Доклады Академии Наук СССР
1952. Том LXXXIV, № 4

ГЕОХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Д. С. КОРЖИНСКИЙ

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ПРОСТОЙ ДИФФУЗИОННОЙ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Рассмотрим процесс метасоматического замещения горной породы, при котором перемещение компонентов происходит посредством диффузии их через застойные водные растворы, выполняющие систему сообщающихся пор горной породы. В соответствии с основными особенностями метасоматических образований, мы, как и при исследовании инфильтрационных метасоматических процессов ([2]), допускаем, что система пор вполне равномерна и тонка, причем общий объем пор незначителен сравнительно с объемом породы, а также допускаем, что замещение идет достаточно медленно, так что в каждом элементарном участке успевает установиться химическое равновесие между поровым раствором и прилегающими минералами породы. Мы ограничиваемся случаем, когда замещение идет при постоянной температуре и, как это почти всегда бывает при метасоматозе, при постоянном объеме замещаемых пород, а также при постоянном давлении порового раствора. В этих условиях, как было показано ранее (([1]), стр. 38), равновесное состояние системы порода — поровый раствор в каждом элементарном участке будет вполне определяться значениями k параметров, где k обозначает число компонентов системы, не считая воды. В качестве параметров системы мы будем рассматривать содержания $a, b, \ldots, k$ компонентов в единице объема горной породы и их концентрации $C_a, C_b, \ldots, C_k$ в поровом растворе.

Ограничимся здесь случаем плоского контакта между реагирующими средами, когда диффузия идет только в одном измерении по оси x. Тогда, согласно первому закону Фика, элементарная масса компонента dm_i, диффундирующая в течение времени dt через сечение пористой горной породы общей площадью q, равна:

$$\frac{1}{q}\frac{dm_i}{dt} = -D_i\frac{\partial C_i}{\partial x}, \tag{1}$$

где D_i — коэффициент диффузии компонента i через данную пористую среду, а $\partial C_i/\partial x$ — градиент концентрации компонента i в поровом растворе.

Для перехода ко второму закону Фика берут частные производные по расстоянию от обеих частей уравнения (1):

$$\frac{1}{q}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{dm_i}{dt}\right) = -D_i\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}. \tag{2}$$

Левая часть этого уравнения, как известно, представляет скорость уменьшения массы компонента i в единице объема и для сплошного раствора равна $\partial C_i / \partial t$. В рассматриваемом случае уменьшение массы компонента i в единице объема системы горная порода — поровый раствор в основном происходит за счет уменьшения содержания i этого компонента в самой горной породе (т. е. в твердой ее части) и лишь в незначительной степени за счет уменьшения концентрации C_i этого компонента в поровом растворе:

$$-\frac{1}{q}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{dm_i}{dt}\right)=\frac{\partial (i+PC_i)}{dt}=\frac{\partial i}{\partial t}+P\frac{\partial C_i}{\partial t},$$

где P — пористость горной породы, т. е. отношение объема пор к общему объему горной породы. Вследствие допущения о незначительной величине пористости P мы можем пренебречь членом $P\frac{\partial C_i}{\partial t}$, и тогда из (2) получим:

$$\frac{\partial i}{\partial t}=D_i\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}. \tag{3}$$

Уравнение (3) от обычной формы уравнения второго закона Фика отличается только тем, что в левой его части вместо концентрации компонента C_i в растворе стоит содержание i этого компонента в единице объема сухой породы.

Так как уравнение вида (3) может быть составлено для каждого из k компонентов породы, то всего имеем k дифференциальных уравнений. Кроме того, условия химического равновесия порового раствора по отношению к непосредственно вмещающей горной породе дают еще k уравнений, которые символически могут быть изображены в форме:

$$C_a=F_a(a,\ b,\ldots,k);\quad C_b=F_b(a,\ b,\ldots,\ k);\ \ldots;\ C_k=F_k(a,b,\ldots,\ k). \tag{4}$$

Всего мы имеем систему из $2k$ уравнений, в которые входят $2k+2$ переменных: $a, b, \ldots, k, C_a, C_b, \ldots, C_k, x, t$ (коэффициенты диффузии $D_a, D_b, \ldots, D_k$ считаются постоянными, независимыми от концентраций). Число переменных, таким образом, на 2 превосходит число уравнений. Поэтому при полностью заданных начальных и граничных условиях только два параметра могут изменяться независимо. В качестве независимых параметров естественно рассматривать время t и расстояние x. В каждый данный момент времени t_1 в каждом данном сечении x_1 диффузионной метасоматической колонки состояние, т. е. состав породы и состав порового раствора, полностью определяется уравнениями (3) и (4) вместе с начальными и граничными условиями.

Начальные и граничные условия могут быть весьма разнообразны, в соответствии с различными случаями диффузионного метасоматоза. В качестве начальных условий должен быть известен исходный состав замещаемых горных пород в зависимости от расстояния x для момента $t=0$. Для случая биметасоматоза (контактового диффузионного взаимодействия пород) граничные условия могут отсутствовать. При околотрещинном (околожильном) метасоматозе, при котором по трещине движется проточный раствор, взаимодействующий с вмещающей породой посредством диффузии компонентов через застойные поровые растворы, граничные условия даны определенными концентрациями компонентов в проточном растворе трещины ($x=0$) в зависимости от времени t. Дифференциальные уравнения (3) и выводимые ниже (5) действительны, конечно, при всех этих условиях. Но далее мы преимущественно будем иметь в виду частный случай «простого околожильного метасоматоза», при котором исходный состав горной породы не зависит от x («порода единообразного исходного состава»), а состав раствора в сечении $x=0$ не зависит от времени t («воздействующий раствор постоянного состава»).

