## Доклады Академии наук СССР 1972. Том 206, № 6

УДК 550.461; 551.491

ГЕОХИМИЯ

## в. п. зверев

## О МЕХАНИЗМЕ МАССОПЕРЕНОСА РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ВЕРХНИХ ЧАСТЯХ ЗЕМНОЙ КОРЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 22 IX 1971)

Большая часть осадочных горпых пород, как показал Н. М. Страхов (1), претерпевает переходы из твердой фазы в жидкую и обратно, т. е. подземная гидросфера является главнейшим геологическим агентом земной коры, который как перераспределяет вещество в пределах литосферы, являясь одной из важнейших причин вторичных изменений горных пород, так и выносит его на поверхность для нового цикла седиментации.

Перемещение растворенных в подземных водах природных соединений, находящихся в виде ионов, понных пар и ассоциаций, комплексов и т. д., осуществляется в результате действия двух взаимосвязанных процессов — конвекции и диффузии. В общем виде опо описывается уравнением конвективной диффузии (<sup>2-4</sup>), согласно которому полный поток вещества

$$I = I_{\text{конв}} + I_{\text{диф}},\tag{1}$$

где  $I_{\text{конв}}$  — конвективный поток вещества — перенос частиц растворенного вещества в жидкости в процессе се движения;  $I_{\text{конв}} = \bar{v}C$  ( $\bar{v}$  — вектор скорости движения жидкости, C — средняя концентрация растворенного вещества);  $I_{\text{диф}}$  — диффузионный поток, пропорциональный градиентам концентрации, температуры и давления. С. И. Смирнов ( $^{5}$ ) показал, что поток концентрационной диффузии в реальных природных условиях более чем на порядок превышает по абсолютной величине баро- и термодиффузионные потоки. Поэтому  $I_{\text{диф}} = -D_{c}$  grad C ( $D_{c}$  — коэффициент молекулярной диффузии, grad C — градпент концентрации).

Таким образом, существуют два действующих одновременно механизма перераспределения вещества в подземной гидросфере: конвекция и молекулярная диффузия, движущими силами которых соответственно являются гидравлический градиент, обусловливающий движение подземных вод (и, как следствие, конвективный массоперенос), и градиент конпентрации, контролирующий молекулярную диффузию.

В связи с этим большое значение приобретает изучение проблемы о преэбладании того или иного механизма массопереноса химических элементов
в отдельных участках земной коры, что позволяет более углубленно подойти к рассмотрению важнейших геологических процессов, связанных с
перераспределением вещества в жидкой фазе (катагенез, гипергенез, рудообразование, разрушение месторождений полезных ископаемых, карст.
формирование химического состава полземных вод и т. д.).

Из уравпения (1) следует, что для определения соотношения между конвективным и диффузионным потоками следует рассмотреть отношение  $I_{\text{конв}}/I_{\text{дмф}}$ . Введя параметры, характеризующие  $I_{\text{конв}}$  и  $I_{\text{дмф}}$ , В. Г. Левич (6) получил, что  $I_{\text{конв}}/I_{\text{дмф}} = \bar{v}L/D_{\text{с}}$ , где L— характерный линейный размер, на котором происходит изменение концентрации рассматриваемого соединения (grad  $C = (C_k - C_0)/L$ ). Безразмерная величина  $\bar{v}L/D_{\text{с}}$ , носящая название критерия Пекле (Pe), может быть также получена и как произведение критериев Рейнольдса и Прандля, т. е. Pe = Re·Pr.

Диффузионный критерий Прандля  $\Pr = v / D_c$ , а поскольку величины коэффициентов кинематической вязкости и диффузии для верхней части земной коры сравнительно постоянны и варьируют каждая в пределах одного порядка, то и критерий Прандля обычно равияется  $10^3 - 10^4$ .

