

В.С. ГОЛУБЕВ

**ДИНАМИКА
ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

В. С. ГОЛУБЕВ

ДИНАМИКА
ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ

3627



МОСКВА «НЕДРА» 1981



Голубев В. С. Динамика геохимических процессов. — М.: Недра, 1981. — 208 с.

Рассмотрена динамика физических и химических явлений, происходящих при геологических процессах, — теплопроводности, плавления, кристаллизации, растворения, гетерогенных химических реакций. Даны математические модели природных (метасоматического, магматического, гидротермального и экзогенного инфльтрационного рудообразующих, гипергенных) и искусственных (подземного выщелачивания руд, генерирования пара в подземных пластах-коллекторах) геохимических процессов. Модели сопоставлены с результатами экспериментальных исследований и с конкретными геологическими данными. Освещены теоретические основы количественных методов оптимизации подземного выщелачивания руд.

Для геохимиков, петрологов, геологов — специалистов по рудным месторождениям, гидрогеологов. Может быть полезна студентам геологических специальностей высших учебных заведений.

Табл. 7, ил. 32, список лит. — 143 назв.

Рецензент доктор химических наук П. П. Золотарев
(ИФХ АН)

ПРЕДИСЛОВИЕ

О природных процессах, которые протекали в далеком прошлом и привели к формированию месторождений полезных ископаемых, геолог судит по конечным результатам рудообразующих процессов, наблюдаемым в настоящее время. Всесторонне изучив месторождение и используя данные геологических и смежных наук, он строит генетическую модель рудообразующего процесса, которая согласуется с наблюдениями и отвечает на вопрос, как сформировалось месторождение. Непосредственно изучить рудообразующий процесс, его развитие в пространстве и времени, т. е. познать динамику процесса, невозможно из-за его длительности. Многие рудные месторождения формируются в течение миллионов и более лет, так что наблюдать динамику рудообразования, естественно, нельзя.

Восстанавливая развитие природного процесса по его конечным результатам, геолог расшифровывает генезис природного образования. Это чрезвычайно трудная, но весьма важная практическая задача геологических исследований. Зная, как формировались руды, исследователь научно обоснованно прогнозирует открытие месторождений полезных ископаемых и целенаправленно осуществляет их поиски. Сложность генетических задач зачастую приводит к тому, что одновременно возникают и существуют совершенно противоположные теории и гипотезы происхождения горных пород, руд и других геологических объектов (например, гранитных пород, многих рудных месторождений, месторождений нефти и др.).

В материалах XXVI съезда КПСС указывается, что в области естественных и технических наук одной из важнейших проблем, на решении которых надо сосредоточить усилия, является повышение использования математической теории в прикладных целях. К числу работ, основанных на широком применении математических методов, относятся и исследования автора.

До последнего времени строились неформализованные модели на основе наблюдаемых результатов геологических процессов и сопоставления последних с изученными физико-химическими процессами, которые приводят к аналогичным результатам. Так, формирование гидротермальных рудных месторождений рассматривалось по аналогии с кристаллизацией вещества из нагретого раствора при его охлаждении. Но такая аналогия была по преимуществу качественной, при ее обсуждении не использовались количественные показатели известного процесса, которые нередко еще не были и установлены. Частично это являлось причиной существования различных генетических концепций в отношении одних и тех же геологических образований.

Прогресс наук привел к созданию теории различных физических и химических процессов (теплопроводности, диффузии,

фильтрации, динамики сорбции, кристаллизации и др.). В геологии также была построена теория метасоматической зональности горных пород, основанная на концепциях «мозаичного» равновесия и «фильтрационного эффекта» (Коржинский Д. С., 1952).

Позже автором настоящей работы была разработана теория динамики метасоматоза. В дальнейшем возникла необходимость на основе учета кинетики процесса сформулировать задачу и метод исследования динамики геохимических процессов и описать их основные математические модели. Рассматривая настоящую книгу как введение в теорию динамики геохимических процессов, автор надеется, что ее опубликование будет стимулировать исследования в этом быстро прогрессирующем направлении. Имеющиеся немногочисленные книги по данной проблеме посвящены частным вопросам и нередко уже не отражают современный уровень исследований. В предлагаемой работе последовательно изложены теоретические основы динамики физических и химических явлений, происходящих при геологических процессах: теплопроводности, плавления, кристаллизации, растворения, химических реакций. На этой базе рассмотрены математические модели геохимических процессов. Следствия из математических моделей сопоставлены с результатами экспериментальных исследований и с геологическими данными по ряду конкретных природных объектов, на основе чего выясняется генезис последних. В работе приведены новые данные по динамике геохимических процессов, а также развиты и уточнены основные результаты предыдущих исследований.

Ряд данных, изложенных в работе, получен автором в совместных исследованиях с А. А. Гарибянцем, В. Н. Шаратовым, Н. Н. Веригиным, Е. М. Шмариовичем, Г. М. Панченковым, Е. Д. Астраханом, Я. Н. Белевцевым, Ю. И. Бабенко, С. В. Васильевым, Е. В. Венициановым, В. А. Грабовниковым, П. П. Золотаревым, Г. А. Карповым, Г. Н. Кричевцом, Ю. А. Кузнецовым, А. Л. Павловым, Е. Ф. Пошехоновым, И. Ю. Росляковой, Г. И. Росманом, А. П. Солововым, В. Д. Эристави. Ценные замечания по вопросам, затронутым в книге, сделаны Д. С. Коржинским, П. Я. Кочиной и Н. И. Хитаровым, а также В. Ж. Аресом, В. Д. Барановым, А. А. Беусом, Ю. А. Богдановым, А. И. Гинзбургом, А. Н. Еремеевым, И. К. Карповым, А. И. Перельманом, И. И. Куприяновой, А. А. Пэком, Р. П. Рафальским, Ю. П. Трухиным, Д. Н. Хитаровым, Г. Х. Чхейном, А. А. Ярошевским и др.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс дифференциации наук привел к формированию на границе геохимии и физической химии нового направления, получившего название физической геохимии. Ряд авторов [Доливо-Добровольский В. В., 1967; Смит Ф. Г., 1968] считают, что это раздел геохимии, занимающийся изучением природных фазовых реакций на основе равновесного термодинамического метода. Между тем, смежные науки, на границе которых возникла физическая геохимия, не ограничиваются изучением лишь химических равновесий. В физической химии интенсивно развивается неравновесная термодинамика, в которой рассматривается развитие необратимых процессов в пространстве и времени. Одна из основных задач геохимии, по В. И. Вернадскому и А. Е. Ферсману, — изучение миграции веществ в земной коре. Данные обстоятельства необходимо учитывать при обсуждении предмета (что делать) и метода (как делать) физической геохимии на современном этапе ее развития.

Согласно представлениям классиков геохимии, геохимические процессы — это такие геологические процессы, в которых протекают химические реакции и происходит существенная миграция химических элементов в пространстве и времени. В первую очередь к ним относятся процессы магматизма, метаморфизма и метасоматоза, вулканизма, различные, гипергенные процессы. Одна из основных задач геохимии, в особенности физической, — изучать эти процессы в динамике, в развитии, т. е. исследовать главным образом динамику геохимических процессов, а не только их результаты. Изучением имеющих на данное геологическое время продуктов геохимических процессов, т. е. минералов, горных пород и руд, занимаются в основном другие геологические науки: минералогия, петрография, литология и т. д.

Следует, однако, учитывать, что традиционно в геохимии рассматривается более широкий круг вопросов, поэтому выделение физической геохимии в самостоятельную науку — процесс вполне естественный. По мнению автора, основной предмет физической геохимии — динамика физических и химических явлений, протекающих при геохимических процессах. К области физической геохимии следует отнести и динамику конкретных геохимических процессов, хотя она рассматривается и другими геологическими науками. Физическая геохимия изучает геохимические процессы с помощью физико-химических методов.

Поясним сказанное несколькими примерами.

1. Известно, что при химических реакциях, протекающих в земной коре, происходит выделение и поглощение тепла. Химические реакции в земной коре изучает геохимия, а тепловые эффекты химических реакций — физическая химия. Исследование же в совокупности тепловых и химических процессов, происходя-

щих в земной коре, составляет одну из задач физической геохимии.

2. Химические реакции протекают с определенными скоростями. Изучением скоростей искусственных химических реакций занимается физическая химия, а скоростей природных химических реакций — физическая геохимия.

3. Геохимические процессы сопровождаются миграцией веществ в земной коре, которую изучает геохимия. Исследование химических и физико-химических процессов, происходящих при геохимической миграции в их неразрывной связи, установление законов, следующих из этой связи, является задачей физической геохимии.

Поскольку эволюция геохимических процессов определяется законами равновесия и кинетики (скорости) соответствующих физических и химических явлений, в физической геохимии следует выделять следующие основные разделы: 1) геохимическую термодинамику; 2) геохимическую кинетику; 3) геохимическую динамику. В геохимической термодинамике исследуется равновесие природных химических реакций; в геохимической кинетике — их скорости; геохимическая динамика изучает эволюцию природных химических реакций и геохимических процессов, их развитие в пространстве и времени.

Основная задача исследований по динамике геохимических процессов — изучить эволюцию этих процессов, их развитие в пространстве и времени. С этой целью формулируется и исследуется математическая модель природного процесса, характеризующая определенные его свойства (температуру, давление, концентрацию веществ-участников химических реакций и др.) в зависимости от пространственных координат (x, y, z) и времени (t). О плодотворности модели судят по совпадению следствий из модели с соответствующими природными закономерностями, наблюдаемыми на изученных объектах. При наличии такого совпадения предложенная модель фактически и характеризует происхождение (генезис) объекта. Тогда удается выявить определенные геохимические критерии генезиса геологических образований и использовать их на практике при изучении новых объектов.

Основной метод физической геохимии — термодинамический, который в других геологических науках играет лишь вспомогательную роль. Математическое моделирование является главным инструментом исследования динамики геохимических процессов, поскольку в эксперименте не могут быть непосредственно воспроизведены их длительность и масштабы. Тем не менее, результаты математического моделирования могут быть проверены экспериментально (в лабораторных или полевых опытах) при привлечении соответствующей теории подобия. Кроме того, многие искусственные геохимические процессы (подземное выщелачивание, плавление и др.) по существу моделируют природные процессы и являются удобным объектом для проверки следствий из математических моделей.

Математическое моделирование используется во многих науках. Но особо важное значение оно имеет для геологических наук, что связано с невозможностью в большинстве случаев непосредственно наблюдать геологические процессы в их развитии. Естественно, при моделировании возникают определенные «опасности» из-за упрощения и схематизации природных явлений. Однако традиционные методы часто не позволяют получить даже приближенные количественные оценки параметров геохимических процессов. Поэтому при всех ограничениях методы математического моделирования наиболее целесообразны при выявлении генетических особенностей геологических объектов.

Часть I

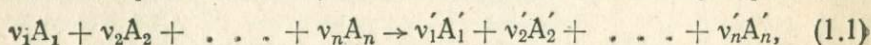
ДИНАМИКА ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Глава I

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ

Рассмотрим записанную в общем виде химическую реакцию:



где A_i, A'_i ($i=1,2,\dots,n$) — обозначение исходных и получающихся веществ, ν_i, ν'_i — стехиометрические коэффициенты реакции.

Под скоростью химической реакции понимают количество молекул или грамм-молекул данного вещества, реагирующих в единицу времени в единице объема системы. Для измерения скорости реакции достаточно определить изменение во времени количества одного из участников реакции, так как изменения количества остальных могут быть найдены на основе стехиометрического уравнения реакции (1.1).

В соответствии с этим определением скорость химической реакции ω равна:

$$\omega = - \frac{dn_{A_i}}{V dt}, \quad (1.2)$$

где n_{A_i} — число грамм-молекул вещества A_i в момент времени t , V — объем системы.

Если объем системы в течение реакции не меняется (реакция в растворах), то вместо равенства (1.2) будем иметь

$$\omega = - \frac{dC_{A_i}}{dt}, \quad (1.3)$$

где C_{A_i} — концентрация вещества A_i .

Можно сделать вполне очевидное допущение, что реагируют только те молекулы, которые сталкиваются. Число столкновений прямо пропорционально числу молекул в системе. Следовательно, скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, т. е.:

$$\omega = k C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2} \dots C_{A_n}^{\nu_n}, \quad (1.4)$$

где k — коэффициент пропорциональности, который носит название константы скорости реакции. Выражение (1.4) называется основным постулатом химической кинетики. Физический смысл k следует из равенства (1.4). Если положить, что

$$C_{A_1} = C_{A_2} = \dots = C_{A_n} = 1, \quad (1.5)$$

то

$$\omega = k. \quad (1.6)$$

Таким образом, константа скорости химической реакции равна скорости этой реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ постоянны и равны единице.

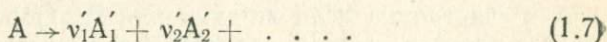
Химические реакции подразделяют на обратимые и необратимые. Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно и независимо протекают в прямом и обратном направлениях. Необратимыми называются такие реакции, которые протекают только в одном направлении. Обратимые реакции идут до установления химического равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакции выравниваются. Необратимые реакции идут до конца, т. е. до полного исчезновения исходных веществ.

Чтобы произошел элементарный акт химического превращения, реагирующие частицы (молекулы, атомы, ионы) должны столкнуться друг с другом. В зависимости от числа частиц, участвующих в элементарном акте превращения, различают реакции первого порядка, или мономолекулярные, второго порядка, или бимолекулярные, и третьего и выше порядков, или полимолекулярные. Реакции высоких порядков маловероятны, так как возможность одновременного столкновения многих молекул мала. На практике имеют дело с реакциями первого, второго и реже третьего порядков.

Подавляющее большинство химических реакций протекает в несколько последовательных стадий. В этом случае скорость всей реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии. Эта же стадия определяет порядок реакции. Уравнение реакции (стехиометрическое) отображает суммарный процесс. Порядок реакции обычно определяется экспериментально.

Запишем уравнения скорости для некоторых реакций.

1. *Необратимая реакция первого порядка.* В общем виде реакция записывается следующим образом:



В соответствии с формулами (1.3), (1.4) получим следующее дифференциальное уравнение скорости реакций (1.7):

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad (1.8)$$

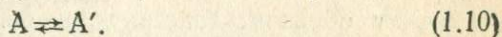
где C — концентрация вещества A в момент времени t .

Пусть в начальный момент времени $t=0$ концентрация вещества А была C_0 . Интегрируя уравнение (1.8) при этом начальном условии, получим

$$C = C_0 e^{-kt}. \quad (1.9)$$

Интегральное уравнение (1.9) скорости реакции (1.7) характеризует изменение во времени концентрации распадающегося вещества А.

2. Обратимая реакция первого порядка. Это реакция типа:



Скорость реакции (1.10) равна разности скоростей прямой и обратной реакций, каждая из которых является мономолекулярной, т. е.

$$\omega = \omega_1 - \omega_2 = k_1 C_A - k_2 C_{A'}. \quad (1.11)$$

В соответствии с (1.3) получим следующее дифференциальное уравнение скорости реакции (1.10):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_{A'}, \quad (1.12)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций соответственно.

Интегрирование уравнения (1.12) не представляет труда.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Изложенные выше представления о скоростях химических реакций относятся главным образом к гомогенным реакциям, протекающим в одной фазе. В гетерогенных процессах реагирующие вещества находятся в разных фазах, так что реакция идет только на границе раздела фаз. Вследствие этого появляются осложняющие факторы, связанные с конечной скоростью переноса вещества в зону реакции.

При геохимических процессах происходят главным образом гетерогенные химические реакции. Поэтому для физической геохимии кинетические закономерности гетерогенных процессов представляют особый интерес.

Любая гетерогенная реакция включает в себя несколько стадий. В частности, если жидкий или газообразный раствор реагирует с твердым телом, процесс складывается из следующих стадий: 1) подвода вещества к поверхности, 2) акта химического взаимодействия, 3) отвода образовавшегося в результате реакции вещества в объем раствора. Процессы переноса осуществляются за счет разницы концентраций в объеме раствора и на реакционной поверхности — молекулярной (ионной) диффузией, а при наличии перемешивания или потока реагирующих веществ — конвективной диффузией.

Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных стадий. Однако, если скорость одной из стадий намного меньше, чем других, то скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Если скорость химической реакции меньше, чем скорость диффузии, то говорят, что процесс протекает в кинетической области. Скорость процесса в этом случае описывается уравнением скорости реакции на границе раздела фаз, которая определяется из основного постулата химической кинетики. Наоборот, если скорость диффузии меньше скорости химической реакции, то процесс протекает в диффузионной области. Когда скорости диффузии и химической реакции близки, процесс протекает в переходной (смешанной) области.

Одна и та же реакция в зависимости от условий ее проведения может протекать в различных областях кинетики. Например, установлено, что при понижении температуры на 10° скорость диффузии уменьшается приблизительно в 1,2 раза, а скорость реакции — в 3—4 раза. Следовательно, если при данной температуре процесс протекает в диффузионной области, то при понижении температуры процесс может перейти в кинетическую область. Область протекания процесса определяется из опыта.

Рассмотрим классические представления, касающиеся диффузионной кинетики реакций между жидким раствором и твердым телом. Теория этого вопроса на примере растворения твердых тел в жидкостях разработана первоначально Нернстом. Согласно этой теории в слое раствора у поверхности твердого тела возникает насыщенный слой вещества. Растворение идет путем диффузии из этого слоя в объем раствора. Если обозначить через δ расстояние, на котором концентрация меняется от концентрации насыщенного раствора C_n до объемной C , то в соответствии с первым законом диффузии Фика можно написать следующее выражение для количества вещества, растворяющегося в единицу времени:

$$Q = D \frac{C_n - C}{\delta} S, \quad (1.13)$$

где S — площадь поверхности, с которой идет растворение, δ — толщина так называемого диффузионного слоя Нернста, D — коэффициент диффузии.

Если растворение происходит при перемешивании или в потоке растворителя, то, по Нернсту, к поверхности твердого тела прилегает неподвижный слой жидкости толщиной δ , в котором происходит диффузия молекул растворяющегося вещества. За пределами этого слоя концентрация вещества постоянна благодаря перемешиванию. Из опыта было найдено, что $\delta \approx 10^{-2} - 10^{-4}$ см и уменьшается с увеличением скорости потока растворителя по степенному закону:

$$\delta \sim \frac{1}{u^n}, \quad (n \approx 0,5 - 1). \quad (1.14)$$

Теория Нернста является качественной теорией диффузионной кинетики гетерогенных процессов, так как она не дает теоретического выражения для толщины диффузионного слоя δ . Следовательно, теоретически не может быть рассчитано абсолютное значение этого потока. Количественная теория диффузионной кинетики гетерогенных процессов основывается на различных решениях дифференциальных уравнений молекулярной или конвективной диффузии [Crank I., 1956; Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968].

КИНЕТИКА СОРБЦИИ И ИОННОГО ОБМЕНА

Под сорбцией понимают поглощение газообразных или жидких веществ твердыми телами или жидкостями из окружающего их пространства. При ионном обмене происходит самопроизвольный процесс обмена ионов между сорбентом и раствором.

Сорбция и ионный обмен являются типичными гетерогенными процессами. Общий перенос вещества между зерном сорбента и раствором можно разделить на следующие стадии: 1) диффузия сорбируемого вещества из объема к зерну сорбента, 2) диффузия в зерно, 3) процесс сорбции или обмена ионов, 4) диффузия образовавшегося в результате обмена вещества к поверхности зерна, 5) диффузия вещества в объем раствора. Многочисленные экспериментальные исследования сорбции (ионного обмена) показали, что скорости этих процессов обычно определяются диффузией. Поэтому сорбция (ионный обмен) может протекать в областях: 1) внешнедиффузионной кинетики, когда скорость сорбции лимитируется диффузией вещества к поверхности сорбента, 2) внутридиффузионной кинетики, когда скорость сорбции лимитируется диффузией в зерно, 3) смешанной диффузионной кинетики, когда скорости переноса вещества сравнимы друг с другом.

В зависимости от условий процесса сорбция и ионный обмен могут протекать в любой диффузионной области. Экспериментальными исследованиями ионного обмена на синтетических обменниках установлено [Гельферих Ф., 1962], что при малых концентрациях ($C \leq 0,003$ н) процесс протекает во внешнедиффузионной области, при больших концентрациях ($C \geq 0,5$ н) — во внутридиффузионной. В промежуточной области концентраций ионный обмен происходит в смешанной диффузионной области. Для сорбции таких простых зависимостей не наблюдается. Область, в которой протекает процесс, во многом определяется свойствами самого сорбента. Так, считается, что на широкопористых сорбентах сорбция обычно протекает во внешнедиффузионной области, а на тонкопористых — во внутридиффузионной [Тимофеев Д. П., 1962].

При выводе кинетических уравнений, характеризующих скорость сорбции во внешнедиффузионной области, полагают, что скорость самой сорбции намного больше скорости диффузионного подвода вещества к поверхности сорбента. Поэтому на поверхно-

сти зерна имеет место сорбционное равновесие: концентрация раствора \bar{C} , непосредственно прилегающего к поверхности, связана с концентрацией сорбированного вещества q уравнением равновесия или уравнением изотермы сорбции (ионного обмена). Это уравнение можно записать в общем виде:

$$\bar{C} = f(q). \quad (1.15)$$

При сорбции из разбавленных растворов $f(q) = \frac{q}{k}$, $k = \text{const}$. Скорость сорбции пропорциональна разности между концентрацией вещества в объеме раствора и на поверхности, т. е.

$$\frac{dq}{dt} = \gamma_1 \left[C - \frac{q}{k} \right], \quad (1.16)$$

где γ_1 — константа скорости (кинетический коэффициент) внешней диффузии, зависящая от D и формы зерна сорбента.

Перенос сорбируемого вещества внутрь сорбента происходит по порам и представляет собой сложное явление. Скорость этого процесса формально может быть описана уравнением диффузии с некоторым эффективным значением коэффициента диффузии $D_{\text{эф}}$. Решая уравнение диффузии, можно получить следующее приближенное уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции:

$$\frac{dq}{dt} = \gamma_2 \left[C - \frac{q}{k} \right], \quad (1.17)$$

где γ_2 — константа скорости (кинетический коэффициент) внутренней диффузии, зависящая от $D_{\text{эф}}$ и формы зерен.

Если скорости внешней и внутренней диффузии сравнимы, то скорость сорбции (ионного обмена) будет лимитироваться как диффузией адсорбируемого вещества к поверхности сорбента, так и диффузией внутрь. Уравнение кинетики сорбции в смешанной диффузионной области может быть записано в виде

$$\frac{dq}{dt} = \gamma \left[C - \frac{q}{k} \right], \quad (1.18)$$

где

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}. \quad (1.19)$$

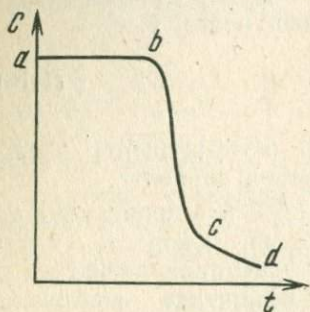
Таким образом, обратная величина кинетического коэффициента диффузии в смешанной диффузионной области равна сумме обратных величин кинетических коэффициентов внешней и внутренней диффузии.

В настоящее время широко обсуждаются более сложные уравнения диффузионной кинетики сорбции, в частности, основанные на бипористой модели сорбента [Золотарев П. П., Дубинин М. М., 1973; Золотарев П. П., 1979].

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Кристаллизация является многостадийным процессом, включающим в себя возникновение зародышей, рост кристаллов и перекристаллизацию. Вследствие этого скорость кристаллизации не удается охарактеризовать единым уравнением, а приходится рассматривать ее для отдельных стадий процесса.

В общем случае изменение концентрации кристаллизующегося вещества в растворе во времени изображено на рис. 1. [Хамский Е. В., 1967].



Участок *ab* практически постоянной концентрации на этой кривой соответствует индукционному периоду. Ряд авторов полагают, что на протяжении периода индукции протекает медленный процесс образования зародышей; другие — связывают период индукции с процессом начального роста кристаллов до таких размеров, выше которых образование новой фазы происходит сравнительно быстро.

Рис. 1. Изменение концентрации кристаллизующегося вещества во времени

Участок *bc* на рис. 1 соответствует собственно кристаллизации. Здесь в основном происходит рост зародившихся в период индукции кристаллов.

Наконец, на участке *cd* кривой протекает сравнительно медленный процесс перекристаллизации. Этот процесс приводит к образованию более крупных кристаллов за счет растворения мелких частиц и отложения растворившегося вещества на поверхности крупных кристаллов. Из-за повышенной растворимости мелких частиц один и тот же раствор является несколько недосыщенным по отношению к мелким кристаллам и несколько пересыщенным по отношению к крупным. Благодаря этому обстоятельству, а также из-за динамического характера равновесия между раствором и кристаллами происходит перекристаллизация твердой фазы. Во многих случаях скорость самой кристаллизации определяется уравнением формальной химической кинетики [Хамский Е. В., 1967]:

$$w = -\frac{dC}{dt} = \beta(C - C_n)^{\nu}, \quad (1.20)$$

где C_n — концентрация насыщения, при которой жидкая и твердая фазы находятся в равновесии друг с другом, β — константа скорости кристаллизации, ν — порядок процесса.

Обычно кристаллизация протекает по первому ($\nu=1$) или второму ($\nu=2$) порядку. Как любой гетерогенный процесс, кристаллизация включает в себя несколько стадий. Если скорость кристаллизации определяется диффузией вещества к поверхности растущего кристалла, то процесс протекает в диффузионной об-

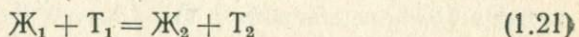
ласти. В соответствии с концепцией гетерогенных процессов по Нернсту уравнение скорости кристаллизации имеет вид (1.20), если допустить, что $v=1$. Если скорость кристаллизации лимитируется скоростью взаимодействия между частицами жидкой и твердой фаз, то процесс может протекать как реакция второго порядка.

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Закономерности кинетики гетерогенных химических реакций зависят от типа реакций. Если основываться на агрегатном состоянии компонентов системы, то можно выделить следующие типы гетерогенных химических реакций для систем, содержащих жидкое (Ж) и твердое (Т) вещество [Хауффе К., 1962]:

- 1) $Ж + T_1 \rightarrow T_2$,
- 2) $Ж_1 + T_1 \rightarrow Ж_2 + T_2$,
- 3) $Ж_1 + Ж_2 \rightarrow Ж_3 + T$,
- 4) $T_1 + T_2 \rightarrow T_3 + T_4$,
- 5) $T_1 + T_2 \rightarrow T_3 + Ж$.

Аналогично можно классифицировать гетерогенные реакции с участием большего числа компонентов, а также газовой фазы. Типичная гетерогенная реакция замещения



включает в себя наряду со стадиями переноса веществ $Ж_1$ и $Ж_2$ (см. выше) также следующие стадии: 1) растворение исходной фазы T_1 , 2) акт химического взаимодействия, 3) кристаллизацию конечной фазы T_2 .

Когда наиболее медленная, лимитирующая стадия реакции (1.21) — растворение исходной фазы T_1 , то замещение происходит по механизму, близкому к псевдоморфному — путем реакционно-го взаимодействия на поверхности фазы T_1 [Добровольский Е. В., Лялько В. И., 1978]. Если фаза T_2 имеет меньший молекулярный объем, чем T_1 , то в дальнейшем происходит рост слоя продукта реакции T_2 во внутрь зерен замещаемой фазы T_1 . Диффузионный перенос $Ж_1$ осуществляется по трещинам и порам продукта замещения T_2 . Наоборот, если фаза T_2 имеет больший молекулярный объем, чем T_1 , то образуется тонкая экранирующая пленка T_2 , и процесс замещения практически прекращается (из-за малой скорости диффузии в твердой фазе). Сводка реакций с участием минералов, протекающих по типу псевдоморфного замещения (табл. 1), заимствована из работы Е. В. Добровольского и В. И. Лялько (1978). По данным других авторов [Helgeson Н. С., 1968; Калинин Д. В., 1973], скорости многих природных реакций замещения как в эндогенных так и экзогенных условиях лимитируются скоростью растворения исходных минералов.

Характеристика реакции псевдоморфного замещения

Первичный минерал	Объем моля, см ³	Замещающий минерал	Объем моля, см ³	Отношение молекулярных объемов	Условие прекращения процесса
Кальцит	37,1	Флюорит	24,5	1,51	Установление равновесия или полное замещение
Гипс	74,8	Кальцит	37,1	2,01	То же
Гипс	74,8	Барит	52,6	1,42	»
Гипс	74,8	Целестин	46,0	1,62	»
Гипс	74,8	Флюорит	24,5	3,05	»
Доломит	65,7	Кальцит	37,1	1,77	»
Галенит	31,9	Сфалерит	24,8	1,28	»
Сфалерит	24,8	Галенит	31,9	0,77	Образование экранирующего слоя
Кальцит	37,1	Гипс	74,8	0,49	То же
Кальцит	37,1	Витерит	45,8	0,81	»
Кальцит	37,1	Стронцианит	40,0	0,92	»
Флюорит	24,5	Гипс	74,8	0,32	»
Галит	18,3	Тенардит	52,6	0,34	»
Апатит	157	Гипс	74,8	2,1	Зависит от концентрации H ₂ SO ₄

Для ряда природных химических реакций лимитирующей стадией является кристаллизация продуктов реакций. В этом случае замещение протекает по типу растворение — перенос — кристаллизация [Добровольский Е. В., Лялько В. И., 1978]: вещество T₁ переходит в раствор, в растворе протекает акт химического взаимодействия, образуются зародыши новой фазы T₂, на которых растут кристаллы. Замещение может происходить без существенного изменения объема твердых фаз (согласно правилу Линдгрена о постоянстве объема породы при метасоматозе).

Для одной и той же реакции в зависимости от физико-химических условий лимитирующей стадией может быть либо растворение исходной фазы, либо кристаллизация конечной. Это наблюдалось, в частности, для реакции замещения кальцита флюоритом, при изменении pH и концентрации иона фтора [Добровольский Е. В., Лялько В. И., 1978].

Для характеристики скорости гетерогенных химических реакций необходимо привлекать законы диффузии, кристаллизации и формальной кинетики. Когда реакция лимитируется кристаллизацией конечной фазы, то скорость реакции описывается уравнением кинетики кристаллизации типа (1.20). Для реакции, протекающей по типу изоморфного замещения, следует рассматривать баланс растворенного вещества Ж₁ на реакционной поверхности.

Поток вещества Ж₁ к поверхности твердой фазы T₁ в соответствии с первым законом Фика равен:

$$j_D = D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (1.22)$$

где производная берется по внешней нормали z к реакционной поверхности $z=0$. Будем считать, что на поверхности протекает необратимая реакция ν -порядка. Тогда число частиц, реагирующих в единицу времени на 1 см^2 поверхности реакции, в соответствии с основным постулатом химической кинетики равно

$$\omega = kC_1^\nu, \quad (1.23)$$

где C_1 — концентрация на реакционной поверхности, k — константа скорости реакции, протекающей на поверхности.

В стационарных условиях число частиц, приходящих на поверхность, равно числу реагирующих частиц. Тогда получаем следующее условие на реакционной поверхности:

$$\frac{D}{k} \left(\frac{dC}{dz} \right)_{z=0} - C_1^\nu = 0, \quad (1.24)$$

Если $k \gg 1$, что соответствует протеканию реакции в диффузионной области, то (1, 24) приобретет вид

$$C_1 = 0, \quad z = 0. \quad (1.25)$$

Условие (1.25) означает, что если скорость реакции велика, то все частицы, подходящие к поверхности, мгновенно реагируют. Скорость процесса лимитируется диффузией J_1 к реакционной поверхности, и для ее описания необходимо использовать соответствующие решения уравнений диффузии (см. главу 4).

При $k \ll 1$ процесс протекает в кинетической области, и условие на реакционной поверхности записывается следующим образом:

$$\left(\frac{dC}{dz} \right)_{z=0} = 0. \quad (1.26)$$

Условие (1.26) означает, что концентрация в объеме раствора, прилегающем к поверхности, не меняется при удалении от поверхности реакции. Суммарная скорость процесса определяется скоростью химической реакции

$$\omega = kC^\nu, \quad (1.27)$$

где C — концентрация в объеме раствора.

Глава 2

УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ И ФИЛЬТРАЦИИ

Динамика геохимических процессов исследуется на основе теории фильтрации, в частности теории массообмена при фильтрации и диффузии растворов в пористых и трещиноватых средах. В существующих теориях фильтрации традиционно принимается, что жидкость движется через пористую среду со скоростью, которая определяется расходом, отнесенным к единице се-

чения потока. При этом, естественно, не учитывается специфическая структура фильтрационного потока жидкости, связанная с существованием в пористой среде проточных и застойных зон.

Ниже на основе оригинальных исследований* рассматриваются основы теории течения жидкости в пористой среде с проточными и застойными зонами.

ОСОБЕННОСТИ ДИФфуЗИИ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Диффузия — это процесс переноса вещества из одной части системы в другую, обусловленный тепловым движением частиц (молекул, атомов, ионов и т. п.). Она протекает как в одном веществе, так и в любой смеси веществ независимо от их агрегатных состояний. В первом случае процесс называется самодиффузией, во втором — взаимодиффузией или просто диффузией. Тепловое движение атомов и молекул хаотично. Поэтому в одном веществе диффузия беспорядочно переносит частицы из одного места в другое. Однако если в системе имеются два или более веществ, причем концентрации их в разных точках неодинаковы, то возникают направленные диффузионные потоки, стремящиеся выравнять концентрации. Такая система посредством диффузии переходит в состояние термодинамического равновесия, отвечающего максимально неупорядоченному распределению частиц, т. е. равенству концентраций каждого из их компонентов в любой части системы. Следовательно, диффузия является самопроизвольным и необратимым процессом. Благодаря своей универсальности диффузия играет существенную роль в гетерогенных процессах геохимической миграции [Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968].

Закономерности диффузии впервые были сформулированы Фиком в виде двух законов. Первый закон Фика гласит, что диффузионный поток вещества пропорционален его градиенту концентрации и направлен в сторону ее убывания, т. е.

$$\vec{j}_D = -D \text{grad } C, \quad (2.1)$$

или для одномерной диффузии вдоль оси x

$$j_D = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (2.2)$$

Здесь j_D — диффузионный поток, т. е. количество вещества, переносимого диффузией через единицу сечения среды (в одномерном случае перпендикулярного к x) в единицу времени, D — коэффициент диффузии.

Как следует из (2.1) и (2.2), коэффициент диффузии численно равен диффузионному потоку при градиенте концентрации, равном

* Экспериментальные исследования выполнены А. А. Гарибянцем.

единице, его размерность — см²/с. В прямоугольных координатах (x, y, z) уравнение (2.1) принимает вид

$$j_D = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right). \quad (2.3)$$

Если j_D меняется со временем, то в среде происходит накопление или убыль диффундирующего вещества.

Найдем закон изменения концентрации во времени в фиксированной точке среды для простейшего случая одномерной диффузии вдоль оси x . Рассмотрим диффузию в цилиндре поперечным сечением 1 см², ось которого параллельна оси x . Изменение за единицу времени количества вещества внутри бесконечно малого объема цилиндра, образованного двумя плоскостями, перпендикулярными к x и отстоящими друг от друга на расстоянии dx , равно разности между входящим и выходящим потоками, или

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} dx = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + D \frac{\partial C(x + dx, t)}{\partial x}.$$

Разлагая $C(x + dx, t)$ в ряд по степеням dx , получим уравнение второго закона Фика (уравнение нестационарной диффузии)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (2.4)$$

Это уравнение легко обобщается на случай трехмерной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (2.5)$$

Решая уравнения (2.4) и (2.5), можно найти распределение диффундирующего вещества в среде в любой момент времени, если заданы начальные и граничные условия процесса [Crank I., 1956; Болтакс Б. И., 1961; Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968].

Диффузия в горных породах лишь в исключительных случаях подчиняется указанным выше закономерностям, так как она протекает в более сложной обстановке, чем та, которая учитывалась при выводе уравнений диффузии. Все породы имеют пористую структуру, включающую поры разных размеров и формы, и механизм переноса вещества в них весьма сложен. Горные породы являются гетерогенными системами, вмещающими растворы или газы, или растворы и газы одновременно. При диффузии в гетерогенной среде вещество взаимодействует с горными породами (сорбируется, вступает в химические реакции). В природной обстановке вещество часто диффундирует через серию неодинаковых пластов, в которых коэффициент диффузии разный, что усложняет описание диффузии.

Рассмотрим, каким образом могут быть учтены некоторые из указанных основных факторов при описании диффузии в горных породах.

Пористость среды. Перенос вмещаемых в пористых средах веществ происходит по порам и представляет собой сложное явление. Перенос вещества в жидкой фазе обусловлен молекулярной диффузией. Процессы переноса в газовой фазе более разнообразны. Если диаметр пор d больше длины свободного пробега молекул газа λ ($\frac{d}{\lambda} \gg 1$), то процесс переноса обусловлен обычной диффузией, происходящей в объеме газа. При очень низких давлениях газа или в узких порах ($\frac{d}{\lambda} \ll 1$) молекулы преимущественно сталкиваются не друг с другом (как в случае $\frac{d}{\lambda} \gg 1$), а со стенками пор. Механизм переноса вещества здесь уже другой, он носит название кнудсеновской диффузии. Наконец, в ультрапорах, размеры которых сравнимы с поперечниками молекул, диффузия весьма чувствительна к размерам диффундирующих молекул.

Так как горные породы имеют поры всевозможных размеров и разной формы, перенос вещества происходит всеми упомянутыми выше способами одновременно. Это затрудняет количественное описание процесса. Наиболее разработана в этом отношении бипористая модель сорбента, в которой учитывается диффузия сорбируемого вещества в транспортных (более широких) порах и сорбированного вещества в микропористых зонах [Золотарев П. П., Дубинин М. М., 1973; Золотарев П. П., 1979].

Теоретические исследования показывают [Тимофеев Д. П., 1962], что скорость процесса во всех случаях имеет одинаковую зависимость от градиента концентрации, аналогичную законам диффузии Фика. Следовательно, при любом виде переноса вещества в пористой среде, в том числе при переносе в горных породах, скорость процесса в первом приближении формально может быть выражена уравнениями диффузии с некоторым эффективным коэффициентом диффузии.

Структура среды. Рассмотрим диффузию в зернистых породах. Диффузия растворенных веществ в этом случае может происходить в свободном пространстве пород (т. е. в промежутках между гранулами). Если промежутки между гранулами заполнены газом, то возможна диффузия только газов. Когда свободное пространство пород частично или полностью заполнено водой, то наряду с диффузией газов происходит диффузия растворенных веществ в жидкой фазе.

Рассмотрим слой породы толщиной l , в котором находится установившийся поток диффундирующего вещества. Благодаря гетерогенности среды истинный путь продиффундировавших сквозь породу частиц равен $\eta' l$, где $\eta' > 1$ — величина, показывающая, во сколько раз путь движения частиц больше l . Поток диффундирующего вещества через 1 см^2 поверхности при условии, что концентрация относится к единице объема породы, в соответствии с первым законом Фика равен:

$$j_D = D_0 \frac{C_1 - C_2}{\eta' l} = D \frac{C_1 - C_2}{l}, \quad (2.6)$$

где D — коэффициент диффузии в породе, D_0 — коэффициент диффузии в жидкости или газе, заполняющем промежутки между гранулами.

Из формулы (2.6) следует

$$D = \frac{1}{\eta'} D_0 = \eta D_0, \quad (\eta < 1), \quad (2.7)$$

где η (часто η') — коэффициент извилистости.

Таким образом, коэффициент диффузии вещества D в пористой среде меньше соответствующего коэффициента диффузии D_0 в объеме раствора или газа. Коэффициент извилистости зависит от способа укладки частиц, но не зависит от их размеров (при условии, что геометрическая форма сохраняется). Так, для кубической упаковки одинаковых по размеру шарообразных частиц $\eta' = \frac{\pi}{2}$, а для ромбической упаковки $\eta' = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}}$.

Если концентрацию диффундирующего вещества C' относить к единице объема порового раствора, то вместо выражения (2.6) будем иметь

$$j_D = D \frac{C_1 - C_2}{l} = D_0 \kappa \frac{C_1' - C_2'}{\eta' l}, \quad (2.8)$$

где κ — пористость среды.

Тогда связь между коэффициентом диффузии D в пористой среде и D_0 в растворе или газе выразится

$$D = \eta \kappa D_0. \quad (2.9)$$

Влажность пород. Содержание влаги в породах оказывает существенное влияние на скорость диффузии растворенных веществ или газов. Диффузия газов идет через воздух, заполняющий поры. При неполной увлажненности вода заполняет часть пор в породах, главным образом капиллярные поры. Следовательно с увеличением влажности скорость диффузии газов уменьшается. В увлажненных и влажных породах диффузия происходит главным образом через некапиллярные (межагрегатные поры). Если газ растворяется в воде, то происходит диффузия растворенного газа. Однако, если растворимость газов невелика, то можно считать, что диффузионный перенос растворенного газа пренебрежимо мал.

Довольно сложно оценить роль влаги в диффузии растворенных в жидкой фазе веществ (электролитов и неэлектролитов). Диффузия растворенных веществ может протекать только в случае, когда поры пород частично или полностью заполнены водой. Чем меньше содержание воды в порах, тем меньше скорость диффузии. Однако явление диффузии усложняется осмотическим пе-

переносом воды из мест с меньшей концентрацией растворенного вещества к местам с большей концентрацией. Наличие осмотического переноса воды в направлении, противоположном диффузии, приводит к уменьшению градиента концентрации и, следовательно, к уменьшению скорости диффузии [Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968].

Взаимодействие вещества с породами. Диффундирующее в поровом пространстве пород вещество, как правило, сорбируется или вступает в химические реакции с породами. Эти процессы не учитывались при выводе уравнений диффузии (3.3), (3.5). Следовательно, решения этих уравнений не могут описать диффузию веществ в породах. Это было отмечено давно и истолковывалось как неподчинение диффузии в породах законам Фика [Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968]. Диффузия вещества при наличии взаимодействия его с породой может быть охарактеризована системой дифференциальных уравнений баланса массы вещества и кинетики процессов взаимодействия его с породой.

Рассмотрим диффузию газа или однокомпонентного раствора в горных породах. Процесс в этом случае характеризуется следующей системой [Сгрук I., 1956; Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968]

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C, \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \varphi(C, q, k), \quad (2.11)$$

где $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа.

Система уравнений (2.10) и (2.11) характеризует при определенных начальных и граничных условиях диффузию растворенного в жидкой фазе вещества, если поровое пространство среды полностью заполнено водой, так что отсутствует осмотический перенос воды.

Явный вид уравнения кинетики (2.11) зависит от способа взаимодействия вещества со средой. Рассмотрим диффузию при наличии сорбции.

Многочисленные экспериментальные исследования сорбции и ионного обмена показали, что обычно диффузия протекает намного медленнее, чем процесс сорбции или обмена ионов. Вследствие этого вещество, диффундирующее в порах, находится в любой момент времени в равновесии с адсорбированными стенками пор. Поэтому концентрация адсорбированного вещества q связана с концентрацией C в объеме раствора уравнением изотермы сорбции (ионного обмена):

$$q = \psi(C). \quad (2.12)$$

В этом случае вместо уравнения скорости сорбции (2.11) мож-

но пользоваться следующим уравнением, которое получается дифференцированием (2.12) по времени:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = \psi'(C) \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (2.13)$$

Подставляя выражение (2.13) в (2.10), получим уравнение, характеризующее диффузию растворенного вещества в пористой среде при наличии сорбции.

Если диффундирует вещество малой концентрации, то изотерма сорбции (ионного обмена) линейна:

$$q = kC, \quad (2.14)$$

где k — коэффициент адсорбции, или константа Генри.

Подставляя (2.14) в (2.10), получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{эф}} \Delta C, \quad (2.15)$$

где $D_{\text{эф}} = \frac{D}{1+k}$ — эффективный коэффициент диффузии в сорбирующей среде.

Из сравнения уравнений (2.15) и (2.5) следует, что в рассматриваемом случае процесс характеризуется уравнением диффузии, если в нем заменить коэффициент диффузии D на эффективную величину $D_{\text{эф}}$. Поскольку $D_{\text{эф}} < D$, то сорбция замедляет диффузию по сравнению с непоглощающей средой.

Диффузия при наличии химических реакций рассматривается ниже (см. главу 4). Обычно используемые уравнения диффузии дают бесконечно большую скорость распространения вещества, что не имеет физического смысла. Это связано с отсутствием учета флуктуаций теплового движения частиц, вследствие чего направленный перенос вещества (в сторону понижения концентрации) при достаточно малых градиентах концентрации уже не имеет места. Флуктуации имеют значение в области малых концентраций, они практически мало влияют на распределение диффундирующего вещества и поэтому здесь не учитываются. В рамках развиваемого подхода могут быть получены решения с конечной скоростью распространения диффундирующего вещества (см. главу 7).

СТРУКТУРА ПОТОКА ЖИДКОСТИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

В теории фильтрации не учитывается структура потока жидкости в пористой среде из-за сложности последней, а принимается, что жидкость движется со скоростью, определяемой расходом, отнесенным к единице площади сечения потока. Между тем, наблюдения за движением жидкости в камерах с узким входом и выходом, моделирующих отдельную пору, показывают, что существует определенная структура потока, которая закономерно зависит от расхода жидкости [Гарибянц А. А. и др., 1968; Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1974]. Если при малом расходе лами-

нарный поток охватывает всю камеру (рис. 2), то с его увеличением структура потока приобретает двойственный характер. В то время как в ядре потока (в проточной зоне) жидкость движется от входа к выходу по траекториям, близким к прямолинейным, на периферии потока (в застойной зоне) она вовлекается в вихревые движения.

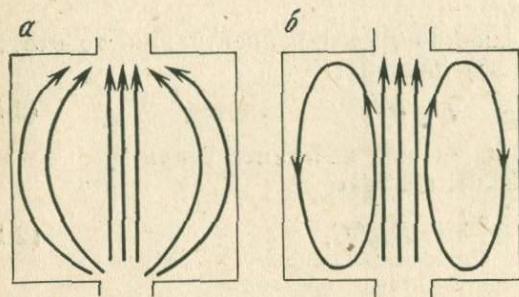


Рис. 2. Схематическое изображение траекторий частиц жидкости в областях ламинарного (а) и вихревого (б) массообмена между проточными и застойными зонами камеры

В объемных моделях пористой среды наблюдалась аналогичная структура потока жидкости и газа, заключающаяся в существовании проточных и непроточных (застойных) зон [Иоффе И. И., Письмен Л. П., 1972; Гидродинамическая обстановка..., 1972]. В непроточных зонах при достаточно большой скорости течения существуют вращающиеся и пульсирующие вихри, которые как бы запираются в этих зонах и не могут из них выйти из-за малого диаметра соединительных каналов. Образование застойных зон, как отмечал еще Л. С. Лейбензон [1947], происходит в результате «отрыва обтекающей жидкости от поверхности тела, причем за местом отрыва образуется область застойной жидкости, не участвующей в общем течении». Характер массообмена между проточными и застойными зонами при малых скоростях потока обычно предполагается диффузионным, а при больших — вихревым.

Наша точка зрения о характере массообмена несколько иная (Гарибянц А. А., Голубев В. С., 1978). Действительно, диффузионным массообменом нельзя объяснить результаты экспериментальных исследований гидродинамической дисперсии (см. ниже). При малых скоростях потока жидкость в основном участвует в поступательном движении, хотя с разной скоростью. Это также позволяет (конечно, несколько схематизированно) выделить в фильтрующемся потоке проточные зоны, где жидкость движется в направлении потока, и застойные зоны, жидкость которых участвует в конвективном (недиффузионном) массообмене с проточными зонами (см. рис. 2). При больших скоростях, как показали визуальные наблюдения за вытеснением воды окрашенным раствором из камеры с прозрачными стенками, массообмен между проточной и застойной зонами частично происходит в форме

непересекающихся пучков элементарных струек жидкости проточной зоны (в данном случае, окрашенного раствора).

Таким образом, на основании наблюдений за структурой фильтрационного потока целесообразно подразделить поровое пространство на проточные и застойные зоны, а в зависимости от характера конвективного массообмена между ними говорить о ламинарном, вихревом и переходном режимах фильтрации.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Под гидродинамической дисперсией понимается явление образования на границе раздела фильтрующихся жидкостей зоны смешения, растущей со временем. Гидродинамическая дисперсия имеет место при различных физико-химических и геохимических процессах, являясь одной из главных причин рассеяния химических элементов в фильтрующихся потоках. Гидродинамическая дисперсия при фильтрации однородных (с одинаковой плотностью и вязкостью) жидкостей рассматривается как результат неоднородности частиц пористой среды и неравномерности их укладки, распределения скорости течения по поре, наличия полостей, в которых происходит смешение, и молекулярной диффузии [Бэр Я. и др., 1971]. Считается, что за счет этих факторов некоторые частицы вытесняющей жидкости опережают поток, а другие, наоборот, отстают, в результате чего и формируется зона смешения двух жидкостей.

Теория гидродинамической дисперсии развивается путем описания движения жидкости в различных моделях пористой среды. Наибольшее распространение получили статистические модели, в которых рассматривается беспорядочное движение частицы индикатора в беспорядочной пористой среде. Из статистических моделей следует наличие частиц индикатора, перемещающихся в направлении потока с бесконечно большой скоростью, не соответствующей физическому существу гидродинамической дисперсии. В действительности, частица индикатора движется через пористую среду с конечной скоростью по строго определенной траектории, обусловленной геометрией конкретного порового пространства, что противоречит основному постулату статистической теории. Чтобы устранить последнее противоречие, дополнительно привлекается механизм молекулярной диффузии. Однако, молекулярная диффузия имеет значение лишь при очень малых скоростях фильтрации

$$u_0 < \frac{D}{d}, \quad (2.16)$$

где u_0 — истинная скорость фильтрации, D — коэффициент молекулярной диффузии, d — константа, характеризующая геометрию пористой среды (размер частиц, пор). Определяемый в эксперименте коэффициент дисперсии обычно на два-три порядка больше коэффициента молекулярной диффузии, что свидетельствует о

пренебрежимо малой роли молекулярной диффузии при смешении жидкостей в обычных условиях эксперимента.

Среди детерминированных моделей, в которых действительная пористая среда замещается некоторой упрощенной моделью, наиболее удовлетворительной является модель последовательно соединенных камер смешения [Turner G. A., 1957; Deans H. A., 1964; Goats K. H., Smith B. D., 1964; Левич В. Г. и др., 1966; Бэр Я. и др., 1971; Кириллов В. А. и др., 1971]. Однако, механизм смешения или вообще не обсуждается, или предполагается диффузионным, что делает модель внутренне противоречивой [так как в условиях эксперимента неравенство (2.16) обычно не выполняется]; или обсуждается лишь частный случай турбулентного (вихревого) смешения в застойных зонах.

Тем не менее, существующие теории гидродинамической дисперсии достаточно хорошо описывают распределение концентраций в зоне смешения при фильтрационном вытеснении однородных смешивающихся жидкостей, в частности, на основании следующего асимптотического уравнения [Голубев В. С., Гарибьянц А. А., 1968]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - u_0 t}{2 \sqrt{D_r t}} \right) \right], \quad (2.17)$$

где $\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$. — интегральная функция Гаусса, C_0 —

концентрация индикаторной жидкости в источнике, C — текущая концентрация в точке X пористой среды в момент времени t , D_r — коэффициент дисперсии (или конвективной диффузии).

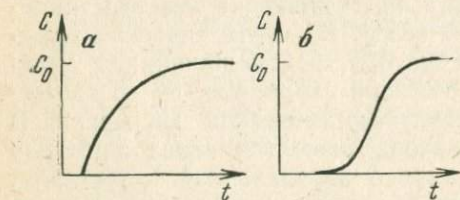


Рис. 3. Выпуклая (а) и S-образная (б) выходные кривые пористых колонок

Уравнение (2.17) описывает дисперсию как квазидиффузионный процесс с эффективным коэффициентом диффузии D_r . Применительно к выходным кривым пористых колонок, на которых исследуется гидродинамическая дисперсия, теория в согласии с экспериментом дает S-образные выходные кривые (рис. 3). Но, как показали эксперименты [Гарибьянц А. А., Голубев В. С., 1978 и др.], при малых скоростях фильтрации, соответствующих скоростям движения подземных вод, получаются уже не S-образные, а практически выпуклые кривые пористых колонок (см. рис. 3), которые не находят объяснения в рамках квазидиффузионных представлений.

В настоящее время начинают развиваться методы численного исследования (с применением ЭВМ) течения жидкости в сложных проточных системах, например, типа прямоугольных каверн.

Эти методы весьма сложны и их применение к изучению формирования зоны смешения в нецилиндрических каналах или течения жидкости в пористой среде пока не обсуждалось.

Рассмотрим идеализированную феноменологическую теорию гидродинамической дисперсии в случае одномерного вытеснения раствором (концентрации C_0) воды из пористой среды. [Гарибянец А. А., Голубев В. С., 1978; Голубев В. С., 1978_{1,2}]. Будем моделировать пористую среду большим числом последовательно соединенных камер, сообщающихся узкими короткими каналами. Подразделим объем камеры на проточную зону, в которой жидкость движется в направлении x , и застойную зону, жидкость которой участвует лишь в конвективном массообмене с проточной зоной.

Пусть V_1 и V_2 — объем проточных и застойных зон, приходящихся на единицу длины системы камер, ориентированных вдоль оси x , причем их соотношение зависит от расхода. Принимая прямоугольный профиль скорости потока $u = \text{const}^*$ в проточной зоне, запишем следующее уравнение сохранения массы растворенного вещества:

$$\begin{aligned} uC(x + \Delta x, t) V_1 \Delta t - uC(x, t) V_1 \Delta t = \\ = [V_1 C(x, t) \Delta x + V_2 a(x, t) \Delta x] - \\ - [V_1 C(x, t + \Delta t) \Delta x + V_2 a(x, t + \Delta t) \Delta x], \end{aligned} \quad (2.18)$$

где $C(x, t)$, $C(x + \Delta x, t)$ — концентрация раствора проточной зоны, поступающего в слой $(x, x + \Delta x)$ и выходящего за него; $a(x, t)$, $a(x, t + \Delta t)$ — концентрация раствора в застойной зоне в момент времени t и $(t + \Delta t)$.

Переходя к пределу $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta t \rightarrow 0$, получим

$$(1 - v) \frac{\partial a}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial t} + vu \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad (2.19)$$

где $v = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$ — доля объема проточных зон камер.

За единицу времени через 1 см^2 поверхности раздела проточной и застойной зон входит количество вещества $\gamma_0 C$, а выходит $\gamma_0 a$ ($\gamma_0 = \text{const}$). Для скорости массообмена между проточной и застойной зонами будем иметь:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \gamma_0 S_V (C - a) = \gamma (C - a), \quad (2.20)$$

где $\gamma = \gamma_0 S_V$, $S_V = \frac{S}{V_2}$, γ — коэффициент массообмена между

* Поскольку рассматриваемая теория носит феноменологический характер, данное допущение (как и допущение, касающееся закона массообмена между проточными и застойными зонами) обосновывается согласием теории с экспериментом.

проточной и застойной зонами, S — площадь поверхности раздела проточной и застойной зон. Величина S_V в случае пористой среды характеризует геометрию порового пространства (из соотношений размерности $S_V \sim \frac{1}{d}$, d — диаметр зерна).

Начальные и граничные условия задачи запишем в виде

$$\begin{cases} C(x, 0) = 0, & a(x, 0) = 0, \\ C(0, t) = C_0, \end{cases} \quad (2.21)$$

где C_0 — концентрация раствора в источнике (при $x=0$).

Легко видеть, что система дифференциальных уравнений (2.19), (2.20) аналогична уравнениям, с помощью которых описывают динамику сорбции вещества для линейной изотермы (с коэффициентом Генри, равным единице) [Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968].

В рассматриваемом случае решения для C можно представить в виде [Жуховицкий А. А. и др., 1945]

$$C(x', t') = C_0 e^{-x'} \left[e^{-t'} I_0(2\sqrt{x't'}) + \frac{1}{x'} \int_0^{x't'} e^{-\tau/x'} I_0(2\sqrt{\tau}) d\tau \right], \quad (2.22)$$

где $x' = \frac{(1-\nu)\gamma x}{\nu u}$, $t' = \gamma \left(t - \frac{x}{u} \right)$ — безразмерные переменные, I_0 — функция Бесселя первого рода нулевого порядка от мнимого аргумента.

Обсудим соотношение между развитой теорией и концепцией конвективной диффузии [Голубев В. С., Венцианов Е. В., Гарибянц А. А., 1980], учитывая, что величина u связана с истинной скоростью фильтрации u_0 соотношением

$$u = \frac{\kappa_0}{\kappa} u_0 = \frac{u_0}{\nu}, \quad (2.23)$$

где κ_0 и κ — пористость, отнесенная ко всему свободному объему и к объему проточных зон соответственно.

1. Согласно (2.22) передовая точка концентрационного фронта растворенного вещества перемещается по x с конечной скоростью u движения жидкости в последовательно соединяющихся проточных зонах пористой среды, что имеет ясный физический смысл. Согласно концепции конвективной диффузии существуют частицы индикатора, перемещающиеся в направлении потока с бесконечно большой скоростью. Это не соответствует физической сущности гидродинамической дисперсии, ибо частицы индикатора движутся через пористую среду с конечной скоростью по строго

определенным траекториям, обусловленным геометрией порового пространства*.

2. Исследуем выходные кривые $C(l, t')$ пористого слоя с безразмерной длиной $x' = l$ на существование точки перегиба. Ее координата определяется из условия $\frac{\partial^2 C}{\partial t'^2} = 0$ или, в соответствии с (2.22), как корень уравнения

$$I_0(2\sqrt{lt'})\sqrt{l} - I_1(2\sqrt{lt'})\left(\sqrt{l} + \frac{1}{\sqrt{t'}}\right) = 0. \quad (2.24)$$

Если $l \gg 1$, $t' \gg 1$, то $I_0(\xi) \approx I_1(\xi)$, $\frac{1}{\sqrt{t'}} \ll \sqrt{l}$, и вместо (2.24) получаем

$$t' = l. \quad (2.25)$$

В этом случае имеем обычные S-образные выходные кривые с точкой перегиба при $\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2}$.

С другой стороны, разлагая $I_0(\xi)$ и $I_1(\xi)$ в (2.24) в степенной ряд, находим

$$\frac{t'\sqrt{l}}{1!2!}(l-2) + \frac{t'^2\sqrt{l^3}}{1!3!}(l-3) + \frac{t'^3\sqrt{l^5}}{2!4!}(l-4) + \dots = 0. \quad (2.26)$$

Из уравнения (2.26) следует, что при любом $t' > 0$ уравнение не имеет корней, по крайней мере, для $l < 2$. При этом выходные кривые не имеют точки перегиба, и поскольку $\frac{\partial^2 C}{\partial t'^2} < 0$, они имеют выпуклый характер. В результате удается интерпретировать выпуклые выходные кривые пористых колонок, которые наблюдаются при относительно малых скоростях фильтрации, когда мал коэффициент массообмена γ между проточными и застойными зонами (см. ниже). Выпуклые выходные кривые, по-видимому, наиболее характерны для ламинарного режима фильтрации, когда в порах отсутствуют вихревые движения. С помощью концепции конвективной диффузии, как уже указывалось, могут быть интерпретированы лишь S-образные выходные кривые.

Рассмотрим асимптотическое (для больших x' и t') поведение решения (2.22). Применяя известную аппроксимацию для функции Бесселя

$$I_n(\xi) = e^{\xi} / \sqrt{2\pi\xi},$$

* Указанное несоответствие обычно устраняется путем привлечения дополнительно молекулярной диффузии индикатора. Здесь обсуждается случай достаточно больших скоростей фильтрации, когда молекулярная диффузия не имеет значения. При этом определяемый в эксперименте коэффициент дисперсии на несколько (два-три) порядков больше коэффициента молекулярной диффузии.

можно записать следующее асимптотическое выражение для производной $\frac{\partial C}{\partial x'}$ (с точностью порядка $\frac{1}{2\sqrt{x't'}}$)

[Некоторые задачи..., 1971]:

$$-\frac{\partial C}{\partial x'} \approx \frac{C_0}{2} \pi^{1/2} x'^{-1/2} t'^{-1/2} \exp[-(x'^{1/2} - t'^{1/2})^2]. \quad (2.27)$$

Для (2.27) при $x' \geq 100$ допустима следующая аппроксимация:

$$\frac{\partial C}{\partial x'} \approx \frac{C_0}{2\sqrt{\pi t'}} \exp\left[-\frac{(x' - t')^2}{4t'}\right]. \quad (2.28)$$

Интегрируя (2.28), получим асимптотическое выражение для $C(x', t')$ (тем более точное, чем больше x' и t'):

$$C(x', t') = \frac{C_0}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x' - t'}{2\sqrt{t'}}\right) \right\}, \quad (2.29)$$

где $\operatorname{erf} \xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-z^2} dz$ — интегральная функция Гаусса.

В результате приходим к уравнению (2.17), описывающему гидродинамическую дисперсию на основе концепции конвективной диффузии, причем коэффициент дисперсии (конвективной диффузии) D_r равен

$$D_r = (1 - \nu) \frac{v^2 u^2}{\gamma}. \quad (2.30)$$

Согласно (2.23) и (2.29) точка половинной концентрации $C_{1/2} = \frac{C_0}{2}$ перемещается по x с истинной скоростью фильтрации u_0 . Формирование зоны дисперсии связано с конечной скоростью массообмена между проточными и застойными зонами пористой среды.

По результатам экспериментов ряда авторов [Развитие исследований..., 1969] при критерии Пекле* $5 < N_{Pe} < 50$ коэффициент дисперсии пропорционален скорости потока

$$D_r = \lambda u_0 d, \quad \lambda = \text{const}. \quad (2.31)$$

Из сопоставления (2.30) и (2.31) получаем следующее феноменологическое выражение для γ :

$$\gamma = (1 - \nu) \frac{u_0}{\lambda d}. \quad (2.32)$$

Зависимости (2.31) и (2.32) характерны для ламинарного режима фильтрации.

* Критерий Пекле характеризует соотношение между конвективным и диффузионным переносом вещества и равен $N_{Pe} = \frac{v d}{D} (v$ — скорость фильтрации, D — коэффициент молекулярной диффузии).

В области $N_{Pe} > 50$ по экспериментальным данным $D_r \sim u_0^{1,2}$ (Развитие исследований..., 1969), что связано, по-видимому, с возникновением вихрей и переходом от ламинарного к вихревому режиму фильтрации.

УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С ПРОТОЧНЫМИ И ЗАСТОЙНЫМИ ЗОНАМИ

Развитые выше представления необходимо учитывать при описании движения индивидуальной жидкости в пористой среде. Действительно, при фильтрации индивидуальной жидкости происходит движение частиц, аналогичное тем движениям, которые обуславливают формирование зоны смеси двух жидкостей при их взаимном вытеснении. Последовательная теория фильтрации должна включать рассмотрение механизма, обуславливающего самодисперсию жидкости.

Рассмотрим с учетом полученных выше результатов феноменологические уравнения движения жидкости на основе модели пористой среды, состоящей из проточных и застойных зон [Голубев В. С., 1978]. Рассмотрим линейную задачу фильтрации жидкости по направлению оси x . По-прежнему моделируя пористую среду системой из большого числа последовательно соединенных камер, сообщающихся посредством коротких каналов, подразделим объем камеры на проточную зону, в которой происходит поступательное движение жидкости в направлении x , и застойную зону, жидкость которой участвует лишь в конвективном массообмене с проточной зоной.

Пусть V_1 и V_2 — объем проточных и застойных зон, приходящихся на единицу длины системы камер, ориентированных вдоль оси x . Запишем по аналогии с (2.18) следующее уравнение сохранения массы жидкости в слое $(x, x + \Delta x)$:

$$\begin{aligned} u(x + \Delta x, t) \rho_1(x + \Delta x, t) V_1 \Delta t - u(x, t) \rho_1(x, t) V_1 \Delta t = \\ = [V_1 \rho_1(x, t) \Delta x + V_2 \rho_2(x, t) \Delta x] - \\ - [V_1 \rho_1(x, t + \Delta t) \Delta x + V_2 \rho_2(x, t + \Delta t) \Delta x], \end{aligned} \quad (2.33)$$

где $\rho_1(x, t)$ и $\rho_2(x, t)$ — плотность жидкости проточной и застойной зон в момент времени t .

