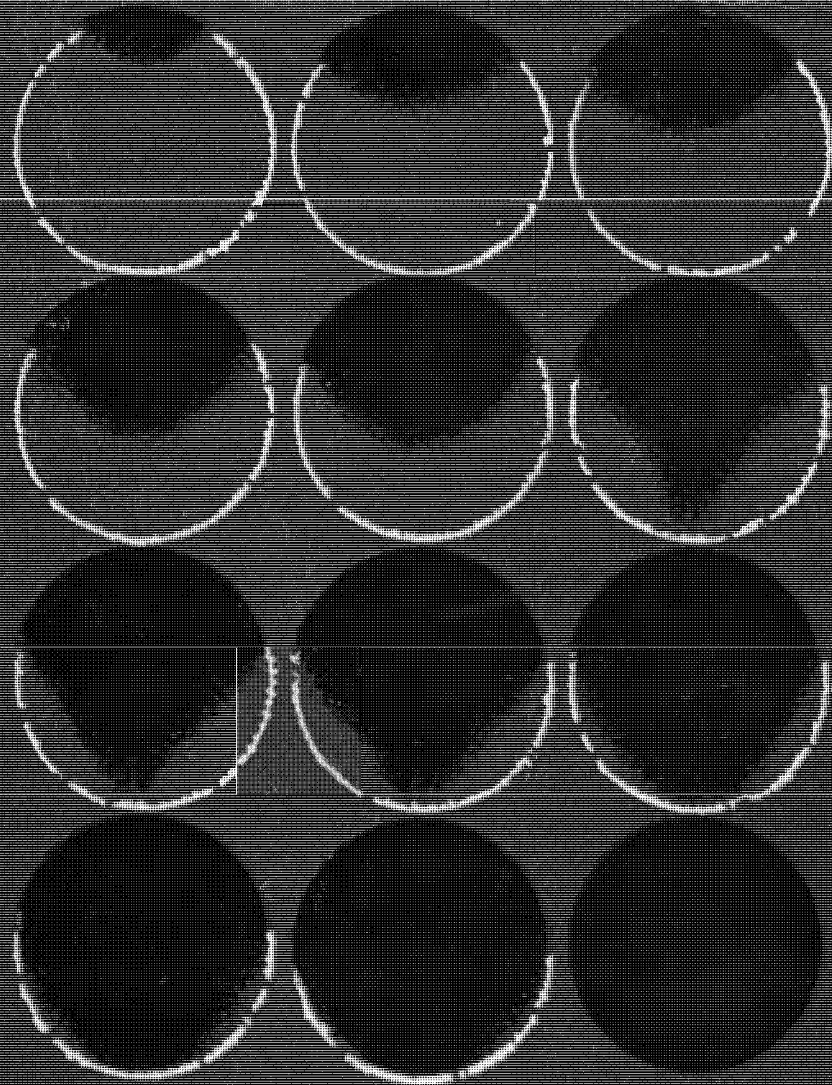




В.С. ГОЛУБЕВ, А.А. ГАРИБЯНЦ

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ

В.С.ГОЛУБЕВ, А.А.ГАРИБЯНЦ

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ

Издательство «Недра»



Москва · 1968

Гетерогенные процессы геохимической миграции. Голубев В. С., Гариблянц А. А. Изд-во «Недра», 1988 г. 1—192 стр.

В работе излагается теория геохимической миграции, обусловленной фильтрацией и диффузией с учетом взаимодействия мигрирующих веществ с породами и друг с другом. Даются аналитические решения задачи геохимической миграции в следующих случаях: 1) диффузия вещества без учета взаимодействия с вмещающими породами, 2) диффузия с учетом сорбции и ионного обмена, 3) диффузия с учетом химических реакций, 4) фильтрация без учета взаимодействия с вмещающими породами, 5) фильтрация с учетом сорбции и ионного обмена, 6) фильтрация с учетом химических реакций мигрирующего вещества с породами. Пользуясь полученными уравнениями, можно рассчитать дальность миграции вещества залежки, количество мигрировавших за определенное время веществ и закон распределения веществ в пространстве над залежью, если известны константы равновесия и скоростей процессов взаимодействия веществ с породами, коэффициенты диффузии и скорости фильтрации. На основе полученных результатов теоретически обосновывается эмпирический принцип дифференциальной подвижности веществ в земной коре, сформулированный Д. С. Коржинским. Развитая теория применяется для описания формирования геохимических ореолов, гидротермальных руд и нефтяных залежей.

