

# MVT 型矿床中闪锌矿结晶的 Liesegang 环带模拟

徐德义<sup>1,2,3</sup>, 成秋明<sup>2,3</sup>, 王志敬<sup>3</sup>

1. 中国地质大学经济管理学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

3. 加拿大约克大学地球空间科学与工程系, 加拿大多伦多 M3J1P3

**摘要:** 在六方晶系方解石被闪锌矿所交代的假设基础上, 用反应扩散方程建立了六方晶系 CNN 动力学模拟系统, 模拟了闪锌矿的 Liesegang 环带结构和矿物晶体中结晶颗粒半径分布. 结果表明随着交代作用自外向内的减弱, 闪锌矿矿化强度逐渐减弱, 闪锌矿 Fe/Zn 比呈振荡变化形成 Liesegang 环带结构, 并且闪锌矿结晶颗粒半径逐渐减小, 最大结晶颗粒半径与边界的距离服从幂律分布(分形).

**关键词:** MVT 型矿床; 闪锌矿; CNN; Liesegang 环带; 幂律.

**中图分类号:** P578.2

**文章编号:** 1000-2383(2009)02-0253-05

**收稿日期:** 2008-11-14

## Simulation of Liesegang Band in Sphalerite in MVT Deposits

XU De-yi<sup>1,2,3</sup>, CHENG Qiu-ming<sup>2,3</sup>, WANG Zhi-jing<sup>3</sup>

1. School of Economics and Management, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Department of Earth and Space Science and Engineering, York University, Toronto M3J1P3, Canada

**Abstract:** Based on a new hypothesis that sphalerites are formed in replacement of hexagonal calcites in Mississippi Valley-type (MVT) deposits, a new cellular nonlinear network (CNN) model is proposed in a hexagonal coordinate system. The simulated results show that the sphalerites formed have Liesegang band textures and the radii of the crystallites oscillating decreases from the rim of the calcite crystal inward. It also shows that the radii of sphalerites decreases from the rim in conformity with the power-law distribution.

**Key words:** MVT deposit; sphalerite; CNN; Liesegang band; power-law.

## 0 引言

Liesegang 环带是人们熟悉的韵律沉淀现象, 从 20 世纪末开始, 科学界掀起了对这种现象研究的热潮, 发表了大量的研究成果 (Anderson and MacQueen, 1982; Etminan and Hoffmann, 1989; Maaoe *et al.*, 1998; Yu and Namba, 1998; Droz *et al.*, 1999; Droz, 2000; George and Varghese, 2002; Ferenc and István, 2005; Narita and Tokita, 2006). 在地质过程中, Liesegang 环带现象普遍存在并且得到了很好的研究 (Cathles and Smith,

1983; Garven, 1985; Fowler and L'Heureux, 1996; L'Heureux and Fowler, 1996).

密西西比河谷型 (Mississippi Valley-type, MVT) 矿床的分布广泛, 是铅锌矿资源的重要来源 (Anderson and MacQueen, 1982; Etminan and Hoffmann, 1989). MVT 型铅锌矿床的重要特点是闪锌矿 (ZnS) 常常具有次毫米级条带簇斑图 (图 1), 称为 Liesegang 斑图.

MVT 矿床有 2 种成矿模式: 一类是“非混合”模型, 认为低 pH 值卤水携带金属成分到成矿地点并减少硫的浓度, 当 pH 值、温度或稀释等环境因素

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (Nos. 40373003, 40502029, 40525009, 40638041); 地质过程与矿产资源国家重点实验室开放基金 (No. GPMR2007-19); 教育部创新团队基金 (No. IRT0755); 地质过程与矿产资源国家重点实验室科技部专项经费资助.

**作者简介:** 徐德义 (1964-), 男, 博士, 教授, 从事数学地质及非线性地质过程研究. E-mail: xdy@cug.edu.cn



图 1 Liesegang 斑图

Fig. 1 Liesegang pattern

闪锌矿组分环带结构, 灰度表示 FeS 含量的变化. 样本采自加拿大西北 Pine Point 矿 (Fowler and L'Heureux, 1996)

突然发生变化时导致矿质沉淀发生; 另一类是混合模型, 认为携带金属成分的卤水运移到成矿空间并与富含  $H_2S$  的卤水发生反应导致远离平衡的沉淀发生. 一般来讲, 从地质和地球化学反应的角度来看人们倾向接受第二种模型 (Anderson and MacQueen, 1982; Etminan and Hoffmann, 1989), 认为较深沉积盆地中形成的酸性卤水热液将  $Fe^{++}$  和氯化锌混合物输运到浅层碳酸盐母岩, 它们与孔隙介质中富含的  $H_2S$  发生反应生成硫化物矿物 (Jackson and Beales, 1967).