Переходя к пределу $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta t \rightarrow 0$, получим следующее уравнение непрерывности:

$$(1 - v) \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + v \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + v \frac{\partial (u \rho_1)}{\partial x} = 0, \quad v = \frac{V_1}{V_1 + V_2}. \quad (2.34)$$

Пусть за единицу времени через 1 см^2 поверхности раздела проточной и застойной зон входит количество вещества $\gamma_0 \rho_1$, а выходит $\gamma_0 \rho_2$. Для скорости массообмена между проточной и застойной зонами будем иметь

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \gamma_0 S_V (\rho_1 - \rho_2) = \gamma (\rho_1 - \rho_2). \quad (2.35)$$

Применяя эмпирический закон Дарси к течению жидкости в проточных зонах, будем иметь

$$u = -\frac{k}{\mu\nu\kappa_0} \cdot \frac{\partial P_1}{\partial x} = -\frac{k}{\mu\kappa} \cdot \frac{\partial P_1}{\partial x}, \quad (2.36)$$

где P_1 — давление жидкости в проточных зонах, k — проницаемость пористой среды, μ — вязкость жидкости.

Система дифференциальных уравнений (2.34) — (2.36) совместно с уравнениями состояния жидкости (и пористой среды), характеризует фильтрацию в среде с застойными зонами. Дальнейшие преобразования этой системы проводятся обычным способом. Так, для упругого режима фильтрации в недеформируемой пористой среде полагаем, что плотность жидкости линейно зависит от давления

$$\rho_i = \rho_a \left(1 + \frac{P_i - P_a}{E_{жк}} \right), \quad i = 1, 2, \quad (2.37)$$

где ρ_a — плотность жидкости при давлении P_a ; $E_{жк}$ — модуль сжимаемости жидкости.

Преобразуем в уравнении (2.34) член $\frac{\partial(u\rho_1)}{\partial x}$ с учетом (2.36) и (2.37):

$$\frac{\partial(u\rho_1)}{\partial x} = -\frac{k}{\mu\kappa} \left(\rho_1 \frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2} + \frac{\partial P_1}{\partial x} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \right) \approx -\frac{k}{\mu\kappa} \rho_a \frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2}.$$

Здесь принято усреднение по ρ_1 и отброшены по малости производные ρ_1 и P_1 по x . Учтя в (2.34) и (2.35) зависимость $\rho_{1,2}$ от $P_{1,2}$ по (2.37), получим следующие уравнения упругого режима фильтрации:

$$(1 - \nu) \frac{\partial P_2}{\partial t} + \nu \frac{\partial P_1}{\partial t} = a \frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2}, \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial P_2}{\partial t} = \gamma (P_1 - P_2), \quad (2.39)$$

где $a = \frac{kE_{жк}}{\mu\kappa}$ — коэффициент пьезопроводности.

Уравнения (2.38) и (2.39) аналогичны уравнениям теплопроводности в пористой среде (при линейном законе теплопередачи) [Золотарев П. П., 1964]. Такая аналогия представляется физически более оправданной, чем отмечаемое обычно подобие фильтрации и теплопроводности в изотропной среде.

Как показывают исследования гидродинамической дисперсии и скорости массообмена из потока раствора (см. ниже), кинетический коэффициент массообмена γ между проточными и застойными зонами пропорционален скорости потока (в определенном диапазоне скоростей). Полагая для достаточно большой скорости фильтрации $\gamma \rightarrow \infty$ и конечной производную $\frac{\partial P_2}{\partial t}$, имеем $P_1 = P_2 = P$.

Тогда на основе (2.38) и (2.39), получаем обычное уравнение фильтрации

$$\frac{\partial P}{\partial t} = a \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}. \quad (2.40)$$

Наоборот, при малой скорости фильтрации величина γ мала, так что $\frac{\partial P_2}{\partial t} \ll \frac{\partial P_1}{\partial t}$. Тогда приближенно имеем обычное уравнение фильтрации относительно P_1

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} = a_1 \frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2}, \quad a_1 = \frac{a}{\nu}. \quad (2.41)$$

Давление P_2 находится из уравнения (2.39), в котором P_1 — интеграл уравнения (2.41). Здесь вместо системы дифференциальных уравнений (2.38) и (2.39) приближенно имеем два независимых уравнения: (2.41) относительно P_1 и (2.39) относительно P_2 .

В заключение найдем решение системы уравнений (2.38) и (2.39) для начальных и граничных условий [Бабенко Ю. И., Голубев В. С., 1980]

$$\begin{cases} P_1(x, 0) = P_1(\infty, t) = P_e, \\ P_2(x, 0) = P_2(\infty, t) = P_e, \\ P_1(0, t) = P_0, \end{cases} \quad (2.42)$$

характеризующих фильтрацию сжимаемой жидкости в полубесконечной среде при заданном на границе $x=0$ области движения ($0 \leq x < \infty$) давлении жидкости $P_0 = \text{const}$. В (2.42) P_e — начальное (естественное) давление жидкости.

Вводим обозначения

$$S_1 = P_1 - P_e, \quad S_2 = P_2 - P_e.$$

Тогда для $S_{1,2}$ имеем

$$(1 - \nu) \frac{\partial S_2}{\partial t} + \nu \frac{\partial S_1}{\partial t} = a \frac{\partial^2 S_1}{\partial x^2}, \quad (2.43)$$

$$(0 \leq x < \infty; \quad 0 < t < \infty);$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \gamma (S_1 - S_2); \quad (2.44)$$

$$\begin{cases} S_1(x, 0) = S_1(\infty, t) = 0, & S_2(x, 0) = S_2(\infty, t) = 0, \\ S_1(0, t) = P_0 - P_e = S_0. \end{cases} \quad (2.45)$$

Применяя к (2.43) — (2.45) синус-преобразования Фурье по x

$$\bar{S}(\omega, t) = \int_0^{\infty} S(x, t) \sin \omega x dx, \quad S(x, t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \bar{S} \sin \omega x d\omega,$$

после несложных преобразований получим

$$\frac{\nu}{\gamma} \frac{\partial^2 \bar{S}_2}{\partial t^2} + \left(1 + \frac{a\omega^2}{\gamma}\right) \frac{\partial \bar{S}_2}{\partial t} + a\omega^2 \bar{S}_2 = a\omega S_0, \quad (2.46)$$

$$\bar{S}_2|_{t=0} = 0, \quad \frac{\partial \bar{S}_2}{\partial t} \Big|_{t=0} = 0. \quad (2.47)$$

Решение уравнения (2.46) при условиях (2.47) легко находится. Переходя от функции \bar{S}_2 к S_2 , а затем к P_2 , получим

$$P_2 = P_e + \frac{P_0 - P_e}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin \omega x}{\omega \Delta} \{ [2\Delta - (\gamma + a\omega^2 + \Delta)] e^{-\frac{(\gamma + a\omega^2) + \Delta}{2\nu} t} + [(\gamma + a\omega^2) - \Delta] e^{-\frac{(\gamma + a\omega^2) - \Delta}{2\nu} t} \} d\omega, \quad (2.48)$$

Выражение для P_1 находится из (2.39) и (2.48):

$$P_1 = P_e + \frac{P_0 - P_e}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin \omega x}{\omega \Delta} \left\{ [2\Delta - (\gamma + a\omega^2 + \Delta)] \times \left[1 - \frac{(\gamma + a\omega^2) + \Delta}{2\gamma\nu} \right] e^{-\frac{(\gamma + a\omega^2) + \Delta}{2\nu} t} + [(\gamma + a\omega^2) - \Delta] \left[1 - \frac{(\gamma + a\omega^2) - \Delta}{2\gamma\nu} \right] e^{-\frac{(\gamma + a\omega^2) - \Delta}{2\nu} t} \right\} d\omega. \quad (2.49)$$

При $\gamma \rightarrow \infty$ уравнения (2.48), (2.49) переходят в известное автомодельное решение (Развитие исследований..., 1969)

$$P_1 = P_2 = P_e + (P_0 - P_e) \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{at}}} e^{-\xi^2} d\xi \right]. \quad (2.50)$$

По сравнению с (2.50) решения (2.48), (2.49) учитывают конечную скорость выравнивания давления при неустановившемся движении между жидкостью в проточных и застойных зонах, происходящего в результате перетока части жидкости из проточных зон в застойные за счет упругого деформирования жидкости. Исследования показывают [Бабенко Ю. И., Голубев В. С., 1980], что вначале (при $t \ll \frac{\lambda}{\gamma}$, $\lambda = \text{const}$) скорость движений жидкости на границе $x=0$ изменяется пропорционально $\gamma a^{-1/2} t^{-1/2}$, а не $a^{-1/2} t^{-1/2}$, как в случае решения (2.50). С течением времени давление между проточными и застойными зонами выравнивается и полученное решение переходит в решение (2.50).

УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ

С учетом изложенных выше представлений несколько по-иному, чем принято обычно, записываются уравнения динамики сорбции и гетерогенных химических реакций. Будем считать, что гетерогенный процесс протекает главным образом при взаимодействии раствора застойных зон с поверхностью твердого реагента.

Когда растворенное вещество поглощается сорбентом, динамика сорбции характеризуется системой из трех уравнений: [Голубев В. С., 1978₂]:

уравнения баланса массы растворенного вещества проточных зон

$$v \frac{\partial C}{\partial t} + v u \frac{\partial C}{\partial x} + w_1 = 0; \quad (2.51)$$

уравнения баланса массы вещества застойных зон

$$(1 - v) \frac{\partial a}{\partial t} - w_1 + w_2 = 0; \quad (2.52)$$

уравнения кинетики сорбции вещества застойных зон, которое для частного случая линейной изотермы сорбции запишем приближенно [Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968] *

$$w_2 = \frac{\partial q}{\partial t} = \gamma_s (a - q/K). \quad (2.53)$$

Здесь w_1 — скорость конвективного массообмена между проточными и застойными зонами, определяемая уравнением (2.20), w_2 — скорость сорбции, q — концентрация сорбированного вещества, K — коэффициент сорбции, γ_s — кинетический коэффициент сорбции.

Для стадии, когда концентрация в застойных зонах мало меняется, можно положить $\frac{\partial a}{\partial t} = 0$. Тогда вместо (2.20), (2.52), (2.53) получим

$$w_1 = \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\gamma \gamma_s}{\gamma + \gamma_s} (C - q/K). \quad (2.54)$$

В результате приходим к общепринятой системе дифференциальных уравнений (2.51), (2.54) динамики сорбции, но с другими переменными (C), параметрами (v , γ) и с несколько видоизмененной записью кинетического уравнения. В частности, для эффективного кинетического коэффициента процесса γ_Σ имеем $\frac{1}{\gamma_\Sigma} = \frac{1}{\gamma_s} + \frac{1}{\gamma}$. Если $\gamma_s \ll \gamma$ (лимитирующая стадия — сорбция), то $\gamma_\Sigma =$

* Аналогичным способом формулируется задача на основе точного уравнения внутридиффузионной кинетики сорбции и для нелинейной изотермы. Однако при этом уже нельзя провести простое исследование задачи.

$=\gamma_s$. При этом получается обычное уравнение скорости сорбции [Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968]. Наоборот, когда лимитирующая стадия процесса — массообмен между проточными и застойными зонами, имеем $\gamma_s = \gamma$. В итоге приходим к известному в литературе [Тимофеев Д. П., 1962; Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968] уравнению кинетики сорбции из-за наличия потока (см. ниже).

Если растворенное вещество вступает в необратимую реакцию первого порядка с пористой средой, то динамика процесса описывается системой из следующих трех уравнений:

уравнения баланса массы (2.51) в проточных зонах;
уравнения баланса массы в застойных зонах

$$(1 - \nu) \frac{\partial a}{\partial t} - w_1 + w_2 = 0; \quad (2.55)$$

уравнения скорости реакции

$$w_2 = \frac{\partial q}{\partial t} = ka, \quad (2.56)$$

где k — константа скорости реакции.

Полагая для стационарной стадии $\frac{\partial a}{\partial t} = 0$, находим

$$w_2 = \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{k\gamma}{k + \gamma} C = k_{\Sigma} C. \quad (2.57)$$

Кинетический коэффициент k_{Σ} гетерогенного процесса становится эффективной величиной, так как $\frac{1}{k_{\Sigma}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\gamma}$.

Если $k \ll \gamma$, то $k_{\Sigma} = k$, и имеем обычное уравнение кинетики гетерогенной реакции. При $\gamma \ll k$ $k_{\Sigma} = \gamma$, так что скорость гетерогенного процесса лимитируется массообменом между проточными и застойными зонами пористой среды. Тогда эффективный кинетический коэффициент гетерогенного процесса зависит от скорости фильтрации ($k_{\Sigma} - \gamma = f(u)$), что и наблюдается в ряде случаев.

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ДИНАМИКИ РАСТВОРОВ В ТРЕЩИНОВАТЫХ И ТРЕЩИНОВАТО-ПОРИСТЫХ ПОРОДАХ

Наряду с зернистыми пористыми средами, характерными для осадочных горных пород, где растворы движутся по межзерновому пространству, широко распространены трещиноватые и трещиновато-пористые среды, характерные для изверженных и метаморфических пород. В них растворы движутся в основном по трещинам. Трещина — это узкая щель, два измерения которой существенно больше третьего (в отличие от поры, где все измерения одного порядка). Трещиноватые породы состоят из непроницаемых блоков, разделенных трещинами, причем блоки не содержат жидкости. В трещиновато-пористых породах блоки пористые, они со-

держат жидкость, вступающую в массообмен с жидкостью в трещинах.

Трещиноватые породы следует рассматривать как обычную пористую среду, в которой трещины играют роль поровых каналов, а непроницаемые блоки — зерен. Движение жидкости в трещиноватых породах характеризуется обычными уравнениями фильтрации [Развитие исследований..., 1969], хотя и здесь, по-видимому, необходимо выделять проточные и застойные зоны и учитывать массообмен между ними.

Характерная особенность фильтрации в трещиновато-пористой среде — обмен жидкостью между трещинами и пористыми блоками. Уравнения движения жидкости в трещиновато-пористой среде выводятся аналогично уравнениям (2.38) и (2.39) [Баренблатт Г. И., Желтов Ю. П., 1960]. При этом учитывается, что относительный объем трещинного пространства ($\kappa_1 \approx 0,001-0,01$) обычно на порядок и более меньше пористости (κ_2) блоков ($\kappa_1 \ll \kappa_2$, $\kappa_1 \approx 0$); в то же время проницаемость системы трещин (k_1) превышает проницаемость поровых блоков (k_2) на несколько порядков ($k_1 \gg k_2$, $k_2 \approx 0$). Тогда для одномерной фильтрации по направлению оси x получают

$$\frac{\partial P_2}{\partial t} = a \frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2}, \quad a = \frac{k_1}{\mu (\beta_2 + \kappa_2 \beta_{ж})}, \quad (2.58)$$

$$\frac{\partial P_2}{\partial t} = \gamma (P_1 - P_2), \quad (2.59)$$

где P_1 и P_2 — давление жидкости в трещинах и пористых блоках, a — коэффициент пьезопроводности среды, β_2 и $\beta_{ж}$ — коэффициенты сжимаемости пористых блоков и жидкости.

Легко видеть, что система уравнений (2.58) и (2.59) есть частный случай уравнений (2.38), (2.39) при $v=0$ (если принять, что $\beta_2=0$, $\beta_{ж} = \frac{1}{E_{ж}}$). Известно решение этой системы для начальных и граничных условий (2.42) [Баренблатт Г. И., Желтов Ю. П., Кочина И. Н., 1960], являющееся частным случаем решения (2.48), (2.49).

Гидродинамическая дисперсия в трещиновато-пористых средах обсуждалась В. С. Кутляровым [1967] на основе следующей системы уравнений:

$$\kappa_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} + \kappa_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} + u \kappa_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, \quad (2.60)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \gamma (C_1 - C_2), \quad (2.61)$$

где C_1 и C_2 — концентрация вещества в трещинах и пористых блоках, D — коэффициент гидродинамической дисперсии.

Однако, как было показано выше, гидродинамическая дисперсия есть результат массообмена между проточными и застойными зонами среды (в данном случае, между трещинами и поровыми

блоками). Поэтому в (2.60) не следует вводить член $\left(D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)$, и система (2.60), (2.61) становится тогда аналогичной системе (2.19), (2.20). Фактически же уравнения (2.60) и (2.61) описывают фильтрацию жидкости при очень малых скоростях потока, когда существен вклад молекулярной диффузии [Гарибянц А. А. и др., 1970]; при этом D — коэффициент молекулярной (но не конвективной) диффузии.

По существу, аналогичное описание гидродинамической дисперсии предложено Л. Б. Дворкиным [1968] применительно к пористой среде с «тупиковыми» порами: роль трещин и пористых блоков играет здесь соответственно «сквозная» и «тупиковая» пористость.

Таким образом, изложенная выше теория фильтрации однородной (с постоянной вязкостью и плотностью) жидкости в пористой среде с проточными и застойными зонами охватывает и фильтрацию в трещиновато-пористых горных породах.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИЗ ПОТОКА РАСТВОРА ПРИ МАЛЫХ СКОРОСТЯХ ПОТОКА

Справедливость предложенной выше модели пористой среды с проточными и застойными зонами подтверждается результатами исследования кинетики сорбции и ионного обмена из потока раствора (жидкого и газообразного). В ходе экспериментов исследуется, как меняется во времени количество вещества, поглощенного тонким слоем (в пределе, толщиной в одно зерно) сорбента, вплоть до полного его насыщения.

Интегрируя уравнения (2.54) кинетики сорбции из потока раствора постоянной концентрации ($C=C_0$) при начальном условии $t=0, q=0$, будем иметь

$$-\ln\left(1 - \frac{q}{q_\infty}\right) = \frac{\gamma_\Sigma t}{k}, \quad (2.62)$$

где $q_\infty = kC_0$ — концентрация сорбированного вещества при равновесии,

$$\frac{1}{\gamma_\Sigma} = \frac{1}{\gamma_s} + \frac{1}{\gamma}. \quad (2.63)$$

Кинетический коэффициент сорбции связан с кинетическими коэффициентами внешней (γ_1) внутренней (γ_2) диффузии следующим приближенным соотношением (см. главу 1):

$$\frac{1}{\gamma_s} = \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}. \quad (2.64)$$

При сорбции на сферических зернах (диаметра d) γ определяется по (2.32), $\gamma_1 = a_1 D^{2/3} u_0^{1/3} d^{-5/3}$, $\gamma_2 = a_2 D_{эф} d^{-2} k$; причем D и $D_{эф}$ — коэффициенты диффузии сорбируемого вещества в растворе и в

зерне сорбента, a_1 и a_2 — численные коэффициенты [Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968].

Поскольку кинетический коэффициент сорбции неодинаково зависит от скорости потока в разных областях кинетики (внешне-диффузионной, внутридиффузионной, смешанной), то изучая зависимость $\gamma = f(u)$, можно определить кинетические области протекания сорбции. Указанные уравнения приближенно могут быть применены для описания скорости ионного обмена при малых степенях обмена ($q/q_\infty < 1$), если положить $K = \frac{q_\infty(1-x)}{C_0x}$.

Впервые Д. П. Тимофеев (1962) указал на существенную зависимость скорости сорбции паров бензола на активном угле от скорости потока, характерную для случая, когда лимитирующая стадия сорбции — массообмен между проточными и застойными зонами слоя сорбента. Им для выпуклой изотермы сорбции Дубинина — Радушкевича было получено уравнение, описывающее скорость сорбции. Затем автором совместно с Г. М. Панченковым [Голубев В. С., 1964] для линейной изотермы было предложено уравнение кинетики сорбции из-за потока, фактически совпадающее с уравнением (2.62) при $\gamma_2 = \gamma$. Экспериментальное подтверждение данного уравнения было получено при изучении скорости сорбции бензола на силикагелях [Панченков Г. М., Розен И. В., Голубев В. С., 1968; Голубев В. С., 1970], скорости осадочной сорбции металлов на аннионитах [О некоторых закономерностях..., 1974] и ионнообменной сорбции на глинах [Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968; Голубев В. С., 1970]. Однако физический смысл полученных результатов в то время не был достаточно ясен, поскольку еще не была развита теория фильтрации с учетом проточных и застойных зон пористой среды.

Рассмотрим результаты исследования скорости ионообменной сорбции меди и цинка из разбавленных (концентрации 0,05 н) сернокислых растворов на бентоните, каолините и гумбрине. Через тонкий слой глины с определенной скоростью пропускается реакционный раствор, который анализируется на выходе слоя на содержание ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} . На основе экспериментальных данных строится зависимость $-\ln\left(1 - \frac{q}{q_\infty}\right)$ от t , которая имеет линейный характер при степенях обмена $q/q_\infty < 0,7$. Из графиков находится тангенс угла наклона прямых к оси времени. Так как величина q относилась к 1 г глины, то легко видеть, что $q_\infty \operatorname{tg} \alpha = \frac{\gamma C_0}{\rho} (\rho - \text{плотность глины})$. Поскольку величина $q_\infty \operatorname{tg} \alpha$ пропорциональна кинетическому коэффициенту (γ), то для определения кинетической области протекания ионного обмена исследовалась зависимость $\gamma_\infty \operatorname{tg} \alpha$ от объемной скорости потока (v).

Оказалось, что эта зависимость в исследованном интервале объемных скоростей потока составляет $v = 1 \div 15$ мл/мин, что соответствует линейным скоростям $u_0 \approx 0,018 \div 0,27$ см/мин [Голубев В. С., 1970], имеет линейный характер и не зависит от типа

глины (рис. 4, а) и от природы обменивающихся ионов (рис. 4, б). Поскольку $v \sim u_0$, то полученные результаты соответствуют теоретической зависимости (2.32). Следовательно, в интервале скоростей потока $u_0 \approx 0,018 \div 0,27$ см/мин скорость ионного обмена на глинах лимитируется массообменом между проточными и застойными зонами слоя.

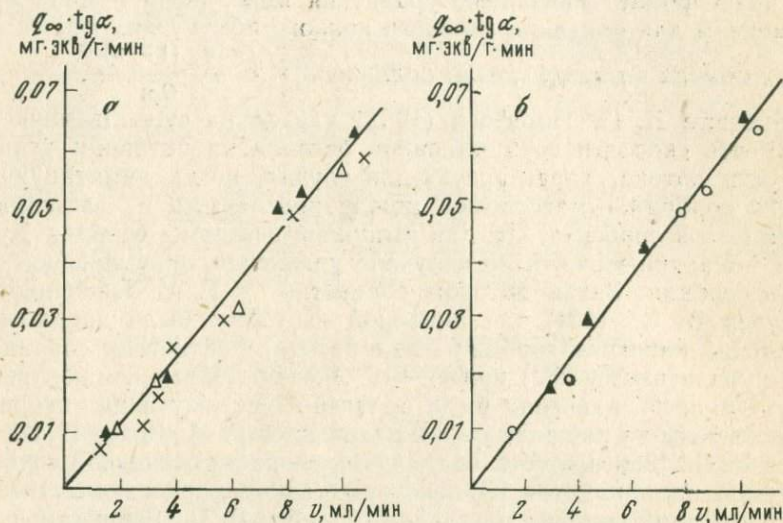


Рис. 4. Зависимость $(q_{\infty} \operatorname{tg} \alpha)$ от объемной скорости потока (v) для обмена: ионов одного металла на разных глинах (а) и ионов разных металлов на одинаковой глине (б).

Треугольниками обозначены зоны меди на гумбрине; залитыми треугольниками — то же, на каолините; крестиками — то же, на бентоните; кружками — ионы цинка на каолините.

При малых скоростях фильтрации, соизмеримых со скоростями движения подземных вод, отсутствует торможение ионнообменной сорбции, обусловленное конечной скоростью диффузии растворенных компонентов к поверхности и внутри зерна глинистых минералов. Закономерности распределения элементов во вторичных фильтрационных (сорбционных и водных) геохимических ореолах определяются лишь гидродинамикой потока (конечной скоростью массообмена между проточными и застойными зонами пористой среды) и видом изотермы обменной сорбции [Голубев В. С., 1970].

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ФИЛЬТРАЦИОННОГО СМЕЩЕНИЯ ОДНОРОДНЫХ И НЕОДНОРОДНЫХ РАСТВОРОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Рассмотренные выше закономерности фильтрации относятся к случаю, когда плотность и вязкость движущихся жидкостей одинаковы. Если это условие не соблюдается, то динамика растворов в пористой среде существенно зависит от изменения плотности и вязкости в зоне смешения жидкостей.

Количественная теория фильтрации жидкости переменной плот-

ности и вязкости еще не разработана. Для описания дисперсии жидкостей разной вязкости Ю. П. Желтов [1964] предложил использовать уравнение конвективной диффузии с коэффициентом дисперсии, линейно зависящим от градиента вязкости в зоне смеси

$$D_r = D_r^0 \left(1 + \alpha \frac{\partial \mu}{\partial x} \right),$$

где μ — вязкость жидкости, D_r — коэффициент дисперсии при одинаковой вязкости жидкостей, α — эмпирическая постоянная.

Более перспективно, по нашему мнению, использовать при количественном описании фильтрации жидкостей переменной плотности и вязкости аппарат расчета фильтрации в пористой среде с проточными и застойными зонами.

Рассмотрим результаты экспериментов по фильтрационному вытеснению смешивающихся жидкостей разной плотности и вязкости из колонок, заполненных кварцевым песком [Гарибянц А. А., Голубев В. С., Куликова Г. А., 1968, 1970]. Характерно существование трех типов выходных кривых $C(t)$ колонок (рис. 5): S-образных, практически выпуклых и выпуклых с изломом (когда вначале концентрация растет весьма быстро, а затем — значительно медленнее). Все они объяснимы с позиции теории фильтрации в пористой среде с проточной и застойной зонами.

Действительно, пусть коэффициент массообмена (ν) в проточной зоне мал, так что $(1 - \nu) \frac{\partial a}{\partial t} \ll \nu \frac{\partial C}{\partial t}$. Для этого случая исследуем (методом последовательных приближений) систему уравнений (2.19), (2.20) при условиях (2.21), соответствующих постановке опытов по фильтрационному вытеснению жидкостей. Пренебрегая в (2.19) членом $(1 - \nu) \frac{\partial a}{\partial t}$, получим решение этого уравнения в нулевом приближении при условиях (2.21)

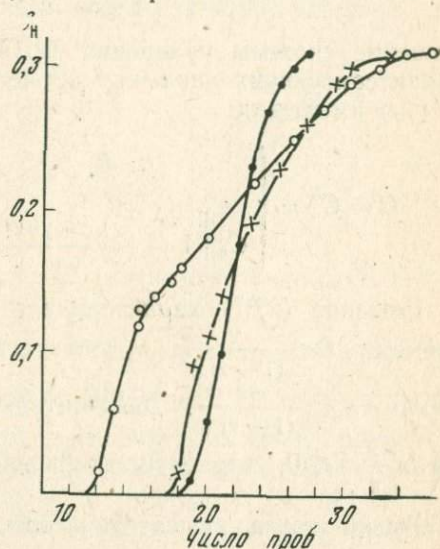


Рис. 5. Выходные кривые, полученные при нисходящей фильтрации раствора NaCl концентрации 0,31 н через колонку высотой 118 см и диаметром 2,6 см, заполненную крупнозернистым (0,2—0,3 см) кварцевым песком.

Кружками, крестиками и точками обозначены кривые, полученные соответственно при скоростях фильтрации 0,32; 2,1 и 6,4 см/мин. Объем одной пробы 15 мл

$$C = \begin{cases} C_0 & (x \leq ut); \\ 0, & (x > ut). \end{cases} \quad (2.65)$$

Подставляя (2.65) в (2.20), приближенно получим для скорости массообмена между проточными и застойными зонами

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \begin{cases} \gamma(C_0 - a), & (t \geq \frac{x}{u}); \\ 0, & (t < \frac{x}{u}). \end{cases} \quad (2.66)$$

Решение системы уравнений (2.19), (2.66) при условиях (2.21), характеризующих динамику процесса в первом приближении, для $C(x, t)$ имеет вид

$$C = C'' = \begin{cases} 0, & (t < \frac{x}{u}); \\ C_0 \left[1 - \frac{(1-\nu)\gamma x}{\nu u} e^{-\gamma(t - \frac{x}{u})} \right], & (t \geq \frac{x}{u}). \end{cases} \quad (2.67)$$

Решение (2.67) характеризует процесс при достаточно малом времени $t \leq \frac{\nu}{(1-\nu)\gamma}$ и, соответственно малой длине пути фильтрации $x \leq \frac{\nu u}{(1-\nu)\gamma}$. Действительно, при $x > \frac{\nu u}{(1-\nu)\gamma}$ в (2.67)

$C(x, \frac{x}{u}) < 0$, что не имеет физического смысла.

Будем искать асимптотическое решение для времени $t \gg \frac{1}{\gamma}$ в виде концентрационных фронтов вещества, распространяющихся со скоростью ν , причем концентрации в передовой точке этих фронтов равны нулю

$$x = \nu t, \quad C'' = 0, \quad a = 0. \quad (2.68)$$

Интегрируя (2.66) при условии (2.68), получим

$$a = C_0 \left[1 - e^{-\gamma(t - \frac{x}{\nu})} \right]. \quad (2.69)$$

Подставляя (2.69) в (2.19) и интегрируя при условии (2.21), имеем

$$C = C'' = \frac{1-\nu}{\nu} \frac{\nu}{u-\nu} C_0 \left[1 - e^{-\gamma(t - \frac{x}{\nu})} \right]. \quad (2.70)$$

Для нахождения скорости движения концентрационного фронта используем интегральное (за время $t \gg \frac{1}{\gamma}$) уравнение баланса массы растворенного вещества, введенного в колонку:

$$vuC_0t = \int_0^{vt} [(1-v)a + vC''] dx. \quad (2.71)$$

Подставляя в (2.71) выражения для a и C'' из (2.69) и (2.70), находим, что при $t \gg \frac{1}{\gamma}$ условие баланса массы выполняется, если

$$v = vu. \quad (2.72)$$

Окончательно имеем следующее асимптотическое решение (для времени $t \gg \frac{1}{\gamma}$):

$$C'' = a = \begin{cases} 0, & \left(t \leq \frac{vx}{u}\right); \\ C_0 \left[1 - e^{-\gamma\left(t - \frac{vx}{u}\right)}\right], & \left(t \geq \frac{vx}{u}\right). \end{cases} \quad (2.73)$$

Поскольку в (2.73) $t \gg \frac{1}{\gamma}$ то граничное условие $C(0, t) = C_0$ из (2.21) удовлетворено.

Из (2.67) и (2.73) следует, что выходные кривые колонок выпуклые, причем в случае колонок малой длины $\left(x \leq \frac{vu}{(1-v)\gamma}\right)$ имеется скачок концентрации [это вытекает и из проведенного выше анализа точного решения (2.22)]. Фронт концентрации, при малых временах перемещается по x со скоростью (u) раствора в проточных зонах; затем, по мере исчерпания вещества проточных зон, скорость движения фронта уменьшается, и при $t \gg \frac{1}{\beta}$ становится равной истинной скорости фильтрации ($u_0 = vu$).

Как легко видеть, кривые на рис. 5 могут быть в первом приближении интерпретированы на основе уравнений (2.29), (2.67) и (2.73) соответственно. Эти же уравнения позволяют охарактеризовать и дисперсию однородных жидкостей при малых скоростях фильтрации, когда ряд авторов [Гарибянц А. А., Голубев В. С., Куликова Г. А. и др., 1968; Гидродинамическая ..., 1977; Гарибянц А. А., Голубев В. С., 1979] наблюдали выпуклые выходные кривые пористых колонок.

На рис. 6 приведены выходные кривые колонок (диаметром 1,5 см и высотой 480, 720 и 960 см), заполненных дробленным стеклом с размерами зерен 1—2 мм, кривые получены при вытеснении раствора NaCl раствором ZnSO₄ при расходе 22,5 мл/сут. Концентрация раствора ZnSO₄ равнялась 0,0025 н, а концентрация раствора NaCl (0,0036 н) подбиралась так, чтобы оба раствора имели одинаковую плотность. Кривые практически выпуклые, а фронт концентрации стационарен (длина фронта выходной кривой не зависит от длины колонки). Уравнение (2.73) хорошо описывает эти

Параметры выходных кривых

l , см	Q , мл/с	v	u , см/с	$\gamma \cdot 10^3$, 1/с	D_r , см ² /с
17,5	0,27	0,59	0,048	0,8	—
17,5	0,45	0,56	0,10	1,8	—
17,5	0,48	0,56	0,11	2,0	—
17,5	0,57	0,5	0,16	2,8	—
17,5	1,10	0,18	0,80	—	0,37
17,5	1,40	0,18	0,98	—	0,40
17,5	1,67	0,18	1,20	—	0,72
480	$3,6 \cdot 10^{-4}$	—	—	$1,3 \cdot 10^{-2}$	—
720	$2,6 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4,7 \cdot 10^{-3}$	—
960	$2,6 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4,7 \cdot 10^{-3}$	—

кривые. В табл. 2 приведены значения параметра γ массообмена, найденные при обработке подобных кривых по указанному уравнению.

Непрерывный переход от выпуклых к S-образным выходным кривым наблюдался в опытах по вытеснению однородных смешивающихся жидкостей на модели последовательно соединяющихся полостей.

Модель состоит из семи небольших цилиндрических камер (диаметр 3,5 см, длина 2 см), соединенных узкими трубками (диаметр 0,2 см, длина 0,5 см). В опытах вода вытеснялась раствором $ZnSO_4$ концентрации 0,005 н, на выходе модели раствор анализировался на содержание цинка. Из рис. 7 видно постепенное изменение формы выходных кривых: кривые, полученные при расходах от 0,27 до 0,48 мл/с, имеют выпуклую форму; полученные при расходах от 1,14 до 1,67 мл/с обладают S-образной формой.

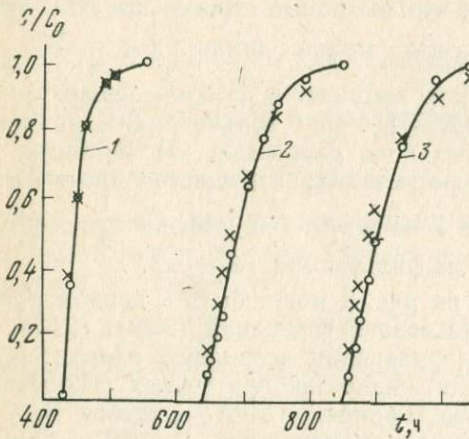


Рис. 6. Выходные кривые колонок длиной 480 (1), 720 (2) и 960 (3) см, заполненных дробленым стеклом.

Кружками обозначены экспериментальные значения относительной концентрации $\left(\frac{c}{c_0}\right)$ крестиками — расчетные значения

Визуальные наблюдения за вытеснением из прозрачной модели воды, окрашенной жидкостью, при малом расходе (0,27 мл/с) показали, что в потоке окрашенной жидкости отсутствуют какие-либо вихревые движения, т. е. в жидкости преобладает ламинар-

ная структура. При вытеснении воды, окрашенной жидкостью, при большом расходе (1,7 мл/с) вся вмещаемая моделью жидкость вовлекается в вихревые движения, т. е. преобладает вихревая структура. Сопоставление выходных кривых, полученных при фильтрационном вытеснении однородных растворов (см. рис. 6), с выходными кривыми вытеснения из модели (см. рис. 7) дает основание полагать, что кривые на рис. 6 указывают на ламинарную структуру фильтрационного потока.

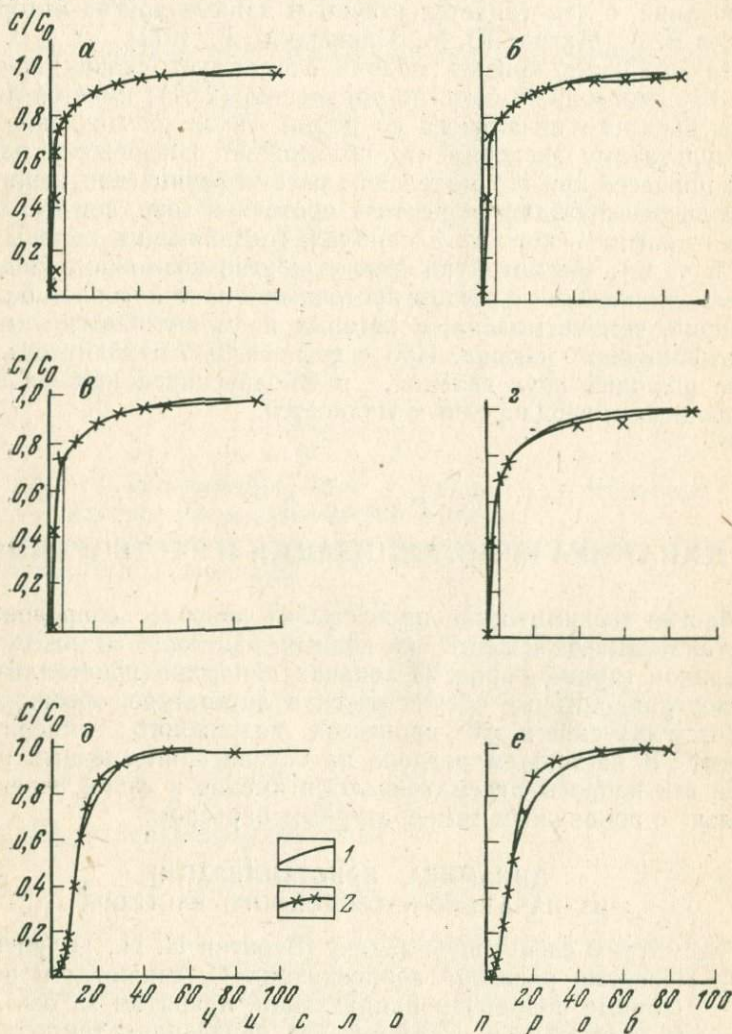


Рис. 7. Выходные кривые модели фильтра при следующих расходах жидкости (в мл/с): а—0,27; б—0,45; в—0,48, г—1,14, д—1,39, е—1,67.

Объем одной пробы 12,5 мл. 1—расчетные кривые, 2—экспериментальные кривые

Выпуклые выходные кривые модели удовлетворительно подчиняются уравнению (2.67), а S-образные — уравнению (2.69). Параметры u , v , γ , D_r , найденные при обработке кривых, приведены в табл. 2.

Характерно, что доля объема проточных зон v уменьшается с увеличением скорости фильтрации в области преимущественно ламинарной фильтрации и остается постоянной при вихревом режиме фильтрации. Данный вопрос нуждается в дополнительном исследовании, о чем свидетельствуют и данные других авторов [Кириллов В. А., Матрос Ю. М., Слинко М. Г., 1971].

На выходных кривых модели отсутствует скачок концентрации, как это должно быть по уравнению (2.67); имеется лишь область быстрого начального ее роста. Такое расхождение теории с результатами эксперимента объясняется неизбежной идеализацией процесса при его модельном рассмотрении (допущением прямоугольного профиля скорости в проточной зоне, неучетом деформации профиля скорости в каналах, соединяющих камеры смешения и т. п.). Несмотря на этот и другие возможные недостатки модель фильтрации с учетом проточных и застойных зон более плодотворна, чем те модели, в которых не учитывается структура фильтрационного потока. Ибо с ее помощью находит объяснение более широкий круг явлений, наблюдающихся при фильтрации однородных и неоднородных жидкостей.

Глава 3

ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ

Многие геохимические процессы в природе сопровождаются кристаллизацией веществ из водных растворов и растворением минералов горных пород. В задачах динамики кристаллизации и растворения, которые обсуждаются в литературе, обычно не учитывается значение в этих процессах подвижного температурного барьера. В настоящем разделе на основе оригинальных исследований эти вопросы рассматриваются именно в таком аспекте, т. е. в связи с подвижным температурным барьером.

ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ НАЧАЛЬНО-НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА

Рассмотрим следующую задачу [Веригин Н. Н., Голубев В. С., 1975]. Нагретый раствор концентрации C_0 движется в пористой среде (горные породы) в направлении, принятом за ось x , с постоянной скоростью u . Считаем, что начальная температура θ_0 среды меньше исходной температуры раствора T_0 . Тогда на переднем фронте происходит охлаждение раствора. В результате растворенное вещество, если оно имеет положительный температурный коэффициент растворимости, начинает осаждаться на фронте

фильтруемого раствора. В системе формируется температурный барьер [Перельман А. И., 1969], который перемещается вместе с раствором.

Распределение концентраций C , q растворенного и отложеного вещества (в г на см³ среды) находится путем использования системы уравнений материального баланса растворенного вещества:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (3.1)$$

и уравнения кинетики кристаллизации, которое в неявной форме имеет вид

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \varphi(C, C_n, \beta), \quad (3.2)$$

где β — константа скорости кристаллизации, C_n — растворимость вещества; вид функций φ определяется порядком процесса кристаллизации [Хамский Е. В., 1967].

Поскольку процесс неизотермический, то систему (3.1), (3.2) необходимо дополнить уравнением Вант-Гоффа — Шредера, которое характеризует зависимость растворимости от температуры и приближенно записывается в виде [Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А., 1968]:

$$\frac{1}{C_n} \cdot \frac{dC_n}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \quad (3.3)$$

где Q — теплота растворения моля вещества в насыщенном растворе, R — универсальная газовая постоянная.

Зависимость константы скорости кристаллизации от температуры представим в общем виде

$$\beta = \psi(T). \quad (3.4)$$

Распределение температуры раствора T и породы θ по x в пренебрежении теплопроводности пород характеризуется уравнением конвективной теплопроводности [Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1974]

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} + a \frac{\partial T}{\partial t} + au \frac{\partial T}{\partial x} - \kappa \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + r = 0 \quad (3.5)$$

и уравнением теплопередачи Ньютона

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma S_V (T - \theta), \quad (3.6)$$

где $a = \kappa c_{ж} \rho_{ж}$, $b = (1 - \kappa) c_{п} \rho_{п}$; κ — пористость пород, S_V — их удельная поверхность, $c_{ж}$, $c_{п}$ — теплоемкости жидкости и пород, $\rho_{ж}$, $\rho_{п}$ — их плотности, γ — коэффициент теплопередачи от жидкости к пористой среде, α — коэффициент теплопроводности жидкости.

Скорость r выделения (поглощения) тепла при кристаллизации равна произведению скорости процесса на тепловой эффект:

$$r = Q \frac{\partial q}{\partial t} = \varphi(C, C_n, \beta) Q. \quad (3.7)$$

Зависимость теплоты процесса от температуры выражается уравнением Кирхгоффа [Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А., 1968]:

$$Q = Q_0 + \int (c_T - c_{ж}) dT, \quad (3.8)$$

где Q_0 — константа, c_T — теплоемкость твердого вещества.

Система уравнений (3.1)–(3.8) характеризует при определенных начальных и граничных условиях динамику кристаллизации при фильтрации нагретого раствора в изотропной среде. Аналитическое решение этой системы трудно получить даже для простейших начальных и граничных условий. Для решения подобного рода задач важное значение приобретают численные методы с использованием ЭВМ. Однако при использовании численных методов необходимо знать численные значения констант данной системы уравнений, которые для каждого конкретного случая должны быть получены экспериментально. Кроме того, не всегда ясен вид зависимостей (3.2), (3.4). Поэтому можно произвести лишь приближенный анализ с целью охарактеризовать наиболее существенные закономерности рассматриваемого процесса.

Поместим источник раствора в начало координат $x=0$. Предположим, что непрерывное выделение насыщенного при температуре T_0 раствора постоянного состава $C_0 = C_H(T_0)$ начинается из источника с момента времени, условно принимаемого за нулевой $t=0$. При $t=0$ в области $x>0$ раствор отсутствует.

Как указывалось выше, у границы $x=0$ очага раствора образуется температурный барьер, перемещающийся от этой границы в направлении фильтрации раствора со скоростью $\frac{dl}{dt}$, где l — координата барьера в момент времени t . Температура пород и концентрация раствора при $x=l$ постоянны и равны T_0, C_0 . Поскольку происходит внедрение горячего раствора в породы ($T_0 > \theta_0$), то этот раствор является пересыщенным, т. е. $C_0 > C_H(\theta_0)$. В этом случае в породах происходит кристаллизация пересыщенного раствора, охватывающая область $l(t) < x < ut$. В области $0 < x < l(t)$ кристаллизация раствора не происходит, так как здесь $C = C_0 = C_H(T_0)$. В области же $x > ut$ кристаллизация еще не началась и поэтому здесь $C=0, q=0$.

Положим, что концентрация насыщения раствора C_H и константа скорости кристаллизации β в пределах диапазона температур от T_0 до θ_0 могут быть осреднены. Будем рассматривать кристаллизацию как реакцию первого порядка. Тогда уравнение скорости кристаллизации имеет вид:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta [C - C_H(T)] = \beta (C - C_H^0), \quad (3.9)$$

где $C_H(T) \approx C_H^0 = C_H(\theta_0) = \text{const}$.

Процесс характеризуется уравнениями (3.1), (3.5), (3.6), (3.9) при следующих начальных и граничных условиях.

1. На движущейся границе кристаллизации $x=l(t)$ допускаем

$$T(l, t) = T_0, \quad C(l, t) = C_0. \quad (3.10)$$

2. В силу полубесконечности среды

$$T(\infty, t) = \theta_0. \quad (3.11)$$

3. Начальное распределение T, C, q

$$\begin{cases} T(x, 0) = \theta_0, \\ C(x, 0) = 0, \quad q(x, 0) = 0. \end{cases} \quad (3.12)$$

Рассмотрим уравнение (3.5) без учета тепловых эффектов ($r \rightarrow 0$) и для достаточно больших скоростей теплообмена ($\gamma \rightarrow \infty$). При конечной скорости $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ в (3.6) $T = \theta$ и вместо (3.5) получим

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{au}{a+b} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\kappa\alpha}{a+b} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0. \quad (3.13)$$

Решение уравнения (3.13) при указанных условиях имеет вид [Веригин Н. Н., Шержуков Б. С., 1969]

$$T = \theta = \theta_0 + (T_0 - \theta_0) \operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2 \sqrt{\frac{\kappa\alpha t}{a+b}}} \right), \quad (3.14)$$

где v — скорость движения температурного барьера, равная

$$v = \frac{au}{a+b}. \quad (3.15)$$

Заменим в (3.1) $\frac{\partial q}{\partial t}$ через C по (3.9) и сделаем подстановку $\bar{C} = C_{\text{н}} - C_{\text{н}}^0$, тогда получим

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + u \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} + \beta \bar{C} = 0. \quad (3.16)$$

Будем искать решение уравнения (3.16) в форме

$$\bar{C} = a\eta(\lambda), \quad \lambda = x - vt,$$

где a — постоянная и v — скорость движения температурного барьера по (3.15). Подставляя $\eta(\lambda)$ в уравнение (3.16), получим

$$(u - v) \frac{d\eta}{d\lambda} + \beta\eta = 0 \quad (3.17)$$

или после интегрирования

$$C = C_{\text{н}}^0 + a\eta = C_{\text{н}}^0 + \eta_0 \exp \left[- \frac{\beta(x - vt)}{u - v} \right], \quad (3.18)$$

где η_0 — постоянная интегрирования. Принимая в (3.18) в соответствии со вторым условием (3.10) $x=l(t)=vt$ и $C=C_0$, найдем $\eta = C_0 - C_n^0$. Подставляя в (3.18) это значение η_0 , получим

$$C = C_n^0 + (C_0 - C_n^0) \exp \left[- \frac{\beta(x-vt)}{u-v} \right]. \quad (3.19)$$

Это решение справедливо при значениях x от vt до ut (от термодинамического барьера до фронта проникновения жидкости в породы). При $x > ut$, куда раствор не дошел, $C=0$, $q=0$, что совпадает с условиями в (3.12). При $0 < x < vt$, как указывалось выше, $C=C_0$.

Концентрация компонента в твердой фазе определяется посредством подстановки в (3.9) вместо C его значений из (3.19) и интегрирования по t в пределах от $q=0$, $t = \frac{x}{u}$ до q, t , что дает

$$q = (C_0 - C_n^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left\{ \exp \left[- \frac{\beta(x-vt)}{u-v} \right] - \exp \left(- \frac{\beta x}{u} \right) \right\}. \quad (3.20)$$

При $x < vt$ кристаллизации не происходит, так как, по предположению, исходный раствор насыщен. Поэтому распределение концентраций q в области $0 \leq x \leq vt$ получается из (3.20) при $t = \frac{x}{v}$:

$$q = (C_0 - C_n^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta x}{u} \right) \right]. \quad (3.21)$$

Из (3.20) и (3.21) следует, что максимальная концентрация осажденного вещества наблюдается на подвижном температурном барьере и растет со временем по закону

$$q_{\max} = (C_0 - C_n^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta vt}{u} \right) \right]. \quad (3.22)$$

Величина q_{\max} при $t \rightarrow \infty$ достигает предельного значения $(1 - \kappa) \rho_{\text{псн}} (C_0 - C_n^0)$, зависящего от пересыщения раствора и теплофизических свойств раствора и пористой среды. На рис. 8 схематически представлено распределение концентраций q оса-

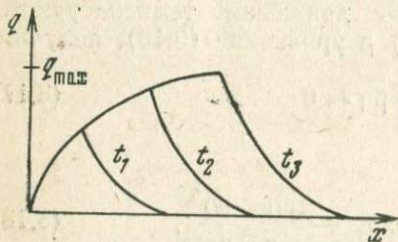


Рис. 8. Распределение по x концентрации компонента, осажденного из первоначально насыщенного раствора, для разных моментов времени (t_1, t_2, t_3)

денного вещества в среде для разного времени. Если учесть диффузию, то закономерности процесса принципиально не изменятся [Белевцев Я. Н., Голубев В. С., 1976].

ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ НАЧАЛЬНО НЕНАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА

Рассмотрим случай, когда растворенное вещество образует при исходной температуре T_0 ненасыщенный раствор, но обладает достаточно большим положительным коэффициентом растворимости, таким, что при $T = \theta_0$ раствор становится пересыщенным (т. е. $C_n(\theta_0) < C_0 < C_n(T_0)$). В результате на движущемся со скоростью (3.15) температурном фронте (описываемом уравнением (3.14)) происходят одновременно процессы осаждения и растворения (при T_1 , близких к θ_0 , и T_0 соответственно). В результате формируется полоса осажденного вещества, движущаяся с барьером [Голубев В. С., 1975₂].

Усредняя зависимость $C_n = f(T)$ для областей кристаллизации и растворения (см. главу 4), будем иметь следующее приближенное уравнение скорости процесса:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \begin{cases} \beta(C - C_n^0), & (t < \frac{x}{v}), \\ -\beta(C_n - C), & (t > \frac{x}{v}), \end{cases} \quad (3.23)$$

где C_n^0 , C_n — растворимость вещества при температуре θ_0 и T_0 соответственно. Уравнение (3.23) показывает, что в указанной области перед подвижным температурным барьером происходит отложение вещества, тогда как позади барьера отложенное вещество вновь растворяется привносимым потоком. Благодаря этому в системе имеется зона $0 < x \leq \lambda(t)$, в которой $C = C_0$, $q = 0$. Полагая $\lambda(t) = \omega t$ ($\omega = \text{const}$, $\omega < v$), имеем следующие условия на движущейся границе:

$$C(\omega t, t) = C_0, \quad q(\omega t, t) = 0. \quad (3.24)$$

Найдем решение дифференциальных уравнений (3.1), (3.23) при условиях для C и q из (3.12) и (3.24).

Распределение концентрации растворенного вещества при $\omega t \leq x \leq vt$ определяется путем подстановки выражения (3.23) в (3.1) и интегрирования при условии (3.24)

$$C = C_n - (C_n - C_0) \exp\left[-\frac{\beta(x - \omega t)}{u - \omega}\right]. \quad (3.25)$$

Подставляя уравнение (3.25) в (3.23) и интегрируя при условии (3.24), получим

$$q = (C_n - C_0) \left(\frac{u}{\omega} - 1\right) \left\{1 - \exp\left[-\frac{\beta(x - \omega t)}{u - \omega}\right]\right\}. \quad (3.26)$$

Найдем концентрацию раствора в области осаждения $vt \leq x \leq ut$. Осуществляя в (3.1) и (3.23) замену независимых переменных

$$t_1 = t - \frac{x}{u}, \quad x_1 = x, \quad (3.27)$$

получим

$$u \frac{\partial C}{\partial x_1} + \beta (C - C_n^0) = 0, \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t_1} = \beta (C - C_n^0). \quad (3.29)$$

Интегрируя (3.29):

$$C = C_n^0 + B(t_1) \exp\left(-\frac{\beta x_1}{u}\right), \quad (3.30)$$

где $B(t_1)$ — постоянная интегрирования.

В соответствии с (3.25) на барьере при $x_1^* = \frac{t_1}{\frac{1}{v} - \frac{1}{u}}$

$$C(x_1^*, t_1) = C_n - (C_n - C_0) \exp(-\beta \alpha t_1), \quad (3.31)$$

где

$$\alpha = \frac{u(v-w)}{(u-v)(u-w)}. \quad (3.32)$$

Удовлетворяя уравнение (3.30) условию (3.31), найдем:

$$C = C_n^0 + \left\{ (C_n - C_n^0) - (C_n - C_0) \exp\left[-\beta \alpha \left(t - \frac{x}{u}\right)\right] \right\} \times \\ \times \exp\left[-\frac{\beta(x-vt)}{u-v}\right]. \quad (3.33)$$

Подставляя (3.33) в (3.29) и интегрируя в пределах от $t_1=0$, $q=0$ до t_1 , q , получим

$$q = \left\{ (C_n - C_n^0) \left(\frac{u}{v} - 1\right) - \frac{(C_n - C_0)(u-v)}{v-\alpha(u-v)} \exp\left[-\beta \alpha \left(t - \frac{x}{u}\right)\right] \right\} \times \\ \times \exp\left[-\frac{\beta(x-vt)}{u-v}\right] - \left[(C_n - C_n^0) \left(\frac{u}{v} - 1\right) - \right. \\ \left. - \frac{(C_n - C_0)(u-v)}{v-\alpha(u-v)} \right] \exp\left(-\frac{\beta x}{u}\right). \quad (3.34)$$

Для нахождения скорости w используем интегральное (за время t) уравнение баланса вещества в системе

$$u C_0 t = w C_0 t + \int_{wt}^{ut} (q + C) dx, \quad (3.35)$$

При подстановке в (3.35) соответствующих значений q , C из (3.25), (3.26), (3.33) и (3.34) легко показать, что условие баланса (3.35) удовлетворится, если

$$\omega = \frac{uv(C_H - C_0)}{u(C_H - C_H^0) - v(C_0 - C_H^0)} \approx v \left(1 - \frac{C_0}{C_H} \right). \quad (3.36)$$

Приближенное равенство в (3.36) справедливо при $v \ll u$, $C_H^0 \ll C_H$.

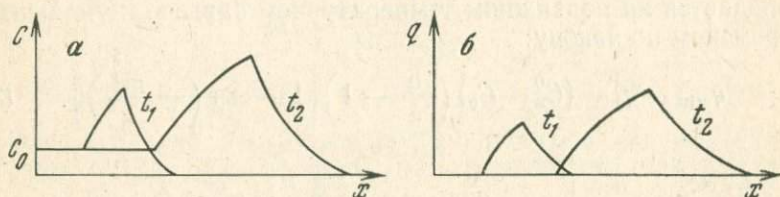


Рис. 9. Распределение по x концентраций компонента в растворе (а) и горной породе (б) при осаждении из первоначально ненасыщенного раствора для разных моментов времени (t_1 , t_2)

Таким образом, скорость движения тыловой границы осадка пропорциональна относительному недосыщению $\frac{\Delta C_H}{C_H} = \frac{C_H - C_0}{C_H}$ исходного раствора. Благодаря растворению предварительно осажденного вещества происходит непрерывное его концентрирование в растворе и осадке в зоне подвижного градиента температуры (подвижного температурного барьера).

На рис. 9 а и б схематически показано распределение концентраций C , q в системе для разных моментов времени (t_1 , t_2), вытекающее из полученных решений.

ДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ НА ПОДВИЖНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ БАРЬЕРЕ

Процесс растворения минералов горной породы, обратный рассмотренной выше кристаллизации, происходит, если в нагретую породу внедряется холодный раствор ($T_0 < \theta_0$, $C_0 \leq C_H(T_0)$). Аналогичный процесс будет наблюдаться и при фильтрации нагретого раствора для веществ, обладающих отрицательным температурным коэффициентом растворимости.

Если исходный раствор насыщен ($C_0 = C_H(T_0)$), то растворение происходит лишь в области $l(t) \leq x < ut$. Задача близка рассмотренной выше, причем распределение концентраций при $vt \leq x \leq ut$ дается в жидкой фазе выражением (3.19), а в твердой — выражением

$$q = q_0 - (C_H^0 - C_0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left\{ \exp \left[-\frac{\beta(x-vt)}{u-v} \right] - \exp \left(-\frac{\beta x}{u} \right) \right\}, \quad (3.37)$$

причем $C_n^0 = C_n(\theta_0)$, $q_0 = q(x, 0) = \text{const}$. При $x \leq vt$ растворение не происходит, так как исходный раствор насыщен. Поэтому распределение концентраций q в области $0 \leq x \leq vt$ получается из (3.37) при $t = \frac{x}{v}$

$$q = q_0 - (C_n^0 - C_0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta x}{u} \right) \right]. \quad (3.38)$$

Из (3.37) и (3.38) следует, что минимальная концентрация q наблюдается на подвижном температурном барьере и уменьшается со временем по закону:

$$q_{\min} = q_0 - (C_n^0 - C_0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta vt}{u} \right) \right]. \quad (3.39)$$

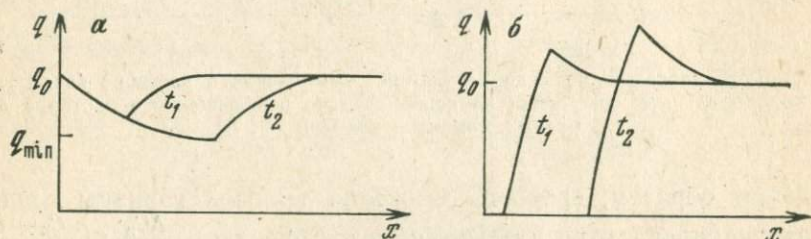


Рис. 10. Распределение по x концентрации компонентов горной породы при растворении в потоке первоначально насыщенного (а) и ненасыщенного (б) раствора для разных моментов времени (t_1, t_2)

Величина q_{\min} при $t \rightarrow \infty$ достигает наименьшего значения $\left[q_0 - \frac{(1-x) \rho_{\text{п}} C_{\text{п}}}{\kappa \rho_{\text{ж}} C_{\text{ж}}} (C_n^0 - C_0) \right]$. На рис. 10, а схематически показано распределение концентраций q по x для разных моментов времени.

Когда исходный раствор не насыщен ($C_0 < C_n(T_0)$, в частном случае $C_0 = 0$), то растворение будет происходить (с разной интенсивностью) как при $vt \leq x < ut$, так и при $\omega t < x \leq vt$ (ω — скорость движения зоны полного растворения). Эта ситуация тривиальна, ибо здесь отсутствует подвижный геохимический барьер. Более интересен случай, когда в холодную породу внедряется нагретый ненасыщенный раствор ($T_0 > \theta_0$, $C_0 < C_n(T_0)$, в частном случае $C_0 = 0$). Тогда в области $\omega t < x < vt$ происходит растворение вещества породы, в то время как при $vt < x < ut$ вещество вновь отлагается из раствора. Легко показать, что распределение концентраций вещества в растворе и породе характеризуется уравнениями (3.25), (3.26), (3.33) и (3.34) (если в последнем заменить q на $(q - q_0)$).

Для нахождения скорости ω используем интегральное уравнение баланса вещества в системе

$$uC_0St + uq_0St = wC_0St + \int_{wt}^{ut} (q + C) Sdx. \quad (3.40)$$

Путем подстановки в (3.40) соответствующих значений q и C из (3.25), (3.26), (3.33), (3.34) нетрудно показать, что при $C_0 \ll C_n$ (или $v \ll u$), $C_n \ll C_n^0$, $t \gg \frac{u}{\beta v}$, $t \gg \frac{uC_n}{\beta v q_0}$ условие баланса (3.40) удовлетворяется, если

$$w = \frac{uvC_n}{uC_n + vq_0}. \quad (3.41)$$

Таким образом, асимптотически (при $t \gg \frac{u}{\beta v}$) зона полного растворения (см. рис. 10, б) распространяется по x с постоянной скоростью (3.41). Если растворимость компонента горной породы относительно мала ($C_n < \frac{v}{u} q_0$), то скорость распространения зоны полного растворения определяется зависимостью

$$w = u \frac{C_n}{q_0}, \quad (3.42)$$

аналогичной полученной ранее другими авторами [Веригин Н. Н., Шержуков Б. С., 1969] без учета процесса переотложения растворенного вещества.

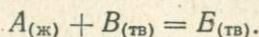
Глава 4

ДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В природе многие геохимические процессы являются по существу совокупностью химических реакций, протекающих в земной коре при фильтрации и диффузии минералообразующих растворов. Особое значение имеют гетерогенные химические реакции, протекающие на подвижных физико-химических барьерах; описанию динамики этих реакций и посвящен настоящий раздел.

ДИФфуЗИОННЫЙ МАССОБМЕН ПРИ НАЛИЧИИ НЕОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Рассмотрим динамику химического взаимодействия между раствором и твердым пористым телом при диффузии через застойные поровые растворы, которая протекает по схеме



Будем рассматривать случай одномерной диффузии $A_{ж}$ по направлению положительной оси x , сопровождающейся необратимой реакцией первого порядка.

Система уравнений материального баланса вещества $A_{ж}$ и кинетики реакции имеет вид

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = kC, \quad (q \leq q_0). \quad (4.2)$$

Здесь q_0 — концентрация твердого продукта реакции (E), соответствующая полному замещению B на E (все концентрации выражаются в г-экв. на см^3 пористой среды). Естественно, концентрация q не может превышать значение q_0 . Примем, что начальные и граничные условия соответствуют диффузии из постоянного источника

$$\begin{cases} C(x, 0) = C(\infty, t) = 0, & q(x, 0) = 0, \\ C(0, t) = C_0. \end{cases} \quad (4.3)$$

Решение данной системы для $C(x, t)$ имеет вид [Crank I., 1956]

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} = & \frac{1}{2} e^{-\sqrt{\frac{k}{D}} x} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{kt} \right) + \\ & + \frac{1}{2} e^{\sqrt{\frac{k}{D}} x} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{kt} \right). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Будем в дальнейшем рассматривать процесс при достаточно больших значениях времени $kt \gg 1$. Тогда $\operatorname{erf} \sqrt{kt} \rightarrow 1$, и вместо (4.4) получим

$$C = C_0 e^{-\sqrt{\frac{k}{D}} x}. \quad (4.5)$$

Подставляя выражение (4.5) в уравнение (4.2) и интегрируя при начальном условии из (4.3), получим

$$q = kC_0 t e^{-\sqrt{\frac{k}{D}} x}. \quad (4.6)$$

Из выражения (4.6) следует, что концентрация твердого продукта реакции в фиксированной точке линейно растет со временем. Однако этот рост не может быть беспредельным. Поэтому решение (4.5), (4.6) справедливо лишь при времени $t < \tau_0$, причем $\tau_0 = \frac{q_0}{kC_0}$ — время достижения предельной концентрации q_0 твердого продукта реакции при $x=0$ *. При $t > \tau_0$ в системе существует

* Поскольку процесс рассматривается при $kt \gg 1$, то и $k\tau_0 \gg 1$. Поэтому решение (4.5), (4.6) выполняется в случае $q_0 \gg C_0$, когда процесс диффузии квазистационарен и $\frac{\partial C}{\partial t} \ll \frac{\partial q}{\partial t}$ [Голубев В. С., Гарбиянц А. А., 1968].

подвижная зона ($0 \leq x \leq l(t)$) полного замещения исходной фазы B , так что $q = q_0$ при $0 \leq x \leq l(t)$ и поэтому $\frac{\partial q}{\partial t} = 0$.

Для нахождения значения концентрации $C(l, t)$ на подвижной границе $x = l(t)$ рассмотрим уравнение баланса растворенного вещества на этой границе

$$-D_1 \int_{\tau_0}^t \frac{\partial C_1(l, t)}{\partial x} dt = \int_{l(t)}^{\infty} (q + C) dx, \quad (4.7)$$

где D_1 — коэффициент диффузии растворенного вещества в зоне полного замещения B на E (который в общем случае отличен от D), C_1 — концентрация растворенного вещества при $0 < x \leq l(t)$. Дифференцируя (4.7) по t и учитывая (4.1), (4.3), получим

$$[q_0 + C_1(l, t)] \frac{\partial l}{\partial t} = D \frac{\partial C(l, t)}{\partial x} - D_1 \frac{\partial C_1(l, t)}{\partial x}. \quad (4.8)$$

Рассмотрим в дальнейшем предельный случай $D_1 \gg D$, который имеет место, когда молекулярный объем образующейся фазы существенно меньше, чем исходной. При этом в результате замещения происходит значительное увеличение пористости породы. В предельном случае при замещении непористого твердого тела величины D_1 и D могут быть сопоставлены с коэффициентами диффузии в твердом теле и поровом растворе, которые различаются на много порядков.