Большое значение числа Прандля физически выражает тот факт (°). что уже при весьма малых скоростях перенос вещества в жидкости конвекцией преобладает над переносом его при помощи молекулярной диффузии. Таким образом, критерий Пекле контролируется в основном критерием Рейнольдса, при сравнительно малых значениях которого он становится больше единицы. А по тому, велико ли число Пекле по сравнению с единицей или мало (6), можно судить о характере режима переноса вещества. В первом случае молекулярной диффузией по сравнению с конвективным переносом вещества можно пренебречь; во втором, наоборот, молекулярная диффузия является доминирующим фактором.

Т. Перкинс и О. Джонстон (7) показали, что гидродинамическая дисперсия, т. е. рассеяние растворенного вещества в направлении фильтрации, при значениях Pe > 10 определяется только конвекцией, при  $Pe < n \cdot 10^{-2}$  (n = 5) — молекулярной диффузией, а при  $n \cdot 10^{-2} < Pe < 10$  массонеренос имеет смешанный характер.

При этом необходимо учитывать, что в каждом конкретном случае рассматривается не механизм переноса всех находящихся в подземных водах химических элементов, а лишь определенного соединения, изменение концентрации которого и происходит на расстоянии, выраженном через параметр L. Поэтому в одной структуре перераспределение различных химических элементов может описываться различными типами массопереноса.

Каковы же значения критерия Пекле в природных условиях? Действительная скорость движения воды и эффективный коэффициент молекулярной диффузии для типичных геологических структур могут быть более или менее точно определены (табл. 1 и 2). Поэтому основное значение имеет выбор параметра — характерного расстояния, на котором происходит изменение концентрации того или иного соединения. В реальных условиях оно может меняться в исключительно широких пределах — от долей сантиметра, в случае перемещения растворенного вещества в межпоровом пространстве от одной частицы горной породы к другой, до сотен километров при переносе растворенного вещества в подземных водах артезианских бассейнов от областей питания к участкам разгрузки.

Представляется возможным выделить две противоположные модели массопереноса в реальных геологических условиях земной коры.

За максимальный линейный размер, на котором целесообразно определять доминирующий тип массопереноса, следует принять расстояние, на котором может происходить изменение концентрации под влиянием диффузии за время, прошедшее с начала существования данной геологической структуры или гидрогеологического бассейна. Наиболее объективно эта величина характеризуется мощностью диффузионной зоны (<sup>8</sup>), т. е. расстоянием, на которое бы произошло диффузионное перемещение расгворенного вещества при отсутствии движения подземных вод. (В случае, эсли протяженность структуры или бассейна больше мощности диффузиэнной зоны, массоперенос вещества от одной его границы к другой может осуществляться только конвекцией.) Мощность диффузионной зоны можно определить по уравнению  $L=\bar{\Delta}=\sqrt{2Dt}$ , из которого вытекает, что и мощность диффузионной зоны, а следовательно, и градиент концентрации являются функцией времени, т. е. значительный в начальный момент существования системы градиент уменьщается во времени по мере увеличения мощности диффузионной зоны. Мощность диффузионной зоны для различных ионов впервые была подсчитана А. В. Капелиовичем (9).

За минимальный линейный размер, на котором может происходить перемещение вещества в жидкой фазе, принимается диаметр частиц или расстояние между двумя соседними частицами горной породы (5).

Механизм массопереноса для каждой модели следует рассматривать в специфических гидрогеологических условиях. Верхняя часть земной коры условно подразделяется на основные гидродинамические зоны (10), характеризующиеся различной скоростью движения подземных вод, временем существования, особенностями водовмещающих пород и т. д. Обычно рассматривают зоны активного, сравнительно активного, замедленного и край-