MVT 矿床中闪锌矿的环带结构通常由 Fe/Zn 比例的变化形成. 每一个环带是由许许多多晶体组成, 其方向背离中心而与环带正交. 闪锌矿通常与有树枝状晶体的方铅矿和其他矿物伴生 (如, 方解石、黄铁矿、萤石和重晶石等), 并充填碳酸盐岩孔洞. ZnS 斑图的形成机制及其所需的时间尚无定论, 然而, 对 ZnS 环带的时间序列分析 (Fowler and L'Heureux, 1996) 以及对其与树枝状方铅矿伴生的经验观察表明, 斑图很有可能是自组织过程形成的.

元胞非线性网络 (cellular nonlinear network, CNN) 是由局部耦合的空间排布的细胞 (单元) 组成, 每一个细胞是一个动力系统, 它有输入、输出以及依某一规律演化的状态变量 (Chua, 1997). CNN 被称作探索动力系统复杂性的范式. 反应-扩散 CNN 是由反应-扩散方程所描述的动力系统经过

对系统空间离散化而得到的 (Dogaru and Chua, 1998; Min *et al.*, 2000). CNN 已经被用于探索地球动力系统复杂性 (徐德义等, 2003a; Xu *et al.*, 2003b), 然而通常所用的 CNN 都是建立在矩形或极坐标系中. 由于矿物可有不同晶体形式, 建立不同坐标系中的 CNN 系统对于研究矿物的形成是必要的. 通过对金顶兰坪铅锌矿的研究, 我们提出了闪锌矿可能交代围岩中方解石成矿的假设 (Cheng, 2007; Wang *et al.*, 2008). 矿液沿碳酸盐岩中方解石表面向内部交代形成容矿空间造成闪锌矿沉淀. 本文拟在垂直于六方晶系方解石轴线的正六边形截面上建立坐标系, 并将反应-扩散方程转化成 CNN 来模拟闪锌矿环带的形成.

## 1 六角坐标 CNN 建模

假设闪锌矿沿六方晶系的方解石边缘交代方解石而形成近六边形的周期环带结构 (图 1). 从外向里, 交代与反应-扩散过程同时发生, 热液中  $Fe^{++}$  和氯化锌混合物与方解石孔隙 (交代形成) 中  $H_2S$  发生反应生成硫化物矿物,  $Fe^{++} + H_2S \rightarrow FeS_{aq} + 2H^+$ ,  $ZnCl_2 + H_2S \rightarrow ZnS_{aq} + 2H^+ + 2Cl^-$ , 反应方向自外到里垂直于方解石晶体轴线方向, 这一假设与前人认为热液自中轴注入并且反应方向自里向外刚好相反. 参照 Katsev and L'Heureux (2001) 的研究结果, 闪锌矿形成的动力学过程主要由反应-扩散过程、矿物沉淀过程和结晶过程 3 部分组成, 它们均可以由偏微分方程来描述 (Anderson and MacQueen, 1982; Feeney *et al.*, 1983; L'Heureux, 2000). 这里将该动力学过程定义在六方晶系方解石的垂直轴线的截面上, 它是一个正六边形平面区域.

为了建立 CNN 模型, 我们用三组平行线将正六边形区域剖分成一系列的等边三角形 (图 2), 定义正六边形中心为坐标原点  $O(0, 0)$ . 自原点往外, 称以原点为中心的正六边形为层, 层可以往外任意扩展. 对每一层上的顶点和交点进行如图 2 的编码, 以层号  $i$  和顶点或交点  $j$  作成点对  $(i, j)$ , 则区域上所有点都可以表示为  $\{(i, j) | i=0, 1, 2, \dots; j=0, 1, 2, \dots, 6i\}$ , 它们是与区域中的点一一对应的, 构成正六边形区域的离散坐标系.

按以上剖分和编码方法很容易实现按层自外向里或自里向外动力学过程的编程, 事实上我们可以总结出如下相关概念和简单性质.