Поскольку $D_1 \gg D$, то приближенно можно считать $D_1 = \infty$. Чтобы при этом правая часть выражения (4.8) была конечной, необходимо допустить, что $\frac{\partial C_1(l, t)}{\partial x} = 0$. Учитывая граничное условие (4.3), имеем

$$x = l(t), \quad C = C_0, \quad q = q_0. \quad (4.9)$$

Решая (4.1), (4.2) при $\frac{\partial C}{\partial t} \ll \frac{\partial q}{\partial t}$ (условие квазистационарности диффузии) и учитывая (4.9), найдем

$$C = C_0 e^{-\sqrt{\frac{k}{D}} [x - l(t)]}, \quad (4.10)$$

$$q = \frac{q_0}{C_0} C. \quad (4.11)$$

Из условия сохранения вещества на границе $x = l(t)$ (при $q_0 \gg C_0$)

$$-D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \Big|_{x=l(t)} dt = q(l, t) dl$$

находим с учетом (4.9) — (4.11) выражение для скорости движения по x зоны полного замещения

$$\frac{dl}{dt} = \frac{C_0 \sqrt{kD}}{q_0}, \quad (4.12)$$

аналогичное полученному ранее [Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1974] другим способом.

Таким образом, при $t > \tau_0$ в системе существует стационарный реакционный фронт, движущийся по x с постоянной скоростью (4.12). При $k \rightarrow \infty$ процесс протекает в диффузионной области (см. главу 7).

ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ МАССООБМЕН ПРИ НАЛИЧИИ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИИ

Рассмотрим задачу о движении однокомпонентного (жидкого или газообразного) раствора сквозь пористую среду при наличии химических реакций растворенного вещества с горными породами. Процесс в этом случае может протекать в кинетической, диффузионной и смешанной областях. Для простоты будем рассматривать одномерную фильтрацию раствора вдоль оси x с постоянной скоростью u .

Динамика массообмена характеризуется системой из уравнения материального баланса

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (4.13)$$

и уравнения кинетики соответствующей химической реакции. Начальные и граничные условия примем аналогичными (4.3), т. е. соответствующими отсутствию вещества в полупространстве $x > 0$ в начальный момент времени $t = 0$ и постоянной концентрации C_0 вещества на границе $x = 0$ рассматриваемой среды.

I. Необратимая реакция первого порядка. Уравнение скорости реакции имеет вид (4.2). Для нахождения решения системы дифференциальных уравнений (4.2), (4.13) при условиях (4.3) осуществим замену независимых переменных

$$t_1 = t - \frac{x}{u}, \quad x_1 = x, \quad (4.14)$$

в которых время в точке x отсчитывается от момента $t_0 = \frac{x}{u}$ прихода в эту точку раствора. В соответствии с правилом дифференцирования сложной функции

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{\partial C}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t_1} \frac{\partial t_1}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial x_1} - \frac{1}{u} \frac{\partial C}{\partial t_1}, \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial C}{\partial t_1} \frac{\partial t_1}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t_1}. \end{aligned}$$

Тогда вместо уравнений (4.2), (4.13) получим

$$\frac{\partial q}{\partial t_1} + u \frac{\partial C}{\partial x_1} = 0, \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t_1} = kC. \quad (4.16)$$

Подставляя (4.16) в (4.15), разделяя переменные и интегрируя в пределах $[0, x_1]$ при граничном условии из (4.3), находим следующее выражение для C :

$$C = C_0 e^{-\frac{k}{u} x_1}, \quad (t_1 > 0). \quad (4.17)$$

Подставляя (4.17) в (4.16) и интегрируя, получаем

$$q = kC_0 t_1 e^{-\frac{k}{u} x_1} + \varphi(x_1).$$

Так как при $t_1=0$ $q=0$, то $\varphi(x)=0$. Окончательно можно записать следующее решение для q :

$$q = kC_0 t_1 e^{-\frac{k}{u} x_1}, \quad (t_1 > 0). \quad (4.18)$$

Из выражения (4.18) следует, что концентрация получающегося в результате реакции вещества линейно растет со временем в фиксированной точке среды. Однако этот рост не может быть беспредельным. Поэтому решение (4.18) справедливо лишь в начале процесса, а именно, для времени $t_1 < \tau$, где τ — время достижения предельной концентрации q_0 вещества в начале координат, которое в соответствии с (4.18) равно

$$\tau = \frac{q_0}{kC_0}. \quad (4.19)$$

Величина q_0 , а следовательно, и время τ конечны, так как концентрация вещества породы, с которым реагирует раствор, конечна.

Будем искать решение задачи для времени $t_1 > \tau$ в виде стационарного фронта концентрации, распространяющегося по x с постоянной скоростью v , т. е.

$$C = C_0 e^{-\alpha[x-v(t-\tau)]}, \quad q = \frac{q_0}{C_0} C. \quad (4.20)$$

Значения констант v и α находим, подставляя (4.20) в (4.2), (4.13)

$$v = \frac{u}{1 + \frac{q_0}{C_0}}, \quad \alpha = \frac{k}{u} \left(1 + \frac{C_0}{q_0}\right). \quad (4.21)$$

Переходя к переменным x и t , запишем решение задачи динамики массообмена при наличии необратимой реакции первого порядка следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0, \quad \left(t < \frac{x}{u}\right); \\ e^{-\frac{k}{u} x} \left(\frac{x}{u} \leq t \leq \tau + \frac{x}{u}\right); \end{array} \right.$$

$$C = \begin{cases} C_0 e^{-\frac{k}{u} \left[\left(1 + \frac{q_0}{C_0}\right) x - \frac{uC_0}{q_0} (t-\tau) \right]}, & \left[\tau + \frac{x}{u} \leq t \leq \tau + \right. \\ \left. + \frac{x}{u} \left(1 + \frac{q_0}{C_0}\right) \right]; \\ C_0, & \left[t \geq \tau + \frac{x}{u} \left(1 + \frac{q_0}{C_0}\right) \right]. \end{cases} \quad (4.22)$$

$$q = \begin{cases} 0, & \left(t \leq \frac{x}{u} \right); \\ kC_0 \left(t - \frac{x}{u} \right) e^{-\frac{k}{u} x}, & \left(\frac{x}{u} \leq t \leq \tau + \frac{x}{u} \right); \\ \frac{q_0}{C_0} C(x, t), & \left(t \geq \tau + \frac{x}{u} \right). \end{cases} \quad (4.23)$$

Полученное решение характеризует как нестационарную стадию процесса (при временах $t < \tau + \frac{x}{u}$), так и квазистационарную, в которой концентрационный фронт вещества движется с постоянной скоростью*. Таким образом, в случае необратимой реакции первого порядка формируются стационарные фронты реагирующих веществ. При этом чем больше отношение $\frac{q_0}{C_0}$ (т. е. чем больше концентрация вещества породы, с которым реагирует раствор, и чем меньше концентрация реагирующего вещества в растворе), тем с меньшей скоростью движется стационарный динамический фронт.

Если скорость химической реакции велика ($k \rightarrow \infty$), то решение (4.22), (4.23) принимает вид

$$C = \begin{cases} 0, & t < \left(1 + \frac{q_0}{C_0}\right) \frac{x}{u}; \\ C_0, & t \geq \left(1 + \frac{q_0}{C_0}\right) \frac{x}{u}. \end{cases} \quad (4.24)$$

$$q = \begin{cases} 0, & t < \left(1 + \frac{q_0}{C_0}\right) \frac{x}{u}; \\ q_0, & t \geq \left(1 + \frac{q_0}{C_0}\right) \frac{x}{u}. \end{cases} \quad (4.25)$$

Откуда следует образование обрывного концентрационного фронта реагирующего вещества и резкой границы между измененной и неизменной породой. Резкие реакционные границы нередко на-

* Такая терминология чисто условная, ибо, строго говоря, обе стадии нестационарны. Можно также считать, что вначале (при $t < \tau$) реакция замещения протекает на неподвижном физико-химическом барьере (область минералообразования $x > 0$ фиксирована), а затем — на подвижном (область минералообразования перемещается по x со скоростью v).

блюдаются в природе, что связано с высокой температурой процесса, когда скорости реакций были велики.

II. Необратимая реакция произвольного порядка. Скорости природных реакций в общем случае подчиняются сложным кинетическим закономерностям. Любой элементарный объем породы не является равнодоступным для реакционного взаимодействия с раствором. Поэтому при анализе динамики процесса необходимо вводить понятие о поверхности раздела фаз и рассматривать ее изменение в ходе гетерогенной реакции (путем введения особого граничного условия, показывающего характер взаимодействия жидкой и твердой фаз на реакционной поверхности). Вследствие недостатка количественных данных о кинетике природных реакций сначала необходимо исследовать зависимость динамики массообмена от кинетических закономерностей процесса на простейшем примере необратимых реакций произвольного порядка, в котором допускается применение аппарата формальной кинетики к метасоматическим реакциям. Решение задачи находится путем использования уравнения (4.13) материального баланса растворенного вещества и уравнения скорости необратимой реакции в предположении, что последняя следует ν -порядку по растворенному веществу:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = kC^\nu, \quad (\nu > 0, \nu \neq 1). \quad (4.26)$$

Начальные и граничные условия процесса по-прежнему имеют вид (4.3). Осуществим в (4.13), (4.26) замену независимых переменных (4.14). Уравнения (4.13), (4.26) примут вид

$$\frac{\partial q}{\partial t_1} + u \frac{\partial C}{\partial x_1} = 0, \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t_1} = kC^\nu, \quad (4.28)$$

Подставляя выражение (4.28) в уравнение (4.27), интегрируя при граничном условии из (4.3) и переходя к переменным x , t , получим следующее распределение концентрации растворенного вещества вдоль x :

$$C = \begin{cases} 0, & \left(t < \frac{x}{u}\right); \\ \left[\frac{k}{u}(\nu - 1)x + C_0^{1-\nu}\right]^{\frac{1}{1-\nu}}, & \left(t \geq \frac{x}{u}\right). \end{cases} \quad (4.29)$$

Подставляя (4.29) в уравнение (4.28) и интегрируя при начальном условии из (4.3), получим следующее решение для q :

$$q = \begin{cases} 0, & \left(t \leq \frac{x}{u}\right); \\ \left[k^{\frac{1}{\nu}}(\nu - 1)\frac{x}{u} + k^{\frac{1-\nu}{\nu}}C_0^{1-\nu}\right]^{\frac{\nu}{1-\nu}}\left(t - \frac{x}{u}\right), & \left(t \geq \frac{x}{u}\right). \end{cases} \quad (4.30)$$

Из решения (4.30) следует, что концентрация образующегося вещества линейно растет со временем в фиксированной точке среды. Однако этот рост не беспредельно, так как концентрация замещаемого минерала породы конечна. Поэтому полученное выше решение справедливо лишь при $t_1 < \tau$, где τ имеет, как и раньше, физический смысл времени достижения предельной концентрации образующегося вещества при $x=0$. Время τ , как следует из (4.30), равно

$$\tau = \frac{q_0}{kC_0^v}. \quad (4.31)$$

По аналогии с полученными выше результатами будем искать решение для $t_1 > \tau$ в виде концентрационной волны, распространяющейся по направлению положительной оси x с постоянной скоростью v_1 , т. е.

$$C = \{\alpha [x - v(t - \tau)] + C_0^{1-v}\}^{\frac{1}{1-v}}, \quad (4.32)$$

$$q = \frac{q_0}{C_0} C(x, t). \quad (4.33)$$

Значения α , v находим, подставляя (4.32), (4.33) в исходные уравнения (4.13), (4.26). При этом для v справедливо выражение из (4.21), а для α формула

$$\alpha = \frac{k(v-1)}{\frac{q_0}{C_0} \left(1 + \frac{q_0}{C_0}\right)}. \quad (4.34)$$

Если константа скорости реакции велика ($k \rightarrow \infty$), то полученное решение примет вид (4.26), (4.27).

Таким образом, основные особенности квазистационарной стадии фильтрационного массообмена не зависят от порядка необратимой реакции. Порядок реакции влияет лишь на характер распределения концентраций в граничной реакционной подзоне, где $C=f(x)$, $q=f(x)$. Если скорость необратимой реакции велика, то граничная подзона исчезает.

МАССОБМЕН ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ УЧЕТЕ ФИЛЬТРАЦИИ И ДИФФУЗИИ

Вышеизложенная теория не учитывает диффузионного переноса вещества в подвижной фазе по направлению фильтрации раствора, который имеет значение, когда скорости фильтрации весьма малы, а длительность процесса невелика. С учетом продольной (по оси x) диффузии уравнение материального баланса растворенного вещества принимает вид

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0. \quad (4.35)$$

Найдем решение задачи динамики массообмена с учетом продольной диффузии при наличии необратимой реакции первого порядка раствора с породой — уравнение кинетики (4.2).

Выше было показано, что при фильтрационном и диффузионном массообмене устанавливается, начиная с момента $(\tau + \frac{x}{u})$ стационарный фронт вещества (в случае диффузионного массопереноса при условии $D_1 \gg D$). Естественно предположить, что при одновременном учете фильтрации и диффузии (в случае $D_1 \gg D$) также будет устанавливаться стационарный фронт.

Ограничиваясь исследованием процесса для станции стационарного фронта, будем искать решение системы уравнений (4.2), (4.37) при времени $t > (\tau + \frac{x}{u})$ в виде (4.20) (по аналогии с рассмотренными выше задачами). Значения α , v находим, подставляя (4.8), (4.9) в уравнение (4.2), (4.37) и учитывая, что $\frac{q_0}{C_0} \gg 1$ (см. выше):

$$\alpha = -\frac{u}{2D} + \sqrt{\frac{u^2}{4D^2} + \frac{k}{D}}, \quad (4.36)$$

$$v = \frac{kC_0}{\alpha q_0}. \quad (4.37)$$

Величина v , определяемая формулой (4.37), имеет физический смысл скорости движения стационарного концентрационного фронта реагирующего вещества. Если в формулах (4.36), (4.37) положить $u=0$, то получим формулы (4.10), (4.11), характеризующие динамику диффузионного массообмена. Аналогично, при $D=0$ в (4.36), (4.37) приходим к выражениям (4.20), (4.21) динамики фильтрационного массообмена (при $\frac{q_0}{C_0} \gg 1$).

Из анализа полученных решений следует, что резкие реакционные фронты при одновременном учете конвективного и диффузионного переноса вещества в фазе раствора образовываться не будут. Для выяснения условий формирования обрывных фронтов рассмотрим решение (4.23), характеризующее динамику фильтрационного массообмена. Это решение дает обрывной концентрационный фронт вещества при условии

$$\frac{k}{u} \left[\left(1 + \frac{C_0}{q_0} \right) x - \frac{uC_0}{q_0} (t - \tau) \right] \gg 1. \quad (4.38)$$

Для любого конечного t и x (в частности, для $x = \lambda_1$) неравенство (4.38) выполняется, если

$$u \ll k \left(1 + \frac{C_0}{q_0} \right) \lambda_1. \quad (4.39)$$

Необходимо также учесть, что резкие реакционные фронты замещения в системе могут образоваться лишь при условии, что

конвективный перенос вещества намного больше диффузионного $D \frac{dC}{dx} \ll uC$. Так как приближенно $\frac{dC}{dx} = \frac{C_0}{\lambda_2}$, где λ_2 — расстояние, на котором концентрация вещества в жидкой фазе меняется от нуля до C_0 , то диффузионный поток вещества пренебрежимо мал по сравнению с конвективным при условии

$$u \gg \frac{D}{\lambda_2}. \quad (4.40)$$

Из (4.39), (4.40) можно выявить пределы изменения скорости потока, в которых образуются резкие реакционные границы

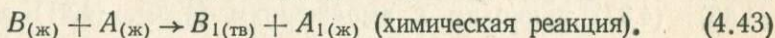
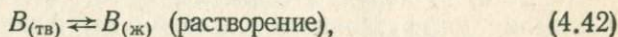
$$\frac{D}{\lambda_2} \ll u \ll k \left(1 + \frac{C_0}{q_0} \right) \lambda_1, \quad (4.41)$$

где λ_1 , λ_2 — конечные величины, имеющие порядок характерного размера среды: диаметра зерна, поры.

ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ МАССОБМЕН С УЧЕТОМ КОНЕЧНОЙ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Исследования последнего времени по кинетике различных природных реакций [Добровольский Е. В., Лялько В. И., 1978; Калинин Д. В., 1973, и др.] показали, что скорости гетерогенных реакций лимитируются скоростями элементарных стадий, таких, как растворение исходных веществ, химическая реакция и др.

Реакцию растворенного вещества A с минералом B горной породы в рассматриваемом случае можно представить схемой



Задача динамики фильтрационного минералообразования формулируется аналогично. Раствор исходной концентрации C_0 фильтруется через породу с постоянным содержанием q_0 минерала B (в г/см³ пористой среды) в направлении x со скоростью u . Для определенности полагаем, что реакция (4.43) развивается в области $x > 0$. Требуется определить распределение по x содержания образующегося минерала B_1 (а также концентраций других участников реакции) в любой момент времени t с начала развития процесса ($t=0$).

Задача может быть решена путем использования дифференциальных уравнений баланса массы для вещества $A_{(ж)}$ и $B_{(ж)}$, кинетики растворения (4.42) и химической реакции (4.43) [Голубев В. С., 1977₁],

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} + \frac{\partial C_1}{\partial t} + u \frac{\partial C_1}{\partial x} = 0, \quad (4.44)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + u \frac{\partial C_2}{\partial x} - \gamma(C_H - C_2) + kC_1C_2 = 0, \quad (4.45)$$

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = kC_1C_2, \quad (4.46)$$

$$-\frac{\partial q_2}{\partial t} = \gamma(C_H - C_2). \quad (4.47)$$

Здесь C_1 , q_1 , C_2 , q_2 — концентрации $A_{(ж)}$, $B_{1(ТВ)}$, $B_{(ж)}$, $B_{(ТВ)}$ (в г/см³ пористой среды); C_H — концентрация насыщения B ; γ и k — константы скорости растворения (4.42) и химической реакции (4.43). Для простоты примем, что реакция (4.43) следует первому порядку по растворенным веществам $A_{(ж)}$ и $B_{(ж)}$. Начальные и граничные условия задачи запишем следующим образом:

$$\begin{cases} q_1(x, 0) = 0, & C_1(x, 0) = 0, & q_2(x, 0) = q_0. \\ C_2(x, 0) = C_H, & C_1(0, t) = C_0, & C_2(0, t) = 0. \end{cases} \quad (4.48)$$

Найдем решение сформулированной задачи для двух предельных случаев: 1) $\gamma \ll k$, когда скорость процесса лимитируется растворением исходного вещества $B_{(ТВ)}$; 2) $\gamma \gg k$, когда скорость процесса лимитируется химической реакцией (4.43).

1. Случай $\gamma \ll k$. Изменение со временем концентрации промежуточного вещества $B_{(ж)}$ в фиксированной точке среды характеризуется уравнением

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \gamma(C_H - C_2) - kC_1C_2, \quad (x = \text{const}). \quad (4.49)$$

Согласно принципу стационарности (Панченков Г. М., Лебедев В. П., 1974) спустя некоторое время (τ) после начала процесса скорость образования $B_{(ж)}$ равна скорости его расходования, т. е. в (4.49) $\frac{\partial C_2}{\partial t} = 0$. Тогда $C_2 = \frac{\gamma C_H}{\gamma + kC_1}$ и вместо

(4.46) имеем (для $t > \tau + \frac{x}{u}$, поскольку процесс в точке x начинается с момента $t_0 = \frac{x}{u}$ прихода в эту точку растворенного вещества $A_{(ж)}$)

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = \frac{\gamma k C_H C_1}{\gamma + kC_1} \approx \gamma C_H \quad (4.50)$$

(причем приближенное равенство в (4.50) соответствует рассматриваемому случаю $\gamma \ll k$, когда все количество промежуточного вещества $B_{(ж)}$ превращается в продукты реакции (4.43)).

Таким образом, задача асимптотически (при $t > \tau + \frac{x}{u}$) свелась к уравнениям (4.44), (4.50) при соответствующих условиях из (4.48), аналогичным уравнениям фильтрационного минералообразования для реакции нулевого порядка. Откуда следует образование стационарного фронта замещения минерала B на B_1 , движущегося по x со скоростью

$$v = \frac{u}{1 + \frac{q_{10}}{C_0}} \quad (4.51)$$

В граничной подзоне, образованной минералами B и B_1 , концентрация B_1 уменьшается с ростом x по линейному закону и связана с концентрацией растворенного вещества A линейной зависимостью $q_1 = \frac{q_{10}}{C_0} C_1$. Если скорость растворения $B_{(ТВ)}$ достаточно велика, то формируется зона минерала B_1 с резкой границей.

2. Случай $\gamma \gg k$. При этом в уравнении (4.45) можно не учитывать последний член. Решение системы дифференциальных уравнений (4.45), (4.47) при соответствующих условиях из (4.48), характеризующее динамику растворения $B_{(ТВ)}$, получено выше. Рассмотрим частный случай достаточно большой скорости растворения, когда формируется резкий фронт полного растворения минерала B , перемещающийся по x со скоростью ω (см. уравнение (3.42))

$$\omega = u \frac{C_H}{q_0} \quad (4.52)$$

Уравнение кинетики (4.46) примет вид

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = \begin{cases} kC_1C_H = k'C_1, & (x \geq \omega t); \\ 0, & (x < \omega t), \end{cases} \quad (4.53)$$

где $k' = kC_H$.

На движущейся границе $x = l(t) = \omega t$ полного растворения минерала B концентрация A в растворе постоянна

$$C_1(l, t) = C_0 \quad (4.54)$$

Интегрируя уравнение (4.44), (4.53) при условиях (4.48), (4.54), будем иметь

$$C_1 = C_0 e^{-\frac{k'(x-\omega t)}{u-\omega}}, \quad (\omega t \leq x \leq ut), \quad (4.55)$$

$$q_1 = C_0 \left(\frac{u}{\omega} - 1 \right) \left[e^{-\frac{k'(x-\omega t)}{u-\omega}} - e^{-\frac{k'x}{u}} \right]. \quad (4.56)$$

При $x < \omega t$ реакции не происходит из-за отсутствия вещества B . Поэтому здесь $C_1 = C_0$, а распределение концентрации $q_1(x, t)$ следует из (4.56) при $t = \frac{x}{\omega}$

$$q_1 = C_0 \left(\frac{u}{\omega} - 1 \right) \left[1 - e^{-\frac{k'x}{u}} \right], \quad (0 \leq x \leq \omega t). \quad (4.57)$$

Из (4.56) и (4.57) следует, что максимальная концентрация минерала B_1 наблюдается на движущейся границе полного растворения исходного минерала B и растет со временем по закону

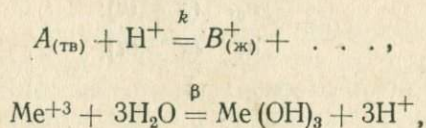
$$q_1(l, t) = C_0 \left(\frac{u}{w} - 1 \right) \left[1 - e^{-\frac{k' \omega t}{u}} \right]. \quad (4.58)$$

Величина $q_1(l, t)$ при $t \rightarrow \infty$ достигает предельного значения $q_{\max} = C_0 \left(\frac{u}{w} - 1 \right) = q_0 \frac{C_0}{C_n}$. Если $C_0 < C_n$, то $q_{\max} < q_0$, т. е. успеваеет произойти лишь частичное замещение B на B_1 благодаря уносу $B_{(ж)}$ потоком воды, формирующим зону полного растворения исходного минерала. Концентрация образующегося минерала B_1 уменьшается с ростом x при $x > \omega t$ [уравнение (4.56)] и увеличивается при $x < \omega t$ [уравнение (4.57)].

ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ МАССООБМЕН НА ПОДВИЖНОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ

Физико-химический барьер в нашем понимании — это область изменения физико-химических условий миграции (фильтрации, диффузии) раствора, где происходит осаждение растворенного вещества. Рассмотрим задачу динамики фильтрационного минералообразования на подвижном щелочном барьере.

Пусть кислый раствор, содержащий растворенный компонент Me концентрации C_0 , движется через пористую среду по направлению оси x с постоянной скоростью u . Кислота реагирует с твердой фазой. На фронте взаимодействия рН раствора возрастает и происходит гидролиз Me с образованием соответствующего гидроксида $(Me(OH))_n$, $n = 1, 2, 3$ или основной соли, выпадающими в осадок. Фронт кислотного взаимодействия играет роль подвижного щелочного барьера, на котором осаждается Me . Например, процесс можно представить схемой



где k, β — константы скорости соответствующих реакций. Экспериментальной моделью данного процесса может служить реакция образования основной хлористой соли меди $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ (в природе — минерал атакамит) при взаимодействии кислого раствора $CuCl_2$ с карбонатом кальция (см. ниже).

Распределение концентрации Me в жидком (C) и твердом (q) состоянии определяется на основе уравнения материального баланса (4.13) и уравнения кинетики осаждения (растворения) Me [Голубев В. С., 1977, 1979]. Полагая, что скорость процесса

осаждения (растворения) пропорциональна пересыщению (недо-
сыщению) раствора, будем иметь

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta [C - C_H(a)], \quad (4.59)$$

где β — константа скорости осаждения (растворения).

Начальные и граничные условия задачи запишем в виде

$$C(0, t) = C_0, \quad C(x, 0) = q(x, 0) = 0. \quad (4.60)$$

Растворимость осажденного Me зависит от концентрации a кислоты, в общем случае

$$C_H = \gamma a^n, \quad \gamma = \text{const}, \quad (4.61)$$

причём обычно $n=1, 2, 3^*$.

Распределение концентрации кислоты $a(x, t)$ в системе находится на основе обычных уравнений динамики гетерогенных химических реакций.

В дальнейшем целесообразно рассмотреть два случая: 1) исходный раствор Me является насыщенным; 2) исходный раствор Me не насыщен.

Случай 1. Пусть исходный раствор насыщен — $C_0 = C_H(a_0)$, причём a_0 — концентрация кислоты в источнике (при $x=0$). В этом случае задача описывается уравнениями (4.13), (4.59), (4.61) при условиях (4.60). Если функция $a(x, t)$ известна, то нахождение выражений для $C(x, t)$ и $q(x, t)$ не представляет принципиальных трудностей. Действительно, подставляя (4.59) и (4.61) в (4.13), получим линейное дифференциальное уравнение относительно $C(x, t)$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \beta C = \beta \gamma a^n. \quad (4.62)$$

Рассмотрим идеализированный случай, когда скорость взаимодействия кислоты с твердой фазой достаточно велика, так что формируется обрывный фронт кислоты [см. (4.24)]

$$a = \begin{cases} a_0, & (x \leq vt); \\ \bar{a}, & (x > vt), \end{cases} \quad (4.63)$$

перемещающийся по x со скоростью

$$v = \frac{u}{1 + \frac{m_0}{a_0 - \bar{a}}}. \quad (4.64)$$

* Действительно, если гидролиз соли трехвалентного Me протекает по схеме $\text{MeAn}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOHAn}_2\downarrow + \text{HAn}$, то в соответствии с законом действующих масс

$\frac{[\text{HAn}]}{[\text{MeAn}_3]} = \frac{a}{C_H} = K_C, K_C = \text{const}, n=1$ (K_C — константа равновесия реакции гидролиза). При гидролизе по схеме $\text{MeAn}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{HAn}$ имеем $C_H = \frac{a^3}{K_C}, n=3$ и т. д.

Здесь m_0 — начальная концентрация выщелачиваемого компонента твердой фазы (в г/см³ пористой среды), \bar{a} — начальная концентрация кислоты в поровом растворе (равновесном с твердой фазой).

Учитывая (4.61) и (4.63), будем иметь следующую зависимость растворимости Me от x :

$$C_H(x, t) = \begin{cases} \gamma a_0^n = C_H, & (x \leq vt); \\ \gamma \bar{a}^n = C_H^0, & (x > vt), \end{cases} \quad (4.65)$$

где C_H^0 и C_H — растворимость Me в чистом растворителе и в растворе кислоты концентрации a_0 .

Поскольку $C \geq C_H$, то из (4.59) и (4.65) следует, что при $x \leq vt$ $\frac{\partial q}{\partial t} \leq 0$. Неравенство $\frac{\partial q}{\partial t} < 0$ не имеет физического смысла, поскольку исходный раствор насыщен, и он не может растворять осажденный Me . Следовательно, в рассматриваемом случае вместо (4.13), (4.59) имеем следующие уравнения:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial q}{\partial t} = 0, \quad (0 \leq x \leq vt), \quad (4.66)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0,$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta(C - C_H^0), \quad (vt \leq x \leq ut). \quad (4.67)$$

Решая первое уравнение (4.66) с учетом (4.60), получаем

$$C(x, t) = C_0, \quad (0 \leq x \leq vt). \quad (4.68)$$

В данном случае процесс описывается уравнениями (4.67) при начальных условиях (4.60) и условии на движущейся границе кристаллизации $x = vt$

$$C(vt, t) = C_0. \quad (4.69)$$

Легко видеть, что данная задача аналогична рассмотренной выше задаче о кристаллизации вещества на подвижном температурном барьере из насыщенного раствора, что вполне закономерно, поскольку физическая сущность процесса в том и другом случае одинакова.

Случай 2. Исследуя систему уравнений (4.13), (4.59) — (4.61) для общего случая [Голубев В. С., Золотарев П. П., Эристави В. Д., 1978], когда раствор на входе в систему не насыщен — $C_0 < C_H(a_0)$ (но естественно, $C_0 > C_H(\bar{a})$, иначе осаждение Me не будет происходить). Тогда уравнение (4.59) уже не выполняется при любых $x \geq 0$, ибо при $x = 0$ получился бы физически абсурдный результат

$$\frac{\partial q(0, t)}{\partial t} = \beta[C_0 - C_H(a_0)] < 0, \quad q(0, 0) = 0.$$

Поэтому должна существовать некоторая зона $0 \leq x \leq l(t)$, в которой осажденный металл уже растворился в потоке исходно ненасыщенного раствора и $q=0$.

Система дифференциальных уравнений (4.13), (4.59) описывает процесс лишь в области $l(t) \leq x \leq ut$, а при $0 \leq x \leq l(t)$ имеем

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (4.70)$$

Решая (4.70) с учетом граничного условия из (4.60) получим

$$C(x, t) = C_0, \quad q(x, t) = 0, \quad [0 \leq x \leq l(t)]. \quad (4.71)$$

На подвижной границе $x=l(t)$ должны выполняться условия

$$C[l(t), t] = C_0, \quad q[l(t), t] = 0. \quad (4.72)$$

Координата $l(t)$ подвижной границы зоны полного растворения M_e находится по уравнению, следующему из второго соотношения (4.72)

$$\frac{dl}{dt} = - \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_{x=l(t)} / \left(\frac{\partial q}{\partial x} \right)_{x=l(t)}. \quad (4.73)$$

Задача описывается уравнениями (4.13), (4.59), (4.73) с условиями (4.72) на подвижной границе и начальными условиями из (4.60). Для нахождения аналитического решения задачи рассмотрим два предельных случая: $1/k \gg \beta$, $2/k \ll \beta$ (k — константа скорости реакции кислоты с твердой фазой). Если $k \gg \beta$ (первый вариант), то можно приближенно положить $k = \infty$. В результате получим обрывной фронт кислоты (4.63). Поскольку из физических соображений $C_n^0 < C < C_n$, то при $x > vt$ $\frac{\partial q}{\partial t} > 0$, а при

$x < vt$ $\frac{\partial q}{\partial t} < 0$. На подвижной границе $x=vt$ происходит смена осаждения на растворение; именно, при $x > vt$ M_e гидролизуеться и осаждається, тогда как при $x < vt$ ранее осажденный металл вновь растворяется в потоке исходного кислого раствора. Подвижная граница $x=vt$ есть щелочной барьер [Перельман А. И., 1969].

Уравнение кинетики (4.59) с учетом (4.63) запишем в виде

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \begin{cases} \beta(C - C_n^0), & \left(t < \frac{x}{v}\right), \text{ (осаждение);} \\ -\beta(C_n - C), & \left(t > \frac{x}{v}\right), \text{ (растворение).} \end{cases} \quad (4.74)$$

Характерная особенность уравнения кинетики (4.74) состоит в том, что в него фактически не входят специфические характеристики щелочного барьера. Оно приближенно характеризует скорость минералообразования вне зависимости от типа барьера, а система уравнений (4.13), (4.74) приближенно описывает дина-

мику минералообразования на любом подвижном физико-химическом барьере.

Интегрируя (4.74) в пределах от $\frac{x}{u}$, $q=0$, до t , q , находим:

$$q = \beta C_H^0 \left(\frac{x}{v} - \frac{x}{u} \right) - \beta C_H \left(t - \frac{x}{v} \right) + \beta \int_{x/u}^t C dt.$$

Дифференцируя полученное выражение по t , имеем с учетом (4.13), (4.60), (4.72)

$$\left. \frac{\partial q}{\partial x} \right|_{x=l(t)} = -\beta C_H^0 \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{u} \right) + \frac{\beta C_H}{v} - \frac{\beta C_0}{u}. \quad (4.75)$$

Из (4.74) с учетом (4.72) имеем

$$\left. \frac{\partial q}{\partial t} \right|_{x=l(t)} = -\beta (C_H - C_0). \quad (4.76)$$

Подставив (4.75) и (4.76) в (4.73), найдем

$$\omega = \frac{uv(C_H - C_0)}{u(C_H - C_H^0) - v(C_0 - C_H^0)}, \quad (4.77)$$

что совпадает с выражением (3.36), полученным в задаче динамики кристаллизации при принятом заранее допущении $\omega = \text{const}$.

В рассматриваемом варианте задача аналогична задаче о кристаллизации вещества на подвижном температурном барьере из ненасыщенного раствора; при этом распределение концентраций Me в жидком и твердом состоянии совпадает с найденным в главе 3.

Если $\beta \gg k$ (второй вариант), то можно допустить, что $\beta = \infty$. При этом величина $\frac{\partial q}{\partial t}$ из (4.59) будет конечной, если $C = C_H(a)$.

В таком случае распределение концентрации растворенного Me в системе характеризуется на основе уравнения (4.61). Концентрация кислоты в системе находится на основе обычного уравнения

$$\frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial a}{\partial x} + k(a - \bar{a}) = 0 \quad (4.78)$$

при условиях

$$a(0, t) = a_0, \quad a(x, 0) = \bar{a}. \quad (4.79)$$

Решение уравнения (4.78) при условиях (4.79) для стационарной стадии имеет вид [ср. с (4.22)]

$$a = \begin{cases} a_0, & (x \leq vt); \\ \bar{a} + (a_0 - \bar{a}) \exp \left[-\frac{k}{u-v} (x - vt) \right], & (vt \leq x \leq ut), \end{cases} \quad (4.80)$$

где v — скорость движения стационарного фронта кислоты, определяемая уравнением (4.64).

На основе (4.61), (4.80) для частного случая $n=1$ имеем следующее выражение для концентрации растворенного Ме:

$$C = C_n(x, t) = \begin{cases} C_n, & (\omega t < x \leq vt); \\ C_n^0 + (C_n - C_n^0) \exp\left[-\frac{k}{u-v}(x-vt)\right], & (vt \leq x \leq vt). \end{cases} \quad (4.81)$$

Подставляя (4.81) в (4.13) и интегрируя в пределах от $t = \frac{x}{u}$, $q=0$, до t , q , получаем

$$q = (C_n - C_n^0) \left(\frac{u}{v} - 1\right) \left\{ \exp\left[-\frac{k}{u-v}(x-vt)\right] - \exp\left(-\frac{kx}{u}\right) \right\}. \quad (4.82)$$

При $x < vt$ осаждения Ме не происходит, поскольку $C = C_n$. Поэтому распределение концентрации q при $\omega t \leq x \leq vt$ находится из (4.82) при подстановке туда $t = \frac{x}{v}$:

$$q = (C_n - C_n^0) \left(\frac{u}{v} - 1\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{kx}{u}\right)\right]. \quad (4.83)$$

Концентрация отложенного Ме на барьере ($x=vt$) асимптотически стремится к тому же предельному значению $q_{\max} = (C_n - C_n^0) \left(\frac{u}{v} - 1\right)$, что и в случае $k \gg \beta$. Величина q_{\max} прямо пропорциональна изменению концентраций насыщения $(C_n - C_n^0)$ раствора в зоне подвижного барьера и зависит от соотношения скоростей движения раствора (u) и геохимического барьера (v).

Поскольку $\beta = \infty$, то фронт растворения Ме, движущийся по направлению x со скоростью ω , имеет резкий характер, т. е. при $0 \leq x \leq \omega t$ имеем $q=0$, $C=C_0$. В действительности фронт растворения Ме несколько размыт за счет гидродинамической дисперсии, являющейся следствием массообмена между проточными и застойными зонами пористой среды (см. главу 2). Все другие случаи осаждения Ме на подвижном щелочном барьере относятся к промежуточным между $\beta \ll k$ и $\beta \gg k$.

В общем случае константы скоростей растворения и осаждения могут быть неодинаковыми, что приведет к существенно разному размыванию фронтов растворения и осаждения Ме.

КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

Концепция геохимических барьеров, наиболее последовательно развиваемая А. И. Перельманом (1968, 1976), позволяет единообразно рассматривать процессы концентрирования вещества,

происходящего при различных физико-химических и геохимических (как экзогенных, так и эндогенных) процессах. Указанным исследователем была дана классификация геохимических барьеров по типу протекающих на них физико-химических процессов.

Позднее нами было введено представление о подвижных и неподвижных барьерах. Подвижный геохимический барьер соответствует случаю, когда пространственные координаты резкого уменьшения интенсивности миграции химических элементов меняются во времени. Уменьшение подвижности химических элементов происходит в области, где имеются существенные градиенты термодинамических параметров (температуры, кислотности, окислительно-восстановительного потенциала и т. д.). Например, температурный геохимический барьер есть не что иное, как область, где температура (T) горных пород резко уменьшается (т. е. $|\text{grad } T| > 0$). Вследствие этого компоненты раствора, растворимость которых падает с уменьшением температуры, осаждаются в этой области. Подвижный температурный геохимический барьер (см. главу 3) соответствует случаю, когда в горных породах имеется подвижный градиент температуры (т. е. $\text{grad } T = f(x_j, t)$, x_j ($j=1, 2, 3$) — пространственная координата, t — время).

В фильтрующемся потоке растворов также могут проявиться различные типы барьеров: температурный, щелочной, восстановительный и т. п. Концепция подвижных геохимических барьеров может объяснить и случай, когда в потоке протекают гетерогенные химические реакции между раствором и горной породой. Вещество раствора при этом переходит в горную породу, концентрируясь в ней. Здесь геохимическими барьерами являются подвижные фронты реакционного взаимодействия раствора с горной породой.

На основе проведенного выше количественного рассмотрения динамики минералообразования из фильтрующихся растворов могут быть выделены три рода геохимических барьеров в зависимости от характера концентрирования вещества на них. Пусть, как обычно принимается нами, в области $x > 0$ имеет место концентрирование вещества Me раствора в горной породе за счет обменной реакции

$$Me_{(ж)} + BR_{(тв)} = B_{(ж)} + Me R_{(тв)}. \quad (4.84)$$

Когда лимитирующей стадией реакции (4.84) является растворение исходного минерала BR , то при благоприятном соотношении молекулярных объемов твердых фаз (см. главу 2) реакция протекает стехиометрически — концентрация MeR (q_0) равна концентрации (в г-экв/см³ породы) замещаемого минерала BR (m_0)

$$q_0 = m_0. \quad (4.85)$$

Данный случай концентрирования предлагается рассматривать как протекающий на фильтрационном барьере первого рода (рис. 11, а).

Если лимитирующей стадией реакции (4.84) будет кристаллизация продукта реакции MeR , реакция протекает нестехиометрически, поскольку часть исходной фазы BR растворяется и выносятся потоком. Данный случай концентрирования можно рассматривать как протекающий на геохимическом барьере второго рода. При этом концентрация вещества в породе асимптотически

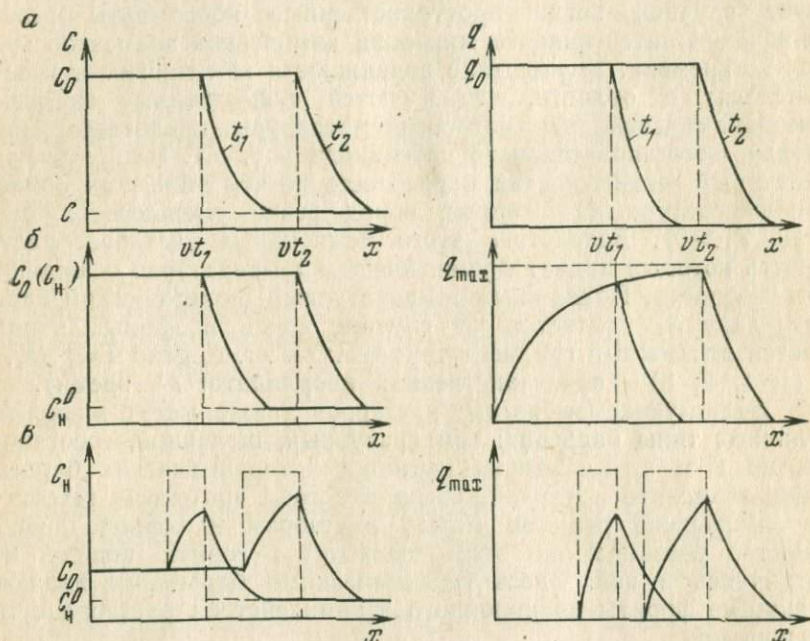


Рис. 11. Распределение концентрации вещества A в жидком (C) и твердом (q) состоянии по x для двух моментов времени (t_1, t_2) при наличии подвижных геохимических барьеров первого (a), второго ($б$) и третьего ($в$) рода.

C_0 и C_H — действительная концентрация Me и концентрация насыщения Me в растворе; C_0^0 — начальная концентрация Me в поровом растворе (при $x > 0$); q_0 — исходная концентрация в породе замещаемого минерала BR , q_{max} — максимальная концентрация MeR , v — скорость движения геохимического барьера. Пунктиром показано распределение концентраций для случая, когда скорости гетерогенных реакций бесконечно велики

($t \rightarrow \infty$) стремится к максимальному значению (q_{max}), зависящему от изменения равновесной концентрации ($C_0 - C_H^0$) раствора на движущемся барьере и соотношения скоростей фильтрации и барьера (v) (см. рис. 11, б):

$$q_{max} = (C_0 - C_H^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right), \quad (4.86)$$

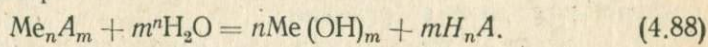
где C_0 — исходная концентрация Me , C_H^0 — равновесная по реакции (4.84).

Наконец, фильтрационный геохимический барьер третьего рода соответствует случаю, когда концентрирование вещества проте-

кает как в растворе, так и в породе. Обменная реакция типа (4.84) протекает на геохимическом барьере третьего рода, когда в потоке существенно меняются термодинамические параметры (pH , Eh и др.), влияющие на устойчивость соединений вещества Me в растворе. В частности, если за счет взаимодействия раствора с породой уменьшается кислотность, то минералообразование протекает по следующей схеме. Исходный кислый раствор, содержащий соль Me_nA_m (обычно $n=1, 2, 3$; $m=2, 3$), вступает во взаимодействие с горной породой, выщелачивая минерал BR



где H_nA — кислота. На фронте реакции (4.87) кислотность раствора падает и происходит гидролиз Me_nA_m с образованием соответствующего основания или основной соли, выпадающих в осадок. Например:



Исходный раствор соли ненасыщенный*. Поэтому осадок, образующийся на фронте кислотного выщелачивания (щелочном барьере), растворяется при поступлении исходного раствора [реакция (4.88) протекает в обратном направлении]. В результате многократно повторяющихся на подвижном барьере процессов осаждения — растворения происходит концентрирование Me в растворе и породе, так что концентрация Me асимптотически стремится к следующим значениям (рис. 11, в):

$$C_{max} = C_n, \quad q_{max} = (C_n - C_n^0) \left(\frac{u}{v} - 1 \right), \quad (4.89)$$

где C_n — концентрация насыщения Me_nA_m при pH исходного раствора.

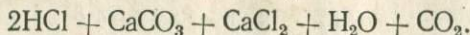
Одна и та же гетерогенная реакция в зависимости от лимитирующих кинетических стадий может протекать на геохимическом барьере как первого, так второго и третьего рода. Это следует, в частности, из экспериментальных данных Е. В. Добровольского и В. И. Лялько (1978) по кинетике реакции замещения кальцита флюоритом. Из них можно заключить, что в зависимости от параметров опыта (pH , концентрации иона фтора) образование флюорита будет происходить на геохимическом барьере первого, либо второго рода. На геохимических барьерах третьего рода протекают многие природные процессы метасоматического минералообразования и рудообразования.

Экспериментальные исследования динамики минералообразования подтверждают теоретические представления о существовании охарактеризованных выше фильтрационных геохимических барьеров. Методика экспериментального изучения динамики минералообразования основана на исследовании распределения минера-

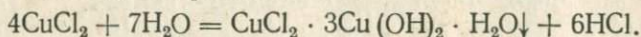
* В случае насыщенного раствора реакция (4.88) протекает на фильтрационном барьере второго рода.

лов — участников гетерогенных реакций по длине фильтрационных колонок для опытов разной длительности и выходных кривых колонок. Таким образом изучается распределение реагирующих веществ в зависимости от пространственной координаты (по длине колонки) и для разного времени.

А. А. Гарибянцем совместно с автором изучалось отложение атакамита — основной соли меди — на подвижном щелочном барьере. В колонку, заполненную однородной смесью кальцита с нейтральным носителем (2% CaCO_3 и 98% кварцевого песка по массе), подавался с постоянной скоростью кислый раствор хлористой меди. Кислота взаимодействует с кальцитом по реакции



На фронте взаимодействия pH раствора возрастает и происходит гидролиз медной соли с образованием окрашенного осадка основной соли меди по реакции



При этом фронт реакционного растворения кальцита играет роль подвижного щелочного барьера, на котором осаждается медь.

Было проведено две серии опытов. В первой серии при заданной концентрации меди 0,005 н в растворе создавалась минимально возможная кислотность (pH=5,3), при которой медь еще не гидролизовалась, т. е. исходный раствор был насыщенным по меди. Из рис. 12, где показано распределение твердых фаз по

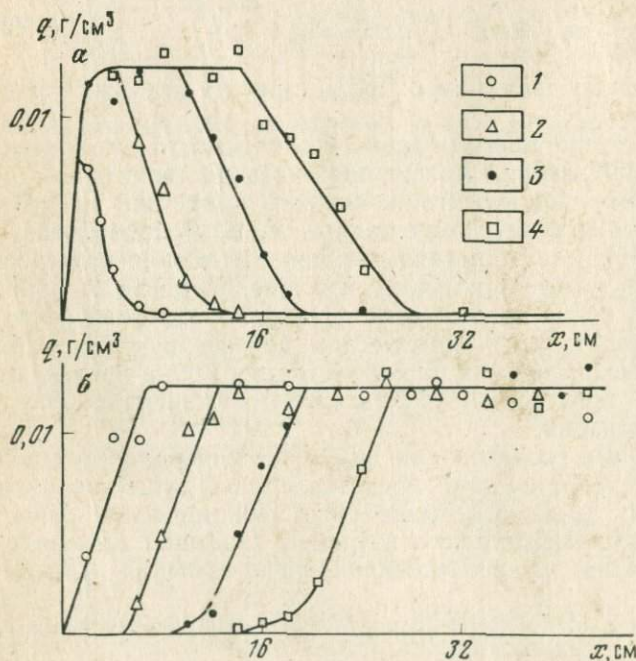


Рис. 12. Распределение концентрации меди (а) и кальция (б) в твердом состоянии по длине колонки для опытов разной длительности.

Скорость фильтрации 90 мл/сут, размер зерен CaCO_3 0,2—0,4 мм. Продолжительность опытов: 1 — 10 сут; 2 — 30 сут; 3 — 50 сут; 4 — 70 сут

длине колонки для опытов разной длительности, видно отсутствие переосаждения меди: ее тыловой фронт стационарен. Это вполне естественно, так как исходный раствор насыщен по меди. Из сопоставления рис. 11 и 12 видно, что в данном случае осаждение меди происходит на геохимическом барьере второго рода.

В другой серии опытов исходный раствор медной соли был существенно недосыщенным ($C_0=0,18$ н, $pH=1,3$). Образующийся осадок медной соли затем растворялся в потоке исходно ненасы-

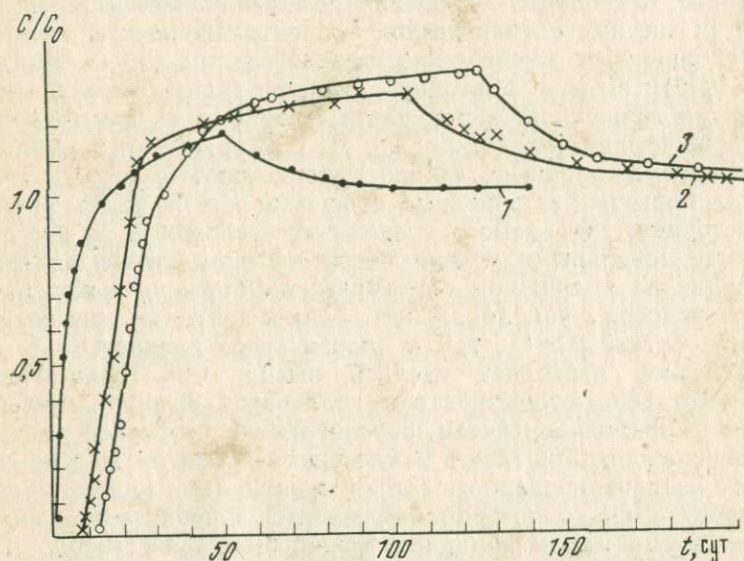


Рис. 13. Выходные кривые колонок длиной 48 (1), 80 (2) и 1000 (3) см. по меди.

Скорость фильтрации 70 мл/сут, размер зерен $CaCO_3$ 1—3 мм.

щенного раствора. В результате последовательно протекающих в потоке процессов осаждения — растворения — переосаждения осадок перемещался по колонке вплоть до полного его вымывания оттуда, а на подвижном барьере наблюдалось концентрирование меди в жидком и твердом состоянии. На рис. 13 показаны выходные кривые колонок разной длины по меди. Видно, что концентрация раствора на выходе превышает (в определенной области) концентрацию на входе, что и свидетельствует о концентрировании меди на подвижном барьере. Эффект концентрирования тем больше, чем длиннее колонка и, следовательно, чем больший путь прошла по колонке зона осадка. Из сопоставления рис. 11 и 13 видно, что в данном случае осаждение меди протекает на геохимическом барьере третьего рода. Существование геохимического барьера третьего рода было установлено и при изучении динамики выщелачивания урана из руды разными растворителями.

Таким образом, сущность процессов, протекающих в минералообразующих растворах на геохимических барьерах, такая же, как и сущность всех химических процессов — раствор из одного состояния равновесия переходит в другое. Характер исходного состояния определяется начальными условиями в системе, а конечного — граничными условиями развития процесса. На геохимическом барьере раствор из одного равновесного состояния, задаваемого граничными условиями процесса, переходит в другое равновесное состояние, определяемое начальными условиями в системе [в частном случае резких концентрационных фронтов веществ наблюдается «мозаичное» равновесие, по Д. С. Коржинскому (1969)]. Именно благодаря отличию граничных условий от начальных и происходят изменения в системе, т. е. протекает процесс. Распространяя представления Д. С. Коржинского (1969) на рассматриваемый процесс, можно констатировать, что на геохимическом барьере растворенные вещества переходят из подвижного состояния, задаваемого граничными условиями, в инертное, задаваемое начальными условиями. В частном случае минералообразование на подвижном геохимическом барьере может происходить в условиях как локального химического (см. рассмотренный выше случай $\beta \gg k$), так и «мозаичного» равновесия.

Изложенное позволяет сделать вывод, что геохимический барьер — это зона существования градиентов физико-химических параметров природных систем, обуславливающих резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрирование в горной породе (а в ряде случаев и в растворе). Зона, в которой наблюдается концентрирование химических элементов, в принципе может быть существенно большей, чем зона градиентов физико-химических параметров — зона геохимического барьера.

Характерная особенность минералообразования на фильтрационных геохимических барьерах — устойчивость (против различного рода возмущений в потоке) концентрационных динамических фронтов компонентов, имеющая кинетическую природу. В рассмотренных выше случаях $\beta \ll k$ и $\beta \gg k$ устойчивость процесса есть следствие существования стационарных концентрационных фронтов компонента (Me) и кислоты соответственно. Когда на фронте движущегося вещества наблюдается возмущение (из-за неравномерности пористости, проницаемости и др.), то оно не развивается, а, наоборот, подавляется. Так, если вещество в определенной части системы начинает перемещаться с большей скоростью, то концентрация раствора здесь возрастает. Это увеличивает скорость реакции с участием растворенного вещества [см. уравнения (4.59) и (4.78)], вследствие чего скорость движения вещества замедляется и оно перемещается усредненно со скоростью фронта. Саморегулирование химических реакций в открытых системах за счет обратной связи, при котором возможные отклонения в протекании реакций от стационарного состояния вызывают изменения в условиях протекания реакций, компенси-

рующие эти отклонения весьма характерно и для биологических процессов [Пасынский А. Г., 1968], что лишний раз свидетельствует о взаимосвязи живой и неживой материи Земли.

Глава 5

ДИНАМИКА ТЕПЛОВЫХ ЯВЛЕНИЙ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Теплота, выносимая из глубин земли при различных геохимических процессах, является во многих случаях их движущей силой (при магматизме и вулканизме) или играет в них существенную роль (при гидротермальном рудообразовании). Специфика процессов теплопереноса при геохимических процессах — существование фазовых переходов во флюиде (испарение, конденсация) и в горных породах (плавление, затвердевание). Но если решения задачи кондуктивного плавления горных пород (задачи Стефана) хорошо известны, то задача конвективного плавления в литературе мало обсуждается. Нами для задачи конвективного плавления предложена удобная расчетная схема, излагаемая ниже.

ДИНАМИКА ТЕПЛООБМЕНА ФИЛЬТРУЮЩЕГОСЯ РАСТВОРА С ПОРОДАМИ

Рассмотрим следующую задачу. Раствор исходной температуры T_0 фильтруется в изотропной среде с начальной температурой θ_0 ($\theta_0 < T_0$) в направлении, принятом за ось x , с постоянной скоростью u . Требуется определить распределение температуры раствора и породы по x в любой момент времени t .

Уравнения теплопроводности для жидкости и горной породы имеют вид

$$a \frac{\partial T}{\partial t} + au \frac{\partial T}{\partial x} + w = \kappa \lambda_{ж} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (5.1)$$

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} = w + (1 - \kappa) \lambda_{п} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (5.2)$$

где $\lambda_{ж}$ и $\lambda_{п}$ — теплопроводность жидкости и породы (остальные обозначения см. выше).

Скорость теплопередачи от жидкости к пористой среде охарактеризуем уравнением Ньютона

$$w = \gamma S_V (T - \theta). \quad (5.3)$$

Поскольку теплопроводность пород мала, то в (5.2) обычно полагают $\lambda_{п} = 0$, имея таким образом вместо (5.3) уравнение

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma S_V (T - \theta). \quad (5.4)$$

Начальные и граничные условия задачи запишем в виде

$$\begin{cases} T(x, 0) = T(\infty, t) = \theta_0, & \theta(x, 0) = \theta_0, \\ T(0, t) = T_0. \end{cases} \quad (5.5)$$

Приближенное решение системы уравнений (5.1), (5.4) при условиях (5.5) может быть выведено следующим образом. Уравнение (5.4) показывает, что благодаря теплопередаче температура породы θ стремится к температуре раствора T_0 , достигая ее не мгновенно, а за конечное время, зависящее от величины коэффициента теплопередачи: чем больше γ , тем быстрее порода прогревается до температуры раствора.

Рассмотрим «идеальный» случай, когда тепловое равновесие в системе раствор — порода устанавливается мгновенно ($\gamma \rightarrow \infty$). Тогда температура раствора будет совпадать с температурой пород и вместо уравнения (5.3) будем иметь

$$T = \theta. \quad (5.6)$$

При этом уравнение (5.1) примет вид

$$(a+b) \frac{\partial T}{\partial t} + au \frac{\partial T}{\partial x} - \kappa \lambda_{ж} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0. \quad (5.7)$$

Решение уравнения (5.7) хорошо известно [Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1974]; для условий (5.5) оно асимптотически (при $x, t \rightarrow \infty$) записывается в виде

$$T = \theta = \theta_0 + \frac{T_0 - \theta_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - \frac{au}{a+b} t}{2 \sqrt{\frac{\kappa \lambda_{ж} t}{a+b}}} \right) \right], \quad (5.8)$$

где $\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$ — интегральная функция Гаусса. Решение (5.8) есть уравнение тепловой волны (в которой температура меняется от исходной температуры θ_0 породы до исходной температуры раствора T_0), распространяющейся в сторону положительной оси x и непрерывно размывающейся со временем (рис. 14).

При этом средняя точка температурной волны $T_{1/2} = \theta_0 + \frac{T_0 - \theta_0}{2}$ движется с постоянной скоростью, равной

$$v_T = \frac{au}{a+b} = \frac{u}{1 + \frac{(1-\kappa) \rho_{п} c_{п}}{\kappa \rho_{ж} c_{ж}}}. \quad (5.9)$$

Таким образом, благодаря передаче тепла вмещающей породе температурный фронт движется со скоростью (5.9), меньшей скорости потока. Размывание температурного фронта, как следует из решения (5.8), определяется коэффициентом теплопроводности,

причем чем больше $\lambda_{ж}$, тем сильнее размывается фронт. В действительности, скорость теплопередачи всегда конечна. Это приводит к дополнительному размыванию температурного фронта.

Покажем, что конечная скорость передачи тепла пористой среде эквивалентна действию эффективной теплопроводности в жидкой фазе, т. е. для описания процесса вместо системы (5.1), (5.4) можно воспользоваться, согласно концепции эффективной теплопроводности, которая аналогична концепции эффективной продольной диффузии в динамике сорбции [Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968; Голубев В. С., 1970₂], уравнением (5.6) и уравнением

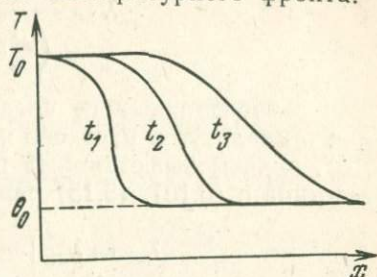


Рис. 14. Распределение температуры в подвижной фазе по x для разных моментов времени (t_1, t_2, t_3)

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} + a \frac{\partial T}{\partial t} + au \frac{\partial T}{\partial x} = \kappa \lambda_{эф} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad \lambda_{эф} = \lambda_{ж} + \lambda, \quad (5.10)$$

где величина λ учитывает конечную скорость передачи тепла пористой среде, $\lambda_{эф}$ — эффективный коэффициент теплопроводности.

Продифференцируем (5.4) по t и, подставляя вместо $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ выражение из (5.1), получим

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = \frac{\gamma S_V}{b} \left[\left(1 + \frac{a}{b}\right) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{au}{b} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\kappa \lambda_{ж}}{b} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right]. \quad (5.11)$$

Чтобы (5.11) совпало с (5.6), (5.10), необходимо

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = \frac{\kappa \gamma \lambda S_V}{b^2} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (5.12)$$

Преобразуем правую часть равенства (5.12) следующим образом:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \cdot \left(\frac{dt}{dx}\right)^2 = \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_T. \quad (5.13)$$

Воспользуемся тем, что асимптотическое решение системы (5.6), (5.10) может быть записано по аналогии с (5.8) в виде

$$T = \theta = \theta_0 + \frac{T_0 - \theta_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - v_T t}{2 \sqrt{\frac{\kappa \lambda_{эф}}{a+b} t}} \right) \right]. \quad (5.14)$$

Из (5.14) следует, что точка ($T = T_{1/2}$) движется в среде с постоянной скоростью, равной (5.9). Тогда для средних точек температурной волны, близких к точке ($T_{1/2}$), также выполняется

приближенно равенство (5.9). Подставляя (5.9) в (5.13) и (5.12), получим следующее выражение для λ :

$$\lambda = \frac{1}{\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right)^2} \frac{u^2}{\kappa \gamma S_V}. \quad (5.15)$$

Из вышеизложенного следует, что асимптотическое распределение температур в растворе и породе может быть записано в виде (5.14), причем эффективный коэффициент теплопроводности в соответствии с (5.10), (5.15) равен*

$$\lambda_{эф} = \lambda_{ж} + \frac{1}{\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b}\right)^2} \frac{u^2}{\kappa \gamma S_V}. \quad (5.16)$$

Из (5.14), (5.16) следует, что температурный фронт размывается тем сильнее, чем больше эффективный коэффициент теплопроводности $\lambda_{эф}$. При этом первое слагаемое в (5.16) характеризует размывание, обусловленное теплопроводностью подвижной фазы; второе — теплопередачей от жидкости пористой среде.

ДИНАМИКА КОНДУКТИВНОГО ПЛАВЛЕНИЯ И ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

Класс тепловых задач, в которых исследуемое вещество претерпевает фазовые переходы (плавление, затвердевание, испарение и др.), обычно называют задачами Стефана [Карслоу Г., Егер Д., 1964] по имени исследователя, впервые опубликовавшего работу о замерзании воды. Характерное условие этих задач — наличие движущейся границы фазового перехода, на которой происходит поглощение или выделение теплоты фазового перехода. В решении должны быть определены распределение температуры в каждой из фаз и закон движения границы фазового перехода.

Рассмотрим одну из простейших задач данного класса — плавление (затвердевание) при мгновенном контакте двух полуграниченных сред: магма — горная порода. Пусть в начальный момент времени $t=0$ область $x < 0$ занимает магма при температуре T_{10} , большей температуры плавления $T_{пл}$ пород, а в области $x > 0$ находятся твердые породы при температуре T_{20} . Благодаря теплопроводности происходит либо плавление пород, либо кристаллизация магмы. Требуется определить распределение температуры $T_{1,2}(x, t)$ в магме и породе, а также координату границы фазового раздела $l(t)$ в любой момент времени t .

Динамика процесса характеризуется уравнениями теплопроводности для магмы и породы

* К аналогичному результату легко прийти на основе асимптотического рассмотрения точного решения уравнений (5.1), (5.4) при условиях (5.5), как это сделано в главе 2.

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \alpha_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \quad [-\infty \leq x \leq l(t)], \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}, \quad [l(t) \leq x \leq \infty], \quad (5.18)$$

где α_1, α_2 — коэффициенты температуропроводности магмы и породы.

Начальные и граничные условия запишем в виде

$$T_1(x, 0) = T_1(-\infty, t) = T_{10}, \quad (T_{10} > T_{\text{пл}}), \quad (5.19)$$

$$T_2(x, 0) = T_2(\infty, t) = T_{20}, \quad (T_{20} < T_{\text{пл}}), \quad (5.20)$$

$$T_1(l, t) = T_2(l, t) = T_{\text{пл}}. \quad (5.21)$$

Для нахождения специфического условия сохранения тепла на фазовой границе положим, что последняя переместилась за время dt на расстояние dl . Тогда разность между количеством тепла, подведенным к 1 см^2 фазовой границы за время $dt \left(-\lambda_1 \frac{\partial T_1(l, t)}{\partial x} dt \right)$ и отведенным от нее $\left(-\lambda_2 \frac{\partial T_2(l, t)}{\partial x} dt \right)$, равна количеству тепла, израсходованного на плавление слоя пород dl ($\rho_{\text{пл}} L dl$), т. е.

$$\rho_{\text{пл}} L \frac{dl}{dt} = -\lambda_1 \frac{\partial T_1(l, t)}{\partial x} + \lambda_2 \frac{\partial T_2(l, t)}{\partial x}, \quad (5.22)$$

где L — теплота плавления пород, $\rho_{\text{пл}}$ — их плотность.

