量沉淀并逐渐消失,此外,在黄铜矿大量沉淀时有黄铁矿沉淀间断;闪锌矿主要形成于 200 — 250°C 区间内;方铅矿和辉银矿的最高形成温度略高于 200°C ,随着温度的降低,辉银矿被自然银所取代;自然金与黄铁矿共生,具有综合利用价值。

银山矿床成矿过程模拟结果见图 1A,假定 350°C 时各成矿金属元素在热液中的浓度分别等于其饱和浓度,在降温过程中, Cu 、 Pb 、 Zn 、 Ag 和 Au 的减少分别与黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辉银矿和自然金的沉淀有关,而铁的减少则除了与黄铁矿的沉淀有关外,还与黄铜矿的沉淀有关。从模拟结果可知:(1)黄铜矿的最高沉淀温度可达 350°C ,这时 Cu 在热液中的饱和浓度为 14.7×10^{-6} 表明在矿床的深部有可能形成工业富矿体,并已被钻孔资料所证实;随着温度降低,黄铜矿沉淀的量大大减少,当温度降至 280°C 时,已有占其总量 92% 的铜沉淀下来,在黄铜矿大量沉淀时(260 — 320°C)黄铁矿沉淀间断,这一温度区间内热液中铁的浓度的降低系黄铜矿的沉淀所致。(2)闪锌矿的沉淀作用亦有两个温度区间,其一为 325 — 350°C ,另一为 185 — 240°C ,由于银山矿床中闪锌矿的形成温度几乎都在 250°C 以下,即闪锌矿在 350°C 时未达饱和,因此,银山矿床中的闪锌矿应该是第二沉淀温度区间(185 — 240°C)的产物。(3)辉银矿在银山矿床中的最高形成温度略高于 200°C ,从本文的模拟结果可知, 350°C 条件下, Ag 在热液中的浓度约为其饱和浓度的 $1/200 (\times 10^{-6})$ 。(4)黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和辉银矿不仅在生成顺序和形成的温度区间上均与实际情况一致,而且所沉淀的金属量的相对比例亦与实际情况较吻合,即铁与锌相近,约是铜的 1.5 倍,而银则比 Fe 、 Cu 、 Zn 低两个数量级以上,这证明了本文的模拟结果有较高的可信度。(5)假如在 350°C 时成矿热液中的金已经达到饱和的话,从图 1A 可知,自然金应与黄铁矿和黄铜矿共生,这与实际情况亦是一致的,但金的总量与银相近,表明金的饱和浓度的计算结果过高,并且在一定范围内改变成矿体系的物理化学参数未使其计算结果发生重大改变,因此,这是由于含金配合物的稳定常数的不确定性所造成的。在 350°C 以下,金在银山成矿热液中主要以硫氢配合物形式迁移,金的硫氢配合物在 $\leq 225^\circ\text{C}$ 条件下的稳定常数已通过实验研究测定,而本文的模拟结果则表明,根据金的硫氢配合物在 225°C 以下的稳定常数向较高的温度区间延拓可能会产生很大的误差。(6)银山矿床方铅矿的最高形成温度小于 250°C ,但根据模拟计算结果, 250°C 条件下

热液中铅的饱和浓度仅 0.69×10^{-6} , 即使将热液中的铅全部沉淀下来, 其金属量亦比 Cu 和 Zn 低两个数量级, 这显然是不合理的, 造成这一结果的原因是由于方铅矿的溶解反应平衡常数(据 Helgeson, 1969, 热力学计算结果)的误差过大。

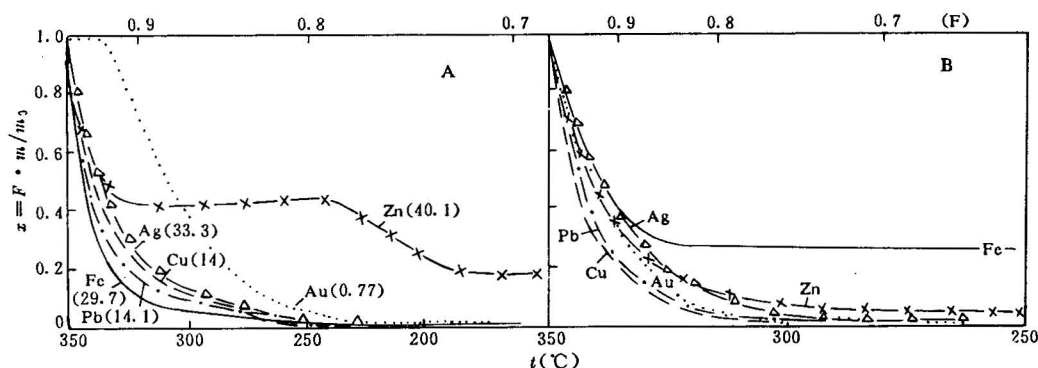


图1 银山成矿过程(A)和沸腾降温体系(B)流体地球化学模拟结果

Fig. 1 The results of fluid geochemical simulation during the mineralization process (A)

and boiling-falling temperature system (B) in Yinshan

F 剩余热液分数; m 成矿元素在剩余热液中的浓度;

m₀ 起始浓度; 括号内数字为相应元素在 350°C 时的饱和浓度 ($\times 10^{-6}$)

