

В. С. ГОЛУБЕВ

**К ТЕОРИИ ДИНАМИКИ ИНФИЛЬТРАЦИОННОГО МЕТАСОМАТОЗА
ПРИ НАЛИЧИИ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ ПРОИЗВОЛЬНОГО
ПОРЯДКА**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 22 VI 1970)

Ранее (¹, ²) с использованием метода неравновесной термодинамики была развита теория динамики изотермического инфльтрационного метасоматоза при протекании необратимых параллельных и последовательных реакций замещения первого порядка по растворенным веществам. Скорости реальных процессов, как правило, подчиняются более сложным кинетическим закономерностям (³).

Обсудим закономерности динамики метасоматоза при протекании необратимых гетерогенных реакций произвольного порядка по растворенным веществам. Пусть имеется однородная пористая среда, где в области $x > 0$ наблюдается фильтрация раствора с постоянной скоростью u в направлении, принятом за ось x . Граница $x = 0$ принята за область начала реакций. Задача динамики метасоматоза заключается в том, чтобы определить распределение концентраций веществ в жидком и твердом состоянии в любой момент времени t .

Решение задачи находится путем использования уравнений материального баланса растворенных веществ (¹⁻⁴)

$$\partial q_i / \partial t + \partial C_i / \partial t + u \partial C_i / \partial x = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

и уравнений кинетики соответствующих реакций раствора с породой. В уравнении (1) C_i — концентрация (в граммах на 1 см³ породы) i -растворенного вещества, q_i — концентрация минерала, образующегося в результате реакции с участием i -вещества.

Необратимые параллельные реакции. Пусть между раствором и породой протекают необратимые параллельные реакции вида:



при которых минерал породы B замещается на n минералов D_i . Это характерно для процессов щелочного метасоматоза, сопровождающихся привнесом компонентов. Уравнение скорости реакции (2) в предположении, что она следует ν_i -порядку по веществу A_i , имеет вид

$$\partial q_i / \partial t = k_i C_i^{\nu_i} \quad (\nu_i > 0, \nu_i \neq 1), \quad (3)$$

где k_i — константа скорости i -й реакции. Начальные и граничные условия процесса записываются в виде

$$\begin{aligned} t = 0, x > 0, C_i = 0, q_i = 0, \\ t > 0, x = 0, C_i = C_{i0}, \end{aligned} \quad (4)$$

где C_{i0} — исходная концентрация вещества A_i .

Осуществим в (1), (3), (4) замену независимых переменных

$$t_1 = t - x/u, \quad x_1 = x, \quad (5)$$

т. е. будем отсчитывать время от момента прихода вещества в точку x среды. Уравнения (1), (3) примут вид

$$\partial q_i / \partial t_i + u \partial C_i / \partial x_i = 0, \quad (6)$$

$$\partial q_i / \partial t_i = k_i C_i v_i. \quad (7)$$

Подставляя (7) в уравнение (6), интегрируя при граничном условии из (4) и переходя к переменным x, t , получим следующее распределение концентраций растворенных веществ вдоль x :

$$C_i(x, t) = \begin{cases} \left[\frac{k_i}{u} (v_i - 1) x + C_{i0}^{1-v_i} \right]^{1/(1-v_i)}, & t \geq x/u \\ 0, & t < x/u \end{cases} \quad (8)$$

($i = 1, 2, \dots, n$).

Подставляя (8) в уравнение (7) и интегрируя при начальном условии из (4), получим решение для $q_i(x, t)$:

$$q_i(x, t) = \begin{cases} \left[k_i^{1/v_i} (v_i - 1) \frac{x}{u} + k_i^{(1-v_i)/(v_i)} C_{i0}^{1-v_i} \right]^{v_i/(1-v_i)} \left(t - \frac{x}{u} \right), & t \geq \frac{x}{u} \\ 0, & t \leq x/u \end{cases} \quad (9)$$

($i = 1, 2, \dots, n$).

Из решения (9) следует, что концентрация образующегося минерала линейно растет со временем в фиксированной точке среды. Однако этот рост не может быть беспредельным, так как концентрация замещаемого минерала B конечна. Поэтому полученное решение (8), (9) справедливо лишь при $t < \tau_i$, где τ_i имеет физический смысл времени достижения предельной концентрации q_{i0} образующегося i -минерала в начале координат. Время τ_i , как следует из (9),

$$\tau_i = q_{i0} / (k_i C_{i0}^{v_i}). \quad (10)$$

По аналогии с полученными в (1, 2) результатами будем искать решение для $t > \tau$ в виде концентрационной волны, распространяющейся по направлению положительной оси с постоянной скоростью v_i , т. е. в виде

$$C_i = [\alpha_i \{x - v_i(t - \tau_i)\} + C_{i0}^{1-v_i}]^{1/(1-v_i)}, \quad (11)$$

$$q_i = \frac{q_{i0}}{C_{i0}} [\alpha_i \{x - v_i(t - \tau_i)\} + C_{i0}^{1-v_i}]^{1/(1-v_i)} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (12)$$