| Гидродинамическая<br>зона                      | Скорость<br>движения<br>воды,<br>см/сек | Коэф.<br>диффу-<br>зии,<br>cм²/ceк | Время существов.<br>системы,<br>сек. | Мощность<br>диффуз.<br>зоны, см | Коэф.<br>массо-<br>отдачи<br>β-D/L,<br>см/сек | Критерий<br>Пекле<br>(Ре)        | Преоблад.<br>режим.<br>массо-<br>переноса |
|--|---|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---|----------------------------------|---|
| Зона активного водообмена                      | <10-3                                   | 10-5                               | $3,15 \cdot 10^{11}$                 | 2,5·10 <sup>3</sup>             | 4.10-9  | 105—106                          | Конвек-<br>ция                            |
| Зона сравнительно<br>активного водо-<br>обмена |   | 5.10-6                             | 3,15.1013                            | 1,75.104                        | 3.10-10                                       | 103—105                          | »   |
| Зона замедленного<br>водообмена                | 10-6—<br>10-7                           | 10 <sup>-6</sup>                   | 3,15.1014                            | $2,5 \cdot 10^{4}$              | 4.10-11                                       | 10 <sup>2</sup> —10 <sup>3</sup> | »   |
| Зона весьма за-<br>медленного во-<br>дообмена  | 1 (0                                    | 10-7                               | 3,15.1015                            | 5,6.104                         | 9.10-12                                       | 1—10                             | Смешан-<br>ный                            |

Таблица 2 Определение типа массопереноса вещества в поровом пространстве горных пород в различных гидродинамических зонах

|                                     |   |  | , .1                              | 1                               |   |   |                        |                                       |
|-------------------------------------|---|--|-----------------------------------|---------------------------------|---|---|------------------------|---------------------------------------|
| Гидродинами-<br>ческая зона         | Скорость<br>движ. поц-<br>земных вод,<br>см/сек | Порода, наиб.<br>полно харак-<br>териз. поро-<br>вое прост-<br>ранство | Диаметр ча-<br>стиц породы,<br>см | Коэф. диф-<br>фузии,<br>см²/сек | Xарактерный линейный нараметр $L$ , $c$ м | Коэф. мас-<br>соотдачи<br>3-D/L, см/сен | Критерий<br>Пекле (Ре) | Преоблад.<br>режим мас-<br>сопереноса |
| Зона активного<br>водообмена        | <10-3   | Песок  | 10-2                              | 10-3                            | 10-2                                      | 10-3                                    | 1                      | Смешан                                |
| Зона замедленного<br>водообмена     | 10-7  | Алеврит  | 10-3                              | 5·10 <sup>-5</sup>              | 10~3                                      | 5·10-3                                  | 2.10-3                 | Диффу-<br>зионный                     |
| Зона крайне за-<br>медленного водо- | 10-11   | Глина  | 10-4                              | 10-6                            | 10~4                                      | 10-2                                    | 10 <b>-9</b>           | »                                     |
| обмена                              |   |  |                                   |                                 |   |   |                        |                                       |

не замедленного водообмена. Каждая зона может быть охарактеризована средними гидрогеологическими параметрами (табл. 1 и 2). При этом сделано допущение, что параметры, характеризующие поровое пространство горных пород, находящихся в выделенных зонах различного гидродинамического режима, соответствуют следующим литологическим разностям: пескам, алевритам и глинам. Это вытекает из того, что смена гидродинамических зон происходит обычно последовательно от поверхности в глубь земли, т. е. в том же направлении, что и уплотнение горных пород в процессах диагенеза и катагенеза.

На основании осредненных параметров рассчитаны числа Пекле для выделенных модулей и гидродинамических зон, что дало возможность установить, какой механизм массопереноса осуществляет перераспределение того или иного соединения или элемента в пределах выделенной системы. На основе этих же данных составлена принципиальная схема (рис. 1), на которой выделены поля изменения числа Пекле в зависимости от скорости движения подземных вод и коэффициента массоотдачи  $\beta = I_{\text{диф}} / \Delta C = D_c / L$  (12), имеющего размерность линейной скорости.

Из табл. 1 и 2 и рис. 1 следует, что массоперенос вещества в пределах геологических структур, соизмеримых с мощностью диффузионной зоны, способной возникнуть за время их существования, и находящихся в зонах активного, сравнительно активного и замедленного водообмена, осуществляется в результате конвекции, т. е. вместе с движущейся жидкостью.