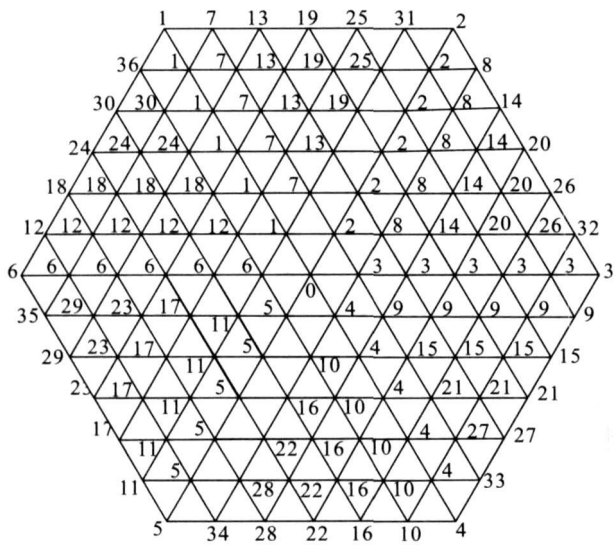


图 2 空间剖分和编码

Fig. 2 Space partitioning and coding

1.1 层、对角线和象限

以原点为中心的正六边形称为层,第  $k$  层可表示为:

$$l_k = \{(k, j) \mid j = 1, 2, \dots, 6k\}, k = 1, 2, \dots$$

正六边形从原点出发的对角线,不包括原点,称为对角线,第  $k$  条对角线可以表示为:

$$d_k = \{(i, k) \mid i = 1, 2, \dots\}, k = 1, 2, \dots, 6$$

6 条对角线将平面区域划分成 6 个三角形区域,每一个区域称为一个象限,则第  $k$  象限可以表示为:

$$Q_k = \{(i, j) \mid \text{mod}(j, 6) = k\}, k = 1, 2, \dots, 6$$

第 6 象限应该是  $\text{mod}(j, 6) = 0$ ,但  $\text{mod}(j, 6) = 6$  并不影响该定义.

1.2 距离和邻域

距离和邻域是 CNN 建模必须的两个概念.我们定义任一点与自己的距离为 0,两个相邻点的距离为 1,定义任意两个点之间的距离是连接该两点最短路径的长度.这种距离定义是直观的,可以验证这种定义符合距离公理.这里的距离只能取正整数或 0.

与点  $P$  的距离为  $k$  的点都落在以点  $P$  为中心的边长为  $k$  的正六边形上,点  $P$  的  $k$ -邻域定义为与点  $P$  的距离小于等于  $k$  的所有点的集合,记为  $N(P, k)$ .显然,任意点  $P$  的任意  $k$ -邻域可以表示成若干个 1-邻域的并集,比如,若  $P$  点的 1-邻域  $N(P, 1) = \{P_i \mid i = 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$  则,其 2-邻域  $N(P, 2) = \bigcup_i N(P_i, 1)$ .所以只要能给出任意点的 1-邻域  $N(P(i, j), 1)$  便可以得到某点的  $k$ -邻域.按照我们的编码方法,某点的 1-邻域与该点在

坐标系中的位置有关.下面我们总结出了不同位置点的 1-邻域(只给出不包含该点本身的去心邻域).

Case 1:  $N(O(0,0), 1) = \{(1, j) \mid j = 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ .

Case 2:  $N(P(i, j), 1)$ ,  $P$  在对角线上,此时 3 个点在  $P$  点的上一层,2 个点与  $P$  在同一层,1 个点在下一层.

当  $j \neq 1$  时,

$$N(P(i, j), 1) = \{(i-1, l), (i, 6(i-1) + j - 1), (i, k), (i+1, j), (i+1, j+6), (i+1, 6i + j - 1) \mid \text{If } i=1, \text{ then } k = \text{mod}(j, 6) + 1, l=0, \text{ else } l=j, k=j+6\}$$

其中  $\text{mod}(j, 6)$  是  $j$  模 6 的余数.