Интегрирование уравнений (3) в общем виде невозможно вследствие сложной зависимости между содержаниями компонентов в породе и концентрациями их в поровом растворе, изображаемой формулами (4). Для исследования общих свойств диффузионной метасоматической зональности мы произведем преобразование уравнений (3). Основываясь на том, что при заданных начальных и граничных условиях в метасоматической системе только два параметра, как мы видели, могут изменяться независимо, и выбрав в качестве этих независимых параметров x и t, мы можем написать тождество:

$$di = \frac{\partial i}{\partial t}\,dt + \frac{\partial i}{\partial x}\,dx.$$

Приравняв в этом тождестве $di=0$ и использовав для замены $\partial i/\partial t$ уравнение (3), получим:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_i = -D_i\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} : \frac{\partial i}{\partial x}, \tag{5}$$

где $(dx/dt)_i$ — скорость продвижения сечения, сохраняющего постоянное содержание компонента i в единице объема горной породы. Аналогичное уравнение может быть, очевидно, получено для каждого из компонентов.

Уравнение (5) показывает, что для сечения с постоянным содержанием i расстояние x от начала колонки является функцией t. Коэффициент диффузии D_i не зависит от x и t, а величина отношения $(\partial^2 C_i/\partial x^2):(\partial i/\partial x)$ с течением времени изменяется, так как по мере разрастания метасоматических зон градиенты содержания и концентрации уменьшаются. Так как отношение $(\partial^2 C_i/\partial x^2):(\partial i/\partial x)$ имеет размерность длины в степени -1 (L^{-1}), то уравнение (5) можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_i = \frac{w_i}{x}, \tag{6}$$

где w_i независимо от x и t. Имея в виду случай простого диффузионного метасоматоза (т. е. замещение породы единообразного исходного состава под воздействием раствора, имеющего в сечении $x=0$ постоянный состав), мы интегрированием уравнения (6) получим:

$$x_i = \sqrt{2w_i t}. \tag{7}$$

Постоянная интегрирования в этом случае равна нулю, так как развитие всех метасоматических зон начинается от сечения $x=0$ в момент времени $t=0$. Здесь x_i представляет координату сечения, выделенного по данному постоянному содержанию компонента i в породе. Если мы напишем уравнения типа (7) для каждого из компонентов, имея в виду одно и то же сечение метасоматической колонки и один и тот же момент времени:

$$x_a = \sqrt{2w_a t};\quad x_b = \sqrt{2w_b t};\ \ldots;\ x_k = \sqrt{2w_k t},$$

то из совпадения x и t в этих уравнениях очевидно:

$$w_a = w_b = \ldots = w_k,$$

и, следовательно, благодаря (6):

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_a = \left(\frac{dx}{dt}\right)_b = \ldots = \left(\frac{dx}{dt}\right)_k = \frac{w}{x}. \tag{8}$$

Выше мы говорили о скоростях перемещения сечений, выделяемых по признаку постоянного содержания одного из компонентов. Уравнения (8) показывают, что в случае простого околожильного метасоматоза эти скорости, взятые для разных компонентов одного и того же сечения, равны, т. е. можно говорить о скорости перемещения сечения, сохраняющего постоянное содержание в породе всех компонентов, т. е. сохраняющего постоянный состав породы, а потому, согласно (4), и постоянный состав порового раствора. С течением времени в этом случае происходит только разрастание метасоматических зон, без изменения их состава, т. е. разрастание метасоматической колонки не приводит к качественному ее изменению. Теперь мы можем опустить индексы компонентов у скорости продвижения сечений и переписать окончательно систему дифференциальных уравнений (5) и (8) для случая простого диффузионного метасоматоза в следующем виде:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{w}{x} = -D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} : \frac{\partial a}{\partial x} = -D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} : \frac{\partial b}{\partial x} = \ldots = -D^k \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} : \frac{\partial k}{\partial x}. \tag{9}$$

Эти уравнения действительны для случаев простого околожильного диффузионного метасоматоза, а также для случаев «простого» биметасоматоза (когда диффузионное взаимодействие двух реагирующих пород единообразного исходного состава совершается при условии плоского контакта и равномерной пористости). Если эти условия не соблюдены, то уравнения (8) и (9) отпадают, и по мере разрастания метасоматических зон будет происходить прогрессивное изменение их состава.

Система уравнений (9) дает возможность составить представление о закономерностях строения простой диффузионной метасоматической колонки, подобно тому как это было сделано для инфильтрационных метасоматических колонок на основе более простых уравнений инфильтрационного метасоматоза ([2-4]). В обоих случаях последовательность зон в метасоматической колонке должна соответствовать скоростям их продвижения, откуда следуют определенные закономерности в изменении с расстоянием содержаний компонентов в породе и концентраций в поровом растворе. По мере продвижения по диффузионной колонке в сторону замещаемой породы (при t постоянном), абсолютная величина отношений $(\partial^2 C_i / \partial x^2) : (\partial i / \partial x)$ должна непрерывно возрастать.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
13 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1950). [2] Д. С. Коржинский, ДАН, 77, № 2 (1951). [3] Д. С. Коржинский, ДАН, 78, № 1 (1951). [4] Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1951).