Решение уравнений (5.17), (5.18) при условиях (5.19) — (5.22) ищем в виде [Карслоу Г., Егер Д., 1964]

$$T_i = A_i \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_i t}} \right) + B_i, \quad (i = 1, 2). \quad (5.23)$$

Удовлетворяя (5.23) условиям (5.19), (5.20), для постоянных интегрирования B_1 и B_2 получим

$$B_1 = T_{10} - 2A_1, \quad B_2 = T_{20}.$$

Учитывая условие (5.21), имеем

$$T_{\text{пл}} = A_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{l}{2\sqrt{\alpha_1 t}} \right) + T_{10} - 2A_1 = A_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{l}{2\sqrt{\alpha_2 t}} \right) + T_{20}. \quad (5.24)$$

Чтобы равенство (5.24) выполнялось при любом времени (т. е. решение задачи было автомодельным), необходимо

$$\frac{l}{2\sqrt{\alpha_2 t}} = \beta = \text{const}, \quad (5.25)$$

откуда следуют значения постоянных интегрирования A_1 и A_2 :

$$A_1 = \frac{T_{10} - T_{\text{пл}}}{1 + \operatorname{erf} \left(\beta \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}} \right)}, \quad A_2 = \frac{T_{\text{пл}} - T_{20}}{\operatorname{erfc} \beta},$$

а также уравнение движения фазовой границы:

$$l = 2\beta \sqrt{\alpha_2 t}. \quad (5.26)$$

Окончательно имеет следующее распределение температуры в системе:

$$T_1 = T_{10} - \frac{T_{10} - T_{пл}}{1 + \operatorname{erf}\left(\beta \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}}\right)} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_1 t}}\right) \right], \quad (5.27)$$

$$T_2 = T_{20} + \frac{T_{пл} - T_{20}}{\operatorname{erfc} \beta} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_2 t}}\right). \quad (5.28)$$

Удовлетворяя (5.27), (5.28) условию (5.22), получим следующее трансцендентное уравнение для нахождения параметра β :

$$\sqrt{\pi} \rho_n \alpha_2 L = \frac{\lambda_1 \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}} (T_{10} - T_{пл}) \exp\left(-\frac{\alpha_2 \beta^2}{\alpha_1}\right)}{\beta \left[1 + \operatorname{erf}\left(\beta \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}}\right) \right]} - \frac{\lambda_2 (T_{пл} - T_{20}) \exp(-\beta^2)}{\beta \operatorname{erfc} \beta}. \quad (5.29)$$

Таким образом, фазовая граница перемещается пропорционально \sqrt{t} . При $\beta > 0$ в области $x > 0$ происходит плавление пород; наоборот, при $\beta < 0$ в области $x < 0$ кристаллизуется магма.

ДИНАМИКА КОНВЕКТИВНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ПОРОД

Плавление пород в определенных случаях может протекать под воздействием глубинного потока флюидов (жидких и газообразных). При появлении расплава флюиды движутся через него в виде пузырьков, либо выделяются при пересыщении расплава вблизи границы с перекрывающими породами [Шарапов В. Н., Голубев В. С., 1976]. Количественное описание динамики конвективного плавления пород впервые было дано [Веригин Н. Н., Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1973, 1974] применительно к процессу, называемому Д. С. Коржинским магматическим замещением.

Для характеристики динамики процесса можно использовать два приема. Поскольку процессы переноса тепла в магме не достаточно изучены, то можно задаться лишь величиной глубинного теплового потока и решать задачу для полупространства $x > l(t)$ твердых пород. Второй прием, который используется ниже, основан на предположении, что теплоперенос в магме и породе описывается одними и теми же дифференциальными уравнениями конвективной теплопроводности. При этом под эффективной пористостью магмы понимается отношение объема флюидной фазы в магме к объему магмы. Оба подхода приводят к близким результатам [Шарапов В. Н., Голубев В. С., 1976].

Рассмотрим следующую задачу. Допустим, что в начальный

момент времени $t=0$ область $x>0$ является твердым однородным пористым телом с температурой $\theta=\theta_0=\text{const}$, а в области $x<0$ находится магма при температуре $T_1=T_0=\text{const}$. Пусть, начиная с этого момента, в пористое пространство пород $x>0$ из полупространства $x<0$ с постоянной скоростью начинает поступать флюид с исходной температурой, которая выше температуры плавления пород $T_{\text{пл}}$. При определенном соотношении температуры магматического флюида, температуры плавления $T_{\text{пл}}$, теплоты плавления (L), теплоемкостей породы ($c_{\text{п}}$) и флюида ($c_{\text{ф}}$) будет происходить плавление пород, захватывающее область $0<x<l_1(t)$, где $l_1(t)$ — координата подвижной границы между магмой и породой, перемещающаяся со временем в сторону положительных x . Процесс теплопереноса в магме и породе охарактеризуем уравнениями теплопроводности для фазы летучих, породы и магмы, которые запишем в виде

$$a \frac{\partial T_2}{\partial t} = -au_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} + \kappa_2 \lambda_{\text{ф}} \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \gamma S_V (T_2 - \theta), \quad (l_1 \leq x \leq \infty), \quad (5.30)$$

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} = (1 - \kappa_2) \lambda_{\text{п}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \gamma S_V (T_2 - \theta), \quad (l_1 \leq x \leq \infty), \quad (5.31)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} + \alpha_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \quad (-\infty \leq x \leq l_1). \quad (5.32)$$

Здесь T_1 и T_2 — температура флюида в магме и породе, θ — температура породы, κ_2 — пористость породы, u_2 — истинная скорость фильтрации в области $x>l_1(t)$. Уравнение (5.32) конвективной теплопроводности в магме записано в предположении теплового равновесия между флюидной фазой и расплавом, при этом v_1 — скорость конвективного теплопереноса, α_1 — коэффициент температуропроводности в области $x<l_1(t)$.

Уравнения (5.30), (5.31) записаны в предположении, что теплофизические свойства флюида, фильтрующегося из магмы или через нее, и флюида, заполняющего поровое пространство пород при $t=0$, одинаковы. Это предположение значительно упрощает решение задачи, но принципиально не изменяет получаемые результаты.

Поскольку теплопроводность пород мала, то вместо (5.31) можно записать

$$b \frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma S_V (T_2 - \theta). \quad (5.33)$$

Коэффициент теплопередачи γ обычно велик. Поэтому полагая, что в (5.33) производная $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ конечна, $\gamma \rightarrow \infty$ и $T_2 = \theta$, вместо (5.30), (5.33) будем иметь *

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} + u_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} - \alpha_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = 0, \quad (5.34)$$

* При конечной скорости теплопередачи величина α_2 имеет эффективный смысл (формула (5.16)).

где $\alpha_2 = \frac{\kappa_2 \lambda_{\Phi}}{a_2 + b_2}$ — коэффициент температуропроводности в области $x > l_1(t)$; u_2 — скорость конвективного теплопереноса в этой области, равная

$$u_2 = \frac{a_2 u_2}{a_2 + b_2} = \frac{u_2}{1 + \frac{(1 - \kappa_2) \rho_{\Pi} c_{\Pi}}{\kappa_2 \rho_{\Phi} c_{\Phi}}}. \quad (5.35)$$

Решение задачи будем искать при следующих начальных и граничных условиях.

Начальные условия и условия на бесконечности

$$\begin{cases} T_1(x, 0) = T_1(-\infty, t) = T_0, \\ T_2(x, 0) = T_2(\infty, t) = \theta_0. \end{cases} \quad (5.36)$$

Условия на подвижной границе фазового перехода

$$\begin{cases} T_2(l_2, t) = T_{\text{пл}}, \\ T_1(l_1, t) = T^* = \text{const}, \end{cases} \quad (5.37)$$

причем в общем случае $l_2 \geq l_1$ (см. ниже).

Условие баланса тепла на границе фазового перехода

$$\begin{aligned} [(1 - \kappa_2) \rho_{\Pi} L + (1 - \kappa_1) \rho_{\text{M}} c_{\text{M}} (T^* - T_{\text{пл}})] \frac{dl_1}{dt} = \kappa_1 \rho_{\Phi} c_{\Phi} u_1 T^* - \\ - \kappa_2 \rho_{\Phi} c_{\Phi} u_2 T_{\text{пл}} - \lambda_1 \frac{\partial T_1(l_1, t)}{\partial x} + \lambda_2 \frac{\partial T_2(l_1, t)}{\partial x}, \end{aligned} \quad (5.38)$$

где T^* — температура флюида, привносимого на границу фазового перехода $l_1(t)$ потоком; ρ_{M} , c_{M} — плотность и теплоемкость магмы; λ_1 и $\lambda_2 = \kappa_2 \lambda_{\Phi} + (1 - \kappa_2) \lambda_{\Pi}$ — эффективные коэффициенты теплопроводности в системе при $x < l_1(t)$ и $x > l_1(t)$; κ — отношение объема флюида в магме к объему магмы; u_1 — истинная скорость движения флюида в магме. При этом в общем случае $\kappa_1 \neq \kappa_2$, но в силу непрерывности потока $\kappa_1 u_1 = \kappa_2 u_2$.

Условия (5.37) и (5.38) предполагают, что имеется скачок температуры $\Delta T = T^* - T_{\text{пл}}$ на границе фазового перехода*. Первое слагаемое в левой части уравнения (5.38) определяет количество тепла, необходимое для расплавления единицы длины слоя породы, а второе — количество тепла, идущее на нагревание расплавленной породы до T^* . Правая часть условия (5.38) содержит разность между количеством тепла, подводимого и отводимого относительно границы фазового перехода $x = l_1(t)$.

Решение задачи будем искать в виде

$$T_1 = A \operatorname{erfc} \left(\frac{x - v_1 t}{2 \sqrt{\alpha_1 t}} \right) + B_1, \quad (5.39)$$

* Автомодельное решение существует в предположении скачка температуры на границе плавления. Такое допущение, приводящее к удобной расчетной схеме, неизбежно упрощает реальный процесс.

$$T_2 = A_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{x - v_2 t}{2 \sqrt{\alpha_2 t}} \right) + B_2. \quad (5.40)$$

Удовлетворяя (5.39), (5.40) условиям (5.36), для постоянных интегрирования B_1 и B_2 получим

$$B_1 = T_0 - 2A_1, \quad B_2 = \theta_0. \quad (5.41)$$

Учитывая второе условие (5.37), имеем

$$T_{\text{пл}} = A_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{l_2 - v_2 t}{2 \sqrt{\alpha_2 t}} \right) + \theta_0. \quad (5.42)$$

Чтобы равенство (5.42) выполнялось при любом t (т. е. решение задачи было автомодельным), необходимо

$$\frac{l_2 - v_2 t}{2 \sqrt{\alpha_2 t}} = \beta_2 = \text{const}, \quad (5.43)$$

откуда следует значение постоянной интегрирования A_2 :

$$A_2 = \frac{T_{\text{пл}} - \theta_0}{\operatorname{erfc} \beta_2}, \quad (5.44)$$

а также уравнение движения передовой точки той части температурного фронта в породе, в которой $T_2 = T_{\text{пл}}$:

$$l_2 = v_2 t + 2\beta_2 \sqrt{\alpha_2 t}. \quad (5.45)$$

Для нахождения постоянной интегрирования A_1 удовлетворим (5.39) первому условию (5.37):

$$T^* = A_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{l_1 - v_1 t}{2 \sqrt{\alpha_1 t}} \right) + T_0 - 2A_1. \quad (5.46)$$

Равенство (5.46) справедливо при любом t , если

$$l_1 = v_1 t + 2\beta_1 \sqrt{\alpha_1 t} \quad (5.47)$$

(в общем случае $\beta_1 \neq \beta_2$).

На основе (5.46) и (5.47) получаем

$$A_1 = \frac{T_0 - T^*}{1 + \operatorname{erf} \beta_1}. \quad (5.48)$$

Постоянная β_1 находится из условия (5.38) при подстановке туда найденных значений T_1 , T_2 и $l_1(t)$. В простейшем случае, когда кондуктивный поток тепла к фазовой границе мал по сравнению с конвективным потоком [так что теплопроводные члены в правой части (5.38) равны нулю], имеем $\beta_1 = \beta_2 = 0$ [Веригин Н. Н., Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1973]. В общем случае необходимо рассматривать три разных случая в зависимости от соотношения скоростей конвективного теплопереноса в магме и породе: 1) $v_1 < v_2$, 2) $v_1 = v_2$, 3) $v_1 > v_2$.

Поскольку в магме перенос летучих происходит главным образом в форме пузырей, то приходится сопоставлять теплофизические свойства гетерогенных сред «расплав — флюид», «порода —

флюид». Тогда выражение для скорости конвективного переноса в магме можно записать по аналогии с (5.35) в виде

$$v_1 = \frac{-a_1 u_1}{a_1 + b_1} = \frac{u_1}{1 + \frac{(1 - \kappa_1) \rho_{\text{M}} c_{\text{M}}}{\kappa_1 \rho_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}}}} \quad (5.49)$$

Случай $v_2 > v_1$. Полагая $\kappa_2 \ll 1$, из сопоставления выражений (5.35), (5.49) получим условие, при котором реализуется данный случай

$$\rho_{\text{П}} c_{\text{П}} < \kappa_1 \rho_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}} + (1 - \kappa_1) \rho_{\text{П}} c_{\text{П}} \quad \text{или} \quad \frac{\rho_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}}}{\rho_{\text{П}} c_{\text{П}}} > 1. \quad (5.50)$$

Поскольку $v_2 > v_1$, то при $x > l_1(t)$ существует зона $l_1 < x \leq l_2$, в которой породы прогреты до температуры плавления, т. е.

$$\theta(x, t) = T_2(x, t) = T_{\text{пл}}, \quad (l_1 < x \leq l_2). \quad (5.51)$$

Поэтому в (5.38) $\frac{\partial T_2(l_1, t)}{\partial x} = 0$. Учитывая это и подставляя найденные значения T_1 , T_2 и $l_1(t)$ в (5.38), получим

$$\begin{aligned} (1 - \kappa_2) \rho_{\text{П}} L + (1 - \kappa_1) \rho_{\text{M}} c_{\text{M}} (T^* - T_{\text{пл}}) \left(v_1 + \beta_1 \sqrt{\frac{\alpha_1}{t}} \right) = \\ = \kappa_1 \rho_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}} \mu_1 T^* - \kappa_2 \rho_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}} \mu_2 T_{\text{пл}} + \lambda_1 \frac{T_0 - T^*}{1 + \operatorname{erf} \beta_1} \frac{\exp(-\beta_1^2)}{\sqrt{\pi \alpha_1 t}}. \end{aligned} \quad (5.52)$$

Из (5.52) следует выражение для скачка температуры ΔT на границе фазового перехода $x = l_1(t)$

$$\Delta T = T^* - T_{\text{пл}} = \frac{(1 - \kappa_2) \rho_{\text{П}} L}{\kappa_1 \rho_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}}} \approx \frac{\rho_{\text{П}} L}{\kappa_1 \rho_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}}}. \quad (5.53)$$

Равенство (5.52) выполняется при любом t , если постоянная β_1 удовлетворяет трансцендентному уравнению:

$$\sqrt{\pi} \beta_1 \exp(\beta_1^2) (1 + \operatorname{erf} \beta_1) = \frac{\lambda_1 \left[\frac{\kappa_1 \rho_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}} (T_0 - T_{\text{пл}})}{(1 - \kappa_2) \rho_{\text{П}} L} - 1 \right]}{\alpha_1 [\kappa_1 \rho_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}} + (1 - \kappa_1) \rho_{\text{M}} c_{\text{M}}]}. \quad (5.54)$$

Для нахождения параметра β_2 воспользуемся интегральным уравнением баланса тепла в области $l_2(t) \leq x < \infty$, которое можно записать в виде

$$\int_{l_2}^{\infty} [(1 - \kappa_2) \rho_{\text{П}} c_{\text{П}} + \kappa_2 \rho_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}}] [T_2(x, t) - \theta_0] dx = \lambda_2 \int_0^t \frac{\partial T_2(l_2, t)}{\partial x} dt. \quad (5.55)$$

Подставляя в (5.55) найденное значение $T_2(x, t)$ и интегрируя, получим следующее трансцендентное уравнение для определения β_2 :

$$\sqrt{\pi} \exp(\beta_2^2) \operatorname{ierfc} \beta_2 = - \frac{\lambda_2}{\alpha_2 [(1 - \kappa_2) \rho_{\text{П}} c_{\text{П}} + \kappa_2 \rho_{\text{Ф}} c_{\text{Ф}}]}, \quad (5.56)$$

где $\operatorname{ierfc} \beta_2 = \int_{\beta_2}^{\infty} \operatorname{erfc} y dy$ — табулированная функция.

На рис. 15, а схематически представлено для рассмотренного случая распределение температуры в системе при фиксированном времени.

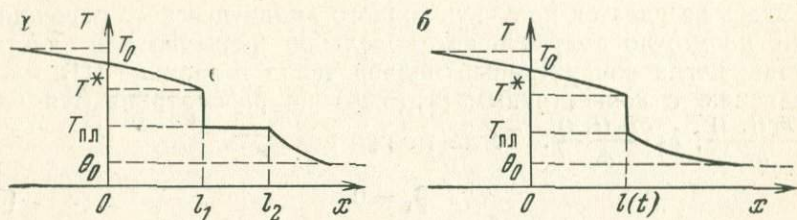


Рис. 15. Распределение температуры по x при фиксированном времени: в системе «магма (область $x < l_1$) — вмещающая порода (область $x > l_1$)» для случая $v_2 > v_1$ (а); то же для случаев $v_1 = v_2$ и $v_1 < v_2$ (б)

Случай $v_1 = v_2 = v$ реализуется, если

$$\rho_{\Pi} c_{\Pi} = \kappa_1 \rho_{\Phi} c_{\Phi} + (1 - \kappa_1) \rho_{\text{М}} c_{\text{М}}, \text{ или } \frac{\rho_{\Phi} c_{\Phi}}{\rho_{\Pi} c_{\Pi}} = 1. \quad (5.57)$$

На основе условия (5.38) получаем

$$\begin{aligned} & [(1 - \kappa_2) \rho_{\Pi} L + (1 - \kappa_1) \rho_{\text{М}} c_{\text{М}} (T^* - T_{\text{пл}})] \left(v + \beta_1 \sqrt{\frac{\alpha_1}{t}} \right) = \\ & = \kappa_1 \rho_{\Phi} c_{\Phi} \mu_1 T^* - \kappa_2 \rho_{\Phi} c_{\Phi} \mu_2 T_{\text{пл}} + \lambda_1 \frac{T_0 - T^*}{1 + \operatorname{erf} \beta_1} \frac{\exp(-\beta_1^2)}{\sqrt{\pi \alpha_1 t}} - \\ & - \lambda_2 \frac{T_{\text{пл}} - \theta}{\operatorname{erfc} \beta_2} \frac{\exp(-\beta_2^2)}{\sqrt{\pi \alpha_2 t}}. \end{aligned} \quad (5.58)$$

Из (5.58) следует выражение (5.53) для скачка температуры на границе фазового перехода $x = l(t)$. Поскольку теплофизические свойства системы «флюид — расплав» и «флюид — порода» различаются не очень сильно, то можно допустить, что $\rho_{\Pi} = \rho_{\text{М}}$, $c_{\Pi} = c_{\text{М}}$, $\alpha_1 = \alpha_2$, $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$. Тогда $\beta_1 = \beta_2 = \beta$, а трансцендентное уравнение для определения β примет вид

$$\sqrt{\pi} \beta \exp(\beta^2) = \frac{R_1}{1 + \operatorname{erf} \beta} - \frac{R_2}{1 - \operatorname{erf} \beta}, \quad (5.59)$$

где

$$R_1 = \frac{\lambda (T_0 - T_{\text{пл}})}{\rho_{\Pi} L \alpha \varphi} - \frac{\lambda}{\kappa_1 \rho_{\Phi} c_{\Phi} \alpha \varphi}, \quad (5.60)$$

$$R_2 = \frac{\lambda (T_{\text{пл}} - \theta)}{\rho_{\Pi} L \alpha \varphi}, \quad (5.61)$$

$$\varphi = 1 + \frac{(1 - \kappa_1) \rho_{\text{М}} c_{\text{М}}}{\kappa_1 \rho_{\Phi} c_{\Phi}}. \quad (5.62)$$

На рис. 15, б схематически представлено распределение температуры в системе при фиксированном времени для данного случая. Случай $v_1 > v_2$ реализуется при условии:

$$\rho_{\text{п}} c_{\text{п}} > \kappa_1 \rho_{\text{ф}} c_{\text{ф}} + (1 - \kappa_1) \rho_{\text{м}} c_{\text{м}} \quad \text{или} \quad \frac{\rho_{\text{ф}} c_{\text{ф}}}{\rho_{\text{п}} c_{\text{п}}} < 1. \quad (5.63)$$

Здесь не удастся получить точного аналитического решения задачи, но можно получить автомодельное решение для частного случая, когда кондуктивный подвод тепла к границе $l(t)$ мал по сравнению с конвективным [в (5.38) не рассматриваются члены $\lambda_1 \frac{\partial T_1(l, t)}{\partial x}$, $\lambda_2 \frac{\partial T_2(l, t)}{\partial x}$]. Тогда можно показать, что

$$\beta_1 = 0 \quad (5.64)$$

и что уравнение движения фазовой границы принимает вид:

$$l = v_1 t. \quad (5.65)$$

Поскольку в соответствии с (5.63) теплоемкость пород велика, то $\theta \ll T_2$ и вместо (5.30), (5.33) можно приближенно записать

$$a_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} + a_2 u_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} + \gamma S_V T_2 = 0, \quad (5.66)$$

$$b_2 \frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma S_V T_2. \quad (5.67)$$

При этом мы пренебрегли переносом тепла теплопроводностью по сравнению с конвекцией. Будем искать решение уравнения (5.66) в виде температурной волны, распространяющийся со скоростью v_1

$$T_2 = a\psi(x - v_1 t) = a\psi(\lambda), \quad (5.68)$$

где $a = \text{const}$. Подставляя (5.68) в уравнение (5.66), получим

$$(u_2 - v_1) \frac{d\psi}{d\lambda} + \gamma S_V \psi = 0. \quad (5.69)$$

Интегрируя (5.69) при условии (5.37) и учитывая условие (5.36), находим решение

$$T_2 = \begin{cases} T_{\text{пл}} \exp\left[-\frac{\gamma S_V (x - v_1 t)}{a(u_2 - v_1)}\right], & (v_1 t \leq x \leq u_2 t); \\ \theta_0 & (x > u_2 t). \end{cases} \quad (5.70)$$

Подставляя (5.70) в (5.67) и интегрируя, получим распределение температуры в породе:

$$\theta = \begin{cases} \theta_0 + \frac{u_2 - v_1}{v_1} \frac{a}{b} T_{\text{пл}} \left\{ \exp\left[-\frac{\gamma S_V (x - v_1 t)}{a(u_2 - v_1)}\right] - \right. \\ \left. - \exp\left(-\frac{\gamma S_V}{a u_2} x\right) \right\}, & (v_1 t \leq x \leq u_2 t); \\ \theta_0, & (x > u_2 t). \end{cases} \quad (5.71)$$

Решение для $T_1(x, t)$, найденное выше, остается в силе. Распределение температуры в системе для фиксированного времени для данного случая аналогично показанному на рис. 15, б.

ДИНАМИКА ВЫТЕСНЕНИЯ ПАРА ЖИДКОСТЬЮ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ В ПЛАСТАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Ряд геохимических процессов сопровождается выделением газовой фазы из перегретого водного флюида при его фильтрации к дневной поверхности в результате снижения давления и температуры. Динамика данного явления ранее была рассмотрена [Голубев В. С., Милова Л. В., Шарапов В. Н., 1978] применительно к отложению рудного вещества в вулканогенном процессе; специфика такой задачи также связана с наличием подвижной границы фазового перехода, на которой поглощается теплота испарения.

Рассмотрим задачу о мгновенном контакте двух полуограниченных сред: пористых пород, заполненных водой (или другим флюидом) и паром. Пусть в начальный момент времени $t=0$ поровое пространство горных пород в областях $x < 0$ занимает вода при температуре T_0 , в то время как в области $x > 0$ находится насыщенный пар при температуре T_s ($T_s < T_0$). Начиная с этого времени, вода с постоянной скоростью фильтруется по направлению x , вытесняя пар. Требуется определить распределение температуры в воде (T) и паре (T^1), а также положение границы парообразования $l(t)$ в любое время t .

Процесс переноса тепла при $x < l(t)$ охарактеризуем, как и ранее, уравнением конвективной теплопроводности для воды:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial x} - \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0, \quad [-\infty \leq x \leq l(t)], \quad (5.72)$$

где v — скорость конвективного теплопереноса, α — коэффициент температуропроводности.

Перенос тепла в области $x > l(t)$ охарактеризуем приближенно, основываясь на следующих соображениях. В соответствии с законом Дарси скорость фильтрации пара:

$$u = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x}, \quad (5.73)$$

где k — проницаемость пород, μ — вязкость пара, P — давление. Ввиду того, что вязкость пара намного меньше вязкости воды, в первом приближении можно допустить, что $\mu=0$. Так как при этом скорость фильтрации пара должна быть конечной, то согласно уравнению (5.73) производная $\frac{\partial P}{\partial x} = 0$, и поэтому в паровой зоне давление всюду одинаково. Поскольку в начальный момент времени ($t=0$) $T' = T_s$, то и в любой последующий момент времени температура в паровой зоне постоянна:

$$P(x, t) = P_s, \quad T'(x, t) = T_s = \varphi(P_s), \quad [l(t) < x \leq \infty], \quad (5.74)$$

где $\varphi(P_s)$ — уравнение равновесного состояния пар — жидкость.

Начальные и граничные условия задачи запишем следующим образом:

$$T(x, 0) = T(-\infty, t) = T_0, \quad T(l, t) = T^* = \text{const}, \quad (5.75)$$

где T^* — температура воды, привносимой на границу парообразования ($T^* > T_s$).

Условие баланса тепла на границе фазового перехода $l(t)$ запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} & (udt - dl) \kappa \rho_{\text{ж}} L + (1 - \kappa) \rho_{\text{п}} c_{\text{п}} (T^* - T_s) dl = \\ & = \left[\kappa \rho_{\text{ж}} c_{\text{ж}} u T^* - \kappa \rho_{\text{ф}} c_{\text{ф}} u T_s - \kappa \lambda \frac{\partial T(l, t)}{\partial x} \right] dt. \end{aligned} \quad (5.76)$$

Здесь L — теплота парообразования, $c_{\text{ф}}$ и $\rho_{\text{ф}}$ — теплоемкость и плотность пара (флюида).

В условиях (5.75) и (5.76) предполагается, что на границе парообразования имеется скачок температуры $\Delta T = T^* - T_s^*$. При этом левая часть в (5.76) показывает количество тепла, поглощаемое в процессе на 1 см^2 фазовой границы при ее продвижении на расстояние dl ; а правая часть — количество тепла, которое получает 1 см^2 фазовой границы за время dt (путем фильтрации и теплопроводности).

Выражение (5.76) приводится к виду:

$$\begin{aligned} & [(1 - \kappa) \rho_{\text{п}} c_{\text{п}} (T^* - T_s) - \kappa \rho_{\text{ж}} L] \frac{dl}{dt} = \\ & = (\rho_{\text{ж}} c_{\text{ж}} T^* - \rho_{\text{ф}} c_{\text{ф}} T_s) \kappa u - \kappa \rho_{\text{ж}} L u - \kappa \lambda_{\text{ж}} \frac{\partial T(l, t)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (5.77)$$

Распределение температуры в жидкости определяется по выражению

$$T = A \operatorname{erfc} \left(\frac{x - ut}{2 \sqrt{\alpha t}} \right) + B, \quad (5.78)$$

где $\operatorname{erfc} z = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z l^{-y^2} dy$; A, B — постоянные интегрирования.

Удовлетворяя (5.78) первому условию в (5.75), найдем

$$B = T_0 - 2A.$$

Учитывая второе условие в (5.75), имеем

$$T^* = A \operatorname{erfc} \left(\frac{l - vt}{2 \sqrt{\alpha t}} \right) + T_0 - 2A. \quad (5.79)$$

* Допущение о конечном скачке температуры ΔT необходимо для автоматического решения задачи. Такое допущение, как и в рассмотренном выше случае конвективного плавления горных пород, приводит к удобной расчетной схеме, но неизбежно упрощает, идеализирует процесс.

Чтобы равенство (5.79) выполнялось при любом t , необходимо, чтобы

$$\frac{l - vt}{2\sqrt{\alpha t}} = \beta = \text{const.} \quad (5.80)$$

Откуда следует значение постоянной интегрирования A :

$$A = \frac{T_0 - T^*}{1 + \text{erf } \beta},$$

а также уравнение движения границы парообразования

$$l = vt + 2\beta\sqrt{\alpha t}. \quad (5.81)$$

Постоянные T^* и β находятся из условия (5.77) при подстановке туда найденных значений T и $l(t)$

$$\begin{aligned} [(1 - \kappa)\rho_{\text{п}}c_{\text{п}}(T^* - T_s) - \kappa\rho_{\text{ж}}L] \left(v + \beta\sqrt{\frac{\alpha}{t}} \right) = (\rho_{\text{ж}}c_{\text{ж}}T^* - \rho_{\text{ф}}c_{\text{ф}}T_s)\kappa u - \\ - \kappa\rho_{\text{ж}}uL + \kappa\lambda_{\text{ж}} \frac{(T_0 - T^*) \exp(-\beta^2)}{(1 + \text{erf } \beta)\sqrt{\pi\alpha t}}. \end{aligned} \quad (5.82)$$

Из (5.82) с учетом выражения (5.9) для скорости конвективного теплопереноса v следует выражение для температуры жидкости T^* на границе фазового перехода:

$$T^* = \frac{\rho_{\text{ф}}c_{\text{ф}}}{\rho_{\text{ж}}c_{\text{ж}}} T_s + \frac{1 - \kappa}{\kappa} \frac{\rho_{\text{п}}c_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}c_{\text{ж}}} \left(\frac{\rho_{\text{ф}}c_{\text{ф}}}{\rho_{\text{ж}}\rho_{\text{ж}}} - 1 \right) T_s + \frac{1 - \kappa}{\kappa} \frac{\rho_{\text{п}}c_{\text{п}}L}{\rho_{\text{ж}}c_{\text{ж}}^2}. \quad (5.83)$$

Равенство (5.83) выполняется при любом t , если постоянная β удовлетворяет трансцендентному уравнению

$$\sqrt{\pi}\beta(1 + \text{erf } \beta)\exp(\beta^2) = \frac{\kappa\lambda_{\text{ж}}(T_0 - T^*)}{\alpha[(1 - \kappa)\rho_{\text{п}}c_{\text{п}}(T^* - T_s) - \kappa\rho_{\text{ж}}L]}, \quad (5.84)$$

где T^* — определяется выражением (5.83).

В частном случае, когда кондуктивный подвод тепла к фазовой границе мал по сравнению с конвективным [так что в правой части (5.76) отсутствует член $\kappa\lambda_{\text{ж}} \frac{\partial T(l, t)}{\partial x}$], имеем

$$\beta = 0. \quad (5.85)$$

Здесь граница парообразования движется со скоростью v конвективного теплопереноса.

На основе полученных решений были проведены численные расчеты на ЭВМ масштаб $l(t)$ вытеснения пара жидкостью применительно к оценке термодинамических условий существования пародоминирующих гидротермальных систем [Голубев В. С., Милова Л. В., Шарапов В. Н., 1978; White D. E., 1957]. Перемещение границы парообразования по теоретической зависимости (5.81) происходит, если $T_0 \geq T^*$, причем T^* определяется по (5.83). Из расчетов следует, что данное соотношение выполняется лишь в

весьма пористых породах (для тех значений T_0 , которые, исходя из данных разбуривания гидротермальных систем и изучения температур гомогенизации газовой-жидкой включений, наиболее вероятны в гидротермальном растворе). Так, при $T_s = 150^\circ\text{C}$ вытеснение зоны пара перегретой жидкостью будет происходить, если пористость пород $\kappa > 0,4$, а при $T_s = 250^\circ\text{C}$ $\kappa > 0,3$. Качественно это условие было сформулировано Д. Уайтом с соавторами [White D. E., Muffler L. I. P., Truesdell A. H., 1971] при рассмотрении термодинамических условий существования пародоминирующих гидротермальных систем.

Если в гидротермальной системе по какой-либо причине возникла зона пара, а пористость пород в зоне фильтрации мала, то ее вытеснения практически не происходит. Зона пара будет устойчиво существовать до тех пор (т. е. система будет пародоминирующей), пока существует данный гидродинамический режим в системе. Это связано с высокой энергоемкостью процесса испарения. При малых скоростях фильтрации (меньше 10^{-5} м/ч) происходит даже «погружение» фронта парообразования в недра гидротермальной системы навстречу фильтрующемуся потоку жидкости. Поэтому при прочих равных условиях для горячеводных систем должны быть характерны более высокие скорости фильтрации, чем для пародоминирующих [Магматизм и гидротермальные системы..., 1979].

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДИНАМИКИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Физические и химические процессы, динамика которых рассматривалась выше, лежат в основе геохимических процессов, развивающихся в более сложных и многообразных условиях земной коры.

Количественная теория не может описать природный процесс во всей его сложности, а имеет дело, по сути, лишь с предельными, упрощенными его моделями. Тем не менее, математическое и физическое моделирование зачастую является единственным методом познания природных химических процессов.

Глава 6

ДИНАМИКА МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Процесс формирования изверженных пород состоит из ряда этапов, среди которых главные: 1) зарождение и развитие очагов магмы; 2) перемещение магмы из очага в более высокие горизонты земной коры; 3) кристаллизация как перемещенной, так и исходной магмы с образованием изверженных пород. Основная задача теории динамики формирования изверженных пород состоит в том, чтобы на основе определенной модели процесса найти функцию распределения содержаний $q = q(x, y, z, t)$ компонентов в изверженных породах эндогенной системы (x, y, z) в любой момент времени (t) .

В настоящее время не существует единой точки зрения на процесс формирования изверженных пород, следовательно, не может быть и сформулирована единая обобщенная модель процесса. Целесообразно для каждой из существующих моделей решить задачу динамики, а полезность модели выявить путем сопоставления теоретических следствий с наблюдаемыми природными закономерностями. В полной мере такая задача еще не решена ни для одной из существующих моделей магматических процессов, что связано со сложностью уравнений, неопределенностью в задании начальных и краевых условий и т. п. Исследуются (численно и аналитически) лишь раздельно отмеченные выше этапы процесса формирования изверженных пород. Принимая конечные характеристики предыдущего этапа магматизма за начальные условия для последующего, можно описать таким образом динамику всего процесса.

При рассмотрении динамики процесса зарождения и развития очагов магмы решается задача о пространственно-временных масштабах расплавления пород коры и мантии под действием кон-

дуктивных и конвективных потоков тепла, связанных с радиоактивностью или дифференциацией глубинного вещества Земли. Характерная особенность данного явления — наличие подвижной границы плавления, на которой происходит поглощение тепла (задача Стефана). Полученные решения позволяют рассчитать линейные размеры зоны расплавления за любое время, а также распределение температуры в породе и магме.

Водные растворы, которые обычно присутствуют в магме *in situ* или же движутся через нее (сквозьмагматические растворы), вступают в химическое взаимодействие с расплавом и вмещающими его породами. Таким образом, по-видимому, формируются граниты постоянного и переменного состава и метасоматически измененные породы контакта. Рассмотрение тепломассопереноса в данном процессе [Шарапов В. Н., Голубев В. С., 1976] позволяет оценить пространственно-временные масштабы гранитизации и предложить некоторые геохимические критерии происхождения гранитов.

Анализ динамики перемещения магмы из очага в более высокие горизонты земной коры весьма сложен, так как магма не представляет собой ньютоновскую жидкость. Наиболее разработана в настоящее время модель перемещения магмы по типу зонного плавления, согласно которой кристаллизация пород на дне магматической камеры происходит одновременно с плавлением твердых пород кровли. При этом слой расплава самопроизвольно перемещается вверх, а его мощность уменьшается со временем. Данная модель включает также заключительный этап процесса формирования изверженных пород — кристаллизацию магмы.

Существует ряд других моделей кристаллизации. При анализе теплофизической стороны этих моделей решается задача Стефана, а при рассмотрении динамики формирования химического состава изверженных пород используется уравнение баланса массы кристаллизующегося вещества.

О ДИНАМИКЕ ЗАРОЖДЕНИЯ МАГМАТИЧЕСКОГО ОЧАГА

Магма в земной коре образуется при воздействии на горные породы необходимого для расплавления теплового потока, природа которого трактуется разными авторами неодинаково. Поскольку поток тепла может иметь кондуктивный или конвективный (в том числе смешанный) характер, то применительно к динамике магмообразования все модели можно подразделить на два класса — кондуктивного и конвективного плавления пород.

Остановимся на возможных моделях кондуктивного плавления пород, динамика которого описывается задачей Стефана. Существует аналитическое решение уравнений (5.17), (5.18), (5.22) для плавления пород в области $x > 0$, если плоскость $x = 0$ поддерживается при постоянной температуре $T_0 > T_{пл}$. Задание такого граничного условия трудно обосновать применительно к задаче зарождения магматического очага. Поэтому, как правило, задается

тепловой поток на границе $x=0$; обычно он принимается постоянным [Теплообмен в магматогенных процессах, 1972; Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1974, и др.]. Точное автомодельное решение задачи Стефана для этого условия отсутствует [Карслоу Г., Егер Д., 1964], но чтобы его получить, необходимо учесть в исходных уравнениях конвективную составляющую тепла, т. е. вместо уравнений (5.17), (5.18) надо использовать уравнения (5.30) — (5.32). И лишь в случае, когда тепловой поток при $x=0$ убывает обратно пропорционально корню из времени, аналитическое решение задачи Стефана возможно (см. ниже). Тем не менее, задача Стефана с постоянным тепловым потоком на нижней границе плавления, решаемая численно на ЭВМ, обсуждается в ряде работ применительно к формированию магмы.

Модель конвективного плавления пород при наличии фильтрующегося (со скоростью u) потока летучих, которая рассматривается ниже, является более общей по сравнению с кондуктивными моделями, так как в частном случае ($u=0$) она сводится к ним. Конвективная модель, по мнению ряда геологов [Коржинский Д. С. 1952; Кузнецов Ю. А., 1964], более обоснована и геологически данными.

Рассмотрим следующую теплогидродинамическую задачу. Пусть система, в которой происходит плавление, представлена однородными по теплофизическим свойствам пористыми или трещиноватыми породами. В эту систему с момента времени $t=0$ начинает поступать глубинный флюид с исходной температурой T_0 , которая выше температуры плавления пород $T_{пл}$. В результате плавление пород захватит область $0 < x < l(t)$, где $l(t)$ — координата подвижной границы между магмой и породой, перемещающейся со временем в сторону положительных x ; $x=0$ — нижняя граница развития плавления. Положение этой границы является функцией изменения температуры и теплоты плавления пород с глубиной.

Решение задачи следует искать на основе использования уравнений конвективной теплопроводности в расплаве и твердых породах совместно с условием теплового баланса на подвижной границе плавления $l(t)$. Из-за конечной мощности слоя расплавления затруднительно (по сравнению с рассмотренной выше задачей контакта двух полуграниченных сред — магмы и породы) найти распределение температуры в магме. Ограничимся приближенной постановкой задачи зарождения магматического очага, не обсуждая распределение температуры в магме, а задаваясь лишь величиной теплового потока j из образующейся магмы в вышележащие породы. Тогда вместо (5.38) следует использовать следующее уравнение баланса тепла на границе плавления $x=l(t)$:

$$\begin{aligned} & [(1 - \kappa_2) \rho_{пL} + (1 - \kappa_1) \rho_{м} c_{м} (T_0 - T_{пл})] \frac{dl}{dt} = \\ & = j - \kappa_2 \rho_{ф} c_{ф} u_2 T_{пл} + \lambda \frac{\partial T_2(l, t)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Распределение температуры в породах, характеризующееся уравнением (5.34) при условиях (5.36), (5.37), рассмотрено выше и дается выражениями (5.40), (5.41), (5.44), (5.45). Для нахождения постоянной интегрирования β_2 используем условие (6.1). Подставляя в него найденные ранее функции $T_2(x, t)$ и $l(t)$, будем иметь

$$\begin{aligned} & [(1 - \kappa_2) \rho_{\text{п}} L + (1 - \kappa_1) \rho_{\text{м}} c_{\text{м}} (T_0 - T_{\text{пл}})] \left(v_2 + \beta_2 \sqrt{\frac{\alpha_2}{t}} \right) = \\ & = j - \kappa_2 \rho_{\text{ф}} c_{\text{ф}} u_2 T_{\text{пл}} - \lambda \frac{(T_{\text{пл}} - \theta_0) \exp(-\beta_2^2)}{\operatorname{erfc} \beta_2 \sqrt{\pi \alpha_2 t}}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Условие (6.2) удовлетворяется для любого времени (следовательно, существует автомодельное решение задачи), если поток тепла j из магмы в породы меняется со временем по закону *

$$j = j_0 + \frac{r}{\sqrt{t}}, \quad (6.3)$$

где j и r — постоянные величины (в частном случае $r=0$ имеем постоянный поток тепла).

Подставляя (6.3) в (6.2), получаем выражение для температуры T_0 образующегося расплава при заданном значении теплового потока j

$$T_0 = T_{\text{пл}} + \frac{j - \kappa_2 \rho_{\text{ф}} c_{\text{ф}} u_2 T_{\text{пл}}}{(1 - \kappa_1) \rho_{\text{м}} c_{\text{м}}} - \frac{(1 - \kappa_2) \rho_{\text{п}} L}{(1 - \kappa_1) \rho_{\text{м}} c_{\text{м}}}, \quad (6.4)$$

а также трансцендентное уравнение для нахождения β_2

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta_2} \left[\frac{r}{\sqrt{\alpha_2}} - \frac{\lambda_2 (T_{\text{пл}} - \theta_0) \exp(-\beta_2^2)}{\sqrt{\pi \alpha_2} \operatorname{erfc} \beta_2} \right] = & (1 - \kappa_2) \rho_{\text{п}} L + \\ & + (1 - \kappa_1) \rho_{\text{м}} c_{\text{м}} (T_0 - T_{\text{пл}}), \end{aligned} \quad (6.5)$$

где T_0 определяется выражением (6.4).

На основе полученных выражений рассчитываются масштабы плавления горных пород в зависимости от длительности и теплофизических параметров процесса, а также оцениваются величины минимальных тепловых потоков, необходимых для расплавления различных пород.

Предпринята попытка исследовать термодинамические условия зарождения и разрастания очага плавления горных пород в нижней коре земли при фильтрации летучих из мантии [Голубев В. С., Шарапов В. Н., Милова Л. В., 1977].

Численные расчеты масштабов плавления (l) проводились на ЭВМ с использованием зависимостей (5.45), (6.4), (6.5). Для расчетов наиболее существенно обоснованное задание термодинамических параметров процесса, его начальных и граничных условий.

* Природа процесса, приводящего к зависимости (6.3), требует специального рассмотрения.

Поскольку анализируются условия плавления пород выше границы Мохо, но ниже границы Конрада, то начальные температуры пород определяются существующими на этот счет данными [Смирнов Я. Б., 1972; Белоусов В. В., 1975]. Температура пород здесь вряд ли ниже 600°C , а в некоторых случаях она может быть близка к температуре плавления. В зависимости от состава пород значения θ_0 варьировались в интервале $600^{\circ}\text{C} - T_{\text{пл}}$. При плавлении пород континентального типа давление во флюиде должно быть больше $5 \cdot 10^8$ Па, или 5 кбар [Белоусов В. В., 1975], поэтому его плотность даже в интервале температур $600-1400^{\circ}\text{C}$ достаточно велика. Поскольку состав флюидов не известен, в расчетах используется ориентировочная величина их удельной теплоемкости $\rho_{\text{ф}} \cdot c_{\text{ф}}$. Конвективное плавление в коре развивается при $\rho_{\text{ф}} c_{\text{ф}} \geq 1,25$ Дж/см³·°C или $\geq 0,3$ кал/см³·°C, поэтому величина $\rho_{\text{ф}} c_{\text{ф}}$ варьировалась от 1,25 до 4,18 Дж/см³·°C (или от 0,3 до 1 кал/см³·°C).

Известно, что тепловые потоки при протекании эндогенных явлений варьируют в интервале $4,18 \cdot (10^{-5} - 10^{-6})$ Дж/см²·°C (или $10^{-5} - 10^{-6}$ кал/см²·°C), а в некоторых случаях они бывают еще выше (зоны разгрузки современных гидротермальных систем). В расчетах исследовался этот интервал значений тепловых потоков. Эффективная пористость глубинных пород даже в зонах глубинных разломов должна быть невелика. Поэтому в расчетах учитывались величины пористости от 0,005 до 0,01. При скоростях фильтрации, меньших 10^{-8} см/с, конвективное плавление по динамике не отличается практически от кондуктивного (см. ниже). В расчетах скорость фильтрации изменялась в интервале от 10^{-6} до 10^{-8} см/с.

Весьма сложен вопрос с заданием относительного объема флюида в магме (κ_1). Известно, что растворимость различных газов в силикатных расплавах может представлять собой величины разного порядка. Следовательно, κ_1 (как и $\rho_{\text{ф}} c_{\text{ф}}$) зависит в первую очередь от состава флюида. Если флюид имеет преимущественно водный состав, то величина κ_1 должна быть весьма малой. Если же во флюиде содержатся преимущественно азот, гелий, водород, углеводороды и некоторые другие вещества, то κ_1 может быть относительно высокой. При расчетах рассматривался интервал величин κ_1 от 0,1 до 0,6; наиболее подробно анализировался случай $\kappa_1 = 0,1$. Теплоемкость пород варьировалась в интервале $c_{\text{п}} = 0,94 - 1,88$ Дж/г·°C (или $0,2 \div 0,4$ кал/г·°C), $c_{\text{м}} = 1,88$ Дж/г·°C (или $0,4$ кал/г·°C), $\rho_{\text{п}} = 2,8$ г/см³, $\rho_{\text{м}} = 2,2 - 2,4$ г/см³, $\lambda = 2,1 \cdot 10^{-2}$ Дж/см·°C (или $0,005$ кал/см·с·°C), $\alpha = 0,01$ см²/с. В расчетах рассмотрено два случая плавления негранитизированных пород нижней коры — при $T_{\text{пл}} = 800$ и 1000°C . Следовательно, для первого случая вариации θ_0 от 600 до 800°C , а для второго — от 600 до 1000°C . Теплота плавления пород $Z = 335 - 418$ Дж/г (или $80 - 10$ кал/г).

Алгоритм численных расчетов учитывал при переборе параметров лишь те реализации, где $T_0 < 1400^{\circ}\text{C}$ при $j \leq 4,18 \cdot 10^{-5}$ Дж/см²·с

(или $\leq 10^{-5}$ кал/см²·с). При расчете $l(t)$ полагали, что время плавления пород земной коры меньше 35 млн. лет [Кузнецов Ю. А., 1964]. Анализ полученных данных (всего было рассмотрено около 1500 вариантов расчета) позволяет сделать следующие выводы относительно динамики плавления пород нижней коры Земли при фильтрации летучих из мантии [Голубев В. С., Шарапов В. Н., Милова Л. В., 1977]: 1) плавление в геологически обозримое время ($t < 35$ млн. лет) происходит, если $\Delta T = T_{\text{пл}} - \theta_0 < 200^\circ$. При $\Delta T > 200^\circ$ плавление пород практически не происходит; 2) плавление за эти же времена протекает, если $u > 10^{-8}$ см/с; 3) при прочих равных условиях масштабы плавления при относительно низких тепловых потоках тем выше, чем меньше теплоотвод от границы плавления; 4) теплофизические свойства магмы и пород несущественно сказываются на масштабе плавления по сравнению с величинами κ_2 , $\rho_{\text{фсф}}$, u ; 5) при $\Delta T = 0$ масштабы плавления в 2—3 раза больше, чем при $\Delta T = 100^\circ \text{C}$.

В заметных (в петрологическом смысле) масштабах плавление пород протекает за 3—5 млн. лет. Таким образом, плавление пород нижней коры при фильтрации летучих из мантии, в соответствии с проведенными расчетами, хотя и протекает быстрее, чем при кондукции, но все же это сравнительно медленный, даже в геологических масштабах времени, процесс.

ДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ ГРАНИТИЗИРОВАННЫХ ПОРОД С ОБРАЗОВАНИЕМ РАСПЛАВА ПОСТОЯННОГО ГРАНИТНОГО СОСТАВА

Согласно существующим представлениям, гранитизация — это метасоматический процесс, сопровождающийся привнесом щелочей и кремнекислоты (и выносом магния, кальция и железа), в результате которого твердая порода без расплавления и последующей кристаллизации магмы становится по составу и структуре более похожей на гранит, чем в первоначальном состоянии. Гранитизация обычно перерастает в магмообразование, когда породы плавятся под воздействием фильтрующегося потока летучих, которые предварительно их гранитизировали.

Задача динамики гранитизации без плавления по существу является конкретным случаем задачи динамики метасоматоза (см. главу 7). Если происходит плавление пород, первоначальный состав которых мало отличается от гранитного, то имеем дело с задачей конвективного плавления горных пород, рассмотренной в главе 5. Более общим является случай, когда плавление пород невозможно без их предварительной гранитизации — при условии, что температура глубинного флюида больше температуры плавления полностью или частично гранитизированных пород, но меньше температуры плавления неизмененных пород.

Если плавление породы возможно лишь тогда, когда при гранитизации в тыловой зоне метасоматической колонки образуется порода, близкая к гранитной эвтектике, то при плавлении образуется расплав постоянного гранитного состава. При этом возмож-

ны два случая: 1) скорость движения v_c тыловой зоны метасоматической колонки больше скоростей v_i ($i=1, 2$) конвективного теплопереноса в магме и породе, определяемых уравнениями (5.35) и (5.49); 2) $v_c < v_i$.

В первом случае процессы гранитизации и плавления гранитизированной породы взаимонезависимы, так что гранитизация протекает согласно законам теории динамики метасоматоза (см. главу 7), а плавление — согласно законам теории конвективного плавления пород (см. главу 5). Для реализации данного процесса необходимо, чтобы флюид имел высокую концентрацию компонентов, гранитизировавших породы [Шарапов В. Н., Голубев В. С., 1976]. Действительно, скорость движения тыловой зоны метасоматической колонки

$$v_c = \frac{u_2}{1 + \frac{(1 - \kappa_2) q'_0}{\kappa_2 C'_0}}, \quad (6.6)$$

где C'_0 и q'_0 — концентрация компонента, формирующего тыловую зону метасоматической колонки, во флюиде и породе (в г/см³ объема флюида и породы). Сопоставляя (6.6) с (5.49) при неравенстве $v_c > v_1$, получим следующее условие реализации процесса:

$$C'_0 > \frac{q'_0}{\kappa_1 + (1 - \kappa_1) \frac{\rho_M c_M}{\rho_F c_F}} \quad (6.7)$$

(поскольку $\kappa_2 \ll \kappa_1$, $\kappa_2 \ll 1$). Полагая $\rho_M c_M \approx \rho_F c_F$, имеем $C'_0 > q'_0$.

Обсудим задачу плавления гранитизирующейся породы при $v_c < v_1 < v_2$. В данном случае граница плавления породы перемещается по x со скоростью v_c . Поскольку $v_1 > v_c$, то температура образующейся магмы не будет существенно отличаться от начальной температуры флюида T_0 , так что при $0 \leq x \leq v_c t$ $T(x, t) = T_0$ ($x=0$ — нижняя граница плавления). Так как температура флюида, привносимого на границу плавления $l_1 = v_c t$, задается независимо (а не находится из решения, как в задаче конвективного плавления), то температура флюида при переходе через границу плавления $T_2(l(t) = T_2^*$ в общем случае будет выше температуры плавления гранитизированной породы $T_{пл}$ ($T_2^* > T_{пл}$) и должна определяться из уравнения баланса тепла на границе плавления. Благодаря условию $v_2 > v_c$ в области $x > l(t)$ неизменных пород существует зона $l_1(t) < x < l_2(t)$, $l_2 = v_2 t$, в которой $T_2(x, t) = T_2^*$. Тогда уравнение баланса тепла на границе плавления $x = l_1(t)$ запишется в виде

$$\begin{aligned} & [(1 - \kappa_2) \rho_{пл} L + (1 - \kappa_1) \rho_M c_M (T_0 - T_2^*)] \frac{dl_1}{dt} = \\ & = \kappa_1 \rho_F c_F u_1 T_0 - \kappa_2 \rho_F c_F u_2 T_2^*. \end{aligned} \quad (6.8)$$

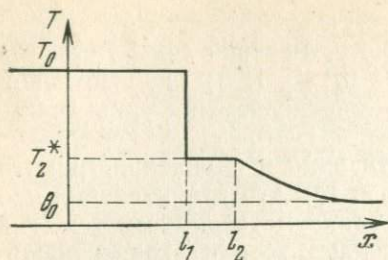


Рис. 16. Распределение температуры при фиксированном времени в системе «магма (область $x < l_2$) — вмещающая порода (область $x > l_2$)» для случая $v_c < v_1 < v_2$

Из (6.8) непосредственно следует выражение для температуры неизменных пород при $l_1 < x < l_2$

$$T_2^* = T_0 \frac{(1 - \kappa_2) \rho_n L v_c}{\kappa_1 \rho_\Phi c_\Phi \mu_1 - (1 - \kappa_1) \rho_m c_m v_c} \quad (6.9)$$

Распределение температуры неизменных пород при $x > l_2(t)$ находится так же, как и в задаче конвективного плавления пород (для случая $v_2 > v_1$) и имеет вид

$$T_2 = \theta_0 + (T_2^* - \theta_0) \frac{\operatorname{erfc} \left(\frac{x - v_2 t}{2 \sqrt{\alpha_2 t}} \right)}{\operatorname{erfc} \beta_2} \quad (6.10)$$

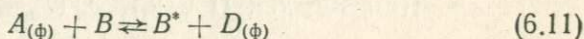
причем параметр β_2 определяется из трансцендентного уравнения (5.66). На рис. 16 схематически показано распределение температуры в системе при фиксированном времени для случая $v_c < v_1$, $v_1 = v_2$.

Аналогично анализируются случаи $v_c < v_1$, $v_1 = v_2$ и $v_c < v_2 < v_1$.

ДИНАМИКА ГРАНИТИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ ПОРОД С ОБРАЗОВАНИЕМ РАСПЛАВА ПЕРЕМЕННОГО ГРАНИТНОГО СОСТАВА

Судя по исследованию экзо- и эндоконтактных зон гранитоидных плутонов [Коржинский Д. С., 1952; Кузнецов Ю. А., 1964], при «магматическом замещении» пород происходит гранитизация не только вмещающих пород, но и возникающего расплава, состав которого в момент появления отличается от гранитной эвтектики.

Учитывая, что гранитизированные породы обычно весьма постепенно переходят в неизменную вмещающую среду, а также высокие температуры развития метасоматоза, приходится предполагать [Шарапов В. Н., Голубев В. С., 1976], что в этом случае протекают реакции типа изоморфного замещения (понижение основности плагиоклаза и т. п.). В противном случае в метасоматической колонке должны наблюдаться резкие границы между измененными и неизменными породами типа тех, что встречаются при гранитизации доломитов и доломитизированных известняков. Поэтому гранитизацию расплава флюидной фазой следует рассматривать как обратимый процесс, который формально может быть сопоставлен с реакциями изоморфного замещения вида



(знак (ϕ) относится к флюидной фазе). При этом образуется минерал B^* переменного состава, имеющий температуру плавления меньшую, чем температура плавления B .

Пусть в породе с увеличением содержания компонента A в результате протекания ряда реакций типа (6.11) непрерывно уменьшается температура плавления. Обозначим через q_{\min} минимальную концентрацию компонента A в породе, начиная с которой происходит конвективное плавление породы под действием потока летучих с температурой T_0 . Поскольку считается, что лимитирующей стадией процесса является реакция (6.11), то передняя граница фронта плавления $l_1(t)$ совпадает с координатой точки q_{\min} концентрационного фронта компонента A в системе. Компонент A флюидной фазы в таком случае взаимодействует с твердыми породами при $x > l_1(t)$, а при $x < l_1(t)$ — с магматическим расплавом. При анализе динамики процесса необходимо рассмотреть уравнения сохранения массы компонента A_ϕ в магме и породе, которые запишем в пренебрежении диффузией (см. главу 2) в форме

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0, \quad (i = 1, 2), \quad (6.12)$$

а совместно с уравнениями кинетики реакции (6.11) в форме (см. главу)

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \gamma_i [C_i - f(q_i)], \quad (i = 1, 2). \quad (6.13)$$

Здесь C_1 и C_2 — концентрации компонента A флюидной фазы в магме и породе, q_1 и q_2 — концентрации компонента в расплаве и породе, $f(q_i)$ — уравнение равновесия для реакции (6.11), γ_i — константа скорости реакции.

Будем искать решение системы дифференциальных уравнений (6.12), (6.13) при начальных и граничных условиях, отвечающих мгновенному контакту двух полуограниченных сред — магмы ($-\infty \leq x \leq 0$) и породы ($0 \leq x \leq \infty$):

$$\begin{cases} C_1(x, 0) = C_1(-\infty, t) = C_0; \\ q_1(x, 0) = q_1(-\infty, t) = q_0; \\ C_2(x, 0) = C_2(\infty, t) = 0; \\ q_2(x, 0) = q_2(\infty, t) = 0, \end{cases} \quad (6.14)$$

где q_0 — содержание компонента A в расплаве, равновесное с флюидной фазой концентрации C_0 .

Рассмотрим случай линейной изотермы реакции (6.11), что справедливо для разбавленных растворов (случай нелинейной изотермы может быть рассмотрен аналогично):

$$f(q_i) = \frac{q_i}{k_i}, \quad (i = 1, 2), \quad (6.15)$$

где k_i — константа распределения компонента A между породой и флюидом ($i=2$) или же между магмой и флюидом ($i=1$).

Условия на границе плавления можно записать в виде

$$\begin{cases} q_1(l, t) = q_{\min}, & C_1(l, t) = C_{\min} = \frac{q_{\min}}{k}, \\ C_2(l, t) = \frac{u_1}{u_2} C_{\min}, \end{cases} \quad (6.16)$$

причем $k = k_1$, а последнее условие в (6.16) получено из условия баланса вещества на границе плавления $x = l(t)$ при условии $\frac{dl}{dt} \ll u_i$ ($i = 1, 2$).

Для нахождения решения системы уравнений (6.12), (6.13) при условиях (6.14), (6.16) можно воспользоваться концепцией эффективной продольной диффузии, согласно которой размывание фронта растворенного во флюидной фазе вещества A , обусловленное конечной скоростью реакции (6.14), может быть интерпретировано как размывание под действием эффективной продольной диффузии с коэффициентом диффузии $D_{\text{пр}}$ [Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968]

$$D_{\text{пр}} = \frac{u_1^2 k^2}{v_1 (1+k)^2}. \quad (6.17)$$

Решение указанной системы уравнений для области $(-\infty \leq x \leq l_1(t))$ будем искать в виде

$$C_1 = A_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{x - v_c t}{2 \sqrt{\frac{D_{\text{пр}} t}{1+k}}} \right) + B_1, \quad (6.18)$$

$$q_1 = k C_1, \quad (6.19)$$

где

$$v_c = \frac{u_1}{1+k}. \quad (6.20)$$

Удовлетворяя (6.18) условию из (6.14), для постоянной интегрирования B_1 получаем

$$B_1 = C_0 - 2A_1.$$

Учитывая условие из (6.16), имеем

$$C_{\min} = A_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{l - v_c t}{2 \sqrt{\frac{D_{\text{пр}} t}{1+k}}} \right) + C_0 - 2A_1.$$

Чтобы данное равенство выполнялось при любом t , необходимо

$$\frac{l - v_c t}{2 \sqrt{\frac{D_{\text{пр}} t}{1+k}}} = \beta = \text{const},$$

откуда следует значение постоянной интегрирования A_1

$$A_1 = \frac{C_0 - C_{\min}}{1 + \operatorname{erf} \beta},$$

а также уравнение движения концентрационной точки C_{\min} , а следовательно, и границы расплавления

$$l = v_C t + 2\beta \sqrt{\frac{D_{\text{пр}} t}{1+k}}. \quad (6.21)$$

Для нахождения постоянной интегрирования β используем уравнение (6.8) баланс тепла на границе плавления $x=l(t)$, которое для рассматриваемого случая остается в силе (поскольку по предположению $\frac{dl}{dt} < v_i$, $i=1,2$). Дифференцируя (6.21) по t и подставляя в (6.8), находим, что уравнение (6.8) удовлетворяется при условии

$$\beta = 0. \quad (6.22)$$

Окончательно имеем следующее распределение концентрации компонента A в магме:

$$q_1 = q_{\min} + (q_0 - q_{\min}) \operatorname{erf} \left(\frac{|x - v_C t|}{2 \sqrt{\frac{D_{\text{пр}} t}{1+k}}} \right). \quad (6.23)$$

Полагая, что q_2 мало ($f(q_2) \ll C_2$), запишем вместо (6.13) следующее уравнение кинетики:

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = \gamma_2 C_2. \quad (6.24)$$

Будем искать решение системы дифференциальных уравнений (6.12), (6.24) для C_2 в виде концентрационной волны, распространяющейся в сторону положительных значений x со скоростью движения фронта расплавления, т. е. в виде

$$C_2 = a\psi(x - v_C t) = a\psi(\lambda), \quad (6.25)$$

где $a = \text{const}$. Подставляя (6.24) и (6.25) в уравнение (6.12), имеем

$$u_2 \frac{d\psi}{d\lambda} - v_C \frac{d\psi}{d\lambda} + \gamma_2 \psi = 0. \quad (6.26)$$

После интегрирования получаем

$$C_2 = A_2 \exp \left[-\frac{\gamma_2 (x - v_C t)}{u_2 - v_C} \right]. \quad (6.27)$$

Из условия (6.16) находим постоянную интегрирования A_2 . Окончательно имеем

$$C_2 = C_{\min} \frac{u_1}{u_2} \exp \left[- \frac{\gamma_2 (x - v_C t)}{u_2 - v_C} \right]. \quad (6.28)$$

Распределение компонента A в твердой фазе в измененных породах определяется подстановкой в (6.27) значения C_2 из (6.28) и интегрированием по t в пределах от $q=0$, $t = \frac{x}{u}$ до q_2 , t

$$q_2 = q_2^0 \left\{ \exp \left[- \frac{\gamma_2 (x - v_C t)}{u_2 - v_C} \right] - \exp \left(- \frac{\gamma_2 x}{u_2} \right) \right\}, \quad (6.29)$$

где

$$q_2^0 = k C_{\min} \frac{u_1}{u_2} \left(\frac{u_2}{v_C} - 1 \right) \approx k C_{\min} \text{ при } (k \gg 1).$$

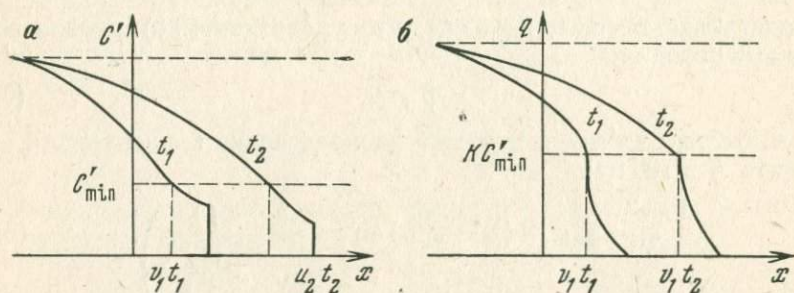


Рис. 17. Распределение компонента при гранитизации магмы и вмещающей среды во флюиде (а), магме и минералах вмещающих пород (б)

Решения (6.28) и (6.29) справедливы при значениях x от $v_1 t$ до $u_2 t$, т. е. от границы расплавления до границы проникновения магматогенного флюида во вмещающую среду. При $x > u_2 t$, где магматогенного флюида нет, $q_2 = 0$, $C_2 = 0$, что совпадает с соответствующими условиями из (6.17). На рис. 17 схематически показано распределение концентрации компонента A в системе. Для удобства здесь дана зависимость $C'(x, t)$ от x , где $C' = x_2 C$ — концентрация A в г/см^3 флюидной фазы. При этом, как легко видеть, $C'_1(l, t) = C'_2(l, t) = C'_{\min}$.

Что касается распределения температуры в системе, то оно аналогично изображенному на рис. 16. Однако в данном случае температура флюида (T_2^*) при переходе через границу плавления фактически совпадает с температурой плавления частично гранитизированной породы при $q_2 = q_{\min}$. Таким образом, если заданы теплогидродинамические параметры процесса, а также известна зависимость $T_{\text{пл}} = f(q_2)$, то определяя T_2^* по формуле (6.9), находим минимальную концентрацию гранитизирующего компонента

в породе ($T_2^* = f(q_{\min})$), при которой происходит конвективное плавление.

