Доклады Академии Наук СССР
1953. Том LXXXVIII, № 3

ГЕОХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Д. С. КОРЖИНСКИЙ

К ВОПРОСУ О ВЫВОДЕ УРАВНЕНИЙ ИНФИЛЬТРАЦИОННОЙ И ДИФФУЗИОННОЙ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

В статье (1) при переходе от основного уравнения инфильтрационного метасоматоза:

$$-\frac{\partial i}{\partial v}=\varphi_i\frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{или} \quad \left(\frac{dx}{dv}\right)_i=\varphi_i\frac{\partial C_i}{\partial x}:\frac{\partial i}{\partial x}=\varphi_i\left(\frac{\partial C_i}{\partial i}\right)_v \tag{1}$$

к уравнению инфильтрационной метасоматической зональности при простейших начальных условиях:

$$\frac{dx}{dv}=\varphi_a\left(\frac{\partial C_a}{\partial a}\right)_v=\varphi_b\left(\frac{\partial C_b}{\partial b}\right)_v=\ldots=\varphi_k\left(\frac{\partial C_k}{\partial k}\right)_v \tag{2}$$

(где i — содержание компонента в единице объема раствора, C_i — его концентрация в поровом растворе; x — расстояние рассматриваемого сечения от начала колонки; v — объем просочившегося раствора; φ_i — коэффициент фильтрационного эффекта для данного компонента, принимаемый в данной статье постоянным) мною допущена ошибка (в уравнении (6) (1)), вследствие которой уравнение (2) осталось недоказанным. Поэтому необходимо вернуться к обоснованию этого исходного для теории метасоматоза уравнения.

После опубликования предыдущих статей автор ознакомился с литературой по теории хроматографии. Оказалось, что уравнение, аналогичное (1) (но без учета фильтрационного эффекта), известно в теории хроматографии с 1940 г. (2). Ряд опубикованных позднее выводов в отношении строения адсорбционной колонки с двумя адсорбируемыми компонентами сходен с независимо полученными мною результатами в отношении строения инфильтрационной метасоматической колонки. В теории хроматографии было выведено также уравнение типа (2), но только для случаев двух компонентов и при допущении зависимости всех параметров колонки от одного x/v (3) или при равносильном допущении функциональной связи между концентрациями двух компонентов (4). Авторы при этом оговариваются, что справедливость этих допущений для простейших случаев адсорбционных колонок может быть показана аналитически, но самих доказательств не дают. Таким образом, и в литературе по теории хроматографии доказательства уравнений (2) отсутствуют.

Справедливость уравнений (2) для определенных условий может быть обоснована следующим образом. Для инфильтрационной метасоматической колонки с k компонентами имеем k уравнений (1) и k

уравнений термодинамической связи параметров в виде уравнений типа:

$$C_a = f_a(a,\ b,\ \dots,\ k),\ \dots,\ C_k = f_k(n,\ b,\ \dots,\ k), \tag{3}$$

а всего $2k$ уравнений с $2k+2$ переменными ($a, b, \dots, k, C_a, C_b, \dots \dots, C_k, x, v$). Поэтому при полном задании начальных и граничных условий только два параметра могут изменяться независимо, именно x и v, а все остальные являются их функциями. При каждом данном v мы имеем колонку определенного строения, в которой каждому x, т. е. каждому сечению, соответствует определенный состав породы и порового раствора. Состав и строение колонки, взятой в целом, допускает только моновариантное изменение, в зависимости от изменения одного v. С возрастанием v строение колонки может претерпевать непрерывное изменение, причем при достаточном возрастании v может быть достигнуто любое строение колонки, допускаемое системой уравнений (1) и (2) при заданных начальных и граничных условиях.

Среди возможных решений необходимо выделить такое строение колонки, при котором для каждого данного сечения имеет место равенство (2), т. е. когда по мере просачивания раствора сечения колонки могут перемещаться без изменения состава породы, а следовательно, и состава порового раствора. Такое строение может быть названо «устойчивым», так как если условия метасоматоза в дальнейшем не изменяются, т. е. остаются постоянными состав втекающего раствора, состав замещаемой породы, температура, то последующее разрастание колонки не может сопровождаться изменением ее строения и состава. В этом случае скорость перемещения каждого сечения постоянна.

Таким образом, если, начиная с некоторого момента, условия метасоматоза становятся постоянными, то при достаточном возрастании v в конце концов должно установиться «устойчивое» строение колонки, сохраняющееся неизменным при дальнейшем ее разрастании. Возможно, следовательно, два этапа в разрастании колонки: этап разрастания с непрерывным изменением строения и состава колонки и последующий этап «устойчивого» строения колонки.

Длительность первого этапа может быть обусловлена только необходимостью переработки колонки, возникшей в условиях, отличных от условий второго этапа, т. е. в условиях непостоянного состава исходной породы или втекающего раствора. Если условия метасоматоза с самого начала сохраняются постоянными, то длительность первого этапа ничем не может быть аргументирована, а потому существование двух этапов становится невероятным. Допустить существование в этом случае одного первого этапа невозможно потому, что при непрерывном изменении строения колонки, характеризующем первый этап, неизбежно достижение «устойчивого» ее строения (которое во всяком случае представляет возможное решение системы уравнений, т. е. при некотором v должно быть достигнуто), а потому и наступление второго этапа. Поэтому, если с самого начала условия метасоматоза постоянны, то существование этапа неравномерного разрастания колонки становится невероятным, т. е. колонка с самого начала должна иметь «устойчивое» строение, отвечающее уравнениям (2).