где α_i и v_i — константы. Значения их находим, удовлетворяя (11), (12) исходным уравнениям (1), (3):

$$\alpha_i = \frac{k_i (v_i - 1)}{u} \left[1 + \frac{C_{i0}}{q_{i0}} \right], \quad (13)$$

$$v_i = \frac{u}{1 + q_{i0}/C_{i0}}. \quad (14)$$

Если отношение q_{i0}/C_{i0} для разных веществ не одинаково, то концентрационные фронты получающихся по реакции (2) минералов движутся в сторону положительных x с разными скоростями. В результате образуются метасоматические зоны разного минерального состава. Максимальное число метасоматических минералов n , равное числу протекающих реакций, находится в первой от сечения $x = 0$ зоне, а при переходе к последующим число минералов в соседних зонах убывает на единицу до последней мономинеральной зоны. Последовательность расположения зон, как следует из (14), определяется отношением максимальных концентраций веществ и образующихся минералов.

числа метасоматических минералов на единицу при переходе от одной зоны к другой в направлении фильтрации. Данный тип зональности, выведенный с использованием неравновесного термодинамического метода, при условии $k_i \rightarrow \infty$ совпадает с зональностью по Д. С. Коржинскому⁽¹⁾, выведенной в предположении « мозаичного » равновесия с использованием равновесной теории динамики метасоматоза. По-видимому, процессы метасоматического замещения довольно часто осуществляются подобного типа реакциями⁽²⁾, так как зональность с уменьшением числа метасоматических минералов к тыловым зонам широко распространена в природе⁽³⁾.

Из сопоставления результатов, полученных здесь и ранее^(1, 2), следует, что основные закономерности стационарной стадии динамики метасоматоза не зависят от порядка необратимых реакций. Порядок реакций влияет лишь на характер распределения концентраций в подзонах метасоматической колонки, образованных минералами соседних зон на их границе благодаря конечным скоростям реакций. Если скорости необратимых реакций велики, то граничные подзоны исчезают, а зональность в ряде случаев отвечает принципу « мозаичного » равновесия⁽⁴⁾.

На основе полученных результатов можно обсудить случай, когда в результате химической реакции с участием i -компонента ($i = 1, 2, \dots, n$) образуются минералы переменного состава. Закон действующих масс дает связь между концентрациями компонентов в жидкой и твердой фазах

$$a_i = f(C_i), \quad (19)$$

где a_i (в отличие от q_i) — концентрация i -компонента, отнесенная к единице объема, занимаемого i -минералом.

Подставляя в (19) выражения для C_i из (8), (11), получим распределение концентраций i -компонента в твердой фазе. Следовательно, в общем случае при инфильтрационном метасоматозе возможно некоторое изменение переменного состава минералов вдоль колонки.

Если $k_i \rightarrow \infty$, то по аналогии с (15) получим вместо (19):

$$a_i(x, t) = \begin{cases} f(C_{i0}) = \text{const}, & t > (1 + q_{i0}/C_{i0})x/u, \\ 0, & t < (1 + q_{i0}/C_{i0})x/u, \end{cases} \quad (20)$$

откуда следует, что при больших константах скоростей реакций переменность состава минералов в зонах колонки не проявляется. Данный частный результат согласуется с полученным Д. С. Коржинским⁽⁴⁾ при рассмотрении инфильтрационного метасоматоза на основе равновесной теории с использованием представления о « мозаичном » равновесии в метасоматических процессах.

В случае диффузионного метасоматоза, как следует из полученных ранее⁽¹⁾ результатов, резкие концентрационные фронты реагирующих веществ не образуются. Поэтому состав минералов переменного состава в зонах существенно меняется вдоль диффузионной метасоматической колонки. Это согласуется с выводами Д. С. Коржинского о полном проявлении переменности состава минералов в диффузионных колонках⁽⁴⁾.

Автор благодарит акад. Д. С. Коржинского за ценные замечания, способствовавшие улучшению работы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья
Москва

Поступило
24 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Голубев, Геологический журн. УССР, 29, № 5 (1969). ² В. С. Голубев, В. Н. Шаронов, ДАН, 179, № 4 (1969). ³ В. С. Голубев, А. А. Гариблянц, Гетерогенные процессы геохимической миграции, 1968. ⁴ Д. С. Коржинский, Теория метасоматической зональности, «Наука», 1968. ⁵ Д. В. Калинин, Экспериментальные исследования физико-химических условий скарирования, «Наука», 1969. ⁶ В. А. Жариков, Геология и метасоматические явления скарно-во-полиметаллических месторождений Западного Карамазара, Изд. АН СССР, 1959. ⁷ В. Н. Шаронов, В. С. Голубев, Д. В. Калинин, ДАН, 191, № 4 (1970).