

В. С. ГОЛУБЕВ

**О ДИНАМИКЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО МЕТАСОМАТОЗА**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 13 XI 1970)

В развитие представлений Д. С. Коржинского (1) ранее (2-6) рассмотрена неравновесная теория динамики изотермического инфильтрационного и диффузионного метасоматоза. Для случая инфильтрационного метасоматоза показано (4), как в рамках развитой теории учесть теплообмен гидротермального раствора со средой. Цель настоящего сообщения — на основе неравновесного термодинамического метода получить некоторые закономерности динамики неизотермического метасоматоза.

Пусть имеется однородная пористая среда, где в области  $x > 0$  начиная с момента времени  $t = 0$  происходит фильтрация раствора с постоянной скоростью  $u$  в направлении, принятом за ось  $x$ . Плоскость  $x = 0$  принята за границу начала реакций. Задача динамики метасоматоза заключается в том, чтобы определить распределение концентраций  $C(x, t)$  и  $q(x, t)$  веществ в жидком и твердом состоянии в любой момент времени  $t$ .

Решение задачи может быть получено путем использования уравнений материального баланса растворенных веществ, кинетики метасоматических реакций и уравнений, характеризующих теплообмен раствора с вмещающими породами (6).

Ограничимся рассмотрением инфильтрационного метасоматоза при наличии необратимых реакций первого порядка. Уравнения материального баланса для  $i$ -вещества и кинетики реакции с его участием имеют вид

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

$$\partial q_i / \partial t = k_i C_i \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2)$$

где  $k_i$  — константа скорости реакции.

Теплообмен раствора с вмещающими породами характеризуется уравнением конвективной теплопроводности, которое без учета теплопроводности жидкости и тепловых эффектов реакций имеет вид (4, 6)

$$a \partial T / \partial t + au \partial T / \partial x + b \partial \theta / \partial t = 0, \quad (3)$$

и уравнением теплопередачи Ньютона

$$b \partial \theta / \partial t = \gamma S_v (T - \theta), \quad (4)$$

где

$$a = \kappa c_{ж} \rho_{ж}, \quad (5)$$

$$b = (1 - \kappa) c_{п} \rho_{п}. \quad (6)$$

Здесь  $T$  и  $\theta$  — температура раствора и пород,  $\kappa$  — пористость вмещающих пород;  $S_v$  — их удельная поверхность;  $c_{ж}$ ,  $c_{п}$  — теплоемкость жидкости и пород;  $\rho_{ж}$ ,  $\rho_{п}$  — их плотности;  $\gamma$  — коэффициент теплопередачи от жидкости пористой среде.

Скорость химических реакций зависит от температуры согласно уравнению Аррениуса

$$k_i = k_i e^{-E_i / RT}, \quad (7)$$

где  $k_{i0}$  — константа,  $E_i$  — энергия активации реакции. Начальные и граничные условия процесса запишем в виде

$$\begin{aligned} C_i(0, t) = C_{i0}, \quad C_i(x, 0) = 0, \quad q_i(x, 0) = 0, \\ T(0, t) = T_0, \quad T(x, 0) = \theta_0, \quad \theta(x, 0) = \theta_0, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $C_{i0}$  — исходная концентрация  $i$ -вещества в растворе,  $T_0$ ,  $\theta_0$  — начальная температура раствора и породы.

Решение системы (3), (4) при условиях (8) находится использованием концепции «эффективной теплопроводности» (4) и асимптотически (для больших  $x$  и  $t$ ) записывается в виде

$$T = \theta = \theta_0 + \frac{T_0 - \theta_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x - \frac{au}{a+b}t}{2 \sqrt{\kappa \alpha_{\text{эф}} t / (a+b)}} \right) \right], \quad (9)$$

где  $\alpha_{\text{эф}}$  — эффективный коэффициент теплопроводности, равный (4)

$$\alpha_{\text{эф}} = \frac{1}{(1/a + 1/b)^2 \kappa \gamma S_v'} \frac{u^2}{\rho_{\text{ж}} c_{\text{ж}}}, \quad (10)$$

$\operatorname{erf} z$  — интегральная функция Гаусса. Из полученного решения следует образование в среде непрерывно размывающейся температурной волны, в которой лишь одна точка  $T_{1/2} = \theta_0 + (T_0 - \theta_0) / 2$  движется с постоянной скоростью

$$v_{\text{T}} = \frac{u}{1 + \frac{1-\kappa}{\kappa} \cdot \frac{\rho_{\text{п}} c_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}} c_{\text{ж}}}}. \quad (11)$$

Путем подстановки решения (9) в уравнение (7) и интегрирования системы (1), (2) при условиях (8) не удается получить искомое решение с помощью конечной комбинации элементарных функций. Ниже проводится приближенное исследование задачи.

В начале координат  $x = 0$  максимальная концентрация  $q_{i0}$   $i$ -компонента в твердой фазе достигается к моменту времени  $\tau$ ,

$$\tau = \frac{q_{i0}}{k_{i0} C_{i0} e^{-E_i / (RT_0)}} = \frac{q_0}{\sum_{i=1}^n k_i C_{i0} e^{-E_i / (RT_0)}}, \quad (12)$$

где  $q_0$  — концентрация замещаемого минерала. Начиная с этого времени концентрационный фронт  $i$ -компонента начинает перемещаться с определенной скоростью по направлению оси  $x$ . Поскольку с ростом  $x$  температура убывает (благодаря наличию подвижного  $T$ -фронта), то химические реакции, в соответствии с (2), (7), медленнее протекают на переднем участке фронта (при  $C_i < C_{i0} / 2$ ) и быстрее при  $C_i > C_{i0} / 2$ . Вследствие этого в любой фиксированный момент времени концентрационные точки фронта движутся с разными скоростями  $v_i$ : если  $C_i' < C_i''$ , то  $v_i' > v_i''$  (2, 6).