Можно подойти к обоснованию уравнеиий (2) и другим способом, выделив с самого начала две группы случаев.

1) Случаи, когда независимо от уравнений (1) существуют еще другие связи между параметрами $a, b, \dots, k, C_a, C_b, \dots, C_k$ колонки и независимыми параметрами x и v. Эти связи могут быть даны начальными условиями, если при $v=0$ параметры $a, b, \dots, k$ даны в функции от x. В граничных условиях при $x=0$ параметры $C_a, C_b, \dots$

..., C_k могут быть даны в функции от v. Концентрации компонентов могут быть функциями не только a, b, ..., k, как дано уравнениями (3), но и температуры, т. е. при стационарном распределении температур функциями x. Во всех этих случаях величины производных $(\partial C_i / \partial i)_v$ с изменением x и v должны изменяться, притом для разных компонентов различным образом, вследствие чего уравнения (2) не могут иметь места.

2) Случаи, когда кроме уравнений (1) не существует никаких других зависимостей параметров a, b, ..., k, C_a, C_b, ..., C_k от x и v. Начальные и граничные условия в этих случаях могут быть сформулированы так: при $x = 0$, $v > 0$ и при $x > 0$, $v = 0$ параметры a, b, ..., k, C_a, C_b, ..., C_k, T, объем породы, φ_i не зависят от x и v, т. е. постоянны. В этих случаях при интегрировании уравнений (1) производные $(\partial C_i / \partial i)_v$ должны рассматриваться как независимые от x и v. Отсюда и принимая во внимание начальные условия (при $v = 0$, $x_i = 0$) получаем уравнения (2). В этих случаях прибавляется одно новое уравнение $dx / dv = x / v$, а потому число независимых переменных сокращается на единицу: все параметры колонки зависят от одной величины x / v. Величины $\varphi_i (\partial C_i / \partial i)_v$ определяются системой уравнений (2) и (3) таким образом, что с возрастанием x / v эти величины должны возрастать.

Точно такими же соображениями должен быть дополнен вывод уравнения диффузионной метасоматической зональности, данный ранее ([5]).

Основным дифференциальным уравнением диффузионного метасоматоза является:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_i = -D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} : \frac{\partial i}{\partial x}. \tag{4}$$

Здесь выражение $\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} : \frac{\partial i}{\partial x}$ явным образом зависит от x. Поскольку разности C_i и i между сечениями могут изменяться лишь в узких пределах, а x может возрастать неограниченно, то величины градиентов $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ и $\frac{\partial i}{\partial x}$, а также отношение $\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} : \frac{\partial i}{\partial x}$ с увеличением x должно уменьшаться, будучи в среднем пропорционально $\frac{1}{x}$. Это видно и из того, что отношение $\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} : \frac{\partial i}{\partial x}$ имеет размерность, обратную единице длины. Поэтому (4) можно представить как:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_i = \frac{w_{i,\, C_i}}{x}, \tag{5}$$

где $w_{i,\, C_i}$ зависит от C_i, i и D_i, но от x явным образом не зависит.

Для случая «простой» диффузионной метасоматической зональности, т. е. для случая единообразных составов исходной породы и воздействующего раствора, при плоском контакте породы и при постоянных коэффициентах диффузии D_i мы ранее приняли как очевидное, что $w_{i,\, C_i}$ не зависит от x и t и поэтому:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{a,\, b,\, \ldots,\, k} = -D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} : \frac{\partial a}{\partial x} = \ldots = -D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} : \frac{\partial k}{\partial x}, \tag{6}$$

$$x_{a,\, b,\, \ldots,\, k} = \sqrt{2wt}. \tag{7}$$

Однако независимость $w_{i,\, C_i}$ от x и t не очевидна, но может быть доказана теми же двумя способами, что были применены выше для инфильтрационной зональности.

Действительно, мы можем выделить две группы случаев.

1) Случаи, когда начальными и граничными условиями задается зависимость i и C_i, а следовательно, и w_{i, C_i} от x и t (случаи непостоянного состава воздействующего раствора и замещаемой породы). Для этих случаев уравнения (6) и (7) недействительны.

2) Случаи «простой» зональности, когда никакой другой связи между i, C_i, w_{i, C_i} и x, t кроме самих уравнений (5) не существует. В этих случаях при интегрировании уравнения (5) w_{i, C_i} должно рассматриваться как независимое от x и t, что и приводит к уравнениям (7) и (6), как было показано ранее ([5]).

Согласно другому способу мы первоначально допускаем возможность зависимости w_{i, C_i} от x и t, разной для разных компонентов. Это приводит нас к колонке, строение и составы зон которой непрерывно изменяются, пока необходимым образом не будет достигнуто «устойчивое» строение, соответствующее уравнению (6) (поскольку такое строение представляет одно из решений системы уравнений (4)). Начиная с этого момента, если условия метасоматоза сохраняются, колонка будет разрастаться без изменения состава своих зон, со скоростью перемещения зон, обратно пропорциональной x, при $w = \text{const}$. Если с самого начала условия метасоматоза были постоянны (случай «простой» зональности), то существование двух этапов метасоматоза становится невероятным, т. е. с самого начала колонка должна иметь «устойчивое» строение, отвечающее уравнениям (6).

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
22 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. С. Коржинский, ДАН, 77, № 2 (1951). [2] J. N. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 62, No. 6 (1940). [3] A. C. Offord, J. Weiss, Discussions Farad. Soc., No. 7, 29 (1949). [4] E. Glückauf, ibid., No. 7, 14 (1949). [5] Д. С. Коржинский, ДАН, 84, № 4 (1952).