В частности, конвекция полностью определяет подземный химический сток, количественная оценка которого показала, что с территории СССР ежегодно выносится с подземными водами более 270 млн т растворенных

веществ (12). Лишь в зоне крайне замедленного водообмена для рассматриваемой модели конвекция и диффузия становятся соизмеримыми.

По мере уменьшения размеров геологических объектов, если, например, перейти к рассмотрению зоны диагенеза осадков озер или низиппых болот, время нахождения которых в новых гидродинамических условиях сравнительно невелико, или какого-нибудь пебольшого геологического тела, роль диффузии начнет возрастать и уже в зоне замедленного водообмена диффузионный массоперенос приобретет домицирующее значение.

Переходя к рассмотрению особенностей массопереноса в пределах порового пространства, можно сделать заключение, что в зоне активного

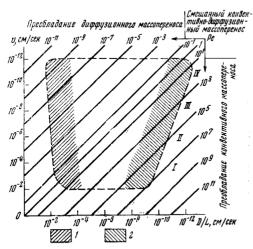


Рис. 1. Схема распределения полей преобладания конвективного и диффузионного режимов массопереноса в коордипатах скорость движения подземных вод  $(\bar{\nu})$  — коэффициент массоотдачи (D/L). I — поле, характеризующее массоперенос в пределах межпорового пространства горных пород; 2 — поле, характеризующее массоперенос в пределах геологических структур, соизмеримых с мощество диффузионной зоны, образующейся за время ее существования. Гидродинамические зоны: I — активпого водообмена, II — сравнительно активного водообмена, IV — весьма замедленного водообмена

водообмена диффузия может быть соизмерима с конвекцией, а в зоне сравнительно активного водообмена преобладает над ней. Однако время существования градиента диффузии какого-нибудь элемента, контролирующего ее в реальных природных условиях, ограничено. Для порового пространства оно, по-видимому, определяется временем выравнивания концентраций какого либо реакционноспособного соединения или элемента в соседних зернах горных пород.

Таким образом, из всего сказанного следует, что при обсуждении вопроса о механизме перераспределения вещества в земной коре следует рассматривать тип массопереноса для каждого химического элемента или соединения в отдельности, четко выделив конкретные геологические объекты или системы, находящиеся в определенных гидродинамических условиях, характеризующихся специфическими параметрами среды. При этом пужно исходить из фактического времени реализации условий, необходимых для существования диффузионного или конвективного потоков какого-нибудь растворенного в подземных водах вещества.

Геологический институт Академии наук СССР Москва

Поступило 22 IX 1971

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. М. Страхов, Основы теории литогенеза, 1—3, М., 1960—1962. <sup>2</sup> А. Н. Патрашев, И. Х. Арутюнян, Изв. н.-и. инст. гидротехники, 30 (1941). <sup>3</sup> В. М. Шестаков, В кн. Вопросы формирования химического состава подземных вод, М., 1963. <sup>4</sup> В. С. Голубев, А. А. Гарибянц, Гстерогенные процессы геохимической миграции, М., 1968. <sup>5</sup> С. И. Смирнов, Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов, М., 1970. <sup>6</sup> В. Г. Левич, Физикохимическая гидродинамика, М., 1952. <sup>7</sup> Т. К. Регкіпs, О. С. Іоһпstоп, Soc. Petrol. Eng. J., 3, № 1 (1963). <sup>8</sup> Р. Коллинз, Течение жидкостей через пористые материалы, М., 1964. <sup>9</sup> А. В. Копелиович, Эпигснез древних толщ юго-запада Русской платформы, М., 1965. <sup>10</sup> Ф. А. Макаренко, Тр. Лаб. гидрогеол. проблем АН СССР, 1, 1948. <sup>11</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., 1967. <sup>12</sup> Ф. А. Макаренко, В. П. Зверев, Литол. и полезн. ископ. № 6 (1970).