Диффузия сопровождается сорбцией или ионным обменом веществ со средой. Получено распределение аномальных концентраций над бесконечной и конечной залежками, над линейными и точечными источниками диффундирующего вещества. Приведены экспериментальные результаты по изучению кинетики ионного обмена на породах, фильтрации, полученные авторами. Обсуждается концепция «фильтрационного эффекта».

В книге сведены основные результаты исследований по диффузии веществ в породах, равновесию, кинетике и динамике процессов взаимодействия веществ с породами, выполненных в СССР и за границей.

Таблиц 13, иллюстраций 48, библиографии 300.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема геохимической миграции элементов получила наиболее широкое освещение в трудах В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана [1, 2]. Вернадский рассматривал геохимию как науку об истории химических элементов Земли, их распределении и движении в пространстве — времени, их генетических соотношениях [1]. Геохимическая миграция определена Ферсманом как «перемещение химических элементов в земной коре, ведущее к их рассеянию или концентрации». Взгляды Вернадского и Ферсмана на миграцию элементов получают дальнейшее обоснование и развитие в связи с успехами физики, химии, биологии и других наук.

Согласно Ферсману Земля рассматривается как космическое тело, характеризующееся общностью происхождения и сходством состава с Солнцем, планетами, метеоритами и другими телами солнечной системы. Масштабы и направление геохимической миграции элементов на Земле определяются исходным состоянием земного вещества, его термической историей и шкалой времени. Закономерности миграции элементов определяются внутренними и внешними факторами. Ферсман различает пять групп внутренних факторов, т. е. факторов, связанных лишь со свойствами атомов и их соединений: 1) свойства связи, включающие физические константы веществ; 2) химические свойства, описывающие реакционную способность атомов и соединений; 3) энергетические и кристаллохимические свойства веществ; 4) гравитационные свойства, связанные с массой атомов и 5) радиоактивные свойства атомов.

К внешним относятся факторы, которые определяются окружающей средой и не зависят от индивидуальных свойств мигрирующих веществ. Внешних групп факторов по Ферсману девять: 1) факторы космической миграции, включающие гравитационную и лучистую энергию, теплоту, давление, электрические поля и т. д.; 2) факторы миграции в расплавах, включающие условия гравитационных равновесий и гравитационной дифференциации; 3) факторы миграции в водных растворах, включающие условия миграции в растворах при высоких и низких температурах; 4) факторы миграции в газовых смесях и надкритических растворах; 5) факторы механической миграции; 6) факторы миграции в коллоидальной и монокристаллической

среде; 7) факторы миграции в твердом виде; 8) факторы геохимической и промышленной миграции и 9) другие физико-химические факторы.

Приведенная классификационная схема факторов миграции качественно охватывает основные виды миграции элементов на Земле и является теоретической базой последующих геохимических исследований. Логическим развитием идей основоположников геохимии — В. И. Вернадского, В. М. Гольдшмидта, А. Е. Ферсмана — должен явиться переход от качественных представлений и статистических интерпретаций к количественному функциональному анализу геохимических процессов миграции. Такой переход, характеризующийся в первую очередь введением координаты времени в качестве независимой переменной, возможен в настоящее время благодаря теоретическим и экспериментальным достижениям в научных областях, смежных с геохимией, и прежде всего в области физической химии. Однако в геохимии не получили достаточного развития идеи термодинамики необратимых процессов, кинетики и динамики физико-химических процессов, имеющие непосредственное отношение к проблеме геохимической миграции. В настоящее время проводятся экспериментальные работы по изучению фильтрации и диффузии растворов и газов в породах, адсорбции и ионного обмена. Как правило, эти работы не связываются с проблемой геохимической миграции, а ведутся с другими научными и техническими целями. В то же время все более широкое распространение получает геохимический метод поисков месторождений полезных ископаемых.

Существует определенное несоответствие между потребностями практики и геологической науки, с одной стороны, и теорией и уровнем экспериментальных работ в области миграционных процессов, с другой. Это несоответствие может быть устранено наряду с экспериментальными исследованиями построением единой теории, охватывающей основные миграционные процессы — фильтрацию и диффузию — и учитывающей основные процессы взаимодействия мигрирующих веществ с вмещающими породами и друг с другом — адсорбцию, ионный обмен, химические реакции. Наиболее важное значение для геохимии имеют гетерогенные процессы геохимической миграции, происходящие на границе раздела фаз или сопровождающиеся образованием новых фаз. Теоретическое рассмотрение гетерогенных процессов геохимической миграции и составляет цель данной книги.