当  $j = 1$  时,

$$N(P(i, 1), 1) = \{(i-1, k), (i, 1+6), (i, 6i), (i+1, 1), (i+1, 7), (i+1, 6(i+1)) \mid \text{If } i=1, \text{ then } k=0, \text{ else } k=1\}$$

Case 3: 其他位置的点  $P(i, j)$ ,  $N(P(i, j), 1)$  的 6 个点中 2 个点在同一层,2 个点在上一层,2 个点在下一层.

$$N(P(i, j), 1) = \{(i-1, j-6), (i-1, k), (i, j-6), (i, k), (i+1, j), (i+1, j+6) \mid \text{If } j > 6(i-1), \text{ then } k = \text{mod}(j, 6) + 1, \text{ else } k=j\}$$

我们将图 2 中每一个点当作一个细胞,让其按照 Katsev and L'Heureux (2001) 给出由 6 个非线性偏微分方程所描述的 MVT 型闪锌矿形成中的反应-扩散、反应-扩扩散-沉淀和结晶及晶体生长动力学机制演化,定义细胞之间的耦合是在细胞的 1-邻域中进行,这样就得到了描述六方棱柱晶体空间中闪锌矿形成过程的平面 CNN 模型,我们以其中的反应-扩散过程为例说明从偏微分方程映射成 CNN 的方法.

用  $F(x, y, t)$  和  $Z(x, y, t)$  分别表示溶液中  $\text{Fe}^{++}$  和  $\text{ZnCl}_2$  的浓度(单位孔隙体积中的摩尔数),用  $\vec{V}(\text{cm/s})$ ,  $D_F$  和  $D_Z$  分别表示  $\text{Fe}^{++}$  和  $\text{ZnCl}_2$  三个的扩散系数( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),则  $F(x, y, t)$  和  $Z(x, y, t)$  可以表示为如下反应-扩散方程:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = D_F \nabla^2 F - \vec{V} \cdot \nabla F - k_1 F, \tag{1}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = D_Z \nabla^2 Z - \vec{V} \cdot \nabla Z - k_2 Z. \tag{2}$$

将系统空间定义在平面正六边形区域上并按图 2 将空间离散化,考虑到令  $\vec{V} = 0$  并不定性地影响计算结果而可以简化计算,方程(1)、(2)可以转化为如下常微分方程组:

$$\frac{dF(i, j; t)}{dt} = D_F I_F(i, j; t) - k_1 F(i, j; t), \quad (3)$$

$$\frac{dZ(i, j; t)}{dt} = D_Z I_Z(i, j; t) - k_2 Z(i, j; t). \quad (4)$$

$I_F$  和  $I_Z$  是(1)、(2)中的扩散项离散化得到, 在 CNN 中起耦合作用. 按照我们定义的 1-邻域可得  $I_F$  的表达式如(5),  $I_Z$  可以类似得到.

$$I_F(i, j; t) = \begin{cases} \sum_{j=1}^6 F(1, j) - 6F(0, 0), & (i, j) = (0, 0) \\ F(i+1, j) + F(i+1, j+6) + \\ F(i+1, 6i+j-1) - 3F(i, j), & (i, j) \in d_k, k \neq 1 \\ F(i+1, 1) + F(i+1, 7) + \\ F(i+1, 6(i+1)) - 3F(i, 1), & (i, j) \in d_1 \\ F(i+1, j) + F(i+1, j+6) - \\ 2F(i, j), & \text{others} \end{cases} \quad (5)$$

将其他过程的方程作如上映射, 让它们在空间  $\{(i, j) | i=0, 1, 2, \dots; j=0, 1, 2, \dots, 6i\}$  上耦合并依时间  $t$  迭代即可得到系统的演化结果.

## 2 模拟结果

本模型涉及到  $Fe^{++}$ 、 $ZnCl_2$ 、 $FeS$ 、 $ZnS$  的浓度  $F$ 、 $Z$ 、 $B$ 、 $C$  以及结晶颗粒表面的  $FeS$  与  $ZnS$  分子摩尔浓度的比例  $p$  和结晶颗粒半径  $r$  等 6 个系统状态变量和反应速度、扩散系数等十几个系统参数, 我们按照 Katsev and L'Heureux (2001) 研究结果分别给出系统变量的初始值, 定义系统的边界条件和系统参数的实验值, 通过 Matlab 编程对系统进行了模