Характер развития неизотермического процесса во времени зависит от соотношения скоростей движения температурного и концентрационных фронтов. Если скорость движения  $C_i$ -фронта меньше скорости движения  $T$ -фронта, то со временем  $i$ -вещество попадает в область все больших температур, что уменьшает скорость его движения. Асимптотически (при  $t \rightarrow \infty$ ) весь фронт  $i$ -вещества оказывается в области, где  $T = T_0 = \text{const}$ . Процесс при больших временах протекает как стационарный (фронты не размываются (2-6)) и изотермический при исходной температуре раствора. При обратном соотношении скоростей движения температурного и концентрационного фронтов последний ускоряется и стремится оказываться в области  $T = \theta_0$ . Наблюдается также асимптотическое (при  $x, t \rightarrow \infty$ ) прибли-

жение процесса к стационарному и изотермическому состоянию. Если же какая-либо точка концентрационного фронта с координатой  $x^*$  имеет в определенный момент ту же скорость, что и  $T$ -фронт в точке  $x^*$ , то это равенство скоростей в последующие моменты не сохраняется. Так, при случайном отставании или опережении веществом  $T$ -фронта оно начнет еще больше отставать или ускоряться, стремясь оказаться в изотермической области. Возможность достижения стационарного или близкого к нему состояния зависит, в частности, от характера температурного фронта, ибо размывание концентрационного фронта происходит лишь в неизотермической области. В идеальном случае обрывного  $T$ -фронта метасоматоз развивается как изотермический и стационарный процесс. Действительно, пусть тепловое равновесие в системе раствор — порода устанавливается мгновенно ( $\gamma \rightarrow \infty$ ). Уравнение (9), дающее распределение температуры в среде, примет вид

$$T = \theta = \begin{cases} \theta_0, & x > v_T t, \\ T_0, & x < v_T t. \end{cases} \quad (13)$$

С учетом (13) и (7) получим вместо (2)

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \begin{cases} k'_i C_i, & x > v_T t, \\ k''_i C_i, & x < v_T t; \end{cases} \quad (14)$$

$$k'_i = k_{i0} e^{-E_i / (R\theta_0)}, \quad (15)$$

$$k''_i = k_{i0} e^{-E_i / (RT_0)}. \quad (16)$$

Из (14) — (16) видно, что задача сводится к изотермическому случаю. Из рассмотрения последнего (<sup>2-6</sup>) следует, что начиная с момента  $\tau$  формируется стационарный концентрационный фронт  $i$ -вещества, движущийся со скоростью

$$v_i = \frac{u}{1 + q_i / C_{i0}} = \frac{u}{1 + k_i \tau}. \quad (17)$$

Закономерности стационарной стадии динамики метасоматоза, как легко видеть, будут зависеть от соотношения скоростей движения температурного  $v_T$  и концентрационных  $v'_i, v''_i$  ( $v'_i < v''_i$ , так как  $k'_i < k''_i$ ) фронтов. Если  $v'_i > v_T$  и  $v''_i > v_T$  или

$$k''_i \tau < \frac{1 - \kappa}{\kappa} \cdot \frac{\rho_{\Pi} c_{\Pi}}{\rho_{\text{ж}} c_{\text{ж}}}, \quad (18)$$

то формирование  $i$ -метасоматического минерала происходит при постоянной исходной температуре пород. Наоборот, при условии

$$k'_i \tau > \frac{1 - \kappa}{\kappa} \cdot \frac{\rho_{\Pi} c_{\Pi}}{\rho_{\text{ж}} c_{\text{ж}}} \quad (19)$$

$i$ -минерал образуется при исходной температуре раствора. Аналогично процесс протекает при условии

$$k'_i \tau < \frac{1 - \kappa}{\kappa} \cdot \frac{\rho_{\Pi} c_{\Pi}}{\rho_{\text{ж}} c_{\text{ж}}} < k''_i \tau. \quad (20)$$

Закономерности распределения минералов, образующихся при температуре  $T_0$  и  $\theta_0$ , в зонах метасоматической колонки получены ранее (<sup>2-5</sup>).

Обрывной температурный фронт, следующий из формулы (13), на практике не реализуется, так как действительная скорость теплообмена конечна. Наличие теплопроводности жидкости также размывает температурный фронт. Рассмотренная задача представляет интерес, как предельный случай реального процесса.

Таким образом, в неизотермическом процессе температура образования метасоматических минералов меняется вдоль колонки. Однако наблюдается и асимптотическое (при  $x, t \rightarrow \infty$ ) стремление процесса к изотермическому состоянию. Некоторые закономерности неизотермического диффузионного метасоматоза обсуждались Д. С. Коржинским<sup>(1)</sup>. Если учесть тепловые эффекты реакции, а также то, что в общем случае температура в источнике и исходная температура пород не постоянны, закономерности динамики метасоматоза существенно усложняются.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт минерального сырья  
Москва

Поступило  
29 X 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. С. Коржинский, Теория метасоматической зональности, «Наука», 1968.  
<sup>2</sup> В. С. Голубев, В. Н. Шарапов, ДАН, **179**, № 4 (1969). <sup>3</sup> В. Н. Шарапов,  
В. С. Голубев, Д. В. Калинин, ДАН, **191**, № 4 (1970). <sup>4</sup> В. С. Голубев, Геология и геофизика, № 5 (1970). <sup>5</sup> В. С. Голубев, ДАН, **199**, № 6 (1971). <sup>6</sup> В. С. Голубев, Геол. рудн. месторожд., **12**, № 6 (1970).