Категория гетерогенных процессов геохимической миграции является более широкой по содержанию, чем категория метасоматических процессов. Метасоматические процессы следует рассматривать как часть гетерогенных процессов геохимической миграции.

Остановимся вкратце на истории исследований в области геохимической миграции. Первые опыты по изучению диффузии солей в почвах [3, 4, 5], вероятно, не были замечены геологами. Несколько позже диффузионные представления, внесенные в геологию Р. Е. Лизегангом [6], были немедленно популяризированы в нашей стране А. Е. Ферсманом [7].

В 1930 г. В. А. Соколов [8] выдвинул идею нефтегазосъемки для поисков нефтяных и газовых месторождений. На основании того, что углеводородные газы мигрируют из залежи к поверхности путем диффузии и фильтрации, Соколов предполагал, что по присутствию или отсутствию углеводородных газов в подпочвенном воздухе можно судить о наличии или отсутствии месторождения на глубине. Идея В. А. Соколова полностью не была реализована главным образом потому, что возникновение углеводородов приурочено не только к нефтяным или газовым месторождениям. Те или иные концентрации углеводородов часто встречаются в осадочных породах на любой глубине при наличии или отсутствии нефтяных и газовых месторождений и создают в подпочвенном воздухе фоновые концентрации, соизмеримые с искомым эффектом. Несмотря на свою недостаточность, идея нефтегазосъемки сыграла положительную роль в геохимии, так как попытки ее применения на ненарушенных структурах явились стимулом для изучения диффузионных потоков газов в осадочных отложениях. Наиболее существенные теоретические и экспериментальные результаты в области изучения диффузии углеводородных газов в осадочных породах получены П. Л. Антоновым [9—12]. Однако им исследовался наиболее простой случай, так как диффузионные потоки, которые он изучал, химически индифферентны по отношению к горным породам.

Среди зарубежных геологических публикаций обращают внимание статьи Р. Перрена и М. Рубо [13—17], в которых авторы пытаются качественно обсудить сочетание молекулярной и главным образом ионной диффузии с ионообменными реакциями. Этими процессами они пытаются объяснить генезис метаморфических и изверженных пород. Перрен и Рубо не могли использовать количественный подход для описания геологических процессов из-за отсутствия теории кинетики гетерогенных реакций в потоке, а также теории динамики растворов в пористых средах, которые появились позже.

В отечественной геологической литературе представления о диффузионном и фильтрационном массообмене реагентов в породах впервые обсуждался Д. С. Коржинским [18—21], внесшим существенный вклад в учение о метасоматических процессах. Им качественно сформулирована зависимость скорости метасоматоза от механизма и скорости подвода и отвода реагентов к породе. Обсуждая проблему метасоматоза, Д. С. Коржинский ввел в геологию представления о системах с подвижными и инертными компонентами и о кинетическом и термодинамическом методе исследования метасоматических процессов. Отмечая, что диффузия и фильтрация связаны с кинетическим методом, сам Коржинский при изучении метасоматоза в основном применял термодинамический метод. Объясняя минералогический состав породы в рамках правила фаз Гиббса и минералогического правила Гольдшмидта, термодинамический метод имеет существенный недостаток — с его помощью невозможно описать протекание в пространстве и времени процессов геохимической миграции и минералообразования.

Д. С. Коржинским сформулирован существенный для геохимии эмпирический принцип дифференциальной подвижности элементов в земной коре [19]. Количественное обоснование этого принципа может быть получено в ряде случаев на основе теории динамики и кинетики химических реакций (см. гл. VI, VII). Развита Д. С. Коржинским теория так называемого «фильтрационного эффекта» [20] является качественной теорией геохимической миграции, обусловленной фильтрацией, так как она основана на эмпирическом принципе дифференциальной подвижности химических элементов.

Последователем Д. С. Коржинского в области термодинамического метода исследования метасоматических процессов является В. А. Жариков [22—23]. Он пытается описать метасоматические процессы путем использования термодинамики необратимых процессов. Однако при этом В. А. Жариков применяет концепцию так называемого «фильтрационного эффекта», который в общем случае не имеет места (см. [24], а также гл. VI). Поэтому теория, развитая В. А. Жариковым, является качественной теорией метасоматоза.

Проблема образования геохимических ореолов, являющаяся частным случаем гетерогенных процессов геохимической миграции, рассматривалась Р. И. Дубовым [25]. Однако Р. И. Дубов, также как и другие авторы, при описании процесса ореолообразования не использует уравнений химической кинетики.