Аналогичным образом рассматривается гранитизация и плавление горных пород при диффузионном переносе тепла и массы в магматическом процессе. Анализ полученных решений позволяет выявить термодинамические условия плавления горных пород и оценить их пространственно-временные масштабы, а также найти признаки, отличающие конвективное плавление пород от кондуктивного [Шарапов В. Н., Голубев В. С., 1976].

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ КОНВЕКТИВНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ПОРОД*

На основе анализа результатов решения задачи динамики гранитизации и конвективного плавления горных пород, а также данных изучения разных типов начальных и граничных условий, В. Н. Шараповым предложены две модификации модели «магматического замещения» Д. С. Коржинского: 1) обобщенная, или мантийно-коровая; 2) коровая.

Первая модификация может быть сформулирована следующим образом [Шарапов В. Н., Голубев В. С., 1976; Беус А. А., Голубев В. С., 1979]. В некоторой области верхней мантии в зонах, сопряженных с глубинными («трансформными») разломами, развиваются фильтрующиеся потоки флюидов. Выше зоны генерации поток флюидов выщелачивает кремнезем, щелочные и некоторые другие металлы толщ верхней мантии и основания коры, базифицируя породы. Выше зоны базификации по разрезу коры, где концентрация этих компонентов во флюиде приближается к содержаниям, равновесным при данных давлениях и температурах с гранитной котектикой, а изменения термодинамических условий фильтрации флюида приводят к изменению кислотности и окислительного потенциала в растворе, начинается гранитизация, а затем и плавление пород коры. Над зоной гранитизации при определенных условиях может проявиться второй фронт базификации пород земной коры.

Существо второй модификации модели Д. С. Коржинского можно представить следующим образом. Пусть в основании коры Земли произошло расплавление пород из-за увеличения кондуктивного потока тепла из мантии. В результате явлений фракционирования, свободного конвектирования и других причин магма в верхней части очага оказалась пересыщенной летучими компонентами. Тогда из магмы в породы будет направлен конвективный поток летучих, который может вызвать их гранитизацию, а затем и плавление. Выше фронта гранитизации возможно проявление базификации пород.

* При написании настоящего раздела использованы материалы, полученные автором совместно с Ю. А. Кузнецовым и В. Н. Шараповым.

Если из образованных тем или другим способом коровых очагов магмы возникает интрузия магмы путем гидромеханического перемещения по магмоводам, то в камере при реализации определенных условий возможны гранитизация и конвективное плавление пород. Очевидно, что как возможность, так и масштабы проявления конвективного плавления пород земной коры в условиях различных магматических фаций глубинности весьма неодинаковы, так как набор факторов, регулирующих развитие данного процесса, может реализоваться лишь в определенном диапазоне глубин. В частности, положение верхнего и нижнего фронтов базификации в случае реализации мантийно-коровой модификации модели конвективного плавления, как и всех других фронтов (гранитизации, плавления), зависит от величины теплового потока, состава пород верхней мантии и коры. Положение нижней границы плавления в зоне глубинного разлома определяется следующими основными факторами: составом пород мантии в зоне генерации фильтрующегося потока; глубиной генерации потока флюидов; составом пород верхней мантии от зоны генерации до границы Мохо и составом пород коры выше границы Мохо.

Оценим вероятные масштабы и условия проявления процессов гранитизации и плавления при реализации коровой модели. Наиболее существенными факторами конвективного плавления пород является относительное объемное содержание флюидной фазы в расплаве и ее температура. Соотношение (5.53) позволяет указать, каков должен быть порядок этих величин, чтобы конвективное плавление стало возможным. Плотность гранитизированных пород порядка $\rho_{пл} = 2,6 \text{ г/см}^3$, а теплота плавления в присутствии воды в зависимости от минерального состава колеблется в интервале величин $L = 105 \div 293 \text{ Дж/г}$ (или $25 \div 70 \text{ кал/г}$). Теплоемкость водного флюида в интервале температур $600\text{—}1000^\circ\text{C}$ и давлении свыше $3 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$ (или 300 атм) порядка $3,14 \text{ Дж/г} \cdot ^\circ\text{C}$ (или $0,75 \text{ кал/г} \cdot ^\circ\text{C}$). По соотношению (5.53) проведены расчеты необходимого для конвективного плавления перегрева расплава над температурой плавления пород (табл. 3).

Температура плавления водонасыщенных граничных пород в коре меняется в интервале $T_{пл} = 640 \div 1000^\circ\text{C}$. По определениям температуры гомогенизации расплавленных включений в гранитных породах с гипабиссальной и субвулканических фациях температура магм достигает $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$. Эту температуру будем считать максимальной для глубинной магматогенной флюидной фазы. С учетом этих величин из данных табл. 3 видно, что для развития конвективного плавления относительное объемное содержание флюидной фазы при плотности $0,4\text{—}1 \text{ г/см}^3$ должно составлять не менее 0,5, так как при меньших значениях перегрева магмы нерелевантно велики.

Для случая $v_2 > v_1$ можно определить термодинамические условия, при которых параметр $\beta > 0$, т. е. когда в магме не происходит кристаллизации за счет кондуктивного отвода тепла от границы фазового раздела, а, напротив, происходит плавление вмещающих пород.

Перегрев расплава (флюида) над температурой плавления пород
в зависимости от изменения параметров процесса

c_{ϕ} Дж/г·К	ρ_{ϕ} , г/см ³	χ_1	$\Delta T = T^* - T_{\text{пл}}$, °С		
			$L_1 = 105$ Дж/г	$L_2 = 210$ Дж/г	$L_3 = 290$ Дж/г
3,14	1	0,01	7500	15000	24000
		0,1	750	1500	2400
		0,3	275	550	880
		0,5	145	290	400
		0,7	100	200	340
		0,9	92	185	260
		0,5	245	490	700
		0,8	170	340	650
	0,4	0,5	437	875	900
		0,8	192	385	560
4,18	1	0,1	625	1250	1800
		0,5	125	250	360
		0,8	77	155	220

щающей среды за счет как конвекции, так и кондукции. Проведены расчеты параметра β для этого случая, который реализуется, когда $\frac{\chi_1 \rho_{\phi} c_{\phi} (T_0 - T_{\text{пл}})}{\chi_2 L \rho_{\text{пл}}} > 1$. В расчетах приняты следующие параметры сред: $\chi_2 = 0,01 - 0,1$; $0,5 < \chi_1 < 0,9$; $\lambda_1 = 9,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/см·с·°С (или $2 \cdot 10^{-3}$ кал/см·с·°С); $\alpha_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ см²/с; $\rho_{\text{м}} = 2,5$ г/см³; $c_{\text{м}} = 0,94$ Дж/г·°С (или 0,2 кал/г·°С), $c_{\phi} \rho_{\phi} = 3,3 \div 4,2$ Дж/см³·°С (или 0,8—1 кал/см³·°С); $\rho_{\text{пл}} = 2,6 \div 2,8$ г/см³; $L = 167 \div 293$ Дж/г; (или 40 ÷ 70 кал/г); $\Delta T = T_0 - T_{\text{пл}} = 50 \div 450$ °С. Из этих результатов следует, что $\beta > 0$, если $(T_0 - T_{\text{пл}}) \geq 200$ °.

Дополняя уже сделанные выводы, для случая $v_1 > v_2$, укажем необходимые и достаточные условия для широких масштабов конвективного плавления: объемное содержание флюидной фазы в силикатной жидкости должно быть не ниже 0,5; разность температур между начальной температурой магмы и температурой плавления вмещающей породы должна быть не ниже 200°; давление в системе должно быть не ниже $(1,5 - 2) \cdot 10^8$ Н/м² (или 1,5—2 кбар). Из условия (5.53) следует, что в данном случае плотность флюида должна быть не меньше 0,60 г/см³ при теплоемкости его не ниже 3,14 Дж/г·°С (или 0,75 кал/г·°С). Рассматриваемый случай конвективного плавления наиболее вероятен на относительно небольших глубинах, где плотность флюидной фазы невелика.

Для случая $v_2 = v_1 = v$ были сделаны вычисления при тех же параметрах сред, что и для $v_2 > v_1$, а также при $\Delta T = (T_{\text{пл}} - \theta) = (0 \div 600)$ °. Для проявления конвективного плавления (когда $v_2 = v_1$, $\beta > 0$) необходима реализация еще более узкого диапазона

термодинамических условий. Действительно, требования, сформулированные выше для случая $v_2 > v_1$, дополняются еще одним — начальная температура пород должна быть близка ее температуре плавления. Допустимые величины $\Delta T = T_{пл} - \theta$ при $\beta > 0$ не превышают 100° , а удельная теплота плавления пород не должна превышать $9,4 \cdot 10^3$ Дж/см³ (или 0,2 ккал/см³), т. е. это могут быть породы, состав которых мало отличается от состава гранита. Иными словами, предварительная метасоматическая гранитизация вмещающих пород, если их состав отличается от гранитного, является необходимым условием проявления конвективного плавления на глубинах, где удельная теплоемкость пород и флюида одинаковы.

Допустим, магматический расплав гранитного состава контактирует с базальтовой породой. Возможность плавления последней флюидом, выделяющимся из гранитной магмы, весьма проблематична. Но если в результате предварительной гранитизации состав породы изменится таким образом, что будет отличаться несущественно от гранитного, вероятность плавления весьма увеличится.

Таблица 4

Масштабы конвективного плавления пород гранитного состава потоком флюидов

Условия	t , годы	$l(t)$, м	Условия	t , годы	$l(t)$, м
$\kappa_2 = 0,005$ $u_2 = 10^{-5}$ см/с	10^4	$3 \cdot 10^3$	$\kappa_2 = 0,001$ $u_2 = 10^{-5}$ см/с	10^5	$6 \cdot 10^2$
	10^5	$3 \cdot 10^4$		10^6	$6 \cdot 10^3$
$\kappa_2 = 0,005$ $u_2 = 10^{-7}$ см/с	10^4	30	$\kappa_2 = 0,001$ $u_2 = 10^{-7}$ см/с	10^6	60
	10^5	$3 \cdot 10^2$		10^7	$6 \cdot 10^3$
	10^6	$3 \cdot 10^3$		10^8	$6 \cdot 10^3$
	10^7	$3 \cdot 10^4$			

Действительно, произведение $L\rho_{пл}$ при этом уменьшается приблизительно вдвое, в то же время температура плавления породы в присутствии водного флюида может снизиться на сотни градусов [Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И., 1971].

Рассчитаем масштабы конвективного плавления горных пород, ведущего к образованию незональных гранитных плутонов, в простейшем случае при $\beta = 0$, когда плавление определяется только конвективным теплопереносом ($l(t) = vt$). С учетом возможного диапазона вариации параметров были оценены возможные масштабы плавления пород при $u_2 = 10^{-5} \div 10^{-7}$ см/с; $\kappa_2 = 0,05 - 0,001$; $\rho_{ф} = 1$ г/см³; $c_{ф} = 4,18$ Дж/г·°С (или 1 кал/г·°С); $\rho_{п} = 2,6$ г/см³; $c_{п} = 0,94$ Дж/г·°С (или 0,2 кал/г·°С). В табл. 4 приведены типичные результаты расчетов.

Рассмотрим по теоретической зависимости (6.21) масштабы развития конвективного плавления, когда происходит гранитиза-

ция не только пород, но и образующегося магматического расплава.

О величине γ_1 , входящей в формулы (6.17), (6.21), можно судить на основе экспериментальных исследований о скоростях массообмена между газовыми пузырями и жидкостью. Величину u_1 можно вычислить по уравнению Стокса, учитывая данные о вязкости водонасыщенных гранитных расплавов, а также размеры пузырей в стеклах, лавах и плутонических породах. О величине k можно судить по коэффициентам распределения между водяным паром и жидкостью, предельной величиной k следует считать единицу. Значения величин β и κ_1 уже обсуждались. Для расчетов использовались следующие вариации значений параметров: $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma = 10^{-2} \div 10^{-3}$ 1/с; $u_1 = 10^{-4} \div 10^{-7}$ см/с; $\kappa_1 = 0,5 \div 0,9$; $\beta = 0,05 \div 0,2$; $k = 10^{-3} \div 1$.

Как следует из (6.21), при $\beta > 0$ масштабы расплавления могут существенно зависеть от величины $D_{пр}$. Расчеты для этого случая по зависимостям (5.58), (6.17), (6.21) приведены в табл. 5. При

Таблица 5

Масштабы конвективного плавления при гранитизации вмещающих пород и магмы

Время t , годы	I			II		
	u_1 , см/с	$D_{пр}'$, см ² /с	l , м	u_1 , см/с	$D_{пр}'$, см ² /с	l , м
10^3	10^{-7}	10^{-7}	15	10^{-6}	10^{-6}	150
10^4	10^{-7}	10^{-7}	150	10^{-6}	10^{-6}	1500
10^5	10^{-7}	10^{-7}	1500	10^{-6}	10^{-6}	$15 \cdot 10^3$
10^6	10^{-7}	10^{-7}	15000	10^{-6}	10^{-6}	$15 \cdot 10^4$

Продолжение табл. 5

Время t , годы	III			IV		
	u_1 , см/с	$D_{пр}'$, см ² /с	l , м	u_1 , см/с	$D_{пр}'$, см ² /с	l , м
10^3	10^{-5}	10^{-7}	1500	10^{-4}	10^{-6}	$15 \cdot 10^3$
10^4	10^{-5}	10^{-7}	$15 \cdot 10^3$	10^{-4}	10^{-6}	$15 \cdot 10^4$
10^5	10^{-5}	10^{-7}	$15 \cdot 10^4$	10^{-4}	10^{-6}	$15 \cdot 10^5$
10^6	10^{-5}	10^{-7}	$15 \cdot 10^5$	10^{-4}	10^{-6}	$15 \cdot 10^6$

$\beta = 0$ масштабы развития конвективного плавления определяются лишь конвективным теплопереносом ($l(t) = vt$), они мало отличаются от приведенных в табл. 5. Сопоставление табл. 4 и 5 убеждает в том, что масштабы конвективного плавления мало различаются в случаях, когда протекает предварительная гранитизация и когда плавятся породы, состав которых первоначально не отличается от состава гранитного расплава.

Скорость перемещения границы фазового перехода при конвективном плавлении существенно зависит от скорости фильтрации флюида, а при $\beta=0$ она полностью определяется скоростью фильтрации флюида в породе (u_1) или скоростью перемещения фазы в магме (u_2). Поэтому масштабы конвективного плавления можно в первом приближении оценить по возможным значениям u_1 или u_2 (они связаны уравнением неразрывности $\kappa_1 u_1 = \kappa_2 u_2$). Скорости фильтрации больше 10^{-5} см/с на глубинах свыше 4—5 км в нетрещинных зонах маловероятны, так как открытая пористость даже в неметаморфизованных осадках здесь небольшая.

Пористость метаморфических пород, измеренная в лабораториях, равна 0,02—0,001 [Пэк А. А., 1968]. Проницаемость таких пород весьма невелика; так, их газовая проницаемость не выше 10^{-3} — 10^{-4} мдарси. Учитывая эти данные, полагаем, что в толщах метаморфических и метаморфизованных метапелитов, граувакк и т. п. в земной коре скорости фильтрации вне трещиноватых зон ниже 10^{-5} см/с. На основе оценок величины u_1 по расчету скоростей подъема пузырей получим примерно эту же величину максимально вероятных значений скоростей фильтрации.

При скоростях фильтрации $u_2 = 10^{-7} + 10^{-8}$ см/с скорость перемещения фазовой границы при конвективном плавлении существенно зависит от кондуктивной составляющей, так как даже для больших отрезков времени значения первого и второго членов в уравнениях (5.47), (6.21) сопоставимы. В таких случаях масштабы плавления практически того же порядка, что и при анатексисе, когда реализуется кондуктивное плавление пород. Следовательно, на больших глубинах плавление пород при гранитизации практически определяется кондукцией, а ее масштабы можно оценить, используя классическую постановку задачи Стефана.

Определить достоверно глубины, где в процессах магмообразования господствует кондуктивный теплоперенос, весьма сложно, так как информация о физических свойствах пород на больших глубинах незначительна. Полевые наблюдения показывают, что в области перехода от гранулитовой к амфиболитовой фации процессы метасоматической гранитизации широко распространены. Из анализа значений пористости и проницаемости пород гранулитовой фации [Пэк А. А., 1968] можно заключить, что, вероятно, уже в верхах разреза гранулитовой фации процессы конвективного плавления затухают, и на больших глубинах преобладает кондуктивный анатексис.

Проведенные расчеты, а также экспериментальные данные о растворимости воды в гранитном расплаве и другие материалы в совокупности можно представить графически. На рис. 18 приведены экспериментальные данные о температуре плавления водонасыщенной гранитной породы (а) и о растворимости в гранитном расплаве воды (б) как функции литостатического давления P ; показаны предполагаемые изменения плотности водной флюидной фазы с глубиной (в), а также зависимость $\Delta T = T^* - T_{пл}$ от P (г). Сопоставляя эти рисунки, можно указать критические зоны глубин

(д), где прекращается конвективное плавление, ход которого определяется в первую очередь пересыщением магмы водой и плотностью флюидной фазы. Так, на глубинах, меньше 3—4 км от поверхности, плотность флюидной фазы при $T > 700^\circ\text{C}$ меньше $0,3 \text{ г/см}^3$. Даже при весьма больших величинах ΔT процесс конвективного плавления пород в заметных геологических масштабах может протекать лишь при нереально больших температурах рас-

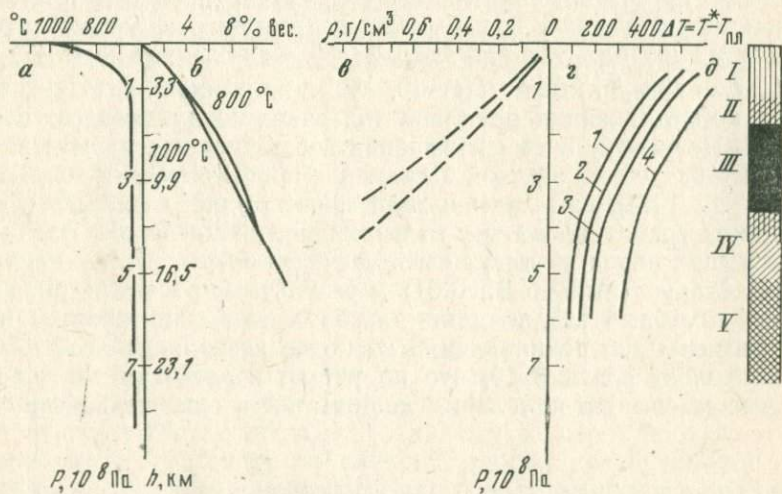


Рис. 18. Возможное проявление характера конвективного плавления пород в земной коре (д) на основе анализа разных термодинамических факторов (а, б, в, г).

Зоны: I — метасоматической гранитизации, небольшие участки контактного плавления; II — метасоматической гранитизации, затухания конвективного плавления; III — развития конвективного плавления; IV — затухания конвективного плавления, проявления палингенеза и сопутствующего метасоматоза; V — развития анатексиса и гранитизации.

Зависимость ΔT от P построена при следующих значениях параметров: 1 — $\kappa_1=0,8$, $L=104,5 \text{ Дж/г}$; 2 — $\kappa_1=0,5$, $L=104,5 \text{ Дж/г}$; 3 — $\kappa_1=0,8$, $L=209 \text{ Дж/г}$; 4 — $\kappa_1=0,5$, $L=209 \text{ Дж/г}$

плава. Поэтому здесь возможно развитие метасоматической гранитизации, тогда как плавление пород маловероятно. На глубинах 6—7 км, где плотность флюидной фазы может быть порядка $0,3\text{—}0,4 \text{ г/см}^3$, а величины $\kappa_1 \geq 0,5$, необходимый перегрев расплава ΔT реален. По-видимому, в этом диапазоне глубин проходит верхняя граница развития в широких масштабах конвективного плавления. Зона глубин, где давления заключены в интервале $(1\div 2) \cdot 10^8 \text{ Па}$ (или 1—2 кбар), является переходной. Здесь затухают процессы конвективного плавления и, вероятно, наиболее широко проявляется метасоматическая гранитизация. На глубинах, где давление выше 4 кбар (или $4 \cdot 10^8 \text{ Па}$), растворимость воды в гранитном расплаве столь высока, что допустить здесь значение $\kappa_1 > 0,5$ невозможно, а, следовательно, невозможно и развитие в широких масштабах конвективного плавления вмещающих магму пород.

Учитывая вариацию величин всех параметров, ответственных за проявление конвективного плавления вмещающих магму пород,

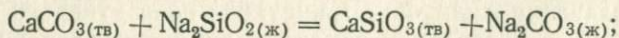
полагаем, что развитие «магматического замещения» в коре отвечает довольно узкому диапазону глубин. Выше и ниже зоны конвективного плавления проявляется метасоматическая гранитизация и кондуктивное плавление. Вероятно, максимальные масштабы развития конвективного плавления отвечают диапазону глубин 6—11 км от поверхности земли (см. рис. 18).

Конвективное плавление может развиваться в связи с перемещенными из очага магмами. В этом случае процессы плавления стенок магматической камеры могут проходить в весьма ограниченных масштабах, так как здесь $\beta_1 < 0$. Как следует из (5.47), при $t < t_0$, $t_0 = 4\beta_1^2 \alpha_1 / v^2$ имеем $l(t) < 0$, т. е. при времени $t < t_0$ происходит кристаллизация расплава (за счет кондуктивного отвода тепла). Поскольку время пузырения перемещенных магм невелико в масштабах геологической шкалы времени [Голубев В. С., Шарпов В. Н., 1974], как малы и запасы избыточного флюида в перемещенной гранитной магме, то и ожидаемые масштабы плавления вмещающих пород не могут быть значительными. Если учесть данные С. Мацуо (Matsuo S., 1961) и результаты расчетов, представленные в табл. 4 и 5, то даже для батолитовых интрузивов получим размеры зон расплавления не более нескольких сот метров. Но поскольку здесь $\beta < 0$, что не учтено в расчетах, то действительные масштабы плавления должны быть еще меньшими.

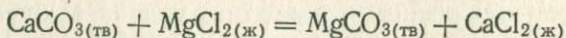
Глава 7

ДИНАМИКА МЕТАСОМАТОЗА

Под метасоматозом понимают процессы изменения минерального состава породы (замещения одних минералов другими) путем взаимодействия между поровым раствором и породой. При этом растворение минералов породы и образование новых минералов обычно происходят одновременно, так что при замещении порода в целом сохраняет твердое состояние. Метасоматоз совершается путем необратимых гетерогенных химических реакций между раствором и породой. Примером метасоматических процессов могут служить реакция замещения кальцита волластонитом



реакция замещения известняка магнезитом



и т. п. Наряду с этим метасоматоз происходит путем выщелачивания минералов породы и одновременного отложения привносимых раствором компонентов с образованием метасоматически отложенных минералов. Метасоматоз может протекать без существенного изменения объема породы в процессе замещения (изохорический процесс).

По способу переноса реагирующих веществ подвижной фазы (жидкой или газообразной) обычно различают два предельных случая метасоматоза: диффузионный и фильтрационный. Фильтрационный метасоматоз протекает при фильтрации растворов, вступающих в обменные реакции с породами. Если фильтрация неравновесного с породой раствора отсутствует, то взаимодействие его с породой происходит при диффузии растворенных веществ. Такая классификация метасоматических процессов, введенная Д. С. Коржинским, удобна. В то же время она несколько условна, так как фильтрация всегда сопровождается диффузией растворенных веществ. Однако если скорость фильтрации или длительность процесса достаточно велики, то диффузионным переносом вещества можно пренебречь и рассматривать в этом случае метасоматоз как чисто фильтрационный процесс.

Наиболее характерное проявление метасоматоза в природе — зональность, когда метасоматические породы постепенно или резко изменяют свой состав, формируя закономерную последовательность метасоматических зон. Д. С. Коржинский [1969] рассматривал теорию метасоматической зональности для случаев фильтрации (фильтрационный метасоматоз) и диффузии (диффузионный метасоматоз) растворенных веществ, используя дифференциальные уравнения баланса массы этих веществ и уравнения равновесия, связывающие состав твердых и жидкой фаз. При условии, что исходный состав раствора постоянный, теория предсказывает одновременное формирование непрерывно разрастающихся метасоматических зон с резкими границами, в которых число минералов по направлению от неизменной породы убывает на единицу вплоть до мономинеральной тыловой зоны. Из теории следует критерий различий фильтрационной и диффузионной зональности: при диффузии — полное проявление переменного состава минералов, при фильтрационном процессе — переменный состав минералов или не проявляется вообще, или проявляется весьма незначительно.

Учет кинетики метасоматических реакций позволил автору совместно с В. Н. Шарповым установить зависимость строения метасоматической колонки от типа протекающих в системе «раствор — порода» обменных реакций.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ДИНАМИКИ МЕТАСОМАТОЗА

Основная задача теории динамики метасоматоза — выявить на основе изучения определенной модели процесса распределение концентраций реагирующих веществ в пространстве и времени при начальных и граничных условиях. Сформулируем следующую модель. Предположим, что вмещающие породы однородны. Неравновесный с породой многокомпонентный раствор фильтруется в поровом пространстве в направлении, принятом за ось x , с постоянной скоростью u . Допустим, что в области $x < 0$ раствор слабо взаимодействует с окружающими породами (что может быть обусловлено определенным составом пород) и это взаимодействие

можно не учитывать. Выше сечения $x=0$ раствор вступает в обменные реакции с породами. Таким образом, нижняя граница метасоматически измененных пород в принятой модели условно предполагается резкой. Требуется определить распределение концентраций растворенных C_i и образующихся в твердой фазе q_i ($i=1, 2, \dots, n$) в результате реакций веществ в среде в любой момент времени.

Данная задача может быть решена путем использования уравнений материального баланса мигрирующих веществ и уравнений кинетики обменных реакций с породами [Голубев В. С., 1970]. Уравнение материального баланса растворенного i -вещества имеет вид

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} - D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 0, \quad (7.1)$$

где D_i — коэффициент диффузии i -вещества. Скорость взаимодействия i -вещества со средой определяется в общем случае концентрациями всех веществ в подвижной и неподвижных фазах и константами скоростей химических реакций. Эту зависимость можно записать в общей форме следующим образом:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \varphi_i(C_j, q_j, k_i), \quad (j = 1, 2, \dots, n), \quad (7.2)$$

где вид функции φ_i определяется типом обменных реакций раствора с породой.

Скорость химических реакций раствора с породой зависит от температуры, при которой протекают реакции, согласно уравнению Аррениуса

$$k_i = k_{i0} e^{-\frac{E_i}{RT}}, \quad (7.3)$$

где k_{i0} — константа, характерная для данной реакции; E_i — энергия активации реакции с участием i -компонента.

Гидротермальный раствор, производящий метасоматическое преобразование породы, имеет другую температуру, чем вмещающие породы. В процессе фильтрации он обменивается теплом с вмещающими породами. Вследствие этого температура раствора не остается постоянной, а меняется в пространстве и времени. Взаимодействие раствора с породами в общем случае протекает в неизотермических условиях. Для характеристики динамики метасоматоза необходимо знать распределение температуры раствора T (и пород θ) в среде в любой момент времени, так как величина T посредством выражения (7.3) входит в уравнение кинетики (7.2). Функции T и θ могут быть найдены путем решения дифференциальных уравнений сохранения количества тепла в фильтрующемся растворе (в частном случае эти уравнения имеют вид (5.1) — (5.3)).

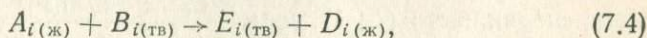
Решение системы уравнений (7.1) — (7.3), (5.1) — (5.3) неизотермического метасоматоза для необратимых реакций первого

порядка [Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1974] позволило установить существование начальной нестационарной стадии динамики метасоматоза, в которую размывание фронтов замещения наряду с кинетическими и гидродинамическими факторами (как и в изотермическом процессе) определяется теплофизическими свойствами раствора и породы. Нестационарная стадия переходит в квазистационарную, когда фронты замещения перемещаются по x с той же скоростью, что и в изотермическом процессе. Поскольку скорости движения теплового и концентрационного фронтов различны, то асимптотически метасоматоз протекает как изотермический процесс.

Следовательно, изменение температуры раствора в ходе процесса (за счет теплообмена с породами) влияет лишь на распределение концентраций метасоматических минералов на фронтах замещения. В то же время скорости движения этих фронтов, а следовательно, и характер образующейся зональности не зависят от температурного фактора. В настоящее время данные по распределению концентраций минералов на фронтах замещения практически неизвестны, имеются сведения лишь об изменении минерального состава в зонах метасоматических колонок. Характер такого изменения может быть установлен с помощью изотермической теории динамики метасоматоза.

ДИНАМИКА МЕТАСОМАТОЗА ПРИ ПРОТЕКАНИИ НЕЗАВИСИМЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим зависимость характера развития метасоматической зональности от типа химической реакции между раствором и породой для сформулированной выше модели процесса. Пусть растворенные вещества вступают в независимые реакции с минералами породы, одновременно замещая их по схеме



где B_i , E_i обозначают исходный и образующийся в результате замещения минералы; A_i , D_i — растворенные вещества. В реакции (7.4) происходит привнос одних (A_i) и вынос других (D_i) компонентов; при этом число вновь образованных E_i минералов по мере протекания процесса увеличивается, но общее число минералов (n) в породе неизменно.

Уравнение скорости реакции (7.4) в случае, если она следует первому порядку по растворенному веществу A_i имеет вид

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i C_i. \quad (7.5)$$

Примем, что начальные и граничные условия задачи характеризуются отсутствием раствора в области $x > 0$ в начальный момент времени $t = 0$ и наличием постоянной концентрации C_{i0} непрерывно поступающего в область $x > 0$ раствора, т. е.

$$\begin{cases} C_i(x, 0) = 0, & q_i(x, 0) = 0, \\ C_i(0, t) = C_{i0}. \end{cases} \quad (7.6)$$

Сформулированная задача описывается уравнениями, аналогичными уравнениям (4.2), (4.35) (если ввести знак « i ») задачи динамики фильтрационного массообмена при учете продольной диффузии. Поэтому динамика метасоматоза характеризуется начальной нестационарной стадией (для времени $t < \tau_i + \frac{x}{u}$, где $\tau_i = q_{i0}/kC_{i0}$ — время полного замещения в сечении $x=0$ минерала B_i на минерал E_i с предельной концентрацией q_{i0}) и квазистационарной, в которую концентрационные фронты веществ перемещаются по x со скоростью (4.37).

Поскольку скорости движения концентрационных фронтов минералов E_i неодинаковы, то формируется метасоматическая колонка с зонами различного минерального состава. Зоны одновременно разрастаются пропорционально времени процесса, причем линейный размер i -зоны с постоянным числом определенных минералов равен

$$\lambda_i = v_{i-1}t - v_i t. \quad (7.7)$$

Максимальное число метасоматически образованных минералов (n), равное числу протекающих реакций, находится в первой от сечения $x=0$ зоне, а при переходе к последующим число замещенных минералов в соседних зонах убывает на единицу вплоть до неизменной породы. Последовательность расположения зон определяется соотношением величин v_i . Если $v_i > v_{i-1}$ ($i=1, 2, \dots, n-1$), то можно сказать, что вещество A_i более «подвижно», чем A_{i-1} . Ряд «подвижности» компонентов раствора и породы, как видно из (4.37), определяется соответствующей комбинацией величин $k_i, D_i, u, C_{i0}, q_{i0}$. В чисто фильтрационном процессе i -компонент «подвижнее» ($i+1$), если $\frac{C_{i0}}{q_{i0}} > \frac{C_{i+1,0}}{q_{i+1,0}}$ [см. (4.2)].

Применяя результаты изучения диффузии и массообмена в горных породах при исследовании динамики метасоматоза, легко выявляются следующие закономерности формирования метасоматической зональности:

1) в квазистационарную стадию между концентрациями компонентов в жидком и твердом состоянии на фронтах замещения существует линейная зависимость типа

$$\frac{q_i}{C_i} = \frac{q_{i0}}{C_{i0}}; \quad (7.8)$$

2) линейное условие (7.8) стационарности фронтов замещения, а также скорости их движения не зависят от порядка необратимых реакций, влияющего лишь на характер распределения концентраций в подзонах метасоматической колонки, образованных минералами соседних зон;

3) резкие границы зон формируются в определенном интервале скоростей фильтрации [при условиях (4.41)], когда несущественно влияние конечной скорости реакций и продольной диффузии на размывание концентрационных фронтов реагирующих веществ.

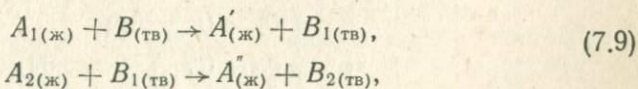
Когда метасоматоз протекает путем выщелачивания породы и одновременного отложения привносимых раствором компонентов, характер зональности определяется соотношением числа привносимых и выщелачиваемых компонентов. В предельном случае, когда привносится лишь один компонент, формируется метасоматическая колонка, в которой число минералов соседних зон возрастает на единицу по направлению от тыловой мономинеральной зоны к неизменной породе (подробнее см. ниже). Обратная картина зональности будет наблюдаться при протекании параллельных реакций, когда определенный минерал породы взаимодействует с несколькими растворенными веществами, образуя ряд минералов. В этом случае возможно формирование ритмической метасоматической зональности.

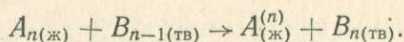
Учет лимитирующих стадий гетерогенных реакций замещения (см. главу 4) принципиально не изменяет закономерности динамики метасоматоза, основанной на формальной кинетике [уравнения (7.1), (7.5)], хотя и вносит определенные коррективы в нее. Так, при большой скорости растворения минерала породы концентрация образующегося минерала может не достигать концентрации исходного («частичное замещение») из-за уноса растворенного вещества породы потоком. Благодаря существованию подвижной зоны полного растворения замещаемого минерала тыловая граница метасоматической зоны имеет в общем случае нерезкий характер.

ДИНАМИКА МЕТАСОМАТОЗА ПРИ ПРОТЕКАНИИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для природных реакций замещения во многих случаях свойствен последовательный характер. Путем последовательных реакций осуществляется, в частности, гидротермальный синтез многих сложных силикатов и алюмосиликатов [Калинин Д. В., 1973]. Развитие таких реакций, по-видимому, характерно для образования скарнов, грейзенов и т. д.

В качестве основной схемы рассмотрим формирование метасоматической колонки путем последовательных реакций с участием растворенных веществ A_i ($i=1, 2, \dots, n$), минерала B неизменной породы и промежуточных минералов B_i ($i=1, 2, \dots, n-1$):





Примером подобного рода замещений может служить последовательность реакций при образовании известковых скарнов (см. ниже).

Динамика метасоматоза характеризуется уравнением (7.1) баланса массы растворенного i -вещества и кинетики реакции с его участием (которую примем протекающей по первому порядку)

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i C_i - k_{i+1} C_{i+1}. \quad (7.10)$$

Для нахождения решения задачи воспользуемся принципом пространственной разобщенности последовательных реакций. Поскольку концентрации веществ в исходном растворе неодинаковы, то в силу закона сохранения массы их концентрационные фронты перемещаются по x с разными скоростями. Поскольку реакции замещения происходят на фронтах замещения, то асимптотически (для квазистационарной стадии) каждая из n -реакций протекает пространственно разобщенно в разных сечениях потока. Поэтому вместо уравнения кинетики (7.10) для описания квазистационарной стадии процесса следует использовать уравнение (7.5).

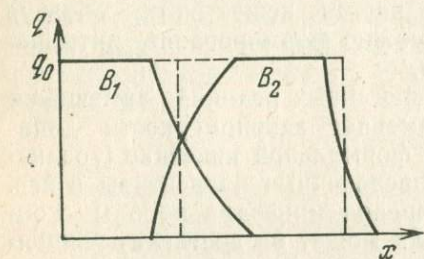


Рис. 19. Распределение концентраций метасоматических минералов по x при протекании двух последовательных реакций

Решение системы уравнений (7.1), (7.5) при условиях (7.6) имеет вид (4.8), (4.9), (4.36), (4.37) (если ввести знак « i »). Это решение характеризует лишь передовой фронт концентрационного профиля минерала B_i . Профиль тыловой зоны находится из условия баланса $q_i + q_{i+1} = q_0$.

Таким образом, при протекании последовательных реакций (7.9) в простейшем случае наблюдается развитие мономинеральных зон (при замещении мономинеральной породы), между которыми имеются подзоны биминеральных парагенезисов (рис. 19).

Известно, что при образовании колонки последовательного замещения известковых скарнов (см. ниже) часто образуются мономинеральные зоны с резкими границами. Данный предельный случай вытекает из теории при выполнении неравенства (4.41); при этом решение примет вид [ср. с (4.25)]:

$$q_i = \begin{cases} 0, & (x > v_i t); \\ q_{i0}, & (v_{i+1} t < x < v_i t); \\ 0, & (x < v_{i+1} t); \end{cases} \quad (7.11)$$

где q_{i0} — предельная концентрация образующегося минерала B_i . Из (7.11) следует образование резких фронтов метасоматических зон, перемещающихся по x с постоянной скоростью

$$v_i = \frac{u}{1 + \frac{q_{i0}}{C_{i0}}} \quad (7.12)$$

Следовательно, формирование зональности с n -зонами, разрастающимися со временем по зависимости (7.7), происходит при условии $\frac{q_{i0}}{C_{i0}} < \frac{q_{i+1,0}}{C_{i+1,0}}$. Если это неравенство не выполняется, некоторые зоны могут не образовываться.

Аналогично анализируется динамика метасоматоза при протекании последовательных реакций иного типа, в частности, когда во взаимодействие с промежуточными минералами вступает одно и то же растворенное вещество. Закономерности динамики метасоматоза при протекании определенного типа параллельно-последовательных реакций [Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1974] близки рассмотренному случаю последовательных реакций.

ДИНАМИКА ДИФФУЗИОННОГО МЕТАСОМАТОЗА

Закономерности формирования метасоматической зональности при диффузионном массопереносе первоначально исследовал Д. С. Коржинский (1952_{1,2}, 1969) на основе концепции «мозаичного» равновесия. Позднее они рассматривались нами [Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1974] и рядом других авторов [Жариков В. А., Власова Д. К., 1961; Щербань И. П., 1975]. При этом были получены принципиально разные результаты: по данным Д. С. Коржинского, В. А. Жарикова, Д. К. Власовой, И. П. Щербаня, мощность λ_i ($i=1, 2, \dots, n$) зон метасоматической колонки пропорциональна корню квадратному из времени ($\lambda_i \sim \sqrt{t}$), в то время как по нашим данным, с учетом конечных скоростей реакций замещения, $\lambda_i \sim t$. Кроме того, в решении (4.20), (4.36), (4.37), характеризующем динамику метасоматоза при одновременном учете фильтрации и диффузии (а при $u=0$ — и динамику диффузионного метасоматоза), как уже отмечалось [Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1974], не удается осуществить предельный переход $k=\infty$, соответствующий резким фронтам замещения.

Указанные затруднения теории разрешаются, если учесть, что решение (4.20), (4.36), (4.37) отвечает случаю, когда метасоматические реакции протекают в кинетической области, причем в результате замещения происходит существенное увеличение пористости породы (см. главу 4). Если же реакции замещения протекают в диффузионной области кинетики, закономерности динамики процесса становятся существенно иными; именно этот случай и рассматривался в литературе.

Обсудим динамику метасоматоза в диффузионной области. Полагая в (4.8) $k = \infty$, имеем следующее условие на подвижной границе замещения (для удобства знак « i » можно не вводить):

$$x = l(t), \quad C = 0, \quad (7.13)$$

В этом случае наблюдается скачок концентрации q при $x = l(t)$, так что при $0 \leq x \leq l(t)$ $q = q_0$ и $q = 0$ при $l(t) < x < \infty$. Здесь, в отличие от рассмотренного выше случая, отсутствует функциональная связь между q и C . Задача формулируется относительно C и описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (0 \leq x \leq l(t)). \quad (7.14)$$

В силу сохранения вещества

$$\int_0^{l(t)} (q_0 + C) dx = -D \int_0^t \frac{\partial C(0, t)}{\partial x} dt,$$

откуда дифференцированием по t получим с учетом (7.13)

$$q_0 \frac{dl}{dt} = -D \frac{\partial C(l, t)}{\partial x}. \quad (7.15)$$

Решение уравнения (7.14) имеет вид [Карслоу Г., Егер Д., 1964]:

$$C = A \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + B,$$

где A и B — постоянные интегрирования.

В силу граничного условия (4.3) $B = C_0$. Удовлетворяя искомое решение условию (7.13), найдем постоянную интегрирования A , а также закон движения фронта замещения:

$$l = 2\beta\sqrt{Dt}, \quad \beta = \text{const}. \quad (7.16)$$

Окончательно имеем следующее выражение для C :

$$C = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] / \operatorname{erf} \beta. \quad (7.17)$$

Подставляя решение (7.17) в (7.15), получим трансцендентное уравнение для нахождения β

$$\sqrt{\pi} \beta \operatorname{erf}(\beta^2) \operatorname{erf} \beta = \frac{C_0}{q_0}. \quad (7.18)$$

Таким образом, закон движения реакционных фронтов при диффузионном метасоматозе, выявленный ранее с качественной стороны [Коржинский Д. С., 1952, 1969; Жариков В. А., Власова Д. К., 1961] и из другой модели процесса [Щербань И. П., 1975], относится к случаю, когда реакции замещения протекают в диффузионной области кинетики. Известные в настоящее время экспериментальные данные недостаточны для того, чтобы однозначно

установить для изученных случаев закон роста мощности метасоматических зон. Анализ зональности при диффузионном метасоматозе аналогичен проведенному выше для фильтрационного процесса.

О ДИНАМИКЕ МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

При математическом моделировании метасоматоза мы допускали, что скорость химических реакций между раствором и породой может быть выражена кинетическими уравнениями необратимой реакции. В общем случае необходимо использовать более сложные уравнения скорости реакции замещения, учитывающие равновесные концентрации компонентов в растворе.

Рассмотрим конкретный пример метасоматического процесса — замещение кальцита волластонитом, наблюдавшегося при формировании известковых скарнов [Жариков В. А., 1959]. В эксперименте данный процесс осуществляется согласно реакции



Пусть данная реакция протекает при фильтрации по x раствора Na_2SiO_3 (концентрации C_0) через горную породу, содержащую кальцит (концентрации q_0). Распределение концентрации Na_2SiO_3 (C), CaSiO_3 (q), Na_2CO_3 (a) по x в любой момент времени t характеризуется: дифференциальным уравнением баланса массы Na_2SiO_3

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + w = 0, \quad (7.19)$$

дифференциальным уравнением баланса массы Na_2CO_3

$$\frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial a}{\partial x} - w = 0, \quad (7.20)$$

уравнением скорости реакции (допускаем, что реакция следует первому порядку по растворенному веществу)

$$w = \frac{\partial q}{\partial t} = \gamma(C - \bar{C}), \quad (7.21)$$

уравнением равновесия (закона действующих масс)

$$\bar{C} = \bar{a}/K_C. \quad (7.22)$$

Здесь γ — константа скорости реакции; \bar{C} , \bar{a} — равновесные концентрации Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 ; K_C — константа равновесия реакции.

Начальные и граничные условия для уравнений (7.19) — (7.21) имеют вид

$$\begin{cases} C(0, t) = C_0, & a(0, t) = 0, \\ C(x, 0) = a(x, 0) = q(x, 0) = 0. \end{cases} \quad (7.23)$$

Рассмотрим случай, реализующийся в природных условиях [Жариков В. А., 1959], когда формируется резкая граница между зонами CaCO_3 и CaSiO_3 . Именно на этой границе, перемещающейся по x с постоянной скоростью (v), и протекает реакция замещения; на ней $\frac{\partial q}{\partial x} = \infty$ и поэтому $\frac{\partial q}{\partial t} = \infty$. В соответствии с (7.19) — (7.21) это выполняется, если при $vt < x < ut$ $C = \bar{C} = \bar{a}/K_C$, $a = \bar{a}$ (реакция не протекает), а при $0 < x < vt$ $\gamma = \infty$ (реакция протекает мгновенно). Поскольку изменение концентраций C и a происходит на резких границах, то вместо (7.19) — (7.21) следует использовать интегральные (за время t) уравнения баланса массы Na_2SiO_3 и Na_2CO_3

$$\begin{cases} C_0 ut = (C_0 + m_0) vt + \bar{C} (u - v) t, \\ v m_0 t = \bar{a} (u - v) t; \end{cases} \quad (7.24)$$

где m_0 ($m_0 = \text{const}$) — величина, зависящая от содержания CaCO_3 в неизменной породе (равная ему, если концентрации выражать в г-экв/см³ породы).

Решая систему (7.24) с учетом (7.23) относительно неизвестных величин v и \bar{a} , получим (для $\frac{m_0}{C_0} \gg 1$)

$$v = \frac{u C_0 K_C}{m_0 (1 + K_C)}, \quad (7.25)$$

$$\bar{a} = K_C \bar{C} = \frac{K_C}{1 + K_C} C_0. \quad (7.26)$$

В области $vt < x < ut$ неизменной породы концентрации растворенных веществ Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 связаны равновесным соотношением (7.26). Если $K_C \gg 1$, то $\bar{a} = C_0$, $\bar{C} = 0$, $v = u \frac{C_0}{m_0}$, что соответствует полученным выше результатам без учета равновесных концентраций компонентов в растворе.

ДИНАМИКА ФИЛЬТРАЦИОННОГО МЕТАСОМАТОЗА НА ПОДВИЖНОМ ЩЕЛОЧНОМ БАРЬЕРЕ

Выше рассмотрена неравновесная теория динамики метасоматоза в предположении, что кислотность раствора во времени существенно не меняется, а метасоматоз развивается через обменные реакции раствора с породой. Однако для многих природных процессов, в том числе и постмагматических, характерно закономерное изменение кислотности растворов, вследствие чего метасоматоз протекает путем кислотного выщелачивания пород с последующим осаждением из раствора оснований [Коржинский Д. С., 1969]. Динамика данного процесса характеризуется особыми закономерностями.

Обсудим задачу динамики фильтрационного метасоматоза на основе следующей модели [Голубев В. С., 1977₂, 1979]. Пусть кислый раствор, содержащий основной компонент Me концентрации C_0 , фильтруется через породы по направлению оси x с постоянной скоростью u . На фронте взаимодействия кислоты с породой рН раствора возрастает и происходит гидролиз Me с образованием соответствующего основания или основной соли, выпадающими в осадок. Фронт кислотного выщелачивания играет роль подвижного щелочного барьера [Перельман А. И., 1968], на котором осаждаются основания. Задача динамики метасоматоза состоит в том, чтобы для любого времени t найти распределение по x веществ-участников процесса.

Обозначая через C и q концентрацию Me соответственно в растворе и породе (в г·экв/см³ породы), запишем систему дифференциальных уравнений сохранения массы и кинетики осаждения:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad (7.27)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta (C - C_H), \quad (7.28)$$

где C_H — растворимость осадка, β — константа скорости кристаллизации (растворения). В соответствии с законом действующих масс растворимость осадка зависит от концентрации $a(x, t)$ кислоты ионов и выражается в виде

$$C_H = f(a). \quad (7.29)$$

Распределение концентрации (в г/см³ породы) $a(x, t)$, $m_i(x, t)$ кислоты и выщелачиваемых минералов A_i ($i = 1, 2, \dots, n$) находится на основе дифференциальных уравнений баланса масс реагирующих веществ и кинетики реакций выщелачивания, протекающих в системе $x > 0$. За счет разной выщелачиваемости формируется, начиная с определенного времени, зональная колонка выщелачивания, в тыловой зоне которой содержится минерал A_1 , в соседней с ней — $A_1 + A_2$ и т. д.

Динамику развития такой зональности охарактеризуем следующим образом. Поскольку в области выщелачивания минерала A_i протекает лишь реакция $A_i + H^+ \rightarrow B_{i\text{жк}} + \dots$, то распределение концентраций $a_i(x, t)$ и $m_i(x, t)$ в этой области может быть выражено следующими уравнениями (считаем, что реакции выщелачивания следуют первому порядку по кислоте):

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} + u \frac{\partial m_i}{\partial x} + \omega_i = 0, \quad (7.30)$$

$$\omega_i = - \frac{\partial m_i}{\partial t} = k_i (a_i - \bar{a}_i) \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (7.31)$$

Здесь ω_i — скорость i -реакции выщелачивания, k_i — константа скорости реакции, \bar{a}_i — концентрация кислоты в равновесии с минералом A_i .

Допуская, что граница $x=l_1(t)$ полного выщелачивания минерала A_1 перемещается по x с постоянной скоростью v_1 , имеем следующие условия на этой границе:

$$x = v_1 t, \quad a_1 = a_0, \quad m_1 = 0, \quad (7.32)$$

Подставляя (7.31) в (7.30) и интегрируя при условии (7.32), находим

$$a_1 = \bar{a}_1 + (a_0 - \bar{a}_1) e^{-\frac{k_1}{u-v_1}(x-v_1 t)}. \quad (7.33)$$

Концентрацию выщелачиваемого компонента определяем при подстановке в (7.31) значения a_1 из (7.33) и после интегрирования по t в пределах от $m_1=0$, $t = \frac{x}{v_1}$ до m_1, t , что дает

$$m_1 = (a_0 - \bar{a}_1) \left(\frac{u}{v_1} - 1 \right) \left[1 - e^{-\frac{k_1}{u-v_1}(x-v_1 t)} \right]. \quad (7.34)$$

Поскольку асимптотически на границе $x=v_2 t$ происходит выщелачивание только минерала A_2 , то, полагая, что в (7.34) $x = v_2 t$, $t \gg \frac{u-v_1}{v_2-v_1} \frac{1}{k_1}$ и $m_1 = m_{10}$ (m_{10} — исходное содержание A_1 в неизменной породе), получим следующее выражение для скорости движения фронта выщелачивания A_1 :

$$v_1 = \frac{u}{1 + \frac{m_{10}}{a_0 - \bar{a}_1}}. \quad (7.35)$$

При $0 < x < v_1 t$ $a = a_0$, $m_1 = 0$.

Из (7.33) находим концентрацию кислоты на подвижной границе $x=l_2(t) = v_2 t$ ($v_2 > v_1$) полного выщелачивания минерала A_2 :

$$a_1(l_2, t) = \bar{a}_1 + (a_0 - \bar{a}_1) e^{-\frac{k_1}{u-v_1}(v_2 - v_1 t)}. \quad (7.36)$$

Рассматривая процесс для достаточно большого времени ($t \gg \frac{u-v_1}{v_2-v_1} \frac{1}{k_1}$), имеем следующие условия на подвижной границе $x=l_2(t)$:

$$x = v_2 t, \quad a = \bar{a}_1, \quad m_2 = 0. \quad (7.37)$$

Решение системы уравнений (7.30), (7.31) для $i=2$ при условиях (7.37) находится, как и в случае $i=1$, и имеет вид

$$a_2 = \bar{a}_1 + (\bar{a}_1 - \bar{a}_2) e^{-\frac{k_2}{u-v_2}(x-v_2 t)}, \quad (7.38)$$

$$m_2 = m_{20} \left[1 - e^{-\frac{k_2}{u-v_2}(x-v_2 t)} \right], \quad (7.39)$$

где v_2 — скорость движения фронта выщелачивания A_2 , равная

$$v_2 = \frac{u}{1 + \frac{m_{20}}{\bar{a}_1 - \bar{a}_2}}. \quad (7.40)$$

Аналогично находится распределение кислоты и выщелачиваемого минерала в i -зоне

$$a_i = \bar{a}_i + (\bar{a}_{i-1} - \bar{a}_i) e^{-\frac{k_i}{u-v_i}(x-v_i t)}, \quad (7.41)$$

$$m_i = m_{i0} \left[1 - e^{-\frac{k_i}{u-v_i}(x-v_i t)} \right], \quad (7.42)$$

причем скорость движения фронта выщелачивания минерала A_i

$$v_i = \frac{u}{1 + \frac{m_{i0}}{\bar{a}_{i-1} - \bar{a}_i}}. \quad (7.43)$$

Проанализируем на основе полученных решений характер зональной колонки выщелачивания. Чтобы происходило выщелачивание ($\frac{\partial m_i}{\partial t} < 0$), необходимо, чтобы $\bar{a}_{i-1} > \bar{a}_i$ (рис. 20). Посколь-

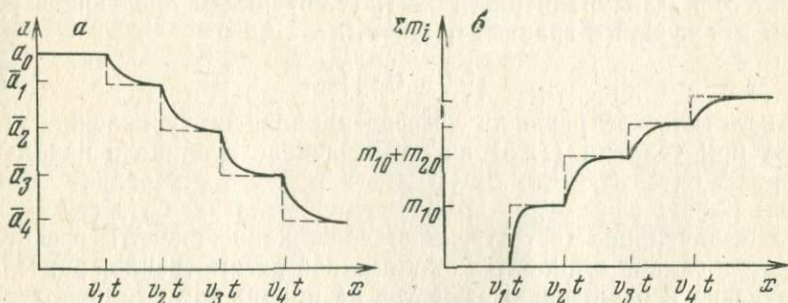


Рис. 20. Распределение концентрации кислоты (а) и суммы концентраций выщелачиваемых минералов Σm_i (б).

Число выщелачиваемых минералов — 4. Штриховыми линиями показан случай, когда скорости реакций выщелачивания велики ($k_i \rightarrow \infty$)

ку $v_i < v_{i+1}$, имеем следующее условие формирования охарактеризованной выше зональной колонки выщелачивания с увеличением числа минералов в соседних зонах на единицу по направлению к неизменной породе:

$$\alpha_1 > \alpha_2 > \dots > \alpha_n;$$

$$\alpha_i = \frac{m_{i0}}{\bar{a}_{i-1} - \bar{a}_i}, \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n), \quad \alpha_1 = \frac{m_{10}}{a_0 - \bar{a}_1}. \quad (7.44)$$

Таким образом, линейный размер ($v_i t$) зоны полного выщелачивания i -минерала прямо пропорционален разности $(\bar{a}_{i-1} - \bar{a}_i)$

между концентрацией кислоты, равновесной с $(i-1)$ - и i -минералами, и обратно пропорционален содержанию (m_{i0}) i -минерала в породе (при $\frac{m_{i0}}{\bar{a}_i - \bar{a}_{i-1}} \gg 1$). С увеличением m_{i0} и уменьшением $(\bar{a}_{i-1} - \bar{a}_i)$ минерал выщелачивается труднее. При достаточно больших скоростях реакций выщелачивания [$k_i \rightarrow \infty$ в (7.42)] формируется зональная колонка выщелачивания с резкими границами (см. рис. 20).

Динамика осаждения вещества на подвижном щелочном барьере

Динамика осаждения Me характеризуется уравнениями (7.27), (7.29) с учетом найденного выше решения для $a = a_i(x, t)$. Закономерности процесса зависят от того, насыщен или нет исходный раствор Me.

1. Пусть исходный раствор насыщен Me, т. е. концентрация Me на входе ($x=0$) в систему $C(0, t) = C_0 = f(a_0)$. Тогда при $a = a_0$ осаждения из раствора не происходит, т. е. $\frac{\partial q}{\partial t} = 0$ при $0 < x < v_1 t$.

В данной области $C = C_0$, а движущаяся граница $l_1(t) = v_1 t$ играет роль подвижного геохимического барьера (в данном случае, щелочного) второго рода (см. главу 4), на котором осаждается компонент Me. Для уравнений (7.27), (7.28) имеем следующее условие на движущейся границе $l_1(t) = v_1 t$:

$$C(l_1, t) = C_0. \quad (7.45)$$

Аналитическое решение дифференциальных уравнений (7.27) (7.28) при условии (7.45) на движущейся границе и начальных условиях $C(x, 0) = q(x, 0) = 0$ легко получить, усредняя зависимость (7.29), а именно, приближенно полагая $C_H \cong f(a_e) = \text{const}$, где a_e — начальное (естественное) содержание кислоты в системе. При этом задача становится аналогичной рассмотренной ранее применительно к осаждению вещества на подвижном температурном барьере (см. главу 3, рис. 8). Отложение вещества начинается уже непосредственно от входа в систему, и поскольку исходный раствор насыщен, переотложения его не происходит.

2. Пусть $C_0 < f(a_0)$, но $C_0 > f(a_e)$. Это соответствует случаю фильтрационного барьера третьего рода, когда исходный раствор не насыщен Me, но становится пересыщенным при повышении pH, происходящем на фронте кислотного выщелачивания [поскольку $\frac{\partial C_H}{\partial a} = f'(a) > 0$]. Тогда существует определенная точка x^* концентрационного фронта кислоты, в которой $\frac{\partial q}{\partial t} = 0$. Зависимость координаты этой точки от времени ($x^* = \varphi(t)$) может быть найдена из (7.28) при подстановке значения C_H по (7.29), (7.41). При $x > x^*$ вещество отлагается ($\frac{\partial q}{\partial t} > 0$), в то время как при $x < x^*$

происходит растворение ранее отложенного вещества ($\frac{\partial q}{\partial t} < 0$). Поверхность $x^* = \varphi(t)$ играет роль подвижного щелочного барьера третьего рода, причем асимптотически (при $t \gg \frac{1}{k_1}$) $x^* = v_1 t$.

Усредняя зависимость $C_{II} = f(a)$ для областей осаждения ($x > v_1 t$) и растворения ($x < v_1 t$), вместо (7.28) запишем приближенно

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \begin{cases} \beta [C - f(a_e)], & (t < \frac{x}{v_1}); \\ -\beta [f(a_0) - C], & (t > \frac{x}{v_1}). \end{cases} \quad (7.46)$$

Благодаря растворению осажденного вещества имеется зона «чистого» выщелачивания (без осаждения Me) $0 < x \leq l_0(t)$, в которой $C = C_0$, $q = 0$. Полагая $l_0(t) = \omega t$ ($\omega < v_1$) имеем следующие условия на движущейся границе $l_0(t)$:

$$C(l_0, t) = C_0, \quad q(l_0, t) = 0. \quad (7.47)$$

Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений (7.27), (7.46) при условиях (7.47) на движущейся границе $l_0(t)$ и начальных условиях $C(x, 0) = q(x, 0)$ получено выше (см. главу 4). Благодаря растворению предварительно осажденного вещества со временем происходит концентрирование Me в растворе и породе (см. рис. 9). При $t \rightarrow \infty$ будет

$$C(x^*, t) = C_{\max} = f(a_0), \quad (7.48)$$

$$q(x^*, t) = q_{\max} = [f(a_0) - f(a_e)] \left(\frac{u}{v_1} - 1 \right) = [f(a_0) - f(a_e)] \frac{m_{10}}{a_0}$$

(последнее уравнение относится и к случаю исходно насыщенного раствора).

О теоретических закономерностях динамики метасоматоза на подвижном щелочном барьере

Рассмотренная модель характеризует динамику формирования метасоматической колонки с увеличением числа минералов в соседних зонах на единицу по направлению x к неизменной породе и со сменой в пространстве и времени кислотного выщелачивания пород осаждением оснований. Если скорости реакций выщелачивания и осаждения достаточно велики, то границы зон имеют резкий характер.

Когда раствор в источнике не насыщен относительно осаждающихся на щелочном барьере компонентов, то в области, прилегающей к источнику, происходит выщелачивание пород без осаждения оснований. Вследствие непрерывного концентрирования основных компонентов в растворе на подвижном барьере наблюдается усиление осаждения оснований в ходе процесса. Динамика из-

менения кислотности растворов обусловлена реакциями кислотного выщелачивания и характеризуется прохождением в каждой точке системы фронта возрастающей кислотности (см. рис. 20).

Зональность с увеличением числа минералов по направлению к неизменной породе и со сменой кислотного выщелачивания пород осаждением оснований широко распространена в природных процессах (в том числе постмагматических, при формировании кор выветривания и др.). При небольшом видоизменении развитая модель может быть применена для характеристики динамики метасоматоза на подвижных геохимических барьерах других физико-химических типов.

ПРИРОДА ЗОНАЛЬНОСТИ ОКОЛОРУДНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ НА ПРИМЕРЕ СКАРНОВ

Математические модели метасоматического преобразования пород, рассмотренные выше, развивают теорию метасоматической зональности Д. С. Коржинского (1969) на основе учета кинетики гетерогенных реакций и существования разных типов геохимических барьеров. Из аналитических решений задачи динамики метасоматоза (полученных впервые автором) следует, что характер развития зональности определяется типом реакции замещения. Характер границ между зонами (резкие или размытые) зависит от соотношения скоростей диффузии и фильтрации компонентов раствора и реакций замещения. Порядок химических реакций влияет лишь на распределение содержаний минералов вблизи границ зон, при этом в стадию существования стационарного фронта динамика процесса замещения не зависит от порядка необратимых реакций.

Данные следствия значительно шире тех, которые вытекают из теории метасоматической зональности Д. С. Коржинского, они позволяют интерпретировать те свойства природных метасоматических образований, которые оставались не объясненными теорией Д. С. Коржинского [Голубев В. С., 1972].

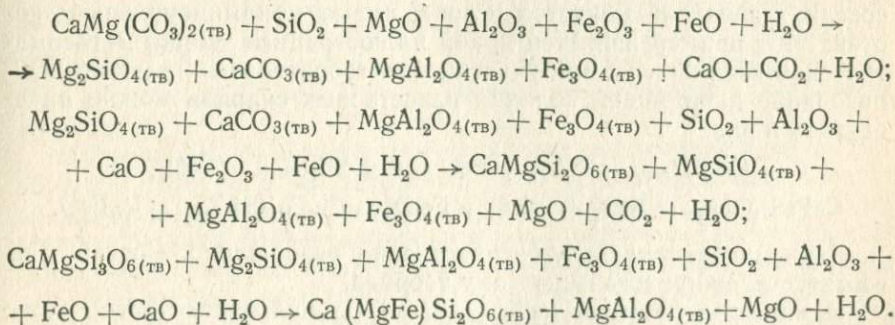
Например, для вторичных кварцитов, грейзенов и пропилитов свойственно наличие во внутренних зонах гидротермально измененных пород большего числа минералов по сравнению с внешними зонами и промежуточных пород, где сосуществуют минералы соседних зон [Наковник Н. И., 1967]. В рудных месторождениях (в том числе и метасоматических) наблюдаются плавные переходы между зонами разного минерального состава, причем содержание рудных компонентов по восстанию рудных тел часто меняется по экспоненциальному закону (Теоретические основы..., 1971). Нерезкие границы зон нередко наблюдаются в известковых скарнах [Жариков В. А., Власова Д. К., 1961], в измененных породах областей современной гидротермальной деятельности и в ряде других случаев [Жуков Н. М., 1970].

Когда же метасоматоз развивается в условиях «мозаичного» равновесия, следствия из развитой теории не только аналогичны выводам теории метасоматической зональности Д. С. Коржинского (1969), но и определенным образом ее конкретизируют, дополняют [Веригин Н. Н., 1972]. Так, из рассматриваемой теории следуют аналитические уравнения движения фронтов замещения [типа (7.12) и (7.16), (7.18)], условия формирования резких границ зон и ряд других закономерностей процесса, которые не обсуждались теорией метасоматической зональности.

Анализ природных метасоматических колонок на основе теории метасоматической зональности позволяет вывести эмпирические ряды дифференциальной подвижности компонентов при метасоматозе [Жариков В. А., 1959]. С использованием рассмотренной выше теории динамики метасоматоза, а также данных по распределению метасоматических минералов в зонах и их размерам можно определить тип и порядок реакций замещения, константы скоростей, а также оценить длительность процесса. Из-за отсутствия данных для количественного анализа ограничимся качественным рассмотрением метасоматической зональности скарнов с позиций предлагаемой теории.

В. А. Жариковым (1959) приводятся данные по инфильтрационной зональности магнезиальных скарнов месторождения Западного Кармазара. Наблюдается следующая последовательность метасоматических зон: I — доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (неизменная порода); II — форстерит Mg_2SiO_4 , кальцит CaCO_3 , шпинель MgAl_2O_4 , магнетит Fe_3O_4 ; III — форстерит, диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, шпинель, магнетит; IV — пироксен $\text{Ca}(\text{MgFe})\text{Si}_2\text{O}_6$, шпинель; V — сиенит (интрузивная порода). В данном случае правило об изменении в соседних зонах числа минералов на единицу [Коржинский Д. С., 1969] не выполняется.

Зональность метасоматических минералов объяснима с точки зрения развитой выше теории. Процессы замещения доломита скарновыми минералами схематически можно представить в виде следующих последовательных реакций [Жариков В. А., 1959]*:



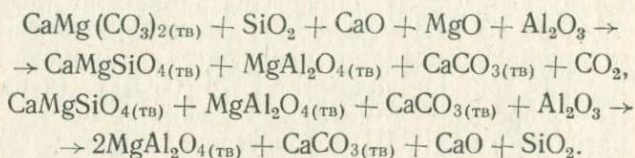
* Данные реакции записаны В. А. Жариковым с учетом сохранения объема породы при замещении.