F Residual liquid fraction; m the concentration of ore-forming element in the residual liquid;

m₀ start concentration; the data in the bracket are the saturated concentration of the elements at 350°C

此外, 笔者在初始条件相同的情况下, 对上述金属元素在沸腾体系中的地球化学行为进行了数字模拟(图 1B), 结果表明, 在沸腾降温体系中, 金属元素以更快的速率不断沉淀, 其矿物生成顺序与银山矿床差异较大, 证明了银山成矿体系的演化趋势与沸腾降温体系不符, 同时也证明了热液体系的地球化学演化差异将对金属元素的迁移与沉淀产生重大影响, 这意味着矿源不是矿床的成矿元素组合及其地球化学特征的唯一决定因素。

参 考 文 献

- 1 Drumond S E Jr, Ohmoto H. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Econ. Geology*, 1985, 80(1):126—147.
- 2 Jeans et al. Abstracts of The 28th Geological Congress. 1988.
- 3 Crerar D A and Barnes R E. Solubility of the buffer assemblage pyrite + pyrrhotite + magnetite in NaCl solution from 200 to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, 42(11):1427—1437.
- 4 Crerar D A, Barnes R E. Ore solution chemistry V: Solubility of chalcocopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200 to 350°C. *Econ. Geology*, 1976, 71(4):772—749.
- 5 Wood S A, Crerar D A. Solubility of assemblage pyrite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-molybdenite in H₂O-NaCl-CO₂ solutions from 200 to 350°C. *Econ. Geology*, 1987, 82(7):1864—1887.
- 6 Seward T M. The solubility of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, 40(9):1329—1341.
- 7 Seward T M. Thiocomplexes of gold and the transportation of gold in hydrothermal ore solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37(4):379—399.
- 8 Rafal'skiy R P. The solubility of zinc, lead, and silver sulfides in hydrothermal solutions. *Geochemistry International*. 1982, 19

- (6):151—168.
- 9 Helgesen H C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. Jour. Science*, 1969, 269(4):729—804.
 - 10 Ohmoto H, Lasaga A C. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, 46(9):1727—1748.
 - 11 Crerar D A. A method for computing multicomponent chemical equilibria based on equilibria constants. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, 39(9):1375—1384.
 - 12 Helgesen H C, Kirkham D H, Flowers G C. Theoretical prediction of thermal dynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C $\geq$ and 5Kb. *Am. Jour. Science*, 1981, 281(1):1249—1516.
 - 13 Henley R W, Ellis A J. Geothermal systems ancient and modern; A geochemical review. *Earth Sci. Reviews*, 1983, 19(1):1—50.
 - 14 Barton P B Jr, Toulmin P. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geology*, 1966, 61(5):816—849.
 - 15 Scott S D, Barnes H L. Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geology*, 66(4):653—669.
 - 16 Barton P D Jr, Bathke P M, Roedder E. Environment of ore deposition in the Crede mining district, San Juan Mountains, Colorado; Part III. W Progress toward interpretation of the chemistry of the ore-forming fluid for the OH vein. *Econ. Geology*, 1977, 72(1):1—26.
 - 17 French B M. Stability relations of siderite in the system Fe-C-O. *Am. Jour. Science*, 1971, 271(1):37—78.

FLUID GEOCHEMICAL MODELLING OF THE ORE-FORMING PROCESSES AND ITS SIGNIFICANCE IN ORE STUDY—EVIDENCE FROM YINSHAN ORE DEPOSIT, JIANGXI

Chen Fanrong

(*Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guangzhou*)

Abstract

A H₂S- and CO₂-rich NaCl solution system was selected as the analogue of Yinshan ore fluids and the geochemical behaviors of Cu, pb, Zn, Ag and Au in the process of temperature lowering in the system and the ore-forming processes of the Yinshan deposit were simulated and the process with digital computer. Compared with that in the boiling system. It suggests the influence of ore fluid geochemical evolution on the migration/deposition of metals and the significance of ore fluid geochemical modelling in studies of ore genesis, ore prospecting in depth and regional metallogeny.

Key words: fluid geochemistry, elemental geochemistry, computer modelling, Yinshan deposit, Jiangxi Province

作者简介

陈繁荣,男,江西高安人。1962年9月生。1990年毕业于南京大学地球科学系,获博士学位。现任中国科学院广州新技术研究所副研究员。通讯地址:广州中科院地质新技术研究所。邮编:510640。