

УДК 551.25 : 553.068.1.22

ПЕТРОГРАФИЯ

В. С. ГОЛУБЕВ

К ТЕОРИИ ДИНАМИКИ ИНФИЛЬРАЦИОННОГО 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 инфильтрационного 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 жидким 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 -расстворенного вещества, q_i — концентрация минерала, образующегося в результате реакции с участием i -вещества.

Не обратимые 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 привносом компонентов. Уравнение скорости реакции (2) в предположении, что она следует v_i -порядку по веществу A_i , имеет вид

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

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

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0, \quad (6)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i C_i v_i. \quad (7)$$

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 $q_i(x, t)$:

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

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

Из решения (9) следует, что концентрация образующегося минерала линейно растет со временем в фиксированной точке среды. Однако этот рост не может быть бесконечным, так как концентрация замещаемого минерала в 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 $t > \tau_i$ в виде концентрационной волны, распространяющейся по направлению положительной оси с постоянной скоростью v_i , т. е. в виде

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

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

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

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

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

Если отношение q_{i0}/C_{i0} для разных веществ не одинаково, то концентрационные фронты получающиеся 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 числу 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.

Если константы скоростей химических реакций велики ($k_i \rightarrow \infty$), то решение (9), (12) примет вид

$$q_i(x, t) = \begin{cases} q_{i0}, & t > (1 + q_{i0}/C_{i0}) x/u, \\ 0, & t < (1 + q_{i0}/C_{i0}) x/u. \end{cases} \quad (15)$$

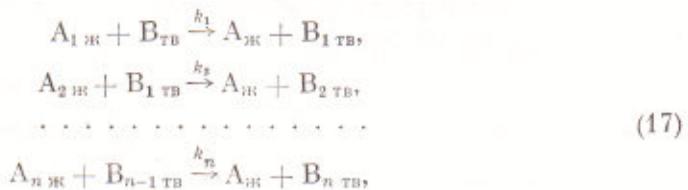
Из решения (15) следует образование резких границ между зонами метасоматической колонки.

Если между раствором и породой протекают необратимые параллельные реакции вида



при которых n минералов породы В, замещается на один минерал Д, то число минералов в породе по мере протекания процесса уменьшается. Аналогично изложенному (решая задачу динамики метасоматоза при соответствующих начальных и граничных условиях) можно найти образование зональности, при которой число метасоматических минералов при переходе от одной зоны к другой в направлении фильтрации возрастает в простейшем случае на единицу. По-видимому, подобного рода явления обычны при процессах выщелачивания. Если константы скоростей реакции (16) велики ($k_i \rightarrow \infty$), то будут наблюдаться резкие границы между метасоматическими зонами. Данный результат формально аналогичен полученному Д. С. Коржинским⁽⁴⁾ на основе равновесной теории с использованием представления о «мозаичном» равновесии в метасоматических процессах.

Необратимые последовательные реакции. Пусть между раствором и породой протекают необратимые последовательные реакции вида



где k_i — константы скоростей реакций. Последовательный характер химических реакций свойствен для скарнирования (2, 5, 6) и ряда других метасоматических процессов.

Предположим, что каждая из последовательных реакций является необратимой и следует v_i -порядку ($v_i > 0, v_i \neq 1$) по веществу A_i . Уравнение кинетики реакции с участием A_i имеет вид

$$\partial q_i / \partial t = k_i C_i^{v_i} - k_{i+1} C_{i+1}^{v_{i+1}} \quad (i = 1, 2, \dots, n-1). \quad (18)$$

Из исследования системы (1), (18) для частного случая $k_1 \gg k_2 \gg \dots \gg k_n$ вытекает в простейшем случае (7) развитие мономинеральных зон при замещении мономинеральной породы, между которыми имеются подзоны биминеральных парагенезисов. Если скорости химических реакций велики ($k_i \rightarrow \infty$), то образуются резкие фронты метасоматических зон, перемещающиеся со скоростью (14). При этом каждый минерал промежуточных реакций стабилен по отношению к раствору, содержащемуся в соответствующей зоне метасоматической колонки, что находится в соответствии с принципом «мозаичного» равновесия (4).

Если процессы выщелачивания (кислотного метасоматоза) протекают путем последовательных реакций, то число минералов продуктов каждой из последовательных реакций в простейшем случае на единицу меньше числа исходных минералов. Легко видеть, основываясь на полученных результатах, что при условии $k_1 \gg k_2 \gg \dots \gg k_n$ наблюдается увеличение

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 (4), выведенной в предположении «мозаичного» равновесия с использованием равновесной теории динамики метасоматоза. По-видимому, процессы метасоматического замещения довольно часто осуществляются подобного типа реакциями (6), так как зональность с уменьшением числа метасоматических минералов к тыловым зонам широко распространена в природе (6).

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 (1).

На основе полученных результатов можно обсудить случай, когда в результате химической реакции с участием i -компоненты ($i = 1, 2, \dots, n$) 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 (7) 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 журнал УССР, 29, № 5 (1969). ² В. С. Голубев, В. Н. Шарапов, ДАН, 179, № 4 (1969). ³ В. С. Голубев, А. А. Гаринец, Гетерогенные процессы геохимической миграции, 1968. ⁴ Д. С. Коржинский, Теория метасоматической зональности, «Наука», 1968. ⁵ Д. В. Калинин, Экспериментальные исследования физико-химических условий скарнирования, «Наука», 1969. ⁶ В. А. Жариков, Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара, Изд. АН СССР, 1959. ⁷ В. Н. Шарапов, В. С. Голубев, Д. В. Калинин, ДАН, 191, № 4 (1970).