В каждой из перечисленных реакций, в отличие от рассмотренных теорией (см. выше), участвует больше двух минералов. Однако теоретические результаты, как легко видеть, могут быть пространены и на этот случай.

Из сопоставления минеральности метасоматических зон и реакций видно, что при образовании магнезиальных скарнов проявляется принцип пространственной разобщенности предполагаемых последовательных реакций. В каждой из зон, в соответствии с теорией, содержится либо исходные минералы реакций, либо их продукты. Границы между зонами резкие, что свидетельствует о высокотемпературном характере процесса, когда скорости реакций были достаточно велики.

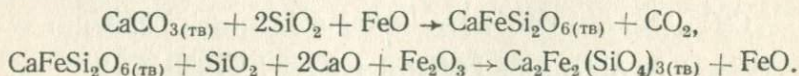
В. И. Синяковым (1967) на Леспромхозовском месторождении наблюдалась следующая инфильтрационная зональность магнезиальных скарнов: I — доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (неизменная порода); II — монтичеллит CaMgSiO_4 , шпинель MgAl_2O_4 , кальцит CaCO_3 ; III — шпинель, кальцит; IV — сиенит (интрузивная порода).

Зональность можно объяснить как результат следующих последовательных реакций [Синяков В. И., 1967]:



Минеральный состав зон совпадает с предсказываемым теорией. Границы между зонами резкие, что свидетельствует о достаточно большой скорости реакций при температуре процесса (870—900° С).

В цитируемой выше работе В. А. Жарикова также приводятся данные по зональности контактово-инфильтрационных известковых скарнов. Зоны имеют состав: известняк — пироксеновый скарн — андрадитовый скарн. В данном случае число минералов в соседних зонах не меняется и зоны имеют мономинеральный состав. Этот пример является яркой иллюстрацией теории метасоматической зональности при участии последовательных реакций. Образование простейшей колонки известковых скарнов можно представить в виде

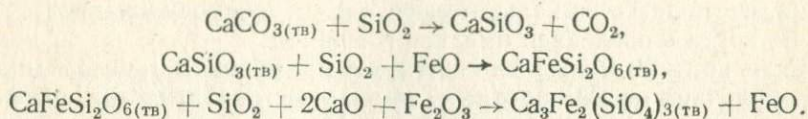


Реакции протекают пространственно разобщенно. Состав зон соответствует предсказываемому теорией.

В качестве примера диффузионной зональности рассмотрим зональность биметасоматических известковых скарнов, исследованную В. А. Жариковым (1959) на месторождении Западного Карамазара. Им наблюдалась следующая зональность экзоскар-

нов: I — известняк, II — волластонитовый экзоскарн, III — пироксеновый экзоскарн, IV — гранатовый экзоскарн.

Образование колонки биметасоматических известковых скарнов происходит по схеме последовательных реакций, которые можно записать в виде



Так как зоны экзоскарнов имеют мономинеральный состав, то предполагаемые реакции протекали пространственно разобщенно в разных точках среды. Наблюдаемый минеральный состав зон, как легко видеть, также может быть объяснен теорией динамики диффузионного метасоматоза при наличии последовательных реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНОВ

Экспериментальному исследованию диффузионной метасоматической зональности посвящено относительно большое число исследований. К числу их относятся работы В. Н. Шарапова, В. С. Голубева, Д. В. Калинина [1970], В. Н. Шарапова, В. С. Голубева, Р. Д. Рыбалкиной [1973] по моделированию процесса образования известковых скарнов. Эксперименты проводились в закрытых автоклавах при температуре 500 °С и давлении 500 атм (или $\approx 5,1 \times 10^7$ Па) в 5%-ном растворе NaCl; иногда использовались растворы MgCl₂, FeCl₃, Na₂SiO₃ и др. Полученные фазы изучались в иммерсионных препаратах под микроскопом, в шлифах и рентгенографически.

В опытах по моделированию биметасоматических скарнов приводились в контакт образцы кальцитового мрамора и алюмосиликатных пород разной формы. Биметасоматические оторочки известковых скарнов при длительности опыта до 10 сут образуются лишь при воздействии на породы кислых, нейтральных или слабощелочных растворов (до начала опыта в стандартных условиях pH < 9). При pH > 9 наблюдается лишь перекристаллизация кальцитового мрамора.

Образование биметасоматических скарнов начинается с формирования узкой зоны волластонита, растущей со временем, которая развивается преимущественно за счет замещения известняка. Зона состоит из двух симметричных поясков кристаллов, срастающихся основаниями. Область экзоскарна обычно в 2—3 раза шире области эндоскарна. Зона граната появляется через 13—14 ч после начала опыта. Она начинает формироваться на контакте эндо- и экзоскарна, а в дальнейшем обычно развивается преимущественно в сторону экзоскарна. Когда опыты проводились в автоклавах из

стали, то через 20—25 ч гранат разлагался и замещался геденбергитом из-за влияния железо-магнетитового буфера. Через 3—4 сут гранат иногда почти нацело замещается геденбергитом, который совместно с волластонитом и магнетитом почти полностью замещает кальцитовые ядра образца (в случае сферического образца, состоящего из кальцитового ядра и алюмосиликатной оболочки, когда в последней имелись трещины).

Если контакт между кальцитовым мрамором и алюмосиликатной оболочкой не был плотным, то в полости наблюдалось ритмичное строение агрегатов волластонита. На его кристаллы, выросшие до определенной величины, нарастают новые, в виде полосок, занимающих все свободное пространство полости. Зерна граната, которые возникают в основании кристаллов волластонита или на их вершинах, распределяются также ритмично. В опытах с таблетками мрамора и гранита, запрессованными в медные ампулы (с открытой торцевой поверхностью со стороны мрамора или гранита) не удалось за 300 ч получить гранатовой зоны.

Аналогичные результаты были получены при моделировании диффузионного метасоматоза. На дно автоклава помещался кубик кальцитового мрамора, к обтюратору на проволоке прикреплялся кубик долерита или пластинка кварца, раствор содержал 5 вес. % NaCl. В другой схеме опытов в раствор вводился Na_2SiO_3 (20—30 вес. %). В третьей схеме расположение кальцита и твердой SiO_2 было обратным — кубики кальцитового мрамора помещались сверху автоклава или титанового вкладыша, а порошок кварца — на дно. В этой схеме опытов наряду с 5%-ным раствором NaCl использовались также 10%-ные растворы AlCl_3 и MgCl_2 .

Диффузии кремнекислоты вверх по реакционному сосуду за 2—3 сут не наблюдается. Помещенный вверх автоклава мрамор растворяется, а образование минералов происходит на дне автоклава (вкладыша). Оторочка скарнов на мраморе появляется лишь на расстоянии 1—1,5 см от поверхности порошка или пластинки кварца. Наблюдаемые явления объясняются весьма малой скоростью диффузии кремнекислоты, в дальнейшем эта схема опыта не использовалась.

Формирование зоны волластонита наиболее быстро происходит в растворах, близких в стандартных условиях к нейтральным. Так, если в опыте используется Na_2SiO_3 , то даже при высоких концентрациях раствора (20—30 вес. %) мощность оторочки волластонита на кубике кальцитового мрамора не превышала за 70 ч 0,1 мм, тогда как в опытах по первой схеме с 5%-ным раствором NaCl за это же время формировалась оторочка волластонита мощностью 1 мм.

Скорость роста оторочки волластонита на разных гранях и ребрах кубика была различной: максимальная — на ребрах и углах, минимальная — в центре грани. Оторочка волластонита состоит из двух поясков тесно сросшихся кристаллов — внешнего (растет в сторону раствора) и внутреннего (растет в сторону CaCO_3). Для непродолжительного времени (1—5 ч) мощность

внешнего пояса в 4—5 раз больше внутреннего. Со временем скорость роста внешнего пояса замедляется по сравнению с внутренним. Предельным временем опыта было 100 ч, так как при большей длительности начинает сказываться влияние стенок автоклава. Если опыты проводились в автоклавах из стали, то происходило замещение волластонита гранатом, как и в случае биметасоматоза.

Тип формирующейся зональности, а также последовательный рост зон скарнов качественно согласуются с теорией динамики диффузионного метасоматоза при последовательных реакциях. Последовательный характер реакций формирования известковых скарнов установлен кинетическими исследованиями [Калинин Д. В., 1973].

Глава 8

ДИНАМИКА ЭКЗОГЕННОГО ИНФИЛЬТРАЦИОННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

Процессы рудообразования протекают в определенных участках земной коры — рудообразующих системах [Голубев В. С., Шарпов В. Н., 1974]. Эпигенетическое рудообразование, вторичное (наложенное) по отношению к процессам формирования горных пород, происходит в результате привноса рудного (выноса нерудного) вещества растворами в рудообразующую систему. Последняя в целом является термодинамически открытой, и в ней происходят различные необратимые процессы. Об этом свидетельствует наличие определенных распределений концентраций в месторождении, в частности, надежно установленная зональность оруденения. Если бы рудообразование в открытой системе протекало термодинамически обратимо (равновесно), то концентрации рудных компонентов не были бы локальными величинами, зависящими от координат, а оставались бы постоянными в пределах всей системы.

Для формирования оруденения необходимо сочетание ряда благоприятных факторов, в первую очередь, эффективных механизмов подвода и фиксации рудных компонентов. Наиболее важным и распространенным процессом доставки рудного вещества является фильтрация рудоносного раствора. Фиксация вещества происходит на геохимических барьерах-зонах изменения физико-химических условий миграции рудоносного раствора, где концентрируется рудное вещество. Основными процессами рудообразования являются химические реакции между рудоносным раствором и вмещающими породами, кристаллизация в результате изменения термодинамических условий миграции рудообразующего раствора или его состава вследствие взаимодействия с породами, а также химические реакции между растворенными веществами при смешении рудоносных растворов разного состава.

Основная задача теории динамики рудообразования состоит в том, чтобы на основе определенной модели процесса найти функцию распределения содер­жаний $q = q(x, y, z, t)$ рудных компонентов в рудообразующей системе (x, y, z) в любой момент времени (t) . Эта задача применительно к рудообразованию из фильтрующихся растворов рассматривается в литературе для моделей двух типов, характеризующих развитие процесса на неподвижном и подвижном геохимических барьерах.

Наиболее распространенный случай — формирование оруденения на подвижных геохимических барьерах, существование которых обусловлено в основном эволюцией фильтрующихся растворов. Так, при остывании раствора формируется подвижной температурный барьер, перемещающийся вместе с потоком, на котором происходит отложение рудных минералов. Широко распространено представление о наличии в гидротермальном растворе движущейся волны кислотности — щелочности, являющейся причиной рудоотложения и его зональности. Некоторые экзогенные эпигенетические месторождения формируются на подвижном восстановительном барьере.

В общем случае возможны замедление и остановка геохимических барьеров — либо в зоне фильтрации на некотором оптимальном расстоянии от дневной поверхности, либо на структурных и литологических экранах.

При математическом моделировании целесообразно сначала построить модели современных рудообразующих процессов, поскольку имеется возможность проверить некоторые следствия из них непосредственно при геологических исследованиях. В этом отношении весьма интересны экзогенные инфильтрационные месторождения [Экзогенные..., 1965]. Их детальная изученность позволяет количественно сопоставить результаты математического моделирования с геологическими данными.

ДИНАМИКА СОВРЕМЕННОГО ПЛАСТОВООКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА

Зона пластового окисления (лимонитизации) развивается при взаимодействии кислородсодержащего водного раствора с сероцветной породой, содержащей восстановители (сульфиды, органическое вещество и др.). На границе окисленных и неокисленных пород существует подвижный восстановительный геохимический барьер, на котором образуется эпигенетическое оруденение [Перельман А. И., 1968]. Чтобы получить теоретические характеристики геохимического барьера, рассмотрим динамику пластово-окислительного процесса, протекающего при фильтрации кислородсодержащих растворов в песчаных пластах, заключенных внутри слабопроницаемых, обычно глинистых пород.

Примем следующую двумерную модель, соответствующую реальной картине процесса (рис. 21). Кислородсодержащий раствор фильтруется в хорошо проницаемом изотропном пласте мощно-

стью 2l, заключенном внутри слабопроницаемых пород, в направлении x с постоянной скоростью u . Миграция раствора в слабопроницаемые породы осуществляется путем поперечной диффузии (по оси y). При поступлении раствора в породы, содержащие восстановители (сульфиды, органическое вещество и др.), начинают происходить реакции их окисления, в результате чего концентрация кислорода в воде уменьшается. Задача динамики пластово-окислительного процесса заключается в нахождении распределения в пласте концентрации a (в г/см³ объема пласта) растворенного кислорода.

Уравнение баланса массы растворенного кислорода в предположении, что скорость продольной диффузии (вдоль оси x), меньше скорости конвективного переноса, имеет вид

$$\frac{\partial m}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial a}{\partial x} - D \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} = 0, \quad (8.1)$$

где m — содержание кислорода в окисленных соединениях породы (в г/см³ объема пласта), D — коэффициент диффузии растворенного кислорода.

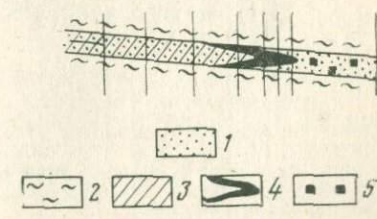
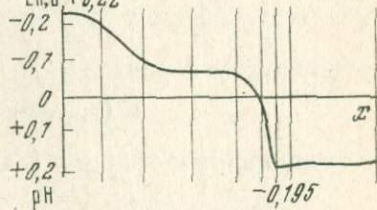
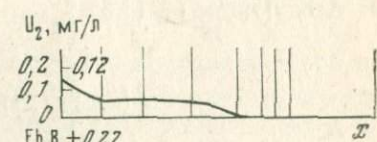
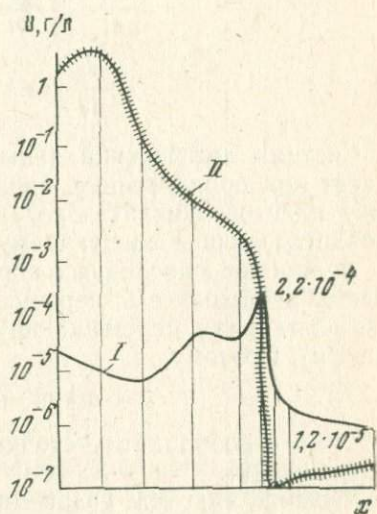
Полагая, что реакции окисления в простейшем случае необратимые первого порядка, имеем

$$\frac{\partial m}{\partial t} = ka, \quad (m \leq m_0), \quad (8.2)$$

где $k = \sum_{i=1}^n k_i$ — сумма констант скоростей частных реакций окисления (всего n реакций). При этом величина m не может пре-

Рис. 21. Типичный гидрогеохимический разрез рудной залежи на пластово-инфильтрационном месторождении с данными содержания в водах кислорода и урана (I — замеры содержания; II — расчетные, равновесные с твердыми фазами $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$ и $UO_2 - UO_{2.25}$) и значениями окислительно-восстановительного потенциала Eh.

1 — песчаные породы, 2 — глинистые породы, 3 — зона пластового окисления, 4 — урановые оруденения; 5 — неокисленные безрудные породы



восходить некоторое заданное значение m_0 , равное содержанию минерализованного кислорода в полностью окисленных породах.

Будем рассматривать диффузию кислорода в слабопроницаемых породах кровли и подошвы водоносного пласта как одномерную в направлении оси y (поскольку наблюдаемый градиент концентрации кислорода по y существенно больше, чем по x). Уравнение баланса массы растворенного кислорода по аналогии с (8.1), (8.2) запишем в виде (значок «штрих» относится к слабопроницаемым породам)

$$\frac{\partial m'}{\partial t} + \frac{\partial a'}{\partial t} - D' \frac{\partial^2 a'}{\partial y^2} = 0, \quad (8.3)$$

$$\frac{\partial m'}{\partial t} = k'a', \quad (m' \leq m'_0). \quad (8.4)$$

Система дифференциальных уравнений (8.1)–(8.4) характеризуется при определенных начальных и граничных условиях динамикой пластовоокислительного процесса. Будем искать решение, удовлетворяющее следующему условию — передовая граница зоны полностью окисленных пород проницаемого пласта представляет собой плоскость, перпендикулярную к направлению фильтрации раствора и перемещающуюся по x с постоянной скоростью v ($v < u$). Поэтому

$$a = a_0, \quad m = m_0, \quad (0 \leq x \leq vt), \quad (8.5)$$

где $x=0$ — координата источника окислительного раствора с концентрацией a_0 .

Решение системы уравнений (8.3), (8.4) при граничном условии, следующем из (8.5) *

$$a'(x, \pm l, t) = \begin{cases} 0, & (t < \frac{x}{v}), \\ a'_0, & (t \geq \frac{x}{v}), \end{cases} \quad (8.6)$$

и начальных условиях

$$a'(x, y, 0) = m'(x, y, 0) = 0 \quad (8.7)$$

для полупространства $y > l$ асимптотически (при $t - \frac{x}{v} \gg \frac{1}{k'}$

или $\frac{m'_0}{a'_0} \gg 1$) можно записать следующим образом (см. главу 4):

* Концентрация a'_0 находится из условия равенства концентраций растворенного кислорода, отнесенных к единице объема раствора, на границе $y = \pm l$, и равна $a'_0 = \frac{\kappa'}{\chi} a_0$ (κ, χ' — пористость соответственно хорошо проницаемых и малопроницаемых пород).

$$a' = \begin{cases} a'_0 \exp \left[-\sqrt{\frac{k'}{D'}} (y-l) \right], & \left(\frac{x}{v} \leq t \leq \tau + \frac{x}{v} \right); \\ a'_0 \exp \left\{ -\sqrt{\frac{k'}{D'}} \left[y-l-\omega \left(t-\tau-\frac{x}{v} \right) \right] \right\}, & \left(\tau + \frac{x}{v} \leq t \leq \tau + \frac{x}{v} + \frac{y-l}{\omega} \right); \\ a'_0, & \left(t \geq \tau + \frac{x}{v} + \frac{y-l}{\omega} \right); \end{cases} \quad (8.8)$$

$$m' = \begin{cases} k' a' (y, t) t, & \left(\frac{x}{v} \leq t \leq \tau + \frac{x}{v} \right); \\ \frac{m'_0}{a'_0} a' (y, t), & \left(t \geq \tau + \frac{x}{v} \right), \end{cases} \quad (8.9)$$

где τ — время полного окисления глинистых пород при $y=l$, равное

$$\tau = \frac{m'_0}{k' a'_0}, \quad (8.10)$$

$$\omega = \frac{a'_0}{m'_0} \sqrt{k' D'}. \quad (8.11)$$

Величина ω имеет физический смысл скорости перемещения по y стационарного концентрационного фронта растворенного кислорода, сформировавшегося ко времени $t = \tau + \frac{x}{v}$.

Пусть a'_{\min} — минимальная концентрация кислорода, при которой формируется восстановительный барьер. Тогда принимая, что в уравнении (8.8) $a' = a'_{\min}$, и решая его относительно y , получим уравнение поверхности геохимического барьера в слабопроницаемых породах (при $y > l$)

$$y_0 = \begin{cases} l + \sqrt{\frac{D'}{k'}} \ln \frac{a'_0}{a'_{\min}}, & \left(\frac{x}{v} \leq t \leq \tau + \frac{x}{v} \right); \\ l + \omega \left(t - \tau - \frac{x}{v} \right) + \sqrt{\frac{D'}{k'}} \ln \frac{a'_0}{a'_{\min}}, & \left(t \geq \tau + \frac{x}{v} \right). \end{cases} \quad (8.12)$$

Решение (8.12) показывает, что вначале (при $t \leq \tau + \frac{x}{v}$) диффузионный геохимический барьер неподвижен ($y \neq f(t)$) и представляет собой прямую линию (в плоскости $хоу$), параллельную оси x . При $t > \tau + \frac{x}{v}$ геохимический барьер начинает переме-

щаться по y со скоростью ω , преобразуясь в прямую линию, проходящую через точку с координатами $[v(t-\tau), l + \sqrt{\frac{D'}{k'}} \times \ln \frac{a_0}{a_{\min}}]$ (рис. 22) с углом наклона β к оси x , причем

$$\beta = \arctg \frac{\omega}{v}. \quad (8.13)$$

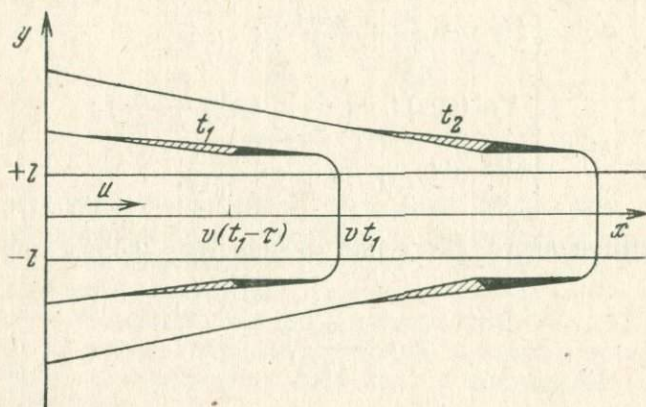


Рис. 22. Схематическое изображение формы диффузионного восстановительного барьера и оруденения в слабопроницаемых породах подошвы и кровли водоносного пласта для разных моментов времени (t_1, t_2).

Показаны штриховкой и зачернены соответственно бедные и богатые рудные концентрации

Данные особенности диффузионного геохимического барьера определяют специфику отложения вещества на нем по сравнению с подвижным фильтрационным барьером (см. ниже).

Распределение концентрации растворенного кислорода в проницаемом пласте будем искать в виде

$$a = \eta(\lambda) \exp\left(-\frac{k}{u} \lambda\right),$$

где $\lambda = x - vt$. Подставив это выражение в (8.1), получим при условии $\frac{v}{u} \ll 1, \frac{v}{u} \rightarrow 0$ (что в действительности имеет место [Пошехонов Е. Ф., Голубев В. С., 1973])

$$\frac{\partial \eta}{\partial \lambda} = \frac{D}{u} \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2}. \quad (8.14)$$

Учитывая (8.5), а также допуская, что при $x > vt$ растворенный кислород в слабопроницаемых породах практически отсутствует, имеем следующие краевые условия для уравнения (8.14):

$$\eta(\lambda, \pm l) = 0, \quad \eta(0, y) = a_0. \quad (8.15)$$

Решение уравнения (8.14) при условиях (8.15) записывается в виде бесконечного ряда [Карслоу Г., Егер Д., 1964]. Переходя к переменным x и t , получим

$$a = \frac{4a_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left\{ - \left[\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4ul^2} + \frac{k}{u} \right] (x - vt) \right\} \cos \frac{2n+1}{2l} \pi y. \quad (8.16)$$

Распределение кислорода в породах проницаемого пласта $m(x, y, t)$ может быть изучено путем интегрирования уравнения (8.2) с учетом выражения (8.16) для $a(x, y, t)$.

Чтобы установить справедливость полученных решений, рассмотрим интегральное (за время t) условие баланса кислорода в системе. Если время t достаточно велико, то можно пренебречь содержанием кислорода в подзонах неполного и частичного окисления [Перельман А. И., 1968] по сравнению с подзоной полного окисления. Тогда на основе (8.5), (8.8) и (8.9) имеем следующее уравнение баланса массы для кислорода:

$$2lhta_0u = 2lht(a_0 + m_0)v + h\omega vt^2(a'_0 + m'_0), \quad (8.17)$$

где h — протяженность пласта по простиранию. Условие (8.17) выполняется, если $t \ll \tau$, причем

$$\tau = \frac{2a_0lu}{(m'_0 + a'_0)v\omega}. \quad (8.18)$$

При $t \ll \tau$, как видно из (8.17), можно пренебречь боковой миграцией кислорода в слабопроницаемые породы. Тогда будем иметь следующее выражение для скорости распространения подзоны полного окисления в проницаемом пласте:

$$v = \frac{u}{1 + \frac{m_0}{a_0}}, \quad (8.19)$$

что аналогично уравнению, известному [Пошехонов Е. Ф., Голубев В. С., 1975] на основе одномерной модели процесса.

Таким образом, при $t \ll \tau$ скорости распространения (по x и y) зон полного окисления можно считать постоянными [и равными v и ω , определяемыми уравнениями (8.11) и (8.19)], так как боковые утечки кислорода в слабопроницаемые породы пренебрежимо малы по сравнению с общей массой кислорода, поступившего в систему.

Для приближенного расчета современной формы зоны окисления (а также восстановительного геохимического барьера) в проницаемом пласте удобно ввести линейную координату $x' = x - vt$ и воспользоваться первым членом ряда (8.16)

$$a = \frac{4a_0}{\pi} \exp \left[- \left(\frac{\pi^2 D}{4ul^2} + \frac{k}{u} \right) x' \right] \cos \frac{\pi y}{2l}. \quad (8.20)$$

Заметим, что выражение (8.20) является точным решением уравнения (8.14) при краевых условиях $\eta(\lambda, \pm l) = 0$, $\eta(0, y) = a_0 \cos \frac{\pi y}{2l}$ (или $a(0, y, 0) = a_0 \cos \frac{\pi y}{2l}$ [Карслоу Г., Егер Д., 1964]).

Вместе с тем при достаточно больших x это выражение приближенно описывает концентрационный профиль кислорода при произвольной функции $a(0, y)$ (в том числе, при $a(y)$ начала процесса для значений аргументов $x=0, t=0$). Следовательно, уравнение (8.20) приближенно характеризует современную форму восстановительного барьера вне зависимости от начальных условий развития окислительного инфильтрационного процесса (которые могут быть недостаточно ясны для исследования).

Решая (8.20) относительно x , получим уравнение для i -поверх-рис. 23), можно найти минимальную концентрацию кислорода

$$x' = \frac{1}{v} \ln \left(\frac{4a_0}{\pi a_i} \cos \frac{\pi y}{2l} \right), \quad (8.21)$$

$$v = \frac{\pi^2 D}{4ul^2} + \frac{k}{u}. \quad (8.22)$$

Пользуясь уравнением (8.21), можно рассчитать положение в пласте подзон полного ($i=1$), неполного ($i=2$) и частичного ($i=3$) окисления [Перельман А. И., 1968], если для этих подзон на основе термодинамических расчетов или фактических данных найдена равновесная концентрация растворенного кислорода a_i ($i=1, 2, 3$). Вместе с тем на основе уравнения (8.21) имеется возможность рассчитать форму восстановительного барьера, на котором образуется эпигенетическое оруденение. Действительно, поскольку подзона «пробега» мала, то тыловая граница рудной зоны совпадает с передовой границей подзоны частичного окисления.

Формула (8.21) применена [Голубев В. С., Шмариович Е. М., 1976₂] для расчета конфигурации восстановительного геохимического барьера на месторождении в глинисто-песчаных отложениях с относительно однородной литологией рудовмещающего пронизываемого пласта. Рудная залежь обрамляет зону пластового окисления и имеет в разрезе форму ролла. Мощность водоносного пласта $2l \approx 3,1$ м, истинная скорость движения пластовых вод, рассчитанная по данным замеров, $u \approx 5$ м/год. В соответствии с (8.21) координаты восстановительного барьера при $y=0$:

$$x'_{\max} = \frac{1}{v} \ln \frac{4a_0}{\pi a_{\min}}. \quad (8.23)$$

На основе формулы (8.23), задаваясь величиной x'_{\max} (см. рис. 23), можно найти минимальную концентрацию кислорода a_{\min} , при которой формируется восстановительный барьер, если известна эффективная константа скорости k реакций окисления и коэффициент диффузии D . Поскольку эти величины неизвестны (они в принципе могут быть найдены из эксперимента), рассмот-

рим обратную задачу (нахождения k и D по заданным значениям x'_{\max} , a_{\min}).

Минимальная концентрация кислорода, при которой формируется восстановительный барьер, рассчитана по замеренным величинам Eh и равна $C_{\min} = 0,15C_0$. Поскольку $x'_{\max} = 300$ м, то по формуле (8.23) находим $v = 7 \cdot 10^{-3}$ 1/м. Подставляя значение v и $C_i = C_{\min} = 0,15C_0$ в (8.21), получим уравнение поверхности геохимического барьера в плоскости (xoy) пронизаемого пласта

$$x_6 = 300 + 140 \ln \cos \frac{\pi y}{2l}, \quad (8.24)$$

где x_6 — измеряется в метрах. По уравнению (8.24) рассчитана теоретическая форма восстановительного барьера в пронизаемых породах. Из рис. 23 видно удовлетворительное согласие наблюдаемой и расчетной формы барьера. Некоторое расхождение между ними связано, по-видимому, с тем, что в расчетах неучтенным оказалось некоторое уменьшение пористости пород от средней части к кровле и подошве пронизаемого пласта.

Для дальнейших расчетов рассмотрим конфигурацию восстановительного барьера в слабопронизаемых глинистых породах. Минералогические исследования показали, что в пределах изученного профиля в глинах подошвы и кровли песчаного пласта окислению подвержены в основном лишь сульфиды и карбонаты железа без существенной проработки железосодержащих алюмосиликатов. Следовательно, подзона полного окисления в изученных глинах отсутствует, а координата восстановительного барьера по y определяется первой частью формулы (8.12).

По данным полевых исследований $y_6 - l \approx 0,6$ м. Полагая $\frac{a'_{\min}}{a_0} = 0,15$, $k' = k$, $D' = D$ (поскольку $\kappa = \kappa'$), имеем

два уравнения (8.12) и (8.22) для определения неизвестных величин k и D . Их совместное решение дает следующие значения кинетических параметров пластовоокислительного процесса:

$$k = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ 1/год}; \quad D = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}.$$

По формуле (8.19) определяется усредненная скорость движения зоны пластового окисления в пронизаемом пласте. Параметры, входящие в (8.19), равны: $u = 5$ м/год, $\bar{a}_0 = 2 \cdot 10^{-7}$ г/см³, $\bar{a}_0 = \frac{a_0}{\kappa}$, $\bar{m}_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ г/см³, $\bar{m}_0 = \frac{m_0}{1 - \kappa}$, $\kappa = 0,3$. Расчеты дают $v = 10^4$ м/год [Пошехонов Е. Ф., Голубев В. С., 1973], что близко

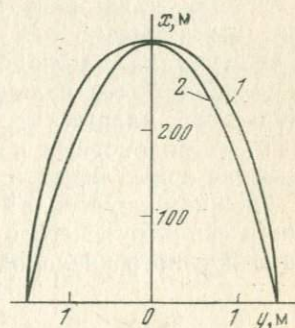


Рис. 23. Расчетная (1) и наблюдаемая (2) формы восстановительного барьера в пронизаемом пласте

к величине скорости, определяемой независимым методом [Евсеева Л. С., Иванов К. Е., Кочетков В. И., 1963].

В заключение отметим, что степень «выпуклости» геохимического барьера удобно характеризовать безразмерным параметром $G = \frac{x_{\max}}{2l}$, теоретическое выражение для которого следует из (8.23):

$$G = \frac{x_{\max}}{2l} = \frac{1}{2vl} \ln \frac{4a_0}{\pi a_{\min}} \quad (8.25)$$

Используя параметр G , можно сопоставить между собой (по степени «выпуклости») восстановительные геохимические барьеры, сформировавшиеся в проницаемых пластах различной мощности.

Выражение (8.25) (как и развитая выше модель) характеризует зону пластового окисления правильной формы, симметричную относительно оси x . В действительности, такая идеальная конфигурация наблюдается не всегда. Нередко зона пластового окисления более сильно развита в нижних частях разреза проницаемого пласта, что особенно характерно для относительно мощных водоносных комплексов. Природа данного явления в настоящее время недостаточно ясна. Можно предположить его связь с влиянием неучтенной в теоретической модели переменной плотности фильтрующегося раствора на распределение концентраций растворенного кислорода (см. главу 2).

ДИНАМИКА ЭКЗОГЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ НА ПОДВИЖНОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ БАРЬЕРЕ

Современные эпигенетические инфильтрационные месторождения (Экзогенные..., 1965) образуются на подвижном восстановительном барьере, особенности которого рассмотрены выше. Для выявления принципиальных закономерностей динамики рудообразования на подвижном барьере целесообразно вначале рассмотреть упрощенную одномерную модель процесса без учета поперечной диффузии компонента в слабопроницаемые породы.

Распределение концентраций рудного компонента в растворе (C) и твердой фазе (q) проницаемого пласта в рамках одномерной модели охарактеризуем уравнением баланса массы рудного компонента (без учета влияния продольной диффузии)

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (8.26)$$

и уравнением кинетики реакций, протекающих в рассматриваемом процессе. Данные по кинетике природных процессов минералообразования практически отсутствуют. Однако на основании общих соображений можно считать, что скорость реакции рудообразования пропорциональна разности между текущей концентрацией (C) компонента в растворе и той его концентрацией

(\bar{C}), которая наблюдалась бы при равновесном протекании реакции

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta(C - \bar{C}), \quad (\beta = \text{const}). \quad (8.27)$$

Между равновесной концентрацией \bar{C} и величиной окислительно-восстановительного потенциала (Eh) разбавленного раствора существует следующая функциональная зависимость:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{C}}{C_n}, \quad (8.28)$$

где E^0 — величина, зависящая от стандартного потенциала полуреакции восстановления и концентрации нерудных компонентов — участников полуреакции (в простейшем случае $E^0 = \text{const}$), T — температура (К), R — газовая постоянная, F — число Фарадея, n — число электронов, выделяющихся в реакции восстановления, C_n — растворимость восстановленной формы рудного компонента. Уравнение кинетики с учетом (8.28) принимает вид

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta \left\{ C - C_n \exp \left[\frac{nF}{RT} (Eh - E^0) \right] \right\}. \quad (8.29)$$

Из уравнения видно, что отложение рудного вещества ($\partial q / \partial t > 0$) происходит при $Eh < Eh^0$, причем

$$Eh^0 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\max}}{C_n}, \quad (8.30)$$

где C_{\max} — максимальная концентрация растворенного компонента в зоне подвижного градиента Eh. При $Eh > Eh^0$ происходит растворение предварительно отложенного вещества и выщелачивание содержащегося в окисленных породах ($\frac{\partial q}{\partial t} < 0$). Благодаря этому концентрация раствора при $Eh = Eh^0$ возрастает со временем ($\frac{dC_{\max}}{dt} > 0$). Именно этим объясняется повышение концентрации рудного компонента в растворе (до 10^{-3} г/л) в зоне подвижного градиента окислительно-восстановительного потенциала по сравнению с исходной концентрацией (10^{-6} – 10^{-5} г/л). Так как $\frac{dEh}{dt} = \frac{1}{C_{\max}} \frac{RT}{nF} \frac{dC_{\max}}{dt} > 0$, то со временем барьер смещается в сторону больших значений Eh.

Получить точное решение системы дифференциальных уравнений (8.26), (8.29) динамики рудообразования не удастся не только из-за ее сложности, но и потому, что не известна эволюция окислительно-восстановительного потенциала рудоносного раствора в пространстве и времени $Eh = f(x, t)$. Для получения приближенного решения, из которого, однако, следуют основные свойства динамики рудообразования, удобно воспользоваться следую-

щим приемом. Так как подзона «пробега» мала, то за геохимический барьер третьего рода примем плоскость $x=vt$, где v — определяется уравнением (8.19). При удалении от барьера реакция отложения и растворения вещества протекает практически необратимо. Действительно, в область $x < vt$ позади барьера, где имеется осажденный компонент, поступает резко недосыщенный этим компонентом раствор ($\approx 10^{-5}$ г/л, растворимость измеряется величиной n , г/л), в то время как в область $x > vt$ перед барьером подается с конечной скоростью фильтрации резко пересыщенный в этой области раствор ($\approx 10^{-3}$ г/л). Это подтверждается термодинамическим расчетом концентраций компонента в растворе в равновесии с соответствующими твердыми фазами [Голубев В. С., Шмариович Е. М., 1976₂].

Из этих данных следует, что фильтрующиеся по проницаемому пласту растворы в области распространения свободного кислорода, отвечающей зоне лимонитизации, резко — более чем на пять порядков — недосыщены рудным компонентом. По мере приближения к области выклинивания зоны окисления степень недосыщенности убывает. На восстановительном барьере раствор равновесен с твердыми фазами. За восстановительным барьером растворы становятся пересыщенными. Равновесие достигается лишь на значительном удалении от пластооокисленных пород, на внешнем контуре ореола эпигенетических руд.

Учитывая данные расчетов, вместо (8.29) приближенно запишем:

при кристаллизации

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta C, \quad \left(t < \frac{x}{v}\right), \quad (8.31)$$

где β — константа скорости кристаллизации; при растворении

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\beta C_{\text{н}} \exp\left[\frac{nF}{RT} (E_{\text{h}} - E^0)\right], \quad \left(t > \frac{x}{v}\right). \quad (8.32)$$

Из уравнения (8.32), в частности, следует, что скорость растворения увеличивается с ростом E_{h} , что приводит к обострению тылового концентрационного фронта формирующегося оруденения. Этим можно объяснить обычное распределение содержаний рудного элемента в эпигенетическом оруденении, когда наиболее богатые руды наблюдаются в его тылу непосредственно на границе с окисленной зоной.

Известно, чем больше константа скорости необратимой реакции, тем более резкими будут концентрационные фронты реагентов. Поэтому вполне оправданно усреднить зависимость скорости растворения от E_{h} , приняв в первом приближении константу скорости растворения, равной $\beta_0 = \text{const} (\beta_0 \neq f(E_{\text{h}}))$. При этом за β_0 принимается максимальное значение из всех возможных значений β в данном диапазоне изменений E_{h} . Тогда вместо (8.32) имеем

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\beta_0 C_H, \quad \left(t > \frac{x}{v}\right). \quad (8.33)$$

Примем, что фильтрация раствора концентрации C_0 начинается с момента времени, условно принимаемого за нулевой ($t=0$). Геохимическим барьером при $t=0$ является плоскость $x=0$. Тогда начальные и граничные условия задачи динамики рудообразования можно выразить в виде

$$\begin{cases} C(x, 0)=0, q(x, 0)=q_H, \\ C(0, t)=C_0; \end{cases} \quad (8.34)$$

где $q_H = \text{const}$ — исходная концентрация рудного компонента в породах зоны фильтрации (в частном случае $q_H=0$).

Благодаря растворению и выщелачиванию рудного компонента в системе имеется безрудная зона $0 < x < l(t)$, в которой $q=0$, $C=C_0$. Полагая $l = \omega_0 t$ ($\omega_0 = \text{const}$, $\omega_0 < v$), имеем следующее условие на движущейся границе $l(t)$:

$$C(\omega_0 t, t) = C_0, \quad q(\omega_0 t, t) = 0. \quad (8.35)$$

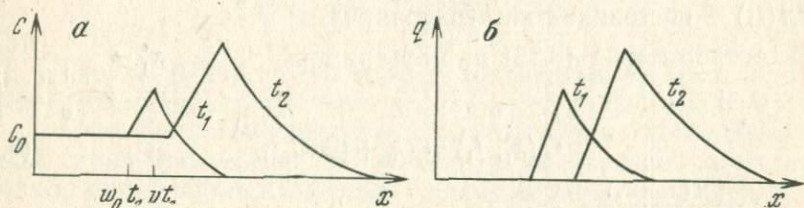


Рис. 24. Распределение концентраций рудного компонента по x в растворе (а) и горной породе (б) для разных моментов времени (t_1 , t_2)

Найдем решение системы дифференциальных уравнений (8.26), (8.31), (8.33) при условиях (8.34), (8.35), характеризующих динамику рудообразования. Интегрируем (8.33)

$$q = -\beta_0 C_H t + A(x). \quad (8.36)$$

Для нахождения постоянной интегрирования $A(x)$ удовлетворим (8.36) условию (8.35), тогда получим

$$q = -\beta_0 C_H \left(t - \frac{x}{\omega_0}\right). \quad (8.37)$$

Из выражения (8.37) видно, что концентрация рудного компонента от максимального значения q_{\max} на барьере линейно убывает с уменьшением x (рис. 24).

Распределение концентрации компонента в растворе при $\omega_0 t \leq x \leq vt$ определяется путем подстановки в (8.26) вместо $\partial q/\partial t$ его значения из (8.33) и интегрирования при условии (8.35)

$$C = C_0 + \frac{\beta_0 C_H}{v - \omega_0} (x - \omega_0 t). \quad (8.38)$$

Из (8.38) следует, что концентрация в растворе линейно увеличивается с ростом x (см. рис. 24), что обусловлено растворением предварительно осажденного вещества.

Найдем концентрацию рудного компонента в области осаждения $vt \leq x \leq ut$. Осуществляя в (8.26) и (8.31) замену независимых переменных

$$t_1 = t - \frac{x}{u}, \quad x_1 = x, \quad (8.39)$$

получим

$$u \frac{\partial C}{\partial x_1} + \beta C = 0, \quad (8.40)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t_1} = \beta C. \quad (8.41)$$

Интегрируем (8.40):

$$C = B(t_1) \exp\left(-\frac{\beta x_1}{u}\right), \quad (8.42)$$

где $B(t_1)$ — постоянная интегрирования.

В соответствии с (8.38) на барьере при

$$x_1^* = \frac{t_1}{\frac{1}{v} - \frac{1}{u}}$$

$$C(x_1^*, t_1) = C_0 + \beta_0 \alpha C_{\text{н}} t_1, \quad (8.43)$$

где $\alpha = \frac{u(v - \omega_0)}{(u - v)(u - \omega_0)}$.

Удовлетворяя уравнение (8.42) условию (8.43), найдем концентрацию вещества в растворе

$$C = \left[C_0 + \beta_0 \alpha C_{\text{н}} \left(t - \frac{x}{u} \right) \right] \exp\left[-\frac{\beta(x - vt)}{u - v} \right]. \quad (8.44)$$

Подставляя выражение (8.44) в уравнение (8.41) и интегрируя в пределах от $q = q_{\text{н}}$, $t_1 = 0$ до q , t_1 , получим

$$q = q_{\text{н}} + \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left[C_0 - \alpha \left(\frac{u}{v} - 1 \right) C_{\text{н}} \right] \left\{ \exp\left[-\frac{\beta(x - vt)}{u - v} \right] - \exp\left(-\frac{\beta x}{u} \right) \right\} + \beta \alpha C_{\text{н}} \left(\frac{u}{v} - 1 \right) \left(t - \frac{x}{u} \right) \exp\left[-\frac{\beta(x - vt)}{u - v} \right]. \quad (8.45)$$

Для нахождения скорости ω_0 перемещения тылового фронта формирующегося оруднения используем интегральное (за время t) условие баланса рудного компонента

$$u(C_0 + q_{\text{н}})St = \omega_0 C_0 St + \int_{\omega_0 t}^{ut} (q + C) S dx, \quad (8.46)$$

где S — площадь сечения потока раствора.

При подстановке в условие (8.46) соответствующих значений q и C из (8.37), (8.38), (8.44), (8.45), получим при $\frac{u}{v} \gg 1$ ($\frac{u}{w} \gg \gg 1$), $t \gg \frac{x}{u}$, $t \gg \frac{1}{\beta}$ следующее уравнение:

$$uC_0 t = \frac{u^2}{\beta v} \left(C_0 - \frac{au}{v} C_H \right) + \left(C_0 v + \frac{au^2}{v} C_H - q_H v \right) t + \frac{\beta C_H (v - \omega_0)^2}{2\omega_0} t^2. \quad (8.47)$$

Когда последнее слагаемое в правой части уравнения (8.47) меньше остальных, то уравнение выполняется при условии (полагаем, что $\frac{\omega_0}{u} \ll 1$):

$$\omega_0 = v \left(1 - \frac{\beta C_0}{\beta_0 C_H} - \frac{\beta v q_H}{\beta_0 u C_H} \right). \quad (8.48)$$

Выражение (8.48) справедливо для времени (при $q_H = 0$)

$$t \ll \tau, \quad \tau = \frac{2u(\beta_0 C_H - \beta C_0)}{\beta^2 v C_0}. \quad (8.49)$$

Как видно из (8.49), $\omega = 0$, если рудообразование происходит из исходно насыщенного раствора ($C_0 = C_H$ при $\beta = \beta_0$). Поэтому время τ может быть сопоставлено с длительностью нестационарной стадии рудообразования. К моменту τ на барьере достигается концентрация, соответствующая концентрации насыщения C_H компонента в исходном растворе. Поскольку концентрация на современном барьере (до 10^{-3} г/л) далека от насыщения (измеряемого величиной n , г/л), то явно имеем дело с нестационарной стадией рудообразования.

В другом предельном случае $\frac{C_0}{C_H} \ll 1$, $\frac{v}{u} \ll 1$, соответствующем современным условиям процесса, из (8.48) следует $\omega \approx v$, так что тыловая граница оруденения имеет резкий характер.

Следовательно, уже на основе рассмотрения одномерной модели удастся установить некоторые закономерности эпигенетического рудообразования на подвижном восстановительном барьере, в том числе: 1) существенное повышение (на один-два порядка) концентрации раствора в области подвижного барьера и ниже его по потоку; 2) резкий характер тыловой границы оруденения.

О ГЕНЕЗИСЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРОФИЛЕЙ МЕТАЛЛА В ПЛАСТОВО-ИНФИЛЬТРАЦИОННОМ ОРУДЕНЕНИИ

На основе сопоставления теоретических и наблюдаемых распределений рудного компонента в пространстве имеется возможность установить генезис пластово-инфильтрационного орудене-

ния и определить ряд динамических параметров процесса. В частности, генезис концентрационных профилей металла в оруденении может быть исследован на основе двумерной модели, учитывающей поперечную диффузию металла в слабопроницаемые породы. Однако последовательное рассмотрение данной задачи, которое было сделано выше для одномерной модели, встречает существенные затруднения. Поэтому обсудим лишь генезис современных концентрационных профилей металла в проницаемом пласте, известных для конкретных рудных тел, а также генезис «крыльев» пластово-инфильтрационного оруденения в слабопроницаемых породах подошвы и кровли пласта.

Рассмотрим динамику отложения вещества в проницаемом пласте за время, в течение которого концентрация раствора мало меняется ($\frac{\partial C}{\partial t} \approx 0$). Тогда уравнение баланса массы растворенного компонента будет иметь вид

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \beta C - D_C \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0, \quad (8.50)$$

где D_C — коэффициент диффузии компонента.

Сформулируем краевые условия для уравнения (8.50). На поверхности геохимического барьера, которую охарактеризуем уравнением (8.21), концентрация рудного компонента в растворе постоянна, т. е.

$$C = C_{\max} \text{ при } x = x'_{\max} + \frac{1}{v} \ln \cos \frac{\pi y}{2l}. \quad (8.51)$$

Принимая, что при $x > 0$ рудный компонент в слабопроницаемых породах практически отсутствует, будем иметь

$$C(x, \pm l) = 0, \quad (x > 0). \quad (8.52)$$

Решение уравнения (8.50) для полупространства $x > 0$ проницаемого пласта при условии (8.52) можно записать в виде [Карслоу Г., Егер Д., 1964]:

$$C = A \exp(-v_C x) \cos \frac{\pi y}{2l}, \quad (A = \text{const}), \quad (8.53)$$

где

$$v_C = \frac{\pi^2 D_C}{4ul^2} + \frac{\beta}{u}. \quad (8.54)$$

Уравнение (8.53) удовлетворяет граничному условию (8.51), если принять $v_C = v$ (или $\beta = k$, $D = D_C$). Последнее вполне допустимо, ибо как показали предварительные исследования [Голубев В. С., Шмаринович Е. М., 1975, 1976₂], величины β и k близки, а коэффициенты диффузии растворенных веществ не сильно различаются. При $v_C = v$ в соответствии с условием (8.51) $A = C_{\max} \exp(v x'_{\max})$, так что окончательно имеем следующее решение:

$$C = C_{\max} \exp[-v(x - x'_{\max})] \cos \frac{\pi y}{2l}. \quad (8.55)$$

Подставляя (8.55) в (8.31) и интегрируя при начальном условии $q(x, y, 0) = 0$, найдем

$$q = q_{\max} \exp[-v(x - x'_{\max})] \cos \frac{\pi y}{2l}. \quad (8.56)$$

где q_{\max} — максимальная концентрация металла в оруденении (при $x = x_{\max}$), равная

$$q_{\max} = \beta C_{\max} t. \quad (8.57)$$

Решая (8.56) относительно x и помещая для удобства начало координат в точку x'_{\max} , получим уравнение i -поверхности ($i = 1, 2, 3 \dots$) постоянной концентрации $g_i = \text{const}$ ($0 < q_i < q_{\max}$) металла:

$$x = \frac{1}{v} \ln \left(\frac{q_{\max}}{q_i} \cos \frac{\pi y}{2l} \right). \quad (8.58)$$

Полагая, что в формуле (8.58) $y = 0$, получим

$$x = \frac{1}{v} \ln \frac{q_{\max}}{q_i^0}, \quad (q_i^0 = q_i(x, 0, t)). \quad (8.59)$$

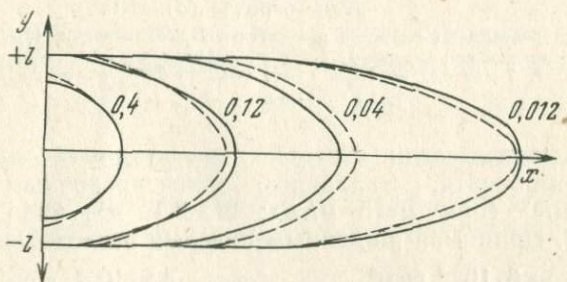


Рис. 25. Рассчитанные (сплошная кривая) и усредненные наблюдаемые (штриховая кривая) линии изоконцентраций металла в пронизаемом пласте мощностью $2l$.

Цифры у кривых показывают значение относительной концентрации (q_i/q_{\max}) на данной линии

Таким образом, согласно теории концентрационный профиль компонента в плоскости $y = 0$ должен спрямляться в полулогарифмических координатах $(\ln q_i^0, x)$.

Рассчитаем по формуле (8.58) поверхности изоконцентраций металла для случаев двух рудных тел, форма которых достаточно близка к идеальной «роллообразной».

Случай 1. На рис. 25 приведены линии изоконцентраций металла в водоносном пласте, построенные на основе усредненных данных опробования. Концентрационный профиль металла в координатах $(\ln q_i^0, x)$ спрямляется, причем $v = 7 \cdot 10^{-3}$ 1/м. После подстановки найденного значения v в формулу (8.58) были рас-

считаны линии изоконцентраций $\frac{q_i}{q_{\max}} = \text{const}$. На рис. 25 видно удовлетворительное совпадение рассчитанных и наблюдаемых линий изоконцентраций металла. Следовательно, роллообразная форма зоны концентрации в первом приближении обусловлена поперечной (перпендикулярной к направлению фильтрации раствора) диффузией растворенного металла. Тогда по формуле (8.54) имеется возможность рассчитать константу скорости β от

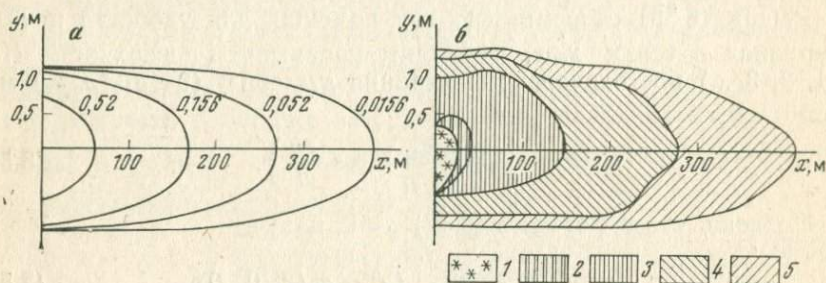


Рис. 26. Рассчитанные линии изоконцентраций металла в пласте мощностью $2l$ (а) и наблюдаемые распределения концентраций металла в мешковой части рудного ролла (б).

Цифры у кривых показывают значение относительной концентрации (q_i/q_{\max}) на данной линии. 1 — пластоокисленные породы; руды с относительной концентрацией металла: 2 — от 1 до 0,52, 3 — от 0,52 до 0,156, 4 — от 0,156 до 0,052, 5 — от 0,052 до 0,0156

ложения вещества, если известен коэффициент диффузии D_c рудного компонента. Задаваясь ориентировочным значением $D_c \approx 10^{-6}$ см²/с (при $u=5$ м/год; $2l \approx 3,1$ м), находим $\beta \approx 3 \times 10^{-2}$ 1/год. Принимая по данным полевых исследований значения $C'_{\max} = \frac{C_{\max}}{\kappa} = 6 \cdot 10^{-7}$ г/см³, $q_{\max} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ (0,25%),

$\kappa=0,3$, по формуле (8.57) определяем длительность процесса $t = T' \approx 8 \cdot 10^5$ лет. Эта величина может быть сопоставлена с длительностью одного акта переотложения оруденения в его современном объеме.

Случай 2. На рис. 26 приведены теоретические линии изоконцентраций металла для второго оруденения, построенные, как и для случая 1. Задаваясь значениями параметров $u=1$ м/год, $2l=2,4$ м, $D \approx 10^{-6}$ см²/с, $\kappa=0,3$, $C'_{\max} = 6 \cdot 10^{-7}$ г/см³, $q_{\max} = 3,45 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (1,92%), $v=10^{-2}$ 1/м, находим $T' \approx 4 \cdot 10^7$ лет, $\beta = 5 \cdot 10^{-3}$ 1/год*.

* Константа скорости, определяемая по геологическим данным (на основе рассмотрения обратной задачи по отношению к динамике рудообразования), носит эффективный характер (в смысле, указанном в главе 2). Об этом свидетельствует ее зависимость от скорости фильтрации. Если, кроме того, допустить, что отложение металла протекает в условиях локального равновесия, то константа β характеризует скорость процесса формирования геохимического барьера (см. главу 4).

Закономерности распределения рудного компонента в слабопроницаемых породах подошвы и кровли пласта («крыльях» оруденения) исследуем, основываясь на рассмотренных выше свойствах диффузионного восстановительного барьера. Поскольку первоначально (при $\frac{x}{v} < t < \tau + \frac{x}{v}$) барьер неподвижен, на нем формируется стационарное оруденение с концентрацией компонента, возрастающей со временем по закону (см. уравнение (4.6))

$$q = \begin{cases} 0, & (y < y_6); \\ \beta C_0 \left(t - \frac{x}{v}\right) e^{-\sqrt{\frac{\beta}{D}}(y-y_6)}, & (y \geq y_6), \end{cases} \quad (8.60)$$

где y_6 — координата неподвижного барьера, определяемая из уравнения (8.12).

При $t > \tau + \frac{x}{v}$ восстановительный барьер перемещается со скоростью ω , что приводит к растворению ранее отложенного вещества (при $y < y_6$) и его частичному переотложению (при $y > y_6$).

Однако в отличие от фильтрационного процесса, когда на барьере непрерывно концентрируется привносимый потоком рудный компонент, в диффузионном процессе концентрирование вещества при $t > \tau + \frac{x}{v}$ ограничено. Наоборот, зона концентрации, образовавшаяся к моменту $\left(\tau + \frac{x}{v}\right)$, размывается вплоть до полного ее исчезновения. Это обусловлено обратной (в сторону меньших y) диффузией рудного компонента, происходящей в области $y < y_6$.

Действительно, при $t > \tau + \frac{x}{v}$ и движении диффузионного барьера происходит растворение ранее отложенного вещества, что приводит к увеличению концентрации C рудного компонента в растворе по сравнению с исходной (в том числе при $y < l$). Поэтому при $y < y_6$ $\frac{\partial C}{\partial y} > 0$ и протекает обратная диффузия — до тех пор, пока вся зона концентрации не будет растворена. В результате наблюдается выклинивание зоны оруденения в слабопроницаемых породах по направлению отрицательной оси x (см. рис. 22). За счет обратной диффузии может произойти локальное повышение концентрации рудоносного раствора в некоторой части проницаемой зоны, соответствующей области растворения оруденения в слабопроницаемых породах.

На основе изложенного удастся интерпретировать генезис «крыльев» инфильтрационных эпигенетических залежей, формирующихся на подвижном восстановительном барьере, и отметить следующие их характерные особенности:

1) смена богатых руд бедными вплоть до полного выклинивания оруденения в «крыльях»; 2) близкая к пластовой морфология оруденения в слабопроницаемых породах; 3) определенное повышение концентрации рудоносного раствора в некоторой области проницаемого пласта (по сравнению с исходным раствором). Эта область находится ниже по потоку, чем зона оруденения в пласте, так что увеличение концентрации в ней не может быть объяснено только растворением оруденения проницаемого пласта, оно обусловлено, по-видимому, растворением «крыльев» оруденения и диффузией металла в пласт.

В соответствии с (8.60) для всей зоны оруденения по x (с уменьшающимся по x содержанием металла), в слабопроницаемых породах имеем (см. рис. 22):

$$L = x_2 - x_1 = vt - v(t - \tau) = v\tau. \quad (8.61)$$

При подстановке в (8.61) значения τ из (8.10) получим уравнение для определения константы скорости процесса окисления слабопроницаемых пород, формирующего диффузионный восстановительный барьер,

$$k = \frac{m'_0 v}{a'_0 L}. \quad (8.62)$$

Для типичной зоны пластового окисления, задаваясь значениями параметров в (8.62) $v = 10^{-4}$ м/год, $L \approx 400$ м,

$$m'_0 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3 \text{ (0,7 \%)}, \quad a'_0 = 6 \cdot 10^{-8} \text{ г/см}^3 \text{ (} 10^{-5} \text{ г/л)},$$

находим $k \approx 5,8 \cdot 10^{-2}$ 1/год. Порядок этой величины совпадает с ее значением ($3,2 \cdot 10^{-2}$ 1/год), определенным выше.

О ВЕРОЯТНЫХ МАСШТАБАХ МОБИЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛА ИЗ ПОРОД ПРИ ИНФИЛЬТРАЦИОННОМ РУДООБРАЗОВАНИИ

Проанализируем возможную роль разрушающихся «первичных» руд (иногo генезиса) в формировании инфильтрационного эпигенетического оруденения. Этот вопрос не всегда удается однозначно решить традиционными геологическими методами, что приводит к разногласиям между исследователями.

Теоретическое решение (8.45) с учетом найденного значения w_0 приводится к виду

$$q = q_{II} + \beta \left(C_0 + \frac{v}{u} q_{II} \right) t \exp \left[-\frac{\beta(x-vt)}{u} \right]. \quad (8.63)$$

Уравнение (8.63) справедливо при $t \gg \frac{x}{u}$, $x \gg \frac{u}{\beta}$, $t \gg \frac{q_{II}}{\beta \left(C_0 + \frac{v}{u} q_{II} \right)}$. Благодаря длительности и пространственным мас-

штабам рудообразующего процесса эти неравенства практически всегда удовлетворяются.

Логарифмируя (8.63), будем иметь

$$\ln(q - q_{\text{п}}) = \ln q_{\text{max}} - \frac{\beta}{u} (x - x_{\text{max}}), \quad (8.64)$$

где $x_{\text{max}} = vt$ — координата геохимического барьера в момент времени t , q_{max} — максимальная концентрация металла в оруденении (при $x = vt$), равная

$$q_{\text{max}} = \beta \left(C_0 + \frac{v}{u} q_{\text{п}} \right) t, \quad (8.65)$$

в частном случае $q_{\text{п}} = 0$:

$$q_{\text{max}} = \beta C_0 t. \quad (8.66)$$

Представляется естественным следующим образом обобщать выражение (8.65) на случай, когда выщелачиваемый рудный компонент содержался в породах не всей области $0 \leq x \leq vt$, а лишь ее определенной части $0 \leq x \leq v\tau$ ($\tau < t$):

$$q_{\text{max}} = \beta \left(C_0 t + \frac{v}{u} q_{\text{п}} \tau \right). \quad (8.67)$$

Здесь τ — время прохождения геохимическим барьером той области рудообразующей системы, в пределах которой содержится рудный компонент концентрации $q_{\text{п}}$ (при $x > v\tau$ $q_{\text{п}} = 0$).

Из полученных решений вытекают следующие следствия, количественно характеризующие (в рамках одномерной модели) вклад в оруденение вещества, заимствованного из пород на путях фильтрации рудоносного раствора.

1. Пусть рудный компонент первоначально равномерно содержится в породах области фильтрации. Как видно из (8.65), вклад в оруденение вещества, заимствованного из вмещающих пород, существен, если

$$q_{\text{п}} \geq \frac{u}{v} C_0. \quad (8.68)$$

Поскольку обычно $\frac{u}{v} \gg 1$ (см. выше), то необходимо, чтобы $q_{\text{п}} \gg C_0$. Принимая, в частности, для конкретного случая эпигенетического оруденения, что $u = 5$ м/год, $v = 10^{-4}$ м/год, $C_0 = \frac{C_0}{\kappa} = n \cdot 10^{-8}$ г/см³, пористость пород $\kappa = 0,3$, получим $q'_{\text{п}} = \frac{q_{\text{п}}}{1 - \kappa} \geq 1,5 \cdot 10^{-4}$ г/см³ (или $n \cdot 0,08\%$ по массе).

2. Пусть рудный компонент первоначально содержится в горных породах области $0 \leq x \leq v\tau$ ($\tau < t$). Как видно из (8.67), вклад данной массы вещества в формирующееся пластовоокислительное оруденение существен, если

$$q_{\text{п}} \tau \geq \frac{u}{v} C_0 t. \quad (8.69)$$

Из (8.69) следует естественный вывод: с увеличением длительности рудообразования вклад в формирующееся оруденение вещества, выщелоченного из пород области $0 < x < v\tau$, уменьшается и становится пренебрежимо малым при $t \gg \frac{v}{u} \frac{q_{\text{п}}}{C_0} \tau$.

В частности, при весьма большой продолжительности формирования зон пластовой лимонитизации — десятки миллионов лет и более — влияние вмещающих пород (или какого-то залегающего в них первичного оруденения) как источника металла при инфильтрационном рудообразовании становится несущественным.

Оценим на основе уравнений (8.64) — (8.67) длительность всего рудообразующего процесса. При выводе данных уравнений не учитывалась поперечная диффузия компонента, которая в действительности имеет место. И лишь в плоскости $y=0$ пронизываемого пласта поперечный диффузионный перенос вещества отсутствует ($\frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0$). Поэтому считаем что уравнения (8.64) — (8.67) одномерной модели процесса применимы для описания распределения концентрации металла в плоскости $y=0$.

Случай 1. Задаваясь величинами $q_{\text{max}} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ (0,25 %) и $\beta = 3 \cdot 10^{-2}$ 1/год (см. выше), а также $C_0 = \kappa C'_0 = 3 \times 10^{-9}$ г/см³ (10⁻⁵ г/л), на основе формулы (8.66) определяем длительность рудообразования $t = 5 \cdot 10^7$ лет при допущении, что «первичные» руды отсутствуют. Данная величина неприемлема, поскольку путем анализа геологических данных (времени вскрытия водопитающих структур, определяющего начало кислородной пластовой инфильтрации) установлено, что длительность инфильтрационного пластово-окислительного процесса в рассматриваемом случае не может превышать первых миллионов лет ($T \approx 10^6$ лет). В рамках данной модели это свидетельствует о том, что современное пластово-инфильтрационное оруденение сформировалось при участии каких-то «первичных» руд. Последние и были обнаружены на данном объекте при проведении литолого-геохимических и минералогических исследований [Два класса..., 1974].

Оценим максимально возможную концентрацию металла в разрушенных первичных рудах. Поскольку $\tau < T$, то по формуле (8.67) находим $q'_{\text{п}} = \frac{q_{\text{п}}}{1 - \kappa} \geq 7 \cdot 10^{-3}$ г/см³ (0,4 %). Из (8.67) определяется также величина $q_{\text{п}}\tau = 7 \cdot 10^3$ г/см³, а отсюда и количество металла в «первичных» рудах, приходящееся на единицу площади сечения потока раствора, по формуле $Q = q_{\text{п}}v\tau \approx 70$ г/см² (поскольку $v = 10^{-4}$ м/год). Зная площадь сечения фильтрующего потока (перпендикулярного к x), легко определить общие масштабы выщелоченного оруденения.

Случай 2. Задаваясь величинами $q_{\text{max}} = 3,45 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (1,92%), и $\beta = 5 \cdot 10^{-3}$ г/год, а также $C_0 = \kappa C'_0 = 5 \cdot 10^{-9}$ г/см³ (10⁻⁵ г/л), на основе формулы (5.66) определяем длительность рудообразования $t = 2,3 \cdot 10^9$ лет, при допущении, что «первичные»

руды отсутствуют. Эта величина также неприемлема, поскольку $T \approx 10^6$ лет. Более того, действительная длительность процесса меньше, чем рассчитанная по модели длительность одного акта перетожения оруденения в его современном объеме ($4 \cdot 10^7$ лет). Следовательно, в современной залежи вероятно присутствие еще не выщелоченных «первичных» руд.