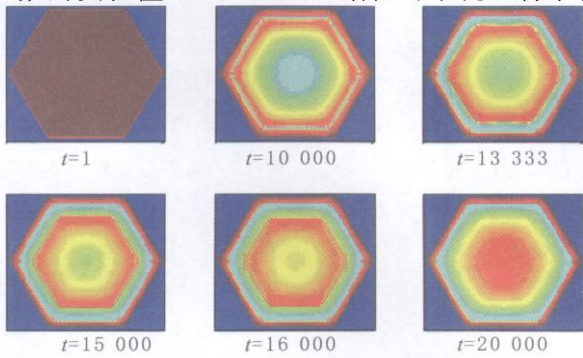


图 3 矿物晶体表面  $FeS$  与  $ZnS$  摩尔浓度的比例  $p$  模拟结果  
Fig. 3 Simulated results of the mole fraction of  $FeS$  and  $ZnS$  外层正六边形边长为  $n=30$ , 迭代次数 20 000; 图中  $t$  值为迭代次数, 不同颜色表示  $p$  的相对值, 是用 Matlab 伪着色函数 PCOLOR 绘制的

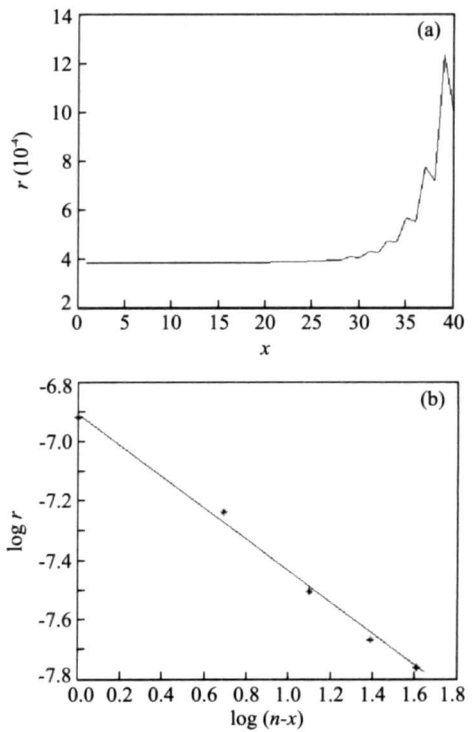


图 4 结晶颗粒半径模拟结果

Fig. 4 Radii of the crystallites

图中  $x$  表示结晶颗粒在矿物晶体对角线上的位置,  $r$  是颗粒半径, 正六边形边长为  $n=40$ , 迭代次数为 150 000. a. 自矿物晶体中心到边缘晶体颗粒半径分布图; b. 矿物晶体半径距离系统边缘距离的分布关系

拟. 结晶颗粒表面  $FeS$  与  $ZnS$  分子摩尔浓度的比例  $p$  反映矿物样本在镜下颜色的变化, 在矿物晶体中不同位置的结晶颗粒的大小也是我们研究的重点, 因此我们分别对  $p$  值和  $r$  值在空间上的变化进行了模拟, 得到如图 3 和图 4 所示的结果.

## 3 结果分析

闪锌矿的形成机制尚存在许多不同解释, 本文所建立的六方晶系 CNN 系统为模拟闪锌矿沿方解石边界经交代-反应-扩散的形成过程提供了数值模拟工具. 选择由外向里反应过程的初始条件, 模拟了闪锌矿形成正六边形分带模式, 结果显示: 闪锌矿晶体具有嵌套韵律结构, 它是周期性沉淀形成的目标斑图(target pattern)或 Liesegang 斑图. 图中的条带结构明显, 大致可以分成 5~6 个条带, 它们是  $FeS$  组分的分子浓度变化形成的, 与很多观察结果吻合较好(图 1). 从结晶颗粒的半径模拟结果看, 从外向里结晶颗粒由大振荡变小, 直到在中心区域形

成半径很大的核——粒度小、粒度变化小的致密部分(图 4a), 有趣的是核之外的结晶颗粒半径呈幂律分布(图 4b), 这与实验结果一致(Wang *et al.*, 2008), 说明形成结晶颗粒的非线性过程具有分形特征。需要说明的是, 本文对闪锌矿形成过程的模拟参数主要借鉴了 Katsev and L'Heureux (2001) 的结果, 虽然交代过程在闪锌矿的形成过程中具有重要的地位, 我们系统中只用到了反应—扩散、反应—扩散—沉淀和结晶方程(晶体生长过程), 交代过程尚待进一步研究。