Аналогичный анализ показывает, что формирование ряда оруденений могло происходить и без участия «первичных» руд. Так, для некоторых случаев $q_{\max} \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$ г/см³ (0,07%) и по-прежнему $C_0 = 3 \cdot 10^{-9}$ г/см³ (10^{-5} г/л). Используя найденное выше значение $\beta = 3 \cdot 10^{-2}$ 1/год, по формуле (8.66) находим длительность рудообразования, в предположении, что «первичные» руды отсутствуют, $T = 2,6 \cdot 10^7$ лет. Эта величина имеет тот же порядок, что и выявленная путем анализа геологических данных (прежде всего, времени вскрытия соответствующих водопитающих структур, определяющих начало кислородной пластовой инфильтрации).

Проведенные расчеты, хотя и свидетельствуют в пользу существования в рассмотренном случае «первичных» руд, но не являются однозначными, так как предполагается, что условия протекания пластово-инфильтрационного процесса в прошлом были точно такими же, как и в настоящее время.

Глава 9

ДИНАМИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

Плодотворность математического моделирования динамики современного инфильтрационного рудообразования (см. главу 8) позволяет надеяться, что аналогичным способом можно будет исследовать и динамику гидротермальных рудообразующих процессов, протекавших в прошлом. Построение предлагаемой ниже модели гидротермального рудообразования основано лишь на допущении о существовании в геологическом прошлом устойчивого потока рудообразующих растворов, эволюция которого приводила к возникновению фильтрационных геохимических барьеров третьего рода, на которых отлагались растворенные рудные компоненты. Такое допущение не противоречит современным представлениям о генезисе гидротермальных месторождений.

ДИНАМИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ НА ПОДВИЖНОМ ГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ

Построенные ранее модели гидротермального рудообразования [Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1974; Дубов Р. И., 1974; и др.] обычно характеризуют отложение вещества в изотропной пористой среде из фильтрующегося раствора на подвижном геохимическом барьере первого и второго рода или на неподвижном барьере. При этом исследователям не всегда удается достаточно

строго обосновать формирование подрудных первичных ореолов месторождений, а также оценить роль структурных факторов (различного рода экранов) в локализации оруденения. Этот недостаток устраняется использованием модели рудообразования на подвижном геохимическом барьере третьего рода (см. главу 4).

Сначала построим простейшую модель гидротермального рудообразования. Совместим ось x с направлением фильтрации раствора в область пониженного давления, поместив начало координат ($x=0$), в источник раствора. Пусть с момента времени, условно принимаемого за нулевой ($t=0$), источник начинает выделять высокотемпературный раствор, движущийся по направлению оси x со скоростью u . На пути движения до областей рудоотложения в растворе происходит устойчивое самопроизвольное концентрирование рудных компонентов, содержащихся в исходном растворе и выщелачиваемых из вмещающих пород, в зоне геохимических барьеров, перемещающихся вместе с потоком.

Действительно, раствор, поступающий на геохимический барьер, обычно не насыщен, а при переходе через барьер становится пересыщенным, и из него отлагается вещество. При дальнейшем продвижении геохимического барьера отложенное вещество вновь растворяется. В результате многократно повторяющихся в потоке процессов отложения вещества и его последующего растворения и наблюдается концентрирование вещества в зоне подвижного барьера.

Распределение концентраций рудного компонента Me в гидротермальной системе в рамках одномерной изотропной модели находится путем использования уравнения баланса массы компонента в растворе

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (9.1)$$

и уравнения кинетики рудоотложения. Последнее можно записать в достаточно общем виде, приняв, что скорость процесса пропорциональна разности между текущей концентрацией рудного компонента в растворе и его концентраций при равновесии

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta(C - C_n), \quad (9.2)$$

где β — константа скорости рудообразующего процесса.

Равновесная концентрация (растворимость) C_n рудного компонента зависит от термодинамических параметров гидротермальной системы (T , pH , Eh и т. п.). В зонах, где эти параметры претерпевают существенные изменения — на геохимических барьерах, и протекают процессы рудообразования. Естественно, растворимость C_n по-разному меняется с изменением термодинамических параметров T , pH , Eh и др. Поэтому динамика рудообразования на каждом типе геохимического барьера характеризуется своей специфической системой уравнений. Однако, как уже отмечалось,

могут быть получены приближенные уравнения, характеризующие динамику рудообразования вне зависимости от типа геохимического барьера. Именно таким образом (в рамках одной системы дифференциальных уравнений) рассматривались выше задачи динамики отложения вещества на подвижных геохимических барьерах — температурном, щелочном и восстановительном.

Для нахождения закономерностей динамики рудообразования, следуя уже использованному приближению, представим идеализированный барьер в виде плоскости, перпендикулярной к направлению фильтрации раствора и перемещающейся вместе с потоком (со скоростью $v < u$). Выражение для скорости перемещения геохимического барьера определяется при рассмотрении динамики процесса формирования соответствующего барьера. Геохимический барьер «эффективен», если равновесная концентрация рудного компонента существенно меняется при переходе через барьер

$$C_{\text{н}}(x, t) = \begin{cases} C_{\text{н}}, & (x < vt); \\ C_{\text{н}}^0, & (x > vt). \end{cases} \quad (9.3)$$

Полагаем величины $C_{\text{н}}$ и $C_{\text{н}}^0$ постоянными, причем $C_{\text{н}}^0 \ll C_{\text{н}}$. Например, в случае температурного барьера (для веществ, растворимость которых существенно уменьшается с понижением температуры) величины $C_{\text{н}}^0$ и $C_{\text{н}}$ могут быть сопоставлены с растворимостью рудного компонента при начальной температуре Θ_0 пород и температуре источника T_0 ($T_0 \gg \Theta_0$) (см. главу 3).

Учитывая (9.3), уравнение кинетики (9.2) запишем в форме*

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \begin{cases} \beta(C - C_{\text{н}}^0), & (t < \frac{x}{v}) \text{ (осаждение);} \\ -\beta(C_{\text{н}} - C), & (t > \frac{x}{v}) \text{ (растворение).} \end{cases} \quad (9.4)$$

Уравнение (9.4) показывает, что в области перед барьером происходит отложение рудного вещества, тогда как позади барьера отложенное вещество вновь растворяется привносимым потоком. Кроме того, позади барьера протекают процессы выщелачивания рудных компонентов из горных пород, по отношению к которым исходный раствор недосыщен.

Система дифференциальных уравнений (9.1), (9.4) характеризует при определенных начальных и граничных условиях динамику рудообразования на подвижном геохимическом барьере в рамках предложенной идеализированной модели вне зависимости от типа барьера (поскольку в усредненное уравнение кинетики (9.4)

* В действительности геохимический барьер не имеет резкого характера, он в той или иной степени «размыт». Однако и с учетом «размывания» барьера характер процесса и математические решения принципиально не меняются (см. главу 4).

не входят специфические характеристики конкретного барьера (T , pH , Eh и др.). Решение этой системы приведено в главе 3. При этом в отличие от исходных условий динамики современного экзогенного инфильтрационного рудообразования предполагалось, что раствор на подвижном геохимическом барьере может быть сколь угодно близким к насыщению. Если дополнительно учесть выщелачивание рудного компонента по пути фильтрации раствора, то вместо (3.36) будем иметь следующее уравнение скорости движения тыловой границы формирующегося оруденения:

$$\omega = \frac{uv(C_n - C_0)}{uC_n + vq_n} \quad (9.5)$$

(при $v \ll u$, $C_n^0 \ll C_n$).

В случае $\frac{vq_n}{uC_n} \gg 1$ формула (9.5) приближенно переходит в (8.48), а при $\frac{vq_n}{uC_n} \ll 1$ получает формулу (3.36). Следовательно, при $q_n \ll \frac{u}{v}C_n$ вклад выщелоченного вещества в формирующееся оруденение пренебрежимо мал. Поскольку обычно $\frac{u}{v} \gg 1$, то даже при малых значениях q_n процессы выщелачивания рудного вещества на путях движения растворов имеют существенное значение.

На основе полученных решений можно следующим образом представить эволюцию гидротермального рудообразования [Голубев В. С., 1976]. Первоначально имеет место нестационарная стадия рудообразования на подвижном геохимическом барьере третьего рода, когда вся зона оруденения подвижна. В ряде случаев в этот отрезок времени уже может образоваться значительное оруденение. В нестационарную стадию при перемещении барьера происходит растворение ранее отложенного вещества, что приводит к непрерывному его концентрированию (в жидком и твердом состоянии) в зоне подвижного барьера. Этим можно объяснить образование концентрированных рудоносных растворов из первоначально разбавленных и из рассеянного вещества горных пород. Скорость движения тылового фронта зоны концентрации пропорциональна относительному недосыщению исходного раствора [формула (3.36)], скорость передового фронта определяется барьером.

Нестационарная стадия рудообразования в общем случае переходит в стационарную, когда геохимический барьер неподвижен. Замедление и остановка геохимических барьеров могут произойти (по разным причинам, которые здесь не обсуждаются) либо в зоне фильтрации на некотором оптимальном расстоянии от дневной поверхности, либо на структурных и литологических экранах. Здесь формируется стационарное, наиболее бога-

тое оруденение. Этим можно объяснить приуроченность рудных тел к различного рода экранам, а также существование оптимального интервала глубин образования эндогенных месторождений.

Если же подвижный геохимический барьер (а следовательно, и передовой фронт зоны минерализации) достигает поверхности литосферы, отложение вещества в системе уже прекращается, а происходит лишь его растворение $\left(\frac{\partial q}{\partial t} = -\beta(C_n^0 - C)\right)$. Нижняя граница зоны минерализации по-прежнему имеет подвижный характер. В ходе дальнейшей фильтрации происходит полное растворение отложенного вещества и вынос его на поверхность литосферы. Этим можно объяснить случаи отсутствия в проницаемых зонах земной коры оруденения при наличии там в прошлом устойчивого потока гидротерм.

Рудообразование из фильтрующихся гидротермальных растворов является устойчивым саморегулирующимся процессом [Поспелов Г. Л., Лапухов А. С., 1971; и др.]. Саморегулирование состоит в наличии механизма концентрирования рудных компонентов на подвижном геохимическом барьере из разбавленных гидротермальных (ювенильных и ассимиляционных [Смирнов В. И., 1969.]) растворов и из рассеянного рудного вещества горных пород. Формирование подвижных зон концентрации рудных компонентов (а при благоприятных условиях и различных месторождений полезных ископаемых) является не случайным процессом, зависящим от сочетания многих способствующих факторов, а неизбежным следствием существования фильтрующего потока растворителя (воды).

Характерная особенность рудообразования на подвижном геохимическом барьере — устойчивость (против возмущений) концентрационных динамических фронтов рудных компонентов (см. также главу 4). Это легко видеть, например, для рассмотренной выше модели рудообразования на подвижном восстановительном барьере. Действительно, пусть в силу каких-либо причин (из-за неравномерности проницаемости, пористости и др.) на фронте движущегося вещества наблюдается возмущение, например, вещество в определенном участке рудообразующей системы начинает перемещаться с большей скоростью, чем концентрационный фронт. Вещество попадает в область более низких значений окислительно-восстановительного потенциала (Eh), что увеличивает скорость его отложения [см. формулу (8.29)]. Вследствие этого скорость движения вещества замедляется, и со временем оно вновь перемещается со скоростью фронта.

Устойчивость процесса концентрирования вещества на подвижных геохимических барьерах является расширением принципа устойчивости стационарных состояний термодинамически необратимых процессов [Гроот С., Мазур П., 1964]. Именно благодаря устойчивости рудообразования возможно формирование крупных рудных месторождений несмотря на наличие многочис-

ленных возмущений, неизбежных при весьма длительном и масштабном рудообразующем процессе.

Таким образом, формирование зон концентрации элементов на пути фильтрации раствора неизбежно и закономерно происходит на определенном этапе существования потока гидротермальных растворов. При этом «стерильность» растворов по отношению к рудным элементам может свидетельствовать о предварительном отложении элементов на подвижных геохимических барьерах, которые еще не достигли поверхности земли, и следовательно, о существовании на глубине зоны минерализации. Наоборот, наличие «незначительных» концентраций рудных элементов в гидротермальных растворах определяется глубинным источником (ювенильным или другим) и свидетельствует в пользу того, что зона минерализации на путях фильтрации раствора отсутствует (благодаря происшедшему ранее выносу вещества потоком на поверхность литосферы). Этим можно объяснить отсутствие в ряде случаев существенной рудной минерализации в современных гидротермах.

Конкретизация развитой обобщенной модели гидротермального рудообразования применительно к различным типам геохимических барьеров возможна на основе рассмотрения динамики геохимических процессов, формирующих соответствующие барьеры [Голубев В. С.; 1975; Голубев В. С., Милова Л. В., Шарпов В. Н., 1978].

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В УЗОН-ГЕЙЗЕРНОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

В настоящее время практически отсутствуют целенаправленные исследования по выявлению разных типов геохимических барьеров и установлению их роли в гидротермальном рудообразовании. Тем не менее в ряде случаев имеющиеся материалы позволяют дать качественную оценку значения подвижных барьеров в процессах концентрации и рассеяния вещества [Голубев В. С., Карпов Г. А., Павлов А. Л., 1976].

Так, в зоне разгрузки Узон-Гейзерной гидротермальной минералообразующей системы Камчатки, в пределах термальных полей кальдеры вулкана Узон, имеются участки, на которых формирование рудных сульфидных залежей происходит как на подвижном, так и на неподвижном геохимических барьерах. Закономерности изменения концентраций рудных элементов, типичные для геохимического барьера третьего рода (см. рис. II, в), были выявлены в ходе аналитических и потенциометрических исследований, проведенных Г. А. Карповым и А. Л. Павловым на термальных полях Узона. По ряду источников кальдеры имеются данные, которые свидетельствуют о том, что подвижный геохимический барьер вырождается, достигая дневной поверхности, и рудное вещество не отлагается непосредственно на устье источника, а выносится за пределы термальных полей поверхностными

водотоками. Как правило, в районе выхода источников подобного рода сульфидное оруденение отсутствует.

Гидротермы кальдеры вулкана Узон по геологическим условиям их выхода отвечают представлению о типичных магматогенных растворах, которые могут быть сопоставлены с некоторыми палеогидротермальными системами [Карпов Г. А., Павлов А. Л., 1976]. Особенностью состава гидротермальных растворов Узона является повышенное содержание хлоридов натрия, аммония, сульфидной серы, углеводородов, водорода, мышьяка, сурьмы, ртути и ряда других компонентов.

Наличие подвижных и неподвижных геохимических барьеров в пределах зоны разгрузки гидротерм в приповерхностных условиях привело к формированию зон минерализации, в которых отмечается присутствие аурипигмента, реальгара, антимонита, киновари, метациннабарита, пирита, борнита, халькозина, халькопирита, галенита, сфалерита, самородной серы, самородной ртути, скородита, опала, кристобалита, гипса, барита, каолинита, монтмориллонита и ряда других минералов. В пределах термальных площадок Узона наблюдается резкая гетерогенность вмещающих оруденение аллювиально-делювиальных отложений. Тем не менее в характере отложения рудных и нерудных минералов наблюдается четкая зональность. Последняя, судя по непосредственным измерениям температуры, рН, Eh, активности сульфидной серы и концентрации рудных элементов, имеет закономерную связь с характером изменения термодинамических параметров гидротермальной системы (рН, Eh, T).

Рудообразующие растворы транзитной зоны, тяготеющие к разрывным нарушениям, характеризуются величинами рН, превышающими рН нейтральной точки воды для данной температуры, и имеют отрицательные величины Eh. Для этих растворов характерны заметное содержание ионов хлора (до 1500 мг/л), кремнекислоты (200—220 мг/л), сульфидной серы (до 14,1 мг/л) и невысокие содержания основных рудных металлов — мышьяка (до 2,0 мг/л) и сурьмы (до 0,06 мг/л). Рудообразующие растворы Узона при подходе к геохимическому барьеру явно недосыщены мышьяком и сурьмой. Наличие геохимических барьеров было установлено при проходке шурфов и скважин и фиксировалось прежде всего появлением зоны осаждения реальгара (AsS), практически совпадающей с зоной осаждения антимонита (Sb_2S_3). Потенциометрически геохимический барьер выявляется относительно резким возрастанием Eh (от 0 до 100 мВ) и кислотности рН (от 6,2 до 5,0) растворов при незначительном снижении температуры.

Зона осаждения реальгара вверх по разрезу (по направлению фильтрации рудоносных растворов) сменяется зоной осаждения аурипигмента (As_2S_3) и затем скородита ($Fe[AsO_4] \cdot 2H_2O$), что также фиксируется дальнейшим ростом Eh (от 130 до 270 мВ), кислотности рН (от 5 до 2) и снижением температуры. При этом весьма характерно, что именно в пределах зоны осаждения ре-

альгара, антимонита и аурипигмента наблюдается заметное повышение содержания в растворах мышьяка (до 6,6 мг/л и выше) и сурьмы (до 1,17 мг/л).

В свою очередь отработанные гидротермальные растворы, отобранные над реальгар-аурипигментовой зоной (т. е. за пределами зоны рудоотложения), характеризуются довольно низкими содержаниями этих рудных компонентов. Содержание мышьяка в них резко падает до 0,8—0,2 мг/л, а содержание сурьмы не превышает 0,006 мг/л.

Еще более яркая картина распределения содержания мышьяка была получена при бурении одной из скважин. В растворе, взятом из грифона, который существовал на термальном поле до начала проходки скважины (в осадке отмечалось присутствие скородита и самородной серы), содержание мышьяка не превышало 1 мг/л. В поровом растворе с глубины 0,3 м (в керне присутствуют аурипигмент, реальгар и пирит) содержание мышьяка достигает 8 мг/л. На глубине 0,8 м (в керне реальгар, антимонит и пирит) содержание мышьяка в поровом растворе доходит уже до 30,0 мг/л. И, наконец, в растворе, отобранном на глубине 2,5 м, т. е. ниже основной зоны рудоотложения, содержание мышьяка не превышает 2,5 мг/л.

Приведенные данные качественно иллюстрируют теоретическую модель для того случая, когда выделяющийся из источника раствор не насыщен рудным компонентом, но становится более концентрированным в зоне геохимического барьера третьего рода. Действительно, ниже зоны рудоотложения концентрация основного рудного компонента соответствует его концентрации в исходном растворе, а выше резко снижается. Приведенные данные характеризуют распределение концентрации мышьяка и сурьмы в нестационарную стадию рудообразования на подвижном геохимическом барьере. В этом случае вся зона концентрации подвижна, но еще не достигла дневной поверхности.

Миграция подвижного геохимического барьера в пределах термальных полей Узона в результате наложения ряда факторов (изменения проницаемости вмещающих толщ, гидродинамического режима и т. д.) приводит к тому, что зона разгрузки рудообразующих растворов достигает дневной поверхности. Визуально это выражается в появлении на дневной поверхности источников, грифонов и котлов, содержащих оранжевые, желтые и желто-зеленые осадки (реальгар, аурипигмент, аурипигмент — скородит). В этом случае наблюдается повышение содержания мышьяка в растворе (до 5,0 мг/л) по сравнению с его содержанием в растворе транспортной (подрудной) зоны. Здесь на поверхность изливаются растворы с относительно повышенным содержанием мышьяка, благодаря его концентрированию в зоне подвижного геохимического барьера.

Дальнейшее развитие процесса приводит к тому, что дневной поверхности достигают практически неизменные рудообразующие растворы. Содержание мышьяка в них не превышает 2,0 мг/л,

сурьмы — 0,08 мг/л. Окрашенные осадки практически отсутствуют, появляясь, как правило, за пределами устья источника в русле стока. Для источников подобного рода характерна повышенная температура (90—96 °С) и наличие рудных элементов в паро-газовой фазе (с содержанием мышьяка до 0,82 мг/л и сурьмы — до 0,09 мг/л).

В случае резкого изменения физико-химических параметров системы в пределах Узонской термоаномалии отмечаются участки интенсивного минералообразования, фиксирующие геохимический барьер. Рудные и нерудные минеральные зоны здесь как бы спрессовываются. В этом случае геохимический барьер становится неподвижным. Как правило, на Узоне это — зоны смещения кислых окислительных поверхностных вод кальдеры и исходных щелочно-сульфидных рудообразующих растворов, поднимающихся от источника их генерации к дневной поверхности.

ОЦЕНКА ДЛИТЕЛЬНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОРУДЕНЕНИЯ

Знание не только возраста, но и длительности рудообразующего процесса позволяет понять его место в геологической истории развития региона и может способствовать повышению эффективности прогноза и поисков оруденения.

Сведения о длительности рудообразующего процесса немногочисленны. Д. В. Рундквист [1965] указывает, что «о длительности формирования месторождений можно заключить по результатам изучения процессов минералообразования в районах проявления грейзенов, фумарол, молодых эпитермальных месторождений». В работах Д. Уайта [1958], В. Н. Котляра [1960], Т. С. Ловринга [1961] приводятся данные о промышленных месторождениях ртути, сурьмы, серебра, меди, свинца, цинка, образовавшихся в четвертичное время, т. е. менее чем за 10^6 лет. Примерно такого же порядка цифры, очевидно, характеризуют длительность процессов формирования месторождений в геологическом прошлом.

Время отложения полигенного оруденения, по-видимому, больше. В. И. Смирнов указывает, что образование ряда колчеданно-полиметаллических месторождений начинается с вулканогенно-осадочного процесса, а заканчивается типично гидротермальным. Причем длительность формирования таких месторождений равна примерно $5 \cdot 10^7$ лет.

Величинами иного порядка измеряется время выполнения трещин и полостей рудным веществом. Е. Дональд, Е. Ингерсон и К. Дональд описывают обнаруженные в Южной Калифорнии подземные горячие воды (270—370 °С) с исключительно высоким содержанием рудных компонентов (серебра, свинца, меди и др.), в результате отложения которых была закупорена скважина в течение трех месяцев [Рундквист Д. В., 1965]. Л. М. Лебедев и Ю. Ю. Бугельский [1969] приводят сведения об интенсивном от-

ложении самородного свинца в скважинах и повышенных содержаниях его в пробах рассолов. За три года эксплуатации одной из скважин в ней накопилось около 7 т самородного свинца.

Д. Веренберг и А. Сильверман [Wehrenberg I., Silverman A., 1965] предприняли попытку определить длительность рудообразования, используя концентрационные профили диффузионных ореолов цинка и свинца в карбонатных породах, вкрест простираения рудных тел. На основании введения некоторой «геологической диффузионной функции», характеризующей диффузию в рудообразующем растворе, и сравнения теоретических и наблюдаемых концентрационных профилей этими исследователями определена длительность образования рудных тел свинцово-цинкового месторождения в Гилмане (штат Колорадо, США) в $n \cdot 10^3$ лет.

Для определения длительности рудообразования особый интерес представляют концентрационные профили элементов-индикаторов, ориентированные по восстанию рудовмещающих зон и охватывающие область не только «ореольных», но и «рудных» концентраций. Их интерпретация на основе теории динамики рудообразования с привлечением некоторых дополнительных допущений относительно условий протекания процесса [Астрахан Е. Д., Голубев В. С., Россман Г. И., 1971] позволяет оценить порядок величины времени формирования месторождений и рудных тел.

При гидротермальном рудообразовании из фильтрующихся растворов могли возникнуть разные типы геохимических барьеров. Установить их физико-химическую природу — задача весьма сложная и, по-видимому, зачастую однозначно не разрешимая. Однако для построения моделей гидротермального рудообразования и решения некоторых задач расшифровки генезиса оруденений не всегда обязательно знать физико-химическую природу геохимических барьеров, поскольку, как было показано выше, закономерности концентрирования рудного вещества определяются параметрами раствора и горной породы, не зависящими от физико-химического типа (температурный, щелочной и т. п.) барьера.

Наиболее доступна для анализа длительности рудообразования одномерная модель формирования гидротермального оруденения в изотопной пористой среде на неподвижном и подвижных (первого, второго и третьего рода) геохимических барьерах. Модель рудообразования на неподвижном геохимическом барьере и подвижном первого рода, которая подробно обсуждалась ранее [Голубев В. С., Шарапов В. Н., 1974], фактически совпадает с моделью фильтрационного массообмена при наличии необратимой реакции первого порядка (см. главу 4).

Распределение концентрации рудного компонента по направлению фильтрации (x) в начальную стадию рудообразования, когда геохимический барьер неподвижен, выражается в соответствии с уравнением (4.23) зависимостью

$$q(x) = kC_0 \left(\tau - \frac{k}{u} \right) e^{-\frac{k}{u}x}, \quad (9.6)$$

причем $x=0$ — координата геохимического барьера, совпадающего с тыловой (условно резкой) границей оруденения, τ — искомая длительность формирования оруденения.

Если время τ велико, то для «рудных» концентраций имеем $x \ll ut$. Тогда, логарифмируя (9.6), получим

$$\ln q = \ln k C_0 \tau - \frac{k}{u} x. \quad (9.7)$$

Таким образом, концентрационный профиль рудного минерала (по x) спрямляется в полулогарифмических координатах $(\ln q, x)$. При этом тангенс угла наклона α прямой $\ln q$ к оси x равен

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{k}{u}. \quad (9.8)$$

Когда рудообразование протекает на фильтрационном геохимическом барьере первого рода, на основе (4.23) будем иметь следующее распределение концентрации рудного компонента в полулогарифмических координатах:

$$\ln q = \begin{cases} \ln q_0 - \frac{k}{u} [x - v(T - \tau_0)], \\ [v(T - \tau_0) \leq x \leq u(T - \tau_0)]; \\ \ln q_0, [0 \leq x \leq v(T - \tau_0)]. \end{cases} \quad (9.9)$$

Здесь q_0 — предельно допустимая в процессе (см. главу 4) концентрация рудного компонента в породе (обычно $q_0 \gg C_0$, что и учтено в (9.9)), τ_0 — длительность начальной стадии рудообразования, когда геохимический барьер неподвижен, определяемая по (4.19), v — скорость движения концентрационного фронта рудного минерала, определяемая по (4.21). При $u(t - \tau_0) < x < ut$ зависимость $\ln q$ от x дается уравнением (9.7).

Если L — длина стационарного участка концентрационного профиля (на котором $q = q_0$), то в соответствии с (4.19), (4.21), (9.9) длительность рудообразования составит

$$\begin{aligned} T &= \tau_0 + \frac{L}{v} = \frac{L}{u} + \frac{q_0}{C_0} \left(\frac{L}{u} + \frac{1}{k} \right) = \\ &= \frac{L}{u} + \frac{1-x}{x} \frac{q_0}{C_0} \left(\frac{L}{u} + \frac{1}{k} \right). \end{aligned} \quad (9.10)$$

Здесь C_0' и q_0' — объемные концентрации рудного компонента в растворе и породе, x — эффективная пористость пород. Множитель $\frac{1-x}{x}$ служит для перехода от концентраций компонента C_0 и q_0 , отнесенных к единице объема породы в целом, к концентрациям C_0' и q_0' , отнесенным соответственно к долям объема жидкой и твердых фаз в единице объема породы.

Когда рудообразование протекает на фильтрационном геохимическом барьере второго рода, распределение концентрации рудного компонента в полулогарифмических координатах может быть записано в виде (при $x \gg \frac{u}{k}$, $u \gg v$; см. главы 3, 4):

$$\ln q = \begin{cases} \ln q_{\max} - \frac{k}{u}(x - vT), & (vT \leq x \ll uT); \\ \ln q_{\max}, & \left(\frac{u}{k} \ll x \leq vT\right), \end{cases} \quad (9.11)$$

где v — скорость движения геохимического барьера, q_{\max} — предельно достижимая в процессе концентрация рудного компонента в породе, определяемая формулой (4.86).

Если L — по-прежнему длина стационарного участка концентрационного профиля (на котором $q = q_{\max}$), то в соответствии с (4.86), (9.11) для длительности квазистационарной стадии рудообразования на фильтрационном барьере второго рода имеем (при $C_0 \gg C_n^0$)

$$T = T' = \frac{L}{v} = \frac{L}{u} \left(1 + \frac{q_{\max}}{C_0}\right). \quad (9.12)$$

Учтя дополнительно начальную стадию рудообразования длительностью τ_0 , когда геохимический барьер неподвижен, по аналогии с (9.10) получим

$$T = \frac{L}{u} + \frac{1-x}{x} \frac{q'_{\max}}{C_0} \left(\frac{L}{u} + \frac{1}{k}\right). \quad (9.13)$$

В случае фильтрационного барьера третьего рода распределение рудного компонента в определенном диапазоне «рудных» концентраций и в надрудном ореоле также выражается зависимостью (9.11), а длительность рудообразования определяется из уравнения (9.13). Таким образом, вне зависимости от типа геохимического барьера концентрационные профили рудных компонентов в рамках рассмотренной модели одинаково спрямляются в полулогарифмических координатах $(\ln q, x)$, а длительность рудообразования определяется единым уравнением [поскольку (9.13) формально совпадает с (9.10), если считать, что в этих уравнениях введены разные обозначения для предельной концентрации рудного компонента в породе].

В соответствии с формулами (9.7), (9.11), (9.13) применяется следующая процедура определения длительности рудообразования по имеющимся концентрационным профилям [Астрахан Е. Д., Голубев В. С., Россман Г. И., 1971].

1. Производится выбор системы координат, в которых рассматриваются концентрационные профили. В соответствии с принятой моделью исследуются концентрационные профили по восстановлению рудной залежи. О преобладающем движении рудообра-

зующих растворов снизу вверх по восстанию рудных тел свидетельствуют: а) распространение на рудных месторождениях прямой минералогической зональности; б) наличие в верхних частях гидротермально измененных пород, вмещающих оруденение, зон переотложения компонентов, вынесенных из нижележащих зон выщелачивания; в) восходящие потоки современных термальных вод; г) значительная протяженность рудных тел по восстанию.

2. Определяется тип процесса. Концентрационные профили, возникающие при необратимых реакциях первого порядка, преобразуются в полулогарифмической системе координат ($\ln q, x$) к линейному виду. Согласно немногочисленным имеющимся данным такие концентрационные профили химических элементов в рудных телах и их первичных ореолах являются наиболее типичными. По всей вероятности, это связано с тем, что большинство рудообразующих процессов являются необратимыми и эффективно протекающими по первому порядку. Реакции более высоких порядков менее вероятны.

Дальнейшая процедура относится к определению времени рудообразования для случая необратимых реакций первого порядка.

3. Определяется $\left(\frac{k}{u}\right)$. Этот параметр, как следует из уравнения (9.8), равен котангенсу угла наклона α спрямленного концентрационного профиля к оси x .

4. Вводится допущение о величине скорости u рудоносного потока. Выбор u обосновывается ниже.

5. По формуле $k = -u \operatorname{tg} \alpha$ определяется эффективная (см. главу 2) константа скорости рудообразования.

6. Для нестационарной стадии протекания процесса определяется длительность ее по формуле, следующей из уравнения (9.6)

$$\tau = \frac{q(0)}{kC_0} = \frac{(1-x)q'(0)}{xkC_0}, \quad (9.14)$$

где q — берется при значениях аргумента $x=0$.

Исходная концентрация C_0 компонента в рудообразующем растворе выбирается на основе сведений по содержанию его в гидротермических ореолах месторождений и современных гидротермах. Если концентрация насыщения $q_{\max}(q_0)$ рудного компонента в течение процесса не достигнута, то величина τ из (9.14) есть длительность рудообразования по этому компоненту.

Если концентрация данного элемента в концентрационном профиле достигает предельного значения q_{\max} , то определение длительности рудообразования производится по формуле (9.13). Из нее следует, что длительность рудообразования тем больше, чем больше протяженность рудного тела и выше предельная концентрация в нем рудного компонента и чем меньше пористость, скорость фильтрации, концентрация данного компонента в рудоносном растворе и константа скорости реакции рудообразования.

Указанные закономерности имеют ясный физический смысл. Для определения времени рудообразования по формуле (7.15) необходимо знать дополнительную длину L стационарного участка профиля и величину предельной концентрации q_{\max} .

Остановимся более подробно на вопросе выбора величин скоростей потока растворов и величин концентраций рудных компонентов в жидкой фазе. О порядке их значений можно судить по исследованию водных потоков, омывающих месторождения, гидротермальных источников вулканических областей, рассолов, из которых происходит современное образование руд.

За минимальную величину скорости рудообразующего потока можно, по-видимому, принять скорость фильтрации современных подземных вод сквозь породы всей рудовмещающей толщи. В действительности же при формировании месторождений рудоносный раствор двигался по зонам повышенной проницаемости, т. е. истинная величина скорости рудообразующего потока была выше.

Коэффициент фильтрации современных подземных вод в слабопроницаемых породах составляет 10^{-5} — 10^{-7} м/с. Задавшись величиной коэффициента фильтрации и градиентом давления в процессе рудообразования, можно в соответствии с законом Дарси рассчитать скорость фильтрации рудообразующего раствора, отнесенную к сечению породы в целом. Оценка градиентов давления в процессе рудообразования, предпринятая Г. Б. Наумовым, А. А. Никитиным и Н. П. Ермолаевым [1968] дает порядок величин (0,1—10) атм/м [или (0,1—10) · 10^{15} Па/м]. Поскольку рассматривается максимальная длительность рудообразующего процесса, то, задавшись минимальными значениями коэффициента фильтрации (10^{-7} м/с) и градиента давления (0,1 атм/м, или $\approx 0,1 \cdot 10^5$ Па/м), мы нашли, что минимальная действительная* скорость фильтрации рудообразующего раствора имеет порядок 10^{-5} м/с (при $\alpha=0,02$). Эта скорость принята нами для дальнейших расчетов.

Однозначного критерия для выбора концентрации C_0 , входящей в расчетные формулы, нет. В табл. 6 приведены содержания рудных элементов, характерных для обсуждаемых ниже месторождений, в водных ореолах [Голева Г. А., 1968; Красников В. И., 1959], термальных источниках вулканических областей и рассолах Челекена [Набоко С. И., 1961]. Поскольку наиболее интересно определить верхний предел времени рудообразования, то целесообразно взять минимально возможные величины концентраций компонентов в рудоносном растворе. В соответствии с данными таблицы концентрации в ореольных водах вне зоны окисления являются минимальными. Нижний предел этих концентраций принят нами за величину C_0 . Как видно из таблицы, выбранная величина на два-три порядка меньше концентраций элементов в современных гидротермах и рассолах.

* Действительная скорость фильтрации (u) относится лишь к системе сообщающихся пор. Поэтому скорость, определенная по закону Дарси (u_0), должна быть отнесена к эффективной пористости среды, т. е. $u = u_0/\alpha$.

Таблица 6

Содержание рудных элементов в природных водах (вес. %)

Элемент	Содержание в ореольных грунтово-трещинных водах месторождений		
	интенсивно окисленных	слабо окисленных	почти не окисленных
Pb	$3 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-3}$	$(3-8) \cdot 10^{-6}$	$(1,5-3) \cdot 10^{-6}$
Cu	$5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-5}$	$(1-5) \cdot 10^{-6}$
Zn	$2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}$	$(5-6) \cdot 10^{-6}$
Mo		$8 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-5}$	$(4-7) \cdot 10^{-6}$
As		$4 \cdot 10^{-6}$ — $8 \cdot 10^{-5}$	
Zr		$1 \cdot 10^{-6}$	
V		$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	

Продолжение табл. 6

Элемент	Термальные источники о. Кунашир	Рассолы Челекена	Примечания
Pb	$5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$	$(0,2-3) \cdot 10^{-3}$	Редкометалльные месторождения Золоторудные месторождения Редкометалльные месторождения Урановые месторождения
Cu	$5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$	$(0,8-3,6) \cdot 10^{-4}$	
Zn	$5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$	$(0,2-8) \cdot 10^{-4}$	
Mo	$5 \cdot 10^{-5}$ (?)		
As Zr V			

Поскольку можно считать, что между ореольным раствором и рудами существует химическое равновесие, то концентрации компонентов в нем, вероятно, имеют тот же порядок, что и в рудоносном растворе после завершения гидротермальной деятельности. Действительно, к этому времени в рудообразующей системе устанавливалось химическое равновесие между раствором и породой, которое не могло существенно отличаться от состояния равновесия в настоящее время. Поэтому ореольные воды содержат некоторую информацию относительно концентраций в рудоносном растворе, а именно, концентрация рудных компонентов в гидротермальном растворе не могла быть меньшей, чем в ореольных водах. Это служит дополнительным подтверждением правильности выбора величин C_0 для определения максимального времени рудообразования. Выбранные значения C_0 также близки к нижнему пределу концентраций (10^{-6} г/л), имеющих, по мнению К. Б. Краускопфа [Krauskopf K. B., 1963], значение для рудообразования.

Следовательно, данные, необходимые для рассмотрения времени рудообразования, представляется возможным получить при изучении распределения концентраций элементов в рудных телах и их первичных ореолах с привлечением результатов гидрогеологических и гидрогеохимических исследований. Нами для расчета времени рудообразования выбраны минимально возможные кон-

центрации рудных компонентов в гидротермальном растворе и, по всей видимости, минимально возможные скорости фильтрации. Определяемое ниже время рудообразования является максимальным возможным.

Рассмотрим некоторые примеры определения времени протекания рудообразующего процесса.

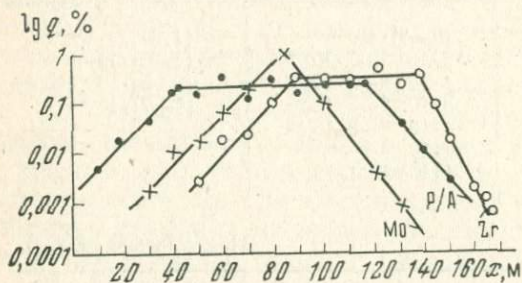


Рис. 27. Концентрационный профиль циркония, молибдена и радиоактивности по восстанию рудного тела

Пример 1. Редкометальное месторождение представляет собой серию крутопадающих рудных линз, приуроченных к тектонической зоне, в вулканогенных породах преимущественно субщелочного состава. Прожилково-вкрапленные руды содержат молибден и цирконий и характеризуются повышенной радиоактивностью. В пределах оруденения устанавливается зональность: значения радиоактивности по отношению к концентрациям циркония и молибдена повышаются к верхним частям линз. Средний размер рудных тел по восстанию колеблется от 50 до 150 м при мощности от 1 до 5—7 м. Размеры первичных ореолов по восстанию достигают 50—100 м от мест выклинивания рудных тел. Концентрационные профили циркония, молибдена и радиоактивности в координатах ($\lg q$, x) представлены на рис. 27. Данные по содержанию названных элементов в водных ореолах месторождения приведены в табл. 7.

Пример 2. Концентрационные профили ряда рудных элементов Ломовской группы медноколчеданных месторождений приводятся А. М. Перцелем [1964]. Рудные тела примерно линзовидной формы представлены массивными и вкрапленными рудами. Основные рудные элементы — медь, цинк и свинец. Длина ореола 50—70 м от мест выклинивания рудных тел. Изученный интервал зоны медно-цинковых руд с выдержанной концентрацией цинка ($q \cong 0,3\%$) составляет 30 м. Данные по содержанию меди, цинка, свинца в водных ореолах медноколчеданных месторождений приведены в табл. 7. Действительное значение L больше 30 м, что несколько увеличит время рудообразования по сравнению с найденным.

Пример 3. Обобщенные данные по первичным ореолам вокруг урановых рудных тел в поперечном вертикальном разрезе, составленные Г. И. Вертеловым [Использование..., 1964] на основе детального исследования серии разрезов, позволили нам по-

Наблюдаемые и расчетные параметры месторождений

Тип месторождения или залежи	Элемент	$\lg \alpha$, 1/м	q_0 , %	l , м	C_0 , %	$\tau \cdot 10^{-6}$, лет	$T' \cdot 10^{-6}$, лет	$T \cdot 10^{-6}$, лет
Редкометальное	Zr	0,105	0,3	55	$1 \cdot 10^{-6}$	0,6	9,0	9,6
	Mo	0,051	1,0	—*	$4 \cdot 10^{-6}$	1,0	—*	1,0
	Радиоактивность, (в усл. ед.)	0,054	0,2	80	$1 \cdot 10^{-6}$	0,7	8,0	9,6
Медноколчеданное	Zn	0,03	0,3	30	$5 \cdot 10^{-6}$	0,4	1,0	1,4
	Pb	0,027	0,02	—*	$3 \cdot 10^{-6}$	0,05	—*	0,05
		0,027	0,02	—*	$1 \cdot 10^{-7}$	1,5	—*	1,5
Cu	0,54	1,0	—*	$3 \cdot 10^{-6}$	0,01	—*	0,01	
		0,54	1,0	—*	$2,5 \cdot 10^{-7}$	1,5	—*	1,5
Урановое рудное тело жильного типа	U	0,0025	0,12	90	$1 \cdot 10^{-6}$	0,2	0,05	0,25
	Mo	0,0013	0,025	100	$4 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,015	0,025
Золоторудная жила	As	0,076	0,09	13	$4 \cdot 10^{-6}$	0,012	0,003	0,015

* Величина q_{\max} в рудообразующем процессе не достигнута.

строить концентрационные профили урана и молибдена в координатах ($\lg q, x$) (рис. 28).

Пример 4. Распределение мышьяка по восстанию золоторудной жилы рассматривается по В. В. Поликарпочкину и др. [Распределение элементов-спутников... , 1969]. Данные по содержанию мышьяка в ореольных водах золоторудных месторождений приведены в таблицах 6 и 7. Исследовано распределение мышьяка

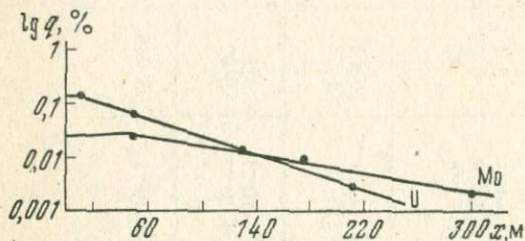


Рис. 28. Концентрационный профиль урана и молибдена по восстанию рудного тела

лишь в части жилы, что приводит к несколько заниженному времени рудообразования.

Из анализа профилей видно, что концентрационные кривые рудных элементов по восстанию рудного тела спрямляются к полулогарифмической системе координат, что согласуется с теоретически предсказываемым результатом для случая рудообразующих процессов, протекающих необратимо по первому порядку. Такое совпадение свидетельствует о возможности рассмотрения сложной рудообразующей системы на основе простой динамической модели.

Определение времени рудообразования проводилось согласно описанным приемам. Результаты расчетов приведены в табл. 7. При расчетах эффективная пористость пород принималась равной 2%, что соответствует нижнему пределу эффективной пористости гидротермально измененных вулканогенных пород, поэтому полученное время рудообразования будет максимальным. Для уранового тела жильного типа и золоторудной жилы можно считать, что концентрации C_0 и q_0 приблизительно совпадают с объемными концентрациями веществ в жидкой (C_0') и твердой (q_0') фазах, поэтому при расчете длительности рудообразования не требуется переводной множитель $\left(\frac{1-\kappa}{\kappa}\right)$. Скорость фильтрации

рудообразующего раствора для этих месторождений принята, как и ранее, равной 10^{-5} м/с, что приводит к заведомо завышенной оценке продолжительности рудообразования, так как коэффициент фильтрации в трещинных зонах в действительности на несколько порядков выше [Голева Г. А., 1968], чем коэффициент фильтрации, использованный для расчетов.

Согласно полученным расчетам максимальное время образования гидротермальных месторождений равно $n \cdot 10^6$ лет. Эта цифра имеет тот же порядок, что и полученная рядом других исследователей. Такое совпадение свидетельствует в пользу возможно-

сти описания рудообразующей системы на основе модели формирования оруденения при фильтрации в изотропной среде путем необратимых реакций первого порядка. Иной порядок — $n \cdot 10^6$ лет — имеет время формирования золоторудной жилы, что согласуется с представлениями Д. В. Рундквиста (1965) о разном порядке времен формирования месторождений и жил.

Предлагаемая методика исследования концентрационных профилей может применяться не только для установления длительности рудообразующего процесса, но и для решения других актуальных вопросов, например, выявления концентраций рудных компонентов в гидротермальном растворе, определения скорости потока его, нахождения констант скоростей реакций, определения длины оруденения по восстанию и др.

Так, изучая продолжительность образования Ломовского месторождения, мы констатируем для исследованной части месторождения, что в то время как по цинку установился стационарный процесс, для свинца и меди этого не отмечается. Определяемое в приведенном примере время рудообразования по названным элементам оказалось неодинаковым: по цинку — $1,5 \cdot 10^6$ лет, по свинцу — $5 \cdot 10^4$ лет, по меди — 10^4 лет. Такое расхождение может быть объяснено двояко.

1. Если рудообразующие элементы привносились в одну стадию и концентрационные профили разных элементов образовались за одно и то же время, тогда необходимо допустить в рудообразующем растворе иное соотношение концентраций, чем принятое нами, а именно $Zn : Pb : Cu = 50 : 10 : 25$. Если принятое при расчетах содержание цинка в растворе отвечает действительности, то концентрация свинца и меди в нем должна составлять соответственно $1 \cdot 10^{-7}$ и $2,5 \cdot 10^{-7} \%$.

2. Если допустить, что принятые концентрации элементов в рудообразующем растворе отвечают действительности, то исследуемые отрезки концентрационных профилей образовались в разные стадии. Это допущение соответствует представлениям В. И. Смирнова (1970), согласно которым основная масса свинца в медно-колчеданных месторождениях формируется позже меди и цинка. В этом случае длительность образования оруденения ориентировочно равна сумме времени образования концентрационных профилей всех рудных компонентов. Следовательно, общий период времени становления Ломовской группы месторождений составит $(5-15) \cdot 10^6$ лет. Доказательство одновременности или разновременности выделения рудных компонентов, как известно, может быть получено путем минералогических исследований.

Если известна средняя скорость фильтрации рудообразующего раствора, то можно вычислить величины эффективных констант скоростей реакций, при которых выделялся рудный компонент. Для рассмотренных примеров величины констант скоростей реакций рудообразования лежат в интервале $10^{-6} - 10^{-8} \text{ с}^{-1}$.

ДИНАМИКА ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Гипергенные процессы, как и эндогенные, в общем случае протекают в термодинамически открытых системах. Для описания их динамики используются те же дифференциальные уравнения сохранения и движения массы и энергии. Фактором, усложняющим описание гипергенных процессов, является существенная роль живого вещества в них, но на современном этапе исследований уже возможна определенная математическая формализация биогеохимических процессов [Голубев В. С., 1970]. Наоборот, фактором, упрощающим разработку теории динамики гипергенных процессов, является значительно меньший интервал изменения термодинамических параметров (T, P) этих процессов по сравнению с эндогенными, что позволяет в первом приближении ограничиться рассмотрением изотермических задач.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ДИНАМИКИ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ В ВОДОЕМАХ

При впадении рек в бассейны и при размывании берегов происходят следующие процессы [Образование осадков..., 1954]: 1) механическое осаждение крупных частиц; 2) коагуляция коллоидных растворов; 3) осаждение компонентов из пересыщенных растворов; 4) биологическое извлечение компонентов. Задача динамики осадкообразования в водоемах может быть сформулирована следующим образом. Пусть имеется определенных конфигураций водный бассейн, в котором находятся определенные источники осадочного материала. Предположим, что в момент времени, условно принимаемый за нулевой ($t=0$), известно распределение концентраций осадочного материала в водоеме, но вследствие поступления осадочного материала оно меняется со временем. Задача динамики осадкообразования заключается в том, чтобы определить функцию распределения концентраций осадков в бассейне в любой момент времени.

Перенос осадочного материала в бассейне обусловлен следующими основными механизмами. При наличии неодинаковых концентраций (растворенных) компонентов возникает их диффузия; в результате вещество переносится из областей с большими концентрациями к областям меньших концентраций. Частицы осадочного материала переносятся потоком воды, а взвешенные частицы также оседают в гравитационном поле. Учитывая существование в бассейне турбулентных движений воды, в простейшем случае можно считать, что турбулентные пульсации действуют равновероятно в любом направлении и независимо друг от друга. Результат действия на частицы таких вероятностных факторов эквивалентен воздействию эффективной диффузии с коэффициентом

турбулентной диффузии D_T (значительно большим коэффициентом молекулярной диффузии). Так как интенсивность турбулентных движений в разных частях водоема неодинакова, то величина D_T зависит от пространственных координат (x, y, z) .

Как уже отмечалось, в процессе движения осадочного материала происходит коагуляция, осаждение из пересыщенных растворов и биологическая переработка поступающего в бассейн вещества. В результате перечисленных выше основных седиментационных процессов концентрация выносимого в бассейн i -компонента ($i=1, 2, \dots, n$) и количество осадка Q меняются в пространстве и времени, так что $C_i=C_i(x, y, z, t)$, $Q_i=Q_i(x, y, z, t)$. Задача динамики осадкообразования заключается в нахождении этих зависимостей.

Решение задачи может быть получено путем использования дифференциальных уравнений баланса массы i -компонента и уравнений скорости (кинетики) седиментации, коагуляции, кристаллизации и процессов биологической переработки компонента. Из-за чрезвычайной сложности седиментационных процессов их последовательная математическая формализация возможна пока лишь для предельно простых модельных случаев, но тем не менее она позволит выявить наиболее общие закономерности седиментации и в сложных природных системах.

ДИНАМИКА ОСАЖДЕНИЯ ДИАТОМОВЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ В ОКЕАНЕ

Рассмотрим динамику конкретного седиментационного процесса — осаднения диатомовых водорослей в океане. В математической модели необходимо учесть основные процессы, в которых участвуют эти растения: 1) их размножение, рост и отмирание; 2) свободное опускание после отмирания на дно бассейна; 3) растворение их основы (скелета) с образованием двуокиси кремния; 4) роль диатомовых в пищевом круговороте океана.

Задача динамики осаднения диатомей может быть сформулирована следующим образом. Пусть имеется определенных конфигураций водный бассейн, в котором происходят перечисленные выше процессы. Предположим, что в момент времени, условно принимаемый за нулевой ($t=0$), известно распределение диатомей и концентрации C растворенной двуокиси кремния в водоеме. Задача динамики заключается в том, чтобы определить распределение диатомей и концентрацию двуокиси кремния, образовавшейся при их растворении, в бассейне в любой момент времени t . Решение задачи может быть получено путем использования уравнений баланса массы диатомей и кинетики процессов размножения, роста, растворения и биологического усвоения диатомей.

Условно примем, что начало координат — это поверхность бассейна, и направим ось x от поверхности в глубь водоема. Пусть

q — концентрация двуокиси кремния в диатомовых водорослях, причем

$$q = NQ, \quad (10.1)$$

где N — число диатомей в 1 см³ воды, Q — количество SiO₂ в единичной диатомее. Уравнение баланса массы для рассматриваемого процесса имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial (uC)}{\partial x} + \omega_{\text{раст}} + \omega_{\text{усв}} - \omega_{\text{разм}} - \omega_{\text{рост}} = 0, \quad (10.2)$$

где u — линейная скорость опускания диатомей, в общем случае зависящая от x , $\omega_{\text{раст}}$ — скорость их растворения, определяемая как количество SiO₂, переходящей в 1 см³ жидкой фазы в единицу времени; $\omega_{\text{разм}}$, $\omega_{\text{рост}}$ — скорости размножения и роста диатомей, определяемые как количество SiO₂ в твердой фазе, появляющееся в 1 см³ бассейна за единицу времени вследствие размножения и роста диатомей; $\omega_{\text{усв}}$ — скорость биологического усвоения диатомей, т. е. количество SiO₂, поглощаемой живыми организмами в единице объема воды за единицу времени.

Скорости биогеохимических процессов зависят от концентрации SiO₂ в диатомовых и в воде, концентрации метаболитов C_m и живых организмов m , от констант скоростей процессов растворения (γ), размножения (ϕ), роста (β), биологического поглощения диатомей (λ) и от других менее существенных факторов. Зависимость скоростей этих процессов от основных параметров можно записать в неявной форме

$$\begin{cases} \omega_{\text{раст}} = \psi_1(C, q, \gamma), & \omega_{\text{усв}} = \psi_2(q, m, \lambda), \\ \omega_{\text{разм}} = \psi_3(q, \phi), & \omega_{\text{рост}} = \psi_4(q, C_m, \beta). \end{cases} \quad (10.3)$$

Система дифференциальных уравнений (10.2), (10.3) характеризует при определенных начальных и граничных условиях динамику диатомовых водорослей в водоемах. Путем введения ряда допустимых с геохимической точки зрения предположений обсудим упрощенную стационарную модель процесса.

Распределение диатомовых водорослей в бассейнах обычно измеряется на основе определения числа диатомовых N в 1 см³ воды, а не в граммах SiO₂ в 1 см³ воды [Козлова О. Г., 1964]. Если принять, что среднегодовая скорость биологического усвоения диатомовых меньше скорости их размножения и растворения, то уравнение материального баланса для числа диатомовых N в 1 см³ воды будет иметь вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (uN)}{\partial x} + \omega'_{\text{раст}} - \omega'_{\text{разм}} = 0, \quad (10.4)$$

где $\omega'_{\text{раст}}$, $\omega'_{\text{разм}}$ — скорости растворения и размножения диатомей, определяемые как число растворяющихся диатомовых и появляющихся за счет размножения в 1 см³ бассейна за единицу времени.

Скорость размножения диатомовых может быть описана так же, как и скорость размножения в других биологических процессах [Иерусалимский Н. Ф., 1963],

$$\omega'_{\text{разм}} = \varphi N. \quad (10.5)$$

Естественно предположить, что скорость растворения диатомей пропорциональна их концентрации:

$$\omega'_{\text{раст}} = kN, \quad (10.6)$$

где k — константа скорости растворения диатомовых (отличная от γ , см. ниже). Величина k характеризует степень сохраняемости диатомей: чем меньше k , тем лучше сохраняется данная группа диатомей.

Можно предположить, что в водоеме за геологическое время установилось стационарное состояние, при котором концентрации диатомей не меняются со временем, т. е. $\frac{\partial N}{\partial t} = 0^*$. Если, кроме того, допустить, что скорость опускания диатомей постоянна, то вместо (10.4) — (10.6) будем иметь уравнение

$$u \frac{\partial N}{\partial t} + kN - \varphi N = 0. \quad (10.7)$$

Скорость опускания, строго говоря, зависит от массы и линейных размеров частиц. Однако наблюдения за растворением диатомей показывают [Богоявленский А. Н., 1966], что при осаждении происходит постепенное «обтаивание» их со слабым изменением геометрических размеров и последующее разрушение диатомей. Поэтому в первом приближении можно считать $u = \text{const}$.

Интегрируя (10.7) при начальном условии

$$N = N_0 \text{ при } x = 0 \text{ (на поверхности бассейна)} \quad (10.8)$$

будем иметь

$$-\ln \frac{N}{N_0} = \frac{G(x)}{u}, \quad (10.9)$$

где введено обозначение

$$G(x) = \int_0^x (k - \varphi) dx. \quad (10.10)$$

Величины k и φ нельзя в общем случае вынести за знак интеграла, так как константы скоростей растворения и размножения диатомей зависят от температуры, рН и других параметров среды, которые меняются по глубине бассейна. Если эти зависимости не учитывать, будем вместо (10.9), (10.10) иметь

$$-\ln \frac{N}{N_0} = \frac{k - \varphi}{u} x. \quad (10.11)$$

* Предположение стационарности означает также, что время наблюдения за распределением диатомей в водоеме значительно меньше времени, за которое происходит существенное изменение концентрации диатомей.

Когда размножение диатомовых (с одинаковой скоростью) происходит в поверхностном слое (0, l) бассейна, а глубже не имеет места, то решение задачи динамики диатомей можно записать в виде

$$-\ln \frac{N}{N_0} = \begin{cases} \frac{k-\varphi}{u} x, & (0 \leq x \leq l); \\ \frac{k}{u} x, & (x > l). \end{cases} \quad (10.12)$$

В уравнения (10.9)—(10.12), характеризующие распределения диатомовых в водоеме, входит величина k . Путем изучения скорости растворения диатомей можно определить константу скорости процесса γ . Найдем связь между константами скоростей растворения k и γ .

Среднее время существования диатомовых в соответствии с определением среднего

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t N_0 e^{-kt} dt}{\int_0^{\infty} N_0 e^{-kt} dt} = \frac{1}{k}. \quad (10.13)$$

Скорость растворения диатомовых пропорциональна их удельной поверхности S_V и разности между концентрацией C_H насыщения SiO_2 в слое, прилегающем к поверхности диатомовых, и концентрацией C в объеме раствора

$$-\frac{\partial q}{\partial t} = \gamma S_V (C_H - C). \quad (10.14)$$

В обычных условиях в океане концентрация кремнекислоты в жидкой фазе намного меньше C_H . В соответствии с (10.14) при $C \ll C_H$ скорость растворения не зависит от концентрации в растворе, что наблюдалось экспериментально [Богоявленский А. Н., 1966]. Благодаря тому, что при растворении, как уже отмечалось, происходит постепенное «обтаивание» диатомовых со слабым изменением геометрических размеров, в первом приближении можно считать $S_V = \text{const}$ в процессе растворения. С учетом этих допущений вместо (10.14) будем иметь более простое кинетическое уравнение

$$-\frac{\partial q}{\partial t} = \gamma S_V C_H. \quad (10.15)$$

Интегрируя (10.15) при начальном условии $t=0$, $q=q_0$ (q_0 — исходная концентрация SiO_2 в диатомовых), получим

$$q = q_0 - \gamma S_V C_H t. \quad (10.16)$$

Из формулы (10.16) следует, что наблюдается линейное уменьшение (увеличение) концентрации SiO_2 в твердой (жидкой) фазах

со временем. Зависимость концентрации растворенной двуокиси кремния от времени, близкая к линейной, экспериментально наблюдалась А. Н. Богоявленским [1966]. Из (10.16) следует выражение для времени полного растворения диатомовых:

$$\tau = \frac{q_0}{\gamma S_V C_H} \quad (10.17)$$

Сравнивая (10.13) и (10.17), найдем искомую зависимость между константами скоростей растворения k и γ

$$k = \frac{S_V C_H}{q_0} \gamma \quad (10.18)$$

Для проверки приведенных соотношений используем данные по вертикальному распределению диатомовых водорослей в южной части Индийского океана [Козлова О. Г., 1964].

Из рис. 29 следует, что распределение диатомей *Fragioliaropsis curta* Hust в полулогарифмическом масштабе приближенно может быть аппроксимировано в определенном интервале глубин линейной зависимостью. Этот результат предсказывается формулой (10.11). Одна из причин, обуславливающих разброс точек на графике, заключается в том, что на разных «станциях» даже при одной и той же глубине отбора проб О. Г. Козловой наблюдалось неодинаковое содержание диатомовых водорослей.

ДИНАМИКА ДИАГЕНЕЗА

Процессы диагенетического преобразования осадочного материала водных бассейнов весьма сложны и во многом еще не ясны. Тем не менее, существующие качественные представления геологов о диагенезе могут быть математически формализованы, что позволит прояснить их возможную недостаточность или ограниченность.

В качестве основы для построения математической модели диагенеза [Голубев В. С., 1970] автором были использованы представления Н. М. Страхова [1962], согласно которым при диагенетическом преобразовании осадка происходят следующие основные процессы: 1) бактериальная переработка осадка с образованием главным образом газов и растворимых органических веществ; 2) кристаллизация и химические реакции между компонентами

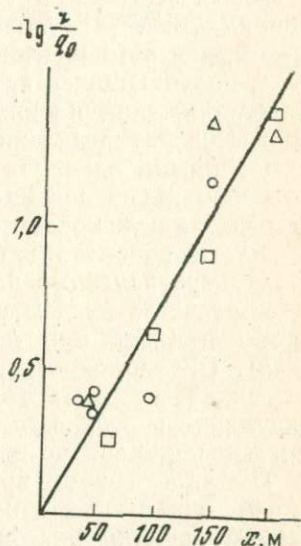


Рис. 29. Распределение диатомей Индийского океана *Fragioliaropsis curta* Hust в координатах $(-\lg \frac{q}{q_0}, x)$, По данным О. Г. Козловой (1964).

Результаты измерений, произведенные на станциях: № 181 (треугольники), № 183 (кружки); № 230 (квадраты)

грунтового раствора, ведущие к образованию рассеянной минерализации; 3) перераспределение минералов в осадке с образованием конкреций и цемента, 4) литификация и дегидратация осадка с образованием осадочной породы.

Задача динамики диагенеза донного осадка в условиях активного обмена с водной фазой может быть сформулирована следующим образом. Пусть в осадке протекают диагенетические процессы, а на границе с водной массой происходят процессы привноса и выноса веществ. Предположим, что в момент времени, условно принимаемый за нулевой ($t=0$), известно пространственное распределение компонентов грунтового раствора и веществ в твердой фазе, получающихся при диагенетическом преобразовании осадка. Вследствие поступления осадочного материала и диагенетических процессов распределение меняется в пространстве и времени. Таким образом, основная задача динамики диагенеза — определить функцию распределения компонентов системы в жидкой и твердых фазах в любой момент времени.

Будем рассматривать лишь ту часть осадка, в которой происходят перечисленные выше диагенетические процессы. Для простоты расчетов введем некоторые допущения, касающиеся модели процесса (хотя при формулировке задачи этого можно не делать). Предположим, что граница осадка с водной массой (дно бассейна) — горизонтальная плоскость. Направим ось x перпендикулярно к этой плоскости от поверхности осадка внутрь, а оси y и z — параллельно поверхности осадка.

Пусть в момент времени, условно принимаемый за нулевой ($t=0$), начало координат находится на поверхности осадка. С течением времени благодаря процессу осадкообразования граница осадка с водной массой перемещается в сторону отрицательной оси x . В простейшем случае можно считать, что скорость осадкообразования постоянна, а следовательно, постоянна и линейная скорость v перемещения по x границы осадка.

Обозначим через C_i — концентрацию i -компонента ($i=1, 2, \dots, n$) грунтового раствора; через q_{ki} — концентрацию вещества, образующегося в результате кристаллизации i -компонента раствора; через q_{is} — концентрацию вещества (в твердом состоянии), получающегося в результате химической реакции i -компонента с s -компонентом ($s=1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, n$) раствора; через q_i^b — концентрацию вещества, полученного после бактериальной переработки i -компонента. Концентрации будем выражать в граммах на 1 см^3 пористой среды осадка.

Перенос растворенных веществ в жидкой фазе обусловлен следующими основными механизмами. При наличии неодинаковых концентраций C_i в растворе возникает диффузия i -вещества; в результате вещество перемещается из областей с большими концентрациями к областям меньших концентраций. Частицы растворенных веществ переносятся со скоростью u потоком отжимаемой жидкости, образующимся при литификации придонного осадка и направленным параллельно оси x снизу вверх. В результате про-

цессов переноса и диагенетического преобразования осадка концентрации компонентов системы меняются в пространстве и времени, так что $C_i = C_i(x, y, z, t)$, $q_i = q_i(x, y, z, t)$. Основная задача динамики диагенеза — найти эти зависимости. Поставленная задача может быть решена путем использования уравнений материального баланса мигрирующих веществ и уравнений скорости (кинетики) кристаллизации, химических реакций и процессов бактериальной переработки осадочного материала.

Уравнение материального баланса для i -компонента грунтового раствора имеет вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial q_{ki}}{\partial t} + \sum_{s=1}^{n-1} w_{is} + w_i^{\phi} - u \frac{\partial C_i}{\partial x} - D_i \Delta C_i = 0, \quad (10.19)$$

где

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

— оператор Лапласа;

D_i — коэффициент диффузии i -компонента; w_i^{ϕ} — скорость бактериальной переработки i -компонента; w_{is} — скорость реакции между i - и s -компонентами раствора.

Уравнение материального баланса вещества, получающегося в результате химической реакции, записывается следующим образом:

$$\frac{\partial q_{is}}{\partial t} + w_{is} = 0. \quad (10.20)$$

В общем случае скорость кристаллизации, химических реакций и бактериальной переработки осадочного материала зависит от концентраций веществ в подвижной и неподвижной фазах, концентраций бактерий C_b , констант скоростей кристаллизации k_i , химических реакций k_{is} и констант скорости бактериальных процессов β_i . Математически эти зависимости для i -вещества можно записать в неявной форме:

$$\begin{cases} \frac{\partial q_{ki}}{\partial t} = \varphi_i(C_j, q_j, k_i); \\ w_{is} = \psi_i(C_j, q_{js}, k_{is}); \\ w_i^{\phi} = \eta_i(C_j, \beta_i, C_b), \end{cases} \quad (10.21)$$

$$(j = 1, 2, \dots, n).$$

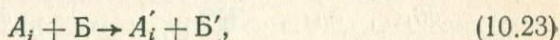
Система дифференциальных уравнений (10.19) — (10.21) характеризует при определенных начальных и граничных условиях динамику диагенеза в рамках принятой модели.

Путем введения ряда допустимых с геохимической точки зрения предположений обсудим стационарную модель диагенеза, когда уравнения процесса существенно упрощаются. Пусть концен-

трация бактерий в осадке не меняется со временем и задана как функция $(x+vt)$:

$$C_{\sigma} = a\varphi(x+vt), \quad a = \text{const}, \quad (10.22)$$

причем $\frac{\partial\varphi}{\partial x} < 0$, так как с ростом x количество бактерий уменьшается. Аргумент $(x+vt)$ при функции φ показывает, что концентрационный фронт бактерий движется в сторону отрицательной оси x с постоянной скоростью v (благодаря осадконакоплению). Процесс бактериальной переработки i -компонента осадка A_i можно формально представить следующим образом:

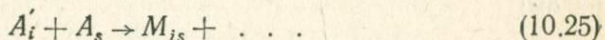


где A'_i — обозначение компонента грунтового раствора, получающегося в результате бактериальной переработки A_i , B , B' — обозначение бактерий до и после усвоения A_i . Скорость процесса (10.23) можно записать следующим образом:

$$w_i^{\sigma} = \beta_i C_{A_i} C_{\sigma}, \quad (10.24)$$

где C_{A_i} — концентрация вещества A_i в осадке.

Предположим, что вещество A'_i реагирует лишь с одним s -компонентом грунтового раствора с образованием малорастворимого соединения M_{is} (стадия возникновения рассеянной минерализации):



Скорость реакции (10.25) можно записать следующим образом:

$$w_{is} = k_{is} C_{A'_i} C_{A_s}, \quad (10.26)$$

где C_{A_s} — концентрация вещества A_s (в растворе).

Пусть скорость конвективного переноса растворенных веществ в процессе литификации по вертикали мала ($u \rightarrow 0$). Тогда уравнение материального баланса вещества A'_i в соответствии с (10.19) может быть записано в виде

$$\frac{\partial C_{A'_i}}{\partial t} - w_i^{\sigma} + w_{is} - D_i \frac{\partial^2 C_{A'_i}}{\partial x^2} = 0. \quad (10.27)$$

Путем решения системы дифференциальных уравнений (10.24) (10.26), (10.27) может быть найдено распределение концентраций A'_i в грунтовом растворе в любой момент времени. Однако для нахождения решения этой системы необходимо задать систему начальных и граничных условий, что из-за сложности рассматриваемого процесса пока не представляется возможным.

Предположим, что в объеме осадка за время, в течение которого осадок уходит из зоны бактериальной деятельности благо-

даря перекрытию новым осадком, установилось стационарное состояние, при котором концентрации грунтового раствора существенно не меняются со временем, т. е. $\frac{\partial C_{A_i}'}{\partial t} = 0$.

Учитывая, кроме того, что скорость диффузии мала, будем вместо (10.27) приближенно иметь

$$-\beta_i C_{A_i} C_0 + k_{is} C_{A_i}' C_{A_s} = 0. \quad (10.28)$$

Откуда

$$C_{A_i}' = \frac{\beta_i C_{A_i}}{k_{is} C_{A_s}} a \varphi(x + vt). \quad (10.29)$$

Концентрация $q_{M_{is}}$ компонента M_{is} в твердой фазе определяется из выражения

$$\frac{\partial q_{M_{is}}}{\partial t} = k_{is} C_{A_i}' C_{A_s} = \beta_i C_{A_i} a \varphi(x + vt). \quad (10.30)$$

Интегрируя (10.30) при допущении $C_{A_i} \neq f(t)$ (вещество A_i находится в избытке), получим

$$q_{M_{is}} = \frac{\beta_i C_{A_i}}{v} a \psi(x + vt) + K, \quad (10.31)$$

где $\psi = (x + vt) = \int \varphi(\xi) d\xi$.

На границе осадка с водной массой ($x + vt = 0$) концентрация вещества M_{is} равна нулю

$$q_{M_{is}} = 0, \quad x = -vt, \quad (10.32)$$

благодаря непрерывному поступлению нового осадочного материала, который не содержит M_{is} . Удовлетворяя уравнение (10.31) условию (10.32), найдем константу интегрирования K

$$K = -\frac{\beta_i C_{A_i}}{v} a \psi(0). \quad (10.33)$$

Искомое решение задачи можно записать в виде

$$q_{M_{is}} = \frac{\beta_i C_{A_i} a}{v} [\psi(x + vt) - \psi(0)]. \quad (10.34)$$

Иллюстрируем полученные результаты примером. Пусть для определенности

$$\varphi(x + vt) = e^{-\lambda(x + vt)}, \quad \lambda = \text{const.} \quad (10.35)$$

В соответствии с уравнениями (10.29), (10.34) получим следующие распределения вещества A_i' и M_{is} в грунтовом растворе и в осадке:

$$C_{A_i} = \frac{\beta_i C_{A_i}}{k_{is} C_{A_s}} a e^{-\lambda(x+vt)}, \quad (10.36)$$

$$q_{M_{is}} = \frac{\beta_i C_{A_i} a}{v\lambda} [1 - e^{-\lambda(x+vt)}]. \quad (10.37)$$

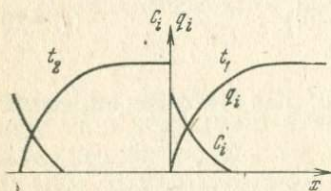
На рис. 30 схематически представлено распределение концентраций $A_i (C_i)$ и $M_{is} (q_i)$ для разных моментов времени.

Из (10.34), (10.37) следует, что концентрация диагенетических минералов в рассеянном состоянии прямо пропорциональна кон-

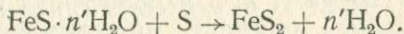
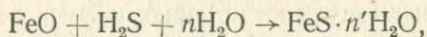
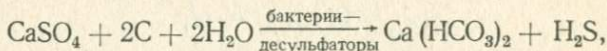
центрации метаболитов (C_{A_i}) и бактерий (a) и обратно пропорциональна скорости осадконакопления (v), ведущего к перекрытию осадка и затуханию бактериальных процессов.

Рассмотренная схема процесса, при котором происходит непрерывный переход вещества в грунтовый раствор из исходных форм, в которых оно поступило в осадок (реакция (10.23)), а затем переход этого вещества в минеральную фазу путем

Рис. 30. Распределение концентраций компонентов грунтового раствора C_i и осадка q_i по x для разных моментов времени (t_1, t_2)



кристаллизации или химических реакций (процесс (10.25)), является, по мнению Н. М. Страхова [1962], основной в процессе диагенетического минералообразования. В качестве примера приведем образование диагенетического пирита, которое может происходить по следующей схеме [Страхов Н. М., 1962]:



Уравнение (10.34) применительно к данному процессу описывает концентрационный профиль рассеянной минерализации пирита в донном осадке. Оно может быть экспериментально проведено путем анализа колонки придонного осадка на содержание пирита.

О ДИНАМИКЕ ФОРМИРОВАНИЯ ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ И СЕДИМЕНТАЦИОННО-ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ РУД

Рассмотренная выше модель может быть применена для характеристики формирования осадочного оруденения, т. е. образующегося в процессе седиментогенеза и диагенеза. Рудное тело формируется при условии, что концентрация $q_{M_{is}}$ рудного вещества превышает бортовую концентрацию. При выполнении данного условия уравнение (10.34) дает распределения концентрации в руд-

ной залежи (если положить $t = \tau$, где τ — длительность формирования руденения).

Нередко формирование руд связано не только с рассмотренным выше процессом преобразования осадка, но и обусловлено перераспределением диагенетических минералов с образованием конкреций и цемента (седиментационно-диагенетические руды по терминологии Н. М. Страхова [1962]). Более того, возможны случаи, когда образование руд происходит лишь в процессе перераспределения диагенетических минералов (диагенетические руды, по терминологии Н. М. Страхова). Поэтому количественный анализ процесса перераспределения диагенетических минералов с образованием конкреций представляет значительный интерес.

Н. М. Страхов отмечает следующие три причины, вызывающие перераспределение веществ в осадке: 1) потеря осадком газов; 2) неоднородность физико-химических условий в осадке, обусловленная тем, что концентрации бактерий и органического вещества (метаболитов) реально не являются постоянными величинами даже для петрографически однородных образований; 3) перекристаллизация осадка, приводящая к образованию более крупных кристаллов за счет растворения мелких.

Будем считать, что конкреции начинают образовываться, когда фронты растворенных веществ и рассеянной минерализации уже сформировались.

Пусть в точке x_j ($j=1, 2, \dots$) создаются условия, более благоприятные для протекания процессов (10.23), (10.25), чем в окружающей среде (вследствие большей концентрации бактерий и метаболитов в этой точке или потери газов). Благодаря этому в точке x_j вещество M_{is} будет быстрее выпадать в осадок, чем в окружающей среде. При этом концентрация веществ A'_i и A'_s уменьшается, становясь меньше, чем в соседних точках. Начинается диффузия веществ из окружающего пространства, компенсирующая убыль A'_i и A'_s в точке x_j . Диффузия нарушает равновесие между жидкой и твердой фазами, и происходит растворение диагенетических минералов, находящихся в рассеянном состоянии. Таким образом осуществляется своеобразная «перекачка аутигенных минералов из некоторого объема осадка к центру конкреции образования» [Страхов Н. М., 1962].

Если считать рост конкреций взаимонезависимым, а пространство, окружающее точку x_j , однородным по физико-химическим свойствам, то рост конкреций происходит равномерно в любом направлении, и конкреция приобретает шарообразную форму. Рост конкреции можно охарактеризовать уравнением нестационарной диффузии

$$\frac{\partial C_{A'_i}}{\partial t} = \frac{D_{A'_i}}{r} \frac{\partial^2 (r C_{A'_i})}{\partial r^2}, \quad (10.38)$$

где r — расстояние от точки x_j , $D_{A'_i}$ — коэффициент диффузии вещества A'_i .

Если скорость реакций (10.23), (10.25) и кристаллизации вещества M_{is} в точке x_j больше скорости подвода вещества диффузией, то в слое жидкости у поверхности конкреции концентрации реагирующих веществ равны нулю (см. главу 1). Граничные условия для уравнения (10.38) тогда записываются в виде

$$C_{A_i}' = 0, \quad r = r_0 \text{ (на поверхности конкреции)}, \quad (10.39)$$

$$C_{A_i}' = \bar{C}_{A_i}', \quad r \rightarrow \infty \text{ (в объеме раствора)}. \quad (10.40)$$

Здесь \bar{C}_{A_i}' — средняя в сечении x концентрация A_i' , определяемая выражением (10.29); $r_0 = r_0(t)$ — радиус растущей конкреции.

Для упрощения решения воспользуемся принципом квазистационарности диффузии [Голубев В. С., Гарибянц А. А., 1968]. Будем считать, что изменение во времени концентрации вещества A_i' в пространстве, окружающей точку x_j , происходит медленно. В этом случае

$$\frac{\partial C_{A_i}'}{\partial t} \ll \frac{D_{A_i}'}{r} \frac{\partial^2 (rC_{A_i}')}{\partial r^2}$$

и вместо (10.38) получим

$$\frac{\partial^2 (rC_{A_i}')}{\partial r^2} = 0. \quad (10.41)$$

Решение уравнения (10.41) при условиях (10.39), (10.40) имеет вид

$$C_{A_i}' = \bar{C}_{A_i}' \left(1 - \frac{r_0}{r}\right). \quad (10.42)$$

Для нахождения количества вещества, содержащегося в j -конкреции к моменту времени t , воспользуемся первым законом Фика

$$\frac{dQ}{dt} = 4\pi r_0^2 D_{A_i}' \left. \frac{\partial C_{A_i}'}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 4\pi r_0 D_{A_i}' \bar{C}_{A_i}'. \quad (10.43)$$

Так как $Q = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho$, где ρ — плотность j -конкреции, то вместо (10.43) можно записать

$$\rho r_0 \frac{dr_0}{dt} = D_{A_i}' \bar{C}_{A_i}'. \quad (10.44)$$

Интегрируя (10.44) в интервале $(0, t)$, получим с учетом (10.29) следующий закон роста j -конкреции:

$$r_0 = \left[\frac{2\beta_i D_{A_i}' C_{A_i}^a}{\rho k_{is} C_{A_s}} \eta(x + vt) \right]^{1/2}, \quad (10.45)$$

где

$$\eta(x + vt) = \int_0^t \varphi(x + vt) dt.$$

Количество вещества в конкреции к моменту t равно

$$Q \approx \frac{12}{\sqrt{\rho}} \left[\frac{\beta_i D_{A_i} C_{A_i} a}{k_{is} C_{A_s}} \eta(x + vt) \right]^{1/2}. \quad (10.46)$$

Проиллюстрируем полученные результаты следующим примером. Подставляя выражение (10.35) в уравнение (10.45) и интегрируя, находим

$$r_0 = \left[\frac{2\beta_i D_{A_i} C_{A_i} a}{\rho \lambda v k_{is} C_{A_s}} (1 - e^{-\lambda(x+vt)}) \right]^{1/2}. \quad (10.47)$$

Отсюда максимальный радиус j -конкреции равен

$$r_{0 \max} = \left(\frac{2\beta_i D_{A_i} C_{A_i} a}{\rho \lambda v k_{is} C_{A_s}} \right)^{1/2}. \quad (10.48)$$

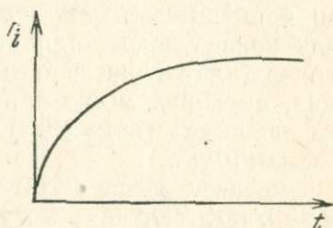


Рис. 31. Кинетическая кривая роста конкреции

На рис. 31 схематически показано, как меняются размеры конкреции с течением времени.

Из (10.46) и (10.48) следует, что количество вещества конкреции увеличивается с ростом концентрации метаболитов (C_{A_i}) и бактерий (a), с увеличением интенсивности (β_i) бактериальных процессов и уменьшается с ростом скорости осадконакопления (v). Данные результаты соответствуют полученным Р. А. Бернером [Berger R. A., 1968] и могут быть применены для характеристики формирования различных конкреций: железо-марганцевых, фосфоритовых, пиритовых и др.

Глава 11

ДИНАМИКА ИСКУССТВЕННЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Искусственные геохимические процессы, осуществляемые в горных породах для решения различных технических задач, протекают так же, как и естественные, с участием различных химических реакций и сопровождаются существенной миграцией химических элементов. К числу таких процессов относятся [Веригин Н. Н., 1972], например, промывание засоленных почв и опреснение подземных вод при мелиорации, очистка, охлаждение и захоронение

промышленных сточных вод в горных породах, подземное растворение солей, подземное выщелачивание руд, подземная выплавка серы, подземная газификация угля и нефти, использование глубинного тепла Земли и др.

Для расчета и оптимизации искусственных геохимических процессов необходима дальнейшая разработка теории динамики данных процессов с использованием методов математического и физического моделирования. Многочисленные теоретические исследования в этой области [Развитие исследований..., 1969] в ряде случаев не достаточно удовлетворительны по той причине, что в них не учитывается существование в горных породах подвижных искусственных геохимических барьеров. Кроме того, до последнего времени не были достаточно разработаны методы решения задач конвективного теплопереноса с учетом теплот фазовых переходов (плавления, испарения и др.) на подвижных фазовых границах, имеющих место при различных искусственных геохимических процессах (подземной выплавке серы, добыче глубинного тепла земли и т. п.).

Описанные выше математические модели естественных процессов во многих случаях могут быть применены для описания динамики соответствующих искусственных процессов. Это открывает возможность экспериментальной проверки следствий из теоретических моделей естественных геохимических процессов на их искусственных аналогах, а также расчета и оптимизации последних.

В частности, подземная выплавка серы [Аренс В. Ж., 1975] описывается математической моделью конвективного плавления горных пород, некоторые процессы подземного выщелачивания руд — моделями метасоматоза на подвижном щелочном барьере и мобилизации вещества из горных пород при инфильтрационном рудообразовании. Задача о генерировании тепла в подземных пластах (см. ниже) по существу близка модели формирования подвижного барьера парообразования применительно к вулканогенному процессу.

ДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ В ПОДЗЕМНЫХ ПЛАСТАХ-КОЛЛЕКТОРАХ

В подземных пластах-коллекторах, содержащих нагретую воду, принципиально возможно создание парогенераторов: уже на глубине 5—8 км (а в областях современных термоаномалий на существенно меньших глубинах) температура воды достигает 150—250°С при давлении 500—800 атм [или $\approx (5,1-8,1) \cdot 10^7$ Па]. Бурение скважин до этих пластов и соответствующее понижение давления воды в них приведет к образованию в призабойной зоне пара низких параметров, который можно использовать для теплоснабжения, а также в турбинах геозлектростанций.

Технико-экономическая эффективность подземных парогенераторов зависит от притока пара в скважины и его температуры. Для оценки этих параметров рассмотрим термогидродинамическую

задачу о генерировании пара при действии прямолинейной галереи (ряда скважин) большой длины.

При действии скважин подземного парогенератора область пласта $0 < x < l(t)$, занятая паром, с течением времени t будет увеличиваться, оттесняя воду. Требуется определить давление пара и воды $P_{1,2}(x, t)$ в зоне пласта 1 ($0 < x < l(t)$), занятой паром, и в зоне 2 ($l(t) < x < \infty$), заполненной водой, пользуясь уравнениями нестационарной фильтрации и теплопроводности*, имеющими вид [Веригин Н. Н., 1964; Веригин Н. Н., Голубев В. С., 1975.]

$$\frac{\partial P_{1,2}}{\partial t} = \alpha_{1,2} \frac{\partial^2 P_{1,2}}{\partial x^2}, \quad (11.1)$$

$$b_{1,2} \frac{\partial T_{1,2}}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa b'_{1,2} u_{1,2} T_{1,2} - \kappa \lambda_{1,2} \frac{\partial T_{1,2}}{\partial x} \right) - \gamma_{1,2} S (T_{1,2} - \theta_{1,2}), \quad (11.2)$$

$$b_3 \frac{\partial \theta_{1,2}}{\partial t} = (1 - \kappa) \lambda_3 \frac{\partial^2 \theta_{1,2}}{\partial x^2} + \gamma_{1,2} S (T_{1,2} - \theta_{1,2}). \quad (11.3)$$

Здесь x — линейная координата; t — время; $u_{1,2}$ — скорость фильтрации в зонах 1 и 2; $\alpha_{1,2}$ — пьезопроводность пара и воды; $\lambda_{1,2}$ — коэффициенты их теплопроводности; $\gamma_{1,2}$ — коэффициент теплообмена между водой (паром) и породой; S — удельная поверхность породы; κ — ее пористость; $b_{1,2} = \kappa \rho_{1,2} c_{1,2}$ — объемная теплоемкость пара и воды; $\rho_{1,2}$, $c_{1,2}$ — их плотности и массовые теплоемкости; $b_3 = (1 - \kappa) \rho_3 c_3$ — объемная теплоемкость породы; ρ_3 , c_3 , λ_3 — ее плотность, массовая теплоемкость и теплопроводность; $b'_{1,2} = b_{1,2} / \kappa^2$.

Скорость теплообмена обычно велика. Поэтому полагая, что в (11.3) $\gamma_{1,2} \rightarrow \infty$, а производные от температуры по координатам x и t конечны, найдем $T_{1,2} = \theta_{1,2}$, и тогда вместо (11.2) и (11.3) будем иметь

$$(b_{1,2} + b_3) \frac{\partial T_{1,2}}{\partial t} = - \kappa \frac{\partial}{\partial x} \left(b'_{1,2} u_{1,2} T_{1,2} - \lambda_{1,2}^* \frac{\partial T_{1,2}}{\partial x} \right), \quad (11.4)$$

где $\lambda_{1,2}^* = \kappa \lambda_{1,2} + (1 - \kappa) \lambda_3$ — эффективный коэффициент теплопроводности в зонах 1 (λ_1^*) и 2 (λ_2^*).

Найдем решение уравнений (11.1), (11.4) при следующих начальных и граничных условиях:

$$P_2(x, 0) = P_2(\infty, t) = P_e, \quad T_2(x, 0) = T_2(\infty, t) = T_e, \quad (11.5)$$

$$P_1(0, t) = P_0, \quad (11.6)$$

* Буферным слоем паро-водяной смеси между зонами 1 и 2 пренебрегаем. Уравнения фильтрации и теплопроводности для пара и воды принимаются в линеаризованном виде. Полагаем, что пределы изменения температуры в системе невелики (по сравнению с ее абсолютным значением в кельвинах), что позволяет в первом приближении использовать уравнения изотермической фильтрации.

$$\begin{cases} P_{1,2}(l, t) = P_s, & u_1(l, t) = u_2(l, t), \\ T_{1,2}(l, t) = T_s = \varphi(P_s), \\ u_{1,2}(l, t) = \frac{k}{\mu_{1,2}} \frac{\partial P_{1,2}(l, t)}{\partial x}. \end{cases} \quad (11.7)$$

Здесь T_s — температура парообразования при давлении P_s , P_0 — заданное давление пара в галерее.

Условие сохранения тепла на границе фазового перехода* будет

$$\begin{aligned} \rho_{2s} L \frac{dl}{dt} &= (\rho_{1s} c_{1s} - \rho_{2s} c_{2s}) T_s u_1(l, t) - \\ &- \lambda_1^* \frac{\partial T_1(l, t)}{\partial x} + \lambda_2^* \frac{\partial T_2(l, t)}{\partial x}, \end{aligned} \quad (11.8)$$

где L — теплота парообразования; c_{2s} , c_{1s} — теплоемкость воды и равновесного с ней пара при температуре T_s ; ρ_{2s} и ρ_{1s} — их плотности.

Так как $\mu_1 \ll \mu_2$, то можно принять $\mu_1 = 0$ и поэтому $\alpha_1 \rightarrow \infty$. Чтобы при этом расход пара был конечным и выполнялось второе условие в (11.7), необходимо принять, что $P_1(x, t) = P_s = P_0 = \text{const}$. Тогда температура в зоне I, определяемая по кривой равновесия пар — жидкость (третье условие в (11.7)), также будет постоянной, т. е. $T_1(x, t) = T_s = \varphi(P_s)$. При этом равенство (11.8) с учетом второго условия в (11.7) примет вид

$$v \frac{dl}{dt} = (\rho_{1s} c_{1s} - \rho_{2s} c_{2s}) T_s + \lambda \frac{\partial T_2(l, t)}{\partial x}, \quad (11.9)$$

где $v = \rho_{1s} L$; $\lambda = \lambda_2^*$.

Таким образом, необходимо определить величины $P_2(x, t)$, $T_2(x, t)$ из уравнений (11.1) и (11.4) при условиях (11.5), (11.7), (11.9). Решение уравнения (11.1) будем искать в виде

$$P_2 = A \operatorname{erfc}(\sqrt{\eta}) + B_1, \quad \eta = \frac{x^2}{4\alpha_2 t}.$$

Удовлетворяя в этом уравнении первым условиям (11.5) и (11.7), найдем постоянные интегрирования A , B , и тогда получим

$$P_2 = P_e - (P_e - P_s) \operatorname{erfc}(\sqrt{\eta}) / \operatorname{erfc}(\sqrt{\beta}), \quad (11.10)$$

при этом координата границы раздела пар — вода будет

$$l = 2\sqrt{\beta\alpha_2 t}. \quad (11.11)$$

Скорость фильтрации воды будет

$$u_2 = \frac{k}{\mu_2} \frac{\partial P_2}{\partial x} = \frac{k(P_e - P_s) \exp(-\eta)}{\mu_2 \sqrt{\pi\alpha_2 t} \operatorname{erfc}(\sqrt{\beta})} \approx \frac{m}{\sqrt{t}}, \quad (11.12)$$

* Поскольку давление пара в галерее задано, условие сохранения массы на границе парообразования [Веригин Н. Н., Голубев В. С., 1975] в данном случае излишне.

где

$$m = \frac{k(P_e - P_s)}{\mu_2 \sqrt{\pi \alpha_2} \operatorname{erfc}(\sqrt{\beta})}.$$

Приближенное равенство в (11.12) справедливо с точностью до 5% при $\eta < 0,05$. Подставляя (11.12) в (11.4), получим

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} - \frac{n}{\sqrt{t}} \frac{\partial T_2}{\partial x} - a \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = 0, \quad (11.13)$$

где

$$n = \frac{\kappa m b_2'}{b_2 + b_3}, \quad a = \frac{\lambda_2}{b_2 + b_3}.$$

Решаем уравнение (11.3) в виде [Развитие исследований..., 1969]

$$T_2 = A \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}} + \frac{n}{\sqrt{a}}\right) + B.$$

Удовлетворяя данное уравнение условиям (11.5) и (11.7) для T_2 , получим постоянные интегрирования A , B и будем иметь

$$T_2 = T_e - (T_e - T_s) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}} + \frac{n}{\sqrt{a}}\right) / \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\beta \alpha_2}{a}} + \frac{n}{\sqrt{a}}\right). \quad (11.14)$$

Подставляя (11.12) и (11.14) в условие (11.9), найдем трансцендентное уравнение для определения β

$$\begin{aligned} \sqrt{\pi \alpha_2 \beta} v = & \frac{\lambda (T_e - T_s) \sqrt{\alpha_2/a} \exp[-\sqrt{\beta \alpha_2/a} + n/\sqrt{a}]}{\operatorname{erfc}(\sqrt{\beta \alpha_2/a} + n/\sqrt{a})} + \\ & + \frac{k(P_e - P_s) T_s (\rho_{1s} c_{1s} - \rho_{2s} c_{2s}) \exp(-\beta)}{\mu_2 \operatorname{erfc}(\sqrt{\beta})}. \end{aligned} \quad (11.15)$$

Дебит пара на единицу длины галереи будет $Q = u_2 M$ (M — мощность пласта). Таким образом, при известных параметрах α_2 , a , P_e , T_e , $T_s = \varphi(P_s)$ находятся главные характеристики подземного парогенератора: дебит пара Q и его температура T_s . При больших Q в скважины вместо пара может поступать пароводяная смесь. Дебит пара (или смеси) со временем снижается по закону $Q \sim 1/\sqrt{t}$ [формула (11.12)].

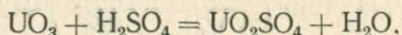
Аналогичным образом рассматривается задача о генерировании пара одиночной скважиной [Васильев С. В., Веригин Н. Н., Голубев В. С., 1979]; при этом дебит пара со временем не меняется. Близка обсуждаемой и задача динамики естественного геохимического процесса — парообразования в вулканогенных гидротермальных системах. При рассмотрении динамики этого процесса также используются уравнения фильтрации, теплопроводности и баланса тепла на границе фазового перехода (см. главу 5).

ДИНАМИКА ФИЛЬТРАЦИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

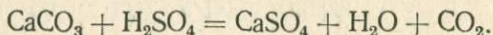
В настоящее время все большее значение приобретает добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием [Калабин А. И., 1969; Аренс В. Ж., 1975]. Особенно широко используется этот метод как в СССР, так и за рубежом для получения урана из обводненных осадочных пород и меди из убогих и забалансовых руд в районах действующих рудников.

Существующие в данной области исследований теории не отражают главных особенностей процесса выщелачивания в случае, когда он связан с наличием подвижного физико-химического барьера, на котором происходит переотложение выщелоченного вещества.

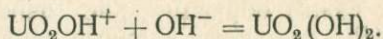
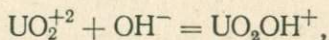
Рассмотрим для примера кислотное выщелачивание окисленных урановых руд, протекающее по реакции:



Общезвестно, что нагнетаемая в рудную зону (по координате x) кислота расходуется не только и не столько на выщелачивание урана, сколько на выщелачивание породообразующих минералов. Так, в карбонатных породах происходит реакция:



Из-за расходования кислоты на реакции с породообразующими минералами ее концентрационный фронт движется по x существенно медленнее, чем если бы происходило лишь выщелачивание урана. В результате концентрационный фронт растворенного урана стремится обогнать фронт кислоты. Однако этого не наблюдается, поскольку с увеличением рН (уменьшением кислотности) на концентрационном фронте кислоты происходит гидролиз и отложение урана по схеме



Концентрационный фронт кислоты играет роль подвижного физико-химического барьера (в данном случае, щелочного), на котором происходит отложение ранее выщелоченного вещества. При дальнейшем наступлении барьера переотложенное вещество вновь растворяется в потоке исходного кислотного раствора (последняя реакция протекает в обратном направлении). В результате многократно повторяющихся в потоке процессов выщелачивания — отложения — растворения — переотложения концентрация раствора в зоне подвижного барьера растет, стремясь к концентрации насыщения.

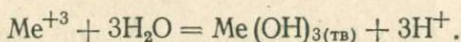
Такова физическая сущность процесса выщелачивания при наличии подвижного физико-химического барьера, которая до по-

следнего времени фактически не отмечалась в литературе (что обусловило недостаточность существующих теорий).

Рассмотрим одномерную модель процесса [О динамике..., 1978], соответствующую обычной постановке лабораторного эксперимента по выщелачиванию, а в некоторых случаях (при достаточной мощности зоны фильтрации) и реальной картине подземного выщелачивания. Пусть раствор кислоты (концентрация a_0) фильтруется по направлению оси x с постоянной скоростью u . В области $x > 0$ раствор вступает во взаимодействие с породой, выщелачивая из нее Me . Однако кислота расходуется главным образом на выщелачивание порообразующего минерала A :



На фронте протекания реакции pH раствора возрастает и происходит гидролиз выщелоченного Me с образованием соответствующего гидроксида или основной соли, выпадающими в осадок, например:



Распределение концентраций Me в твердом (q) и жидком (C) состояниях характеризуется уравнениями баланса массы Me и кинетики его выщелачивания (переотложения), которые запишем в виде (см. главу 4):

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad (11.16)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta [C - C_n(a)], \quad (11.17)$$

где β — константа скорости реакции выщелачивания (переотложения).

Растворимость рудного минерала C_n зависит от концентрации a кислоты, в общем случае,

$$C_n = \gamma a^n, \quad \gamma = \text{const}, \quad (11.18)$$

причем обычно $n = 1, 2, 3$.

Начальные и граничные условия для уравнений (11.16), (11.17) имеют вид

$$\begin{cases} C(x, 0) = C_n^0, & q(x, 0) = q_0, \\ C(0, t) = 0, \end{cases} \quad (11.19)$$

где C_n^0, q_0 — начальная концентрация Me в поровом растворе и горной породе.

Распределение концентрации кислоты $a(x, t)$ в системе находится на основе обычных уравнений динамики гетерогенных химических реакций (см. главу 4):

$$\frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial a}{\partial x} + \omega = 0, \quad (11.20)$$

$$\omega = -\frac{\partial m}{\partial t} = k(a - \bar{a}), \quad (11.21)$$

$$\begin{cases} a(0, t) = a_0, & a(x, 0) = \bar{a}, \\ m(x, 0) = m_0. \end{cases} \quad (11.22)$$

Здесь (11.20) — уравнение баланса массы кислоты, (11.21) — уравнение скорости реакции выщелачивания пороодообразующего минерала A (для определенности полагаем, что выщелачивание протекает по типу необратимой реакции первого порядка), ω — скорость реакции, k — константа скорости, m и m_0 — текущая и исходная концентрации A , a_0 и \bar{a} — концентрация кислоты в источнике (при $x=0$) и в равновесии с минералом A .

Исследуем систему уравнений (11.16)–(11.22). Решение уравнений (11.20), (11.22) для $a(x, t)$ записывается в виде (для стадии стационарного фронта)

$$a = \begin{cases} a_0, & (x \leq vt); \\ \bar{a} + (a_0 - \bar{a}) \exp\left[-\frac{k}{u-v}(x-vt)\right], & (x \geq vt), \end{cases} \quad (11.23)$$

где v — скорость движения стационарного фронта кислоты

$$v = \frac{u}{1 + \frac{m_0}{a_0 - \bar{a}}}. \quad (11.24)$$

Учитывая (11.18) и (11.23), для частного случая $n=1$ будем иметь следующую зависимость растворимости осадка Me от x :

$$C_H(x, t) = \begin{cases} C_H, & (x \leq vt); \\ C_H^0 + (C_H - C_H^0) \exp\left[-\frac{k}{u-v}(x-vt)\right], & (x \geq vt), \end{cases} \quad (11.25)$$

где $C_H = \gamma a_0$, $C_H^0 = \gamma \bar{a}$, причем C_H и C_H^0 — растворимость осадка Me в чистом растворителе (воде) и в растворе кислоты концентрации a_0 .

Легко показать (см. главу 4), что благодаря выщелачиванию Me в системе имеется безрудная зона $0 \leq x \leq l(t)$ в которой

$$C = 0, \quad q = 0, \quad [0 \leq x \leq l(t)]. \quad (11.26)$$

Зона полного выщелачивания движется по направлению x со скоростью $\frac{dl}{dt}$, которая находится на основе уравнения (4.73).

Действительно, из (11.17) с учетом (11.25), (11.26) имеем

$$\frac{\partial q}{\partial t} \Big|_{x=l(t)} = -\beta C_H. \quad (11.27)$$

Интегрируя (11.17) в пределах от $\frac{x}{u}$, $q=0$ до t , q , а затем дифференцируя полученное выражение по x , получим с учетом (11.16), (11.19), (11.25)

$$\frac{\partial q}{\partial x} = \beta \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{v} \right) C_n \left(x, \frac{x}{u} \right) - \frac{\beta}{u} C(x, t) - \frac{\beta}{u} q(x, t) + \frac{\beta}{u} q_0 - \frac{\beta}{v} C_n(x, t). \quad (11.28)$$

Поскольку в соответствии с (11.25) при $x \rightarrow \infty$ $C_n \left(x, \frac{x}{u} \right) = C_n^0$, то из (11.28) с учетом (11.26) имеем

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial q}{\partial x} \Big|_{x=l(t)} = \frac{\beta}{uv} [vq_0 + u(C_n - C_n^0)]. \quad (11.29)$$

Подставляя (11.27) и (11.29) в (4.73), получим (по данным Г. Н. Кричевца)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{dl}{dt} \right) = \frac{uvC_n}{vq_0 + u(C_n - C_n^0)}, \quad (11.30)$$

что совпадает с (3.41) (при $C_n^0 \ll C_n$). Таким образом, и при учете конечной скорости выщелачивания порообразующего минерала A зона полного выщелачивания Me асимптотически (при $t \rightarrow \infty$) движется по x с постоянной скоростью (11.30).

Аналитическое решение задачи динамики выщелачивания легко находится для случаев, когда 1) $k \gg \beta$ и 2) $k \ll \beta$. Полагая для первого случая в (11.25) $k \approx \infty$, будем иметь

$$C_n(x, t) = \begin{cases} C_n, & (x \leq vt); \\ C_n^0, & (x > vt). \end{cases} \quad (11.31)$$

В результате система (11.16), (11.17) сводится к рассмотренным выше уравнениям (3.1), (3.23), характеризующим выщелачивание Me на подвижном температурном барьере (растворение Me). Это вполне закономерно, поскольку в упрощенное [с учетом (11.31)] уравнение кинетики (11.17) входят лишь обобщенные характеристики (v , C_n^0 , C_n) подвижного геохимического барьера и не входят параметры, специфичные для щелочного (или другого) барьера. Аналогично рассматривается случай $k \ll \beta$ (см. главу 4).

Лабораторные исследования динамики выщелачивания урана из природной руды [О динамике..., 1978] подтвердили развитую теоретическую модель. По мере протекания процесса (рис. 32) происходит переотложение урана на подвижном щелочном барьере, в результате чего наблюдается максимум содержания металла в породе (превышающий его исходное содержание), который растет со временем. Происходит концентрирование металла и в растворе на подвижном щелочном барьере. Аналогичные результаты получены и при выщелачивании урана раствором бикарбо-

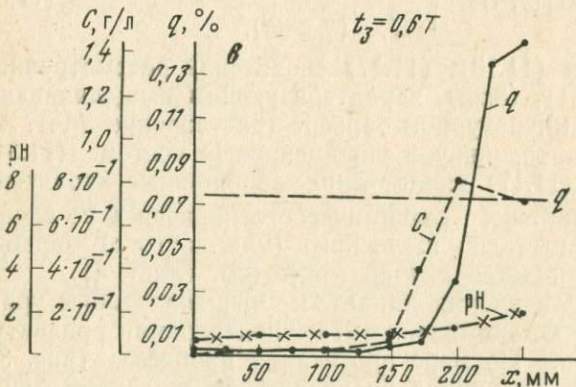
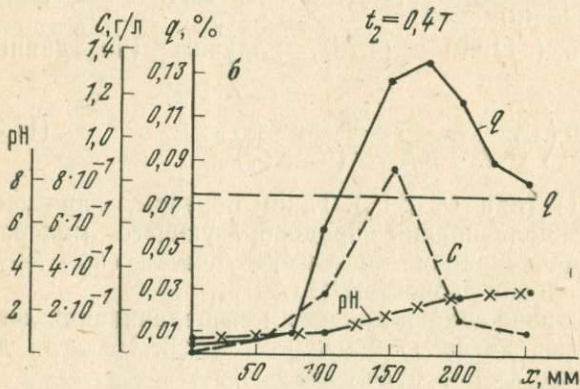
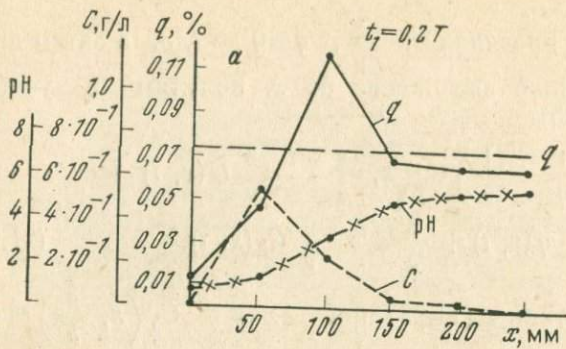


Рис. 32. Распределение концентраций металла в растворе (C), породе (q) и кислотность (pH) растворов по длине колонки (x) при выщелачивании серной кислотой песчаной урановой руды (с $0,072\%$ урана, $0,3\%$ карбонатной двуокиси углерода и $70-75\%$ от общего содержания долей шестивалентного урана) для опытов разной длительности (а — для $t_1=0,2 T$; б — для $t_2=0,4 T$; в — для $t_3=0,6 T$)

T — длительность полного выщелачивания руды из колонки длиной 260 мм и диаметром 32 мм. Концентрация кислоты 20 г/л

ната аммония с окислителем — перманганатом калия. Если же окислитель отсутствовал, происходило прогрессивное развитие зоны выщелачивания металла без его переотложения, что соответствует случаю, когда подвижный физико-химический барьер отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учение о динамике геохимических процессов уже пережило период своего становления и все шире используется в конкретных геологических исследованиях. В нашей стране регулярно проводятся совещания по кинетике и динамике геохимических процессов [Годлевский М. Н., 1971, Голубев В. С., 1975, Шарапов В. Н., Милова Л. В., 1979]. Стали они созываться в последние годы и в США [Geochemical transport and kinetics, 1974].

Результаты проведенных исследований позволяют сформулировать основные задачи в области динамики геохимических процессов и предложить методы их решения. Основная задача изучения динамики естественных геохимических процессов — это разработка количественных методов определения генезиса геологических объектов и установление на этой основе критериев поисков и оценки месторождений полезных ископаемых. Решение этой задачи достигается методами математического и физического моделирования динамики геохимических процессов. Геологические исследования, являясь основополагающими, позволяют изучать главным образом лишь результаты длительных природных процессов. Сам же процесс, его развитие в пространстве и времени удастся познавать только методами математического и физического моделирования.

Решение основной задачи может быть проведено в три этапа: 1) построение математической модели природного процесса (прямая задача динамики); 2) проверка следствий из модели (с целью ее видоизменения или корректировки) в лабораторном эксперименте и на соответствующих геологических объектах в отношении тех их характеристик, которые непосредственно наблюдаемы (из эксперимента может быть определен ряд кинетических и динамических параметров); 3) применение модели для расшифровки генезиса природных объектов (обратная задача). В результате этих исследований выявляются параметры природного процесса (длительность, эффективные константы скоростей химических реакций, скорости движения геохимических барьеров, концентрации в палеорастворах и т. п. — в зависимости от типа исследуемого процесса), характеризующие его генезис, которые не могут быть непосредственно определены в ходе геологических исследований.

Примером проведения всех трех этапов изучения может служить совокупность теоретических и экспериментальных исследований динамики минералообразования на фильтрационном геохимическом барьере третьего рода и решение на этой основе вопросов генезиса экзогенных инфильтрационных месторождений, изложенные в настоящей работе. Большинство же исследований по динамике геохимических процессов пока ограничивается решением вопросов, относящихся лишь к первому и второму этапу работ.

Основная задача исследований по динамике искусственных геохимических процессов — это разработка способов их управле-

ния и оптимизации. Первый и второй этапы работ здесь аналогичны выделяемым для задач по изучению динамики естественных геохимических процессов, лишь цель третьего этапа (применение модели) формулируется иначе — разработка методов управления и оптимизации процессов. Проведенное исследование динамики подземного выщелачивания касается первого и второго этапов работ.

Дальнейшее развитие исследований по динамике геохимических процессов должно способствовать решению первостепенных научных и практических задач физической и прикладной геохимии и геотехнологии. Использование методов физической геохимии поможет открыть также новые пути изучения ведущей проблемы современной геологии — познания эволюции земной коры [Сидоренко А. В., 1975].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аренс В. Ж. Геотехнологические методы добычи полезных ископаемых. М., Недра, 1975.

Астрахан Е. Д., Голубев В. С., Россман Г. И. О возможности рассмотрения длительности гидротермального рудообразования с использованием динамической модели процесса. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1971, ч. 100, № 4, с. 377—387.

Бабенко Ю. И., Голубев В. С. О движении сжимаемой жидкости в пористой среде с проточными и застойными зонами. — Инженерно-физ. журн., 1980, т. 38, № 1, с. 140—144.

Баренблатт Г. И., Желтов Ю. П. Об основных уравнениях фильтрации жидкостей в трещиноватых породах. — Докл. АН СССР, 1960, т. 132, № 3, с. 545—548.

Баренблатт Г. И., Желтов Ю. П., Кочина И. Н. Об основных представлениях теории фильтрации однородных жидкостей в трещиноватых породах. — Журн. прикладной математики и механики. 1960, т. 24, № 5, с. 852—864.

Белевцев Я. Н., Голубев В. С. О динамике метаморфогенного рудообразования. — Геол. журн. УССР, 1976, т. 36, № 1, с. 17—28.

Белоусов В. В. Основы геотектоники. М., Недра, 1975.

Беус А. А., Голубев В. С. Геохимическая модель эволюции континентальной литосферы. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1979, № 3, с. 108—122.

Богоявленский А. Н. Распределение и миграция растворенной кремнекислоты в океанах. — В кн.: Геохимия кремнезема, М., 1966, с. 11—36.

Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. М., Изд-во физ.-мат. лит., 1961.

Бэр Я., Заславски Д., Ирмэй С. Физико-математические основы фильтрации воды. М., «Мир», 1971.

Васильев С. В., Веригин Н. Н., Голубев В. С. Метод термогидродинамического расчета подземных парогенераторов. — В кн.: Изучение и использование геотермальных ресурсов. М., 1979, с. 195—202.

Веригин Н. Н. Некоторые задачи конвективной теплопроводности в пористой среде. — Труды ВНИИ ВОДГЕО, 1964, вып. 9, с. 51—66.

Веригин Н. Н. О математическом описании геохимических процессов — Геология рудн. месторождений, 1972, т. 14, № 6, с. 104—107.

Веригин Н. Н., Голубев В. С. О генерировании пара в подземных пластах-коллекторах. — Докл. АН СССР, 1975₁, т. 223, № 6, с. 1355—1358.

Веригин Н. Н., Голубев В. С. О динамике рудоотложения на подвижном температурном геохимическом барьере. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1975₂, № 2, с. 69—79.

Веригин Н. Н., Голубев В. С., Шаронов В. Н. Динамика процесса магматического замещения при наличии в магме фазы летучих. — Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 2, с. 437—440.

Веригин Н. Н., Голубев В. С., Шаронов В. Н. Динамика теплообмена между магмой и вмещающими породами при фильтрации летучих. — Геология и геофизика, 1974, № 4, с. 71—78.

Веригин Н. Н., Шержуков Б. С. Диффузия и массообмен при фильтрации жидкостей в пористых средах. — В кн.: Развитие исследований по теории фильтрации в СССР. М., 1969, с. 237—313.

Гарибянец А. А., Голубев В. С. Структура фильтрационного потока и динамика растворов в пористых средах. — В кн.: Математическое и физическое моделирование рудообразующих процессов. М., 1979, с. 7—29.

Гарибянец А. А., Голубев В. С., Куликова Г. А. О формировании динамических фронтов при фильтрации растворов переменной плотности. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1968, № 12, с. 42—53.

Гарибянец А. А., Голубев В. С., Куликова Г. А. О факторах формирования динамических фронтов при фильтрации в горных породах растворов переменных концентраций. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 8, с. 42—50.

Гельферих Х. Иониты. М., Изд-во иностр. лит. 1962.

Гидродинамическая обстановка в свободном объеме слоя катализатора/ В. А. Кириллов, Ю. Ш. Матрос, В. Н. Сорокин и др. — Докл. АН СССР, 1972, т. 206, № 6, с. 1409—1411.

Гидродинамические и физико-химические свойства горных пород/ Н. Н. Веригин, С. В. Васильев, В. С. Саркисян, Б. С. Шержуков. М., Недра, 1977.

Годлевский М. Н. На семинаре по кинетике и динамике геохимических процессов. — Геология рудн. месторождений, 1971, т. 13, № 4, с. 123—126.

Голева Г. А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. М., Недра, 1968.

Голубев В. С. Кинетика сорбции и ионного обмена и динамика сорбции одного вещества. Автореф. канд. дисс., М., МГУ, 1964.

Голубев В. С. Динамика физико-химических и геохимических процессов. Автореф. докт. дисс., М., ВИМС, 1970₁.

Голубев В. С. Метасоматическая зональность с учетом изменения термодинамических условий миграции. — Геология и геофизика, 1970₂, № 5, с. 134—138.

Голубев В. С. К общей теории динамики метасоматоза. — Геология рудн. месторождений, 1970₃, т. 12, № 6, с. 92—102.

Голубев В. С. О динамическом анализе метасоматической зональности. — Геология рудн. месторождений, 1972, т. 14, № 3, с. 98—103.

Голубев В. С. Информация о рабочем совещании по кинетике и динамике геохимических процессов. — Геология рудн. месторождений, 1975₁, № 5, с. 124—126.

Голубев В. С. О модели гидротермального магматогенного оруденения. — Докл. АН СССР, 1975₂, т. 221, № 3, с. 726—728.

Голубев В. С. О физико-химических моделях эволюции растворов, формирующих эндогенные месторождения полезных ископаемых. — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 1, с. 195—198.

Голубев В. С. О динамике метасоматического минералообразования с учетом конечной скорости растворения исходных веществ. — Геология и геофизика, 1977₁, № 4, с. 153—156.

Голубев В. С. О динамике фильтрационного метасоматоза на подвижном щелочном барьере. — Докл. АН СССР, 1977₂, т. 236, № 2, с. 442—445.

Голубев В. С. Уравнения движения жидкости в пористой среде с застойными зонами. — Докл. АН СССР, 1978₁, т. 238, № 6, с. 1318—1320.

Голубев В. С. Гидродинамическая дисперсия и динамика сорбции в пористой среде с застойными зонами. — Докл. АН СССР, 1978₂, т. 243, № 5, с. 73—76.

Голубев В. С. Динамика фильтрационного метасоматоза на подвижном щелочном барьере. — Геология и геофизика, 1979, № 9, с. 63—70.

Голубев В. С., Веницианов Е. В., Гарибянц А. А. Уравнения гидродинамической дисперсии и динамики сорбции для пористой среды с застойными зонами. — Теор. основы хим. технологии, 1980, т. 14, № 4, с. 607—610.

Голубев В. С., Гарибянц А. А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. М., Недра, 1980.

Голубев В. С., Золотарев П. П., Эристави В. Д. Расчет процесса осадочной сорбции в потоке, протекающего по гидролитическому механизму. — Журн. физ. химии., 1978, т. 102, № 4, с. 1069—1073.

Голубев В. С., Карпов Г. А., Павлов А. Л. Динамика рудообразования на подвижном геохимическом барьере. — В кн.: Кинетика и динамика геохимических процессов, вып. 2. М., 1976, с. 22—38.

Голубев В. С., Милова Л. В., Шаранов В. Н. Динамика перемещения геохимического барьера в гидротермальной системе, связанного с границей «пар — жидкость». Геология и геофизика, 1978, № 5, с. 41—49.

Голубев В. С., Шаранов В. Н. Динамика эндогенного рудообразования. М., Недра, 1974.

Голубев В. С., Шаранов В. Н., Милова Л. В. Динамика развития магматического очага в нижней коре земли при фильтрации летучих из мантии. — В кн.: Проблемы дифференциации вещества в магматических и рудообразующих процессах. Новосибирск, 1977, с. 4—14.

Голубев В. С., Шмариович Е. М. О динамике инфильтрационного эпигенетического рудообразования. — Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 6, с. 1421—1423.

Голубев В. С., Шмариович Е. М. О динамике рудообразования на подвижном геохимическом барьере при мобилизации рудного вещества из вмещающих пород. — Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 2, с. 437—439.

Голубев В. С., Шмариович Е. М. Теория динамики пластовоинфильтрационного рудообразования и ее применение к решению генетических задач. — В кн.: Кинетика и динамика геохимических процессов, вып. 2, М., 1976, с. 39—63.

Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., Мир, 1964.

Два класса руд и рудоконтролирующей пластовой зональности на эпигенетических месторождениях урана/Е. М. Шмариович, Г. А. Машковцев, А. И. Рослый и др. — Сов. геология, 1974, № 7, с. 56—68.

Дворкин Л. Б. К теории конвективной диффузии солей в пористых средах. — Журнал физ. химии, 1968, т. 39, № 11, с. 2668—2677.

Добровольский Е. В., Лялько В. И. Некоторые особенности механизмов метасоматического замещения минералов. — В кн.: Математическое и физическое моделирование рудообразующих процессов. М., 1978, с. 56—68.

Доливо-Добровольский В. В. Новая научная дисциплина — физическая геохимия и некоторые части ее становления в нашей стране. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1967, ч. 96, № 5, с. 526—531.

Дубов Р. И. Количественные исследования геохимических полей для поисков рудных месторождений. — Новосибирск, 1974.

Евсеева Л. С., Иванов К. Е., Кочетков В. И. Некоторые закономерности формирования эпигенетических урановых руд в песчаниках по экспериментальным и радиохимическим данным. — Атомная энергия, 1963, т. 14, № 5, с. 474—481.

Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 14.

Жариков В. А., Власова Д. К. Контактные роговики и скарны месторождения Майхуры. — В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд, т. 1, М., 1961, с. 326—386.

Желтов Ю. П. О перемешивании взаиморастворимых жидкостей с различными вязкостями при их движении в пористой среде. — В кн.: НТС по добыче нефти, вып. 24, М., 1963, с. 34—40.

Жуков Н. М. О постепенных переходах между зонами метасоматической колонки. — Изв. АН Каз ССР, сер. геол., 1970, № 6, с. 66—69.

Жуховицкий А. А., Забежинский Я. Л., Тихонов А. Н. Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала. — Журн. физ. химии, 1945, т. 19, № 6, с. 253—261.

Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М., Металлургия, 1968.

Золотарев П. П. Об уравнениях передачи тепла в пористых средах. — В кн.: НТС по добыче нефти, вып. 25, М., 1964, с. 34—38.

Золотарев П. П. Основы теории кинетики адсорбции бипористыми адсорбентами. — В кн.: Физическая адсорбция бипористыми адсорбентами, вып. 2, М., 1979, с. 22—32.

Золотарев П. П., Дубинин М. М. Об уравнениях, описывающих внутреннюю диффузию в гранулах адсорбента. — Докл. АН СССР, 1973, т. 220, № 1, с. 136—139.

Иерусалимский Н. Ф. Основы физиологии микробов. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Иоффе И. И., Письмен Л. П. Инженерная химия гетерогенного катализа. М., Химия, 1972.

Использование ореолов рассеяния урана и элементов-спутников при поисках и разведке гидротермальных урановых месторождений/Г. И. Вертепов, А. Д. Каблуков, Н. Н. Сочеванов и др. М., Недра, 1964.

Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. М., Наука, 1971.

Калабин А. И. Добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием. М., Атомиздат, 1969.

Калинин Д. В. Механизм и кинетика гидротермальных реакций силикатообразования. Новосибирск, Наука, 1973.

Карпов Г. А., Павлов А. Л. Узон-Гейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатки. Новосибирск, Наука, 1976.

Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М., Наука, 1964.

Кириллов В. А., Матрос Ю. М., Сливко М. Г. Массообмен в свободном объеме непористых частиц. — Теор. основы хим. технологии, 1971, т. 5, № 2, с. 226—230.

Кириллов В. А., Матрос Ю. М. Перенос вещества в свободном объеме неподвижного зернистого слоя. — Инженерно-физический журн., 1971, т. 20, № 3, с. 515—521.

Козлова О. Г. Диатомовые водоросли Индийского и Тихоокеанского сектора Антарктики. М., Наука, 1964.

Коржинский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1952, № 2, с. 56—69.

Коржинский Д. С. Вывод уравнения простой диффузионной зональности. — Докл. АН СССР, 1952, т. 84, № 4, с. 761—764.

Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М., Наука, 1969.

Котляр В. Н. Экструзивы, эффузивы и оруденение. — Изв. высш. учеб. завед., Геология и разведка, 1960, № 9, с. 60—82.

Красников В. И. Основы рациональной методики поисков рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1959.

Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. М., Недра, 1964.

Кутяров В. С. Конвективная диффузия в трещиноватых пористых средах. — Прикл. механика и техн. физика, 1967, № 1, с. 84—88.

Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю. О балансе рудного вещества, выносимого гидротермами Челекена. — Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 4, с. 943—944.

Левин В. Г., Маркин В. С., Чизмаджев Ю. А. О гидродинамическом перемешивании в модели пористой среды с застойными зонами. — Докл. АН СССР, 1976, т. 166, № 6, с. 1401—1404.

Лейбензон Л. С. Движение природных жидкостей и газов в пористых средах. М.—Л., Гостехиздат, 1947.

Ловеринг Т. С. Сульфидные руды из растворов, недосыщенных сульфидами. — В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М., Изд-во иностр. лит., 1961.

Магматизм и гидротермальные системы Мутновского блока Южной Камчатки/В. Н. Шарاپов, И. Б. Симбирев, Г. А. Третьяков и др. Новосибирск, Наука, 1979.

Набоко С. И. Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород. — В кн.: Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 12—33.

Наковник Н. И. О некоторых закономерностях метасоматических процессов. — Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 1967, с. 92—98.

Наумов Г. Б., Никитин А. А., Ермолаев Н. П. К вопросу о движении гидротермальных растворов. — Геология рудн. месторождений, 1968, т. 10, № 4, с. 29—39.

Некоторые задачи динамики сорбции в области линейной изотермы при внешедиффузионной кинетике/Е. В. Веницианов, Б. И. Волков, В. И. Иоффе и др. — Заводская лаборатория, 1971, № 5, с. 544—555.

О динамике подземного выщелачивания полезных ископаемых на основе математического и физического моделирования/В. С. Голубев, В. А. Грабовников, Г. Н. Кричевец и др. — В кн.: Математическое и физическое моделирование рудообразующих процессов. М., 1978, с. 122—142.

О некоторых закономерностях кинетики сорбции металлов на анионитах в CO_3^{2-} форме из потока/В. Д. Эристави, В. С. Голубев, К. М. Ольшанова и др. — Журн. физ. химии, 1974, т. 48, № 4, с. 938—941.

Образование осадков в современных водоемах/Н. М. Страхов, Н. Г. Бродская, Л. М. Князева и др. М. Изд-во АН СССР, 1954.

Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М., Химия, 1974.

Панченков Г. М., Розен И. В., Голубев В. С. Изучение кинетики сорбции паров бензина на силикагелях из потока газа-носителя в широком интервале скоростей. — Журн. физ. химии, 1968, т. 42, № 8, с. 2108—2111.

Пасынский А. Г. Биофизическая химия. М., Высшая школа, 1968.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М., Недра, 1968.

Перельман А. И. Геохимические барьеры и процессы концентрации элементов в земной коре. — В кн.: Кинетика и динамика геохимических процессов. М., ВИМС, 1976, с. 8—21.

Перцель А. М. О поведении меди, цинка и свинца в гипогенных ореолах Ломовской группы месторождений. — В кн.: Геология и полезные ископаемые Урала. Свердлов. горный ин-т, 1964, с. 146—152.

Поспелов Г. Л., Лапухов А. С. Строение и развитие флюидных динамических систем с полиморфной зональностью. — В кн.: Физические и физико-химические процессы в динамических рудообразующих системах. Новосибирск, 1971, с. 8—55.

Пошехонов Е. Ф., Голубев В. С. О динамике современного пластовоокислительного процесса. — Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 5, с. 1169—1171.

Пэк А. А. О динамике ювенильных растворов. М., Наука, 1968.

Развитие исследований по теории фильтрации в СССР. М., Наука, 1969.

Распределение элементов-спутников золота в плоскости жил Балейского рудного поля/Г. П. Гапонцев, В. В. Поликарпочкин, В. Н. Сарапулова и др. Геология руд. месторождений, 1969, т. 11, № 5, с. 104—109.

Развитие исследований по теории фильтрации в СССР. М., Наука, 1969.

Рундквист Д. В. О факторе времени при формировании метасоматических пород, жил, прожилок и грейзеновых месторождений. — Зап. Всес. минер. об-ва, 1965, ч. 95, № 1 с. 10—27.

Сидоренко А. В. Осадочная геология докембрия — состояние науки, проблемы и задачи. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 4. М., 1975.

Синяков В. И. Особенности формирования магнезиально-скарновых месторождений Горной Шории. М., Наука, 1967.

Смирнов В. И. Об источниках вещества эндогенных месторождений полезных ископаемых. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1969, № 3, с. 3—17.

Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М., Недра, 1969.

Смирнов В. И. Фактор времени в образовании стратиморфных рудных месторождений. — Геология руд. месторождений, 1970, т. 12, № 6, с. 3—15.

Смирнов Я. Б. Земной тепловой поток и проблемы энергетики. — В кн.: Энергетика геологических и геофизических процессов. М., 1972, с. 52—74.

Смит Ф. Г. Физическая геохимия. М., Недра, 1968.

Соу С. Л. Гидродинамика многофазных систем. М., Мир, 1971.

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Теоретические основы геохимических методов поисков слепых рудных тел. — В кн.: Научные основы геохимических методов поисков глубокозалегающих рудных месторождений/А. П. Соловов, А. В. Гаранин, В. С. Голубев, А. А. Матвеев, Иркутск, 1971, с. 245—297.

Теплообмен в магматогенных процессах/А. Н. Дударев, В. А. Кудрявцев, В. Г. Меламед, В. Н. Шарапов. Новосибирск, Наука, 1972.

Тимофеев Д. П. Кинетика сорбции. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Уйат Д. Термальные источники и эпitherмальные рудные месторождения. — В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., Изд-во иностр. лит., 1958, с. 91—144.

Хамский Е. В. Кристаллизация из раствора. Л., Наука, 1967.

Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. 1, М., Изд-во иностр. лит., 1962.

Шарапов В. Н., Голубев В. С. Динамика взаимодействия магмы с породами. Новосибирск, Наука, 1976.

Шарапов В. Н., Голубев В. С., Калинин Д. В. К вопросу о динамике формирования биметасоматических известковых скарнов. — Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 4, с. 913—916.

Шарапов В. Н., Голубев В. С., Рыбалкина Р. Д. Экспериментальное изучение динамики формирования биметасоматических и диффузионных известковых скарнов. — В кн.: Физическое и физико-химическое моделирование рудообразующих систем. Новосибирск, 1973, с. 115—133.

Шарапов В. Н., Милова Л. В. Третий симпозиум по кинетике и динамике геохимических процессов. — Геология и геофизика, 1979, № 7, с. 149—150.

Щербань И. П. Условия образования низкотемпературных околорудных метасоматитов. Новосибирск, Наука, 1975.

Экзогенные эпигенетические месторождения урана. Условия образования/ С. Г. Батулин, Е. А. Головин, О. И. Зеленова и др. М., Атомиздат, 1965.

Berner R. A. Rate of concretion growth. — *Geochim. et cosmochim. Acta*, 1968, vol. 32, N 5, p. 477—483.

Coats K. H., Smith B. D. Dead-End Pore Volume and Dispersion in Porous Media. — *Soc. of Petr. Ingn. J.*, 1964, vol. 4, N 1, p. 73—84.

Crank I. The mathematics of diffusion. Oxford, Clarendon press, 1956.

Deans H. A. A Mathematical Model for Dispersion in the Direction of Flow in Porous Media. — *Trnas. of Soc. of Petr. Ingn.*, 1964, vol. 228, p. 49—52.

Geochemical transport and kinetics. Carnegie institution of Washington publication, 1974.

Golubev V. S., Kuznetsov Yu. A., Sharapov V. N. To the Dynamics of Granitization and Melting of Crystal Rocks during Filtration of Volatiles. — *Pacific Geol.*, 1978, vol. 13, p. 17—35.

Helgeson H. C. Evolution of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. — *Geochim. et cosmochim. Acta*, 1968, vol. 32, p. 853—877.

Krauskopf K. B. Relation of volatilities to ore-metal association «Symposium Problems of postmagmatic ore deposition». I, Prague, 1963, p. 434.

Matsuo S. The behavior of volatiles in magma. — *J. Earth Nagoya Univ.*, 1961, vol. 9, N 1, p. 101—113.

Turner G. A. The flow structure in packed beds. — *Chem. Engn. Sci.*, 1957, vol. 7, p. 156—165.

Wehrenberg I. P., Silberman A. Studies of base metal diffusion in experimental and natural systems. — *Econ. Geol.*, 1965, vol. 60, N 2, p. 317—350.

White D. E. Thermal waters of volcanic region. — *Bul. Geol. Soc. Amer.*, 1957, vol. 68, p. 1637—1658.

White D. E., Muffler L. I. P., Truesdell A. H. Vapour-dominated hydrothermal systems compared with the hot-water systems. — *Econ. Geol.*, 1971, vol. 66, N 1, p. 75—97.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Часть I. Динамика физических и химических явлений, происходящих при геохимических процессах	8
Глава 1. Кинетика гетерогенных процессов	8
Основные положения формальной кинетики	8
Гетерогенные процессы	10
Кинетика сорбции и ионного обмена	12
Кинетика кристаллизации из растворов	14
Кинетика гетерогенных химических реакций	15
Глава 2. Уравнения диффузии и фильтрации	17
Особенности диффузии в горных породах	18
Структура потока жидкости в пористой среде	23
Гидродинамическая дисперсия в пористой среде	25
Уравнения движения жидкости в пористой среде с проточными и застойными зонами	31
Уравнения динамики сорбции и гетерогенных химических реакций для пористой среды	35
О закономерностях динамики растворов в трещиноватых и трещиновато-пористых породах	36
Кинетика сорбции из потока раствора при малых скоростях потока	36
О закономерностях фильтрационного смещения однородных и неоднородных растворов по экспериментальным данным	40
Глава 3. Динамика кристаллизации и растворения	46
Динамика кристаллизации из начально насыщенного раствора	46
Динамика кристаллизации из начально ненасыщенного раствора	51
Динамика растворения на подвижном температурном барьере	53
Глава 4. Динамика гетерогенных химических реакций	55
Диффузионный массообмен при наличии необратимой реакции первого порядка	55
Фильтрационный массообмен при наличии необратимых реакций	58
Массообмен при одновременном учете фильтрации и диффузии	62
Фильтрационный массообмен с учетом конечной скорости растворения исходных веществ	64
Фильтрационный массообмен на подвижном физико-химическом барьере	67
Классификация фильтрационных геохимических барьеров	72
Глава 5. Динамика тепловых явлений, происходящих при геохимических процессах	79
Динамика теплообмена фильтрующегося раствора с породами	79
Динамика кондуктивного плавления и затвердевания горных пород	82
Динамика конвективного плавления пород	84
Динамика вытеснения пара жидкостью при фильтрации в пластах горных пород	91
Часть II. Математические модели динамики геохимических процессов	95
Глава 6. Динамика магматических процессов	95
О динамике зарождения магматического очага	96
Динамика плавления гранитизированных пород с образованием расплава постоянного гранитного состава	100

4

1 р. 80 к.

3627

НЕДРА