## References

- Anderson, G. M., MacQueen, R. W., 1982. Ore deposit models 6. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. *Geosci. Canada*, 9; 108—117.
- Cathles, L. M., Smith, A. T., 1983. Thermal constraints on the formation of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis. *Economic Geology*, 78; 983—1002.
- Cheng, Q. M., 2007. Multifractal imaging filtering and decomposition methods in space, Fourier frequency, and eigen domains. *Nonlin. Processes Geophys.*, 14; 293—303.
- Chua, L. O., 1997. CNN: A vision of complexity. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 7; 2219—2425.
- Dogaru, R., Chua, L. O., 1998. Edge of chaos and local activity domain of Fitz Hugh-Nagumo equation. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 8(2); 211—257.
- Droz, M., 2000. Recent theoretical developments on the formation of Liesegang patterns. *Journal of Statistical Physics*, 101(1—2); 509—519.
- Droz, M., Magnin, J., Zrinyi, M., 1999. Liesegang patterns: Studies on the width law. *The Journal of Chemical Physics*, 110(19); 9618—9622.
- Etminan, H., Hoffmann, C. F., 1989. Biomarkers in fluid inclusions: A new tool in constraining source regimes and its implications for the genesis of Mississippi Valley-type deposits. *Geology (Boulder)*, 17(1); 19—22.
- Feeney, R., Schmidt, S. L., Strickholm, P., et al., 1983. Periodic precipitation and coarsening waves: Applications of the competitive particle growth model. *Journal of Chemical Physics*, 78(3); 1293—1311.
- Ferenc, I., István, L., 2005. Simulation of a crossover from the precipitation wave to moving Liesegang pattern formation. *J. Phys. Chem. A*, 109(5); 730—733.
- Fowler, A. D., L'Heureux, I., 1996. Self-organized banded sphalerite and branching galena in the pine point ore deposit, Northwest territories. *Can. Mineral.*, 34; 1211—1222.
- Garven, G., 1985. The role of regional fluid flow in the genesis of the point deposit, western Canada sedimentary basin. *Economic Geology*, 80(2); 307—324.
- George, J., Varghese, G., 2002. Liesegang patterns: Estimation of diffusion coefficient and a plausible justification for colloid explanation. *Colloid & Polymer Science*, 280(12); 1131—1136.
- Jackson, S. A., Beales, F. W., 1967. An aspect of sedimentary basin evolution: The concentration of Mississippi Valley-type ores during the late stages of diagenesis. *Bull. Can. Petrol. Geol.*, 15; 393—433.
- Katsev, S., L'Heureux, I., 2001. Two-dimensional model of banding pattern formation in minerals by means of coarsening waves: Mississippi Valley-type sphalerite. *Physics Letters A*, 292; 66—74.
- L'Heureux, I., Fowler, A. D., 1996. Isothermal constitutive undercooling as a model for oscillatory zoning in plagioclase. *Can. Mineral.*, 34; 1137—1147.
- L'Heureux, I., 2000. Origin of banded patterns in natural sphalerite. *Phys. Rev. E*, 62(3); 3234—3245.
- Maaoe, F. A., Kirkedelen, M. B., Hansen, A., 1998. Liesegang pattern formation by gas diffusion in silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225(1); 298—302.
- Min, L., Crouse, K. R., Chua, L. O., 2000. Analytical criteria for local activity and applications to the Oregonator CNN. *International Journal of Bifurcation and Chaos in Applied Sciences and Engineering*, 10; 2321—2340.
- Narita, T., Tokita, M., 2006. Liesegang pattern formation in kappa-carrageenan gel. *Langmuir*, 22(1); 349—352.
- Wang, Z. J., Cheng, Q. M., Xu, D. Y., et al., 2008. Fractal modeling of sphalerite banding in Jinding Pb-Zn deposit, Yunnan, southwestern China. *J. of China University of Geosciences*, 19(1); 77—84.
- Xu, D. Y., Yu, C. W., Bao, Z. Y., 2003a. Edge of chaos and local activity and domain of B-Z CNN. *Earth Science Frontiers*, 10(2); 487—491 (in Chinese with English abstract).
- Xu, D. Y., Yu, C. W., Bao, Z. Y., 2003b. Simulating some complex phenomena in hydrothermal ore-forming processes by reaction-diffusion CNN. *J. of China University of Geosciences*, 14(3); 215—219.
- Yu, J., Namba, Y., 1998. Atomic surface roughness. *Applied Physics Letters*, 73(24); 3607—3609.

## 附中文参考文献

- 徐德义, 於崇文, 鲍征宇, 2003a. B-Z CNN 的局部活性与混沌边缘域. *地学前缘*, 10(2); 487—491.