Построение количественной теории гетерогенных процессов геохимической миграции, осуществляемое в данной книге, возможно благодаря значительным достижениям физической химии за последние 10—20 лет, особенно в таких разделах ее, как кинетика и динамика адсорбции, ионного обмена и химических реакций. В развитии учения о кинетике и динамике адсорбции и ионного обмена внесли существенный вклад Мартин, Бойд, Баррер, Глюкауф, Шилов, Дубинин, Жуховицкий и др. Задача динамики химических реакций сформулирована Панченковым; для гетерогенных реакций она решалась Томасом, Вальтером и др.

Данная книга может рассматриваться как первый опыт последовательного использования в геологии учения о скоростях химических реакций [26]. Книга не содержит исчерпывающего изложения вопросов геохимической миграции и является введением в теорию гетерогенных процессов геохимической миграции. Развиваемая теория имеет существенное значение для таких областей науки, как минералогия, гидрогеология, учение о рудных и нефтяных месторождениях, и может явиться теоретической основой геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. 1. Изд-во АН СССР, 1957.
2. Ферсман А. Е. Геохимия, т. II. Изд-во АН СССР, М., 1934.
3. Wollny M. E. Vierteljahrsschr. der Bayrischen Landwirtschafts, 1898, Ergänzungsband, Heft 1.

4. Müntz A. et Gaudichon H. Annales de la science agronomique. I. f. 5Rt6, 1909, стр. 379—411.
5. Malpo L., Lefort G. Annales de la Science agronomique, 1912, p. 244.
6. Liesegang R. Geologische Diffusionen, Dresden, 1913.
7. Ферсман А. Е. Природа, № 7—8, 1913, стр. 817—826.
8. Соколов В. А. Газовая съемка. М.—Л., 1936.
9. Антонов П. Л. Нефтяное хоз-во, № 5, 1934, стр. 20.
10. Антонов П. Л. Сб. «Геохимические методы поисков нефти и газа», № 15, М., 1953.
11. Антонов П. Л. Сб. «Геохимические методы поисков нефти и газа», № 39, М., 1954.
12. Антонов П. Л. Сб. «Геохимические методы поисков нефти и газа», М., 1957.
13. Perrin R. and Roubault M. Acad. Sci. Paris. C. R. t. 227, № 20, 1948, p. 1043—1044.
14. Perrin R. and Roubault M. Soc. geol. France. B. s. 5, t. 19, f. 1—3, 1949, p. 3—14.
15. Perrin R. Acad. Sci. Paris. C. R. t. 238, No. 17, illus, 1954, p. 1717—1720.
16. Perrin R. Acad. Sci. C. R. 1954, 239, № 24, p. 1393—1395.
17. Perrin R. Acad. Sci. C. R. 246, № 24, 1958, p. 2972—2976.
18. Коржинский Д. С. Изв. АН, отделение математики и естеств. наук, № 1, 35 1936.
19. Коржинский Д. С. Зап. Всесоюз. минералогич. общ-ва, № 71, 1942, стр. 160.
20. Коржинский Д. С. Изв. АН, сер. геол., № 2, 1947, стр. 35.
21. Коржинский Д. С. ДАН, т. 77, № 2, 1951; т. 78, № 1, 1951; 84, № 4, 1952.
22. Жариков В. А. Геология рудных месторожд., 1965, № 4, 3.
23. Жариков В. А. Геохимия, № 10, 1965, стр. 1191.
24. Гарибянц А. А., Голубев В. С., Беус А. А. Изв. АН, сер. геологич., № 9, 1966, стр. 26.
25. Дубов Р. И. В сб. «Геохимия рудных месторождений», 117, М., 1964.
26. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.

Глава I

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ ВМЕЩАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДЫ ЕЕ РЕШЕНИЯ

§ 1. Постановка задачи геохимической миграции вмещаемых веществ

В общем виде задача геохимической миграции вмещаемых веществ может быть сформулирована следующим образом. Пусть имеется определенных конфигураций среда (горные породы, почвы), внутри или на границе которой имеются источники мигрирующих веществ. Будем предполагать, что в момент времени, условно принимаемый за нулевой ($t = 0$), известно распределение веществ в среде. Вследствие миграции распределение меняется со временем. Задача геохимической миграции вмещаемых веществ состоит в том, чтобы определить функцию распределения веществ в среде в любой момент времени.

Задачу геохимической миграции вмещаемых веществ не удастся решить в общем виде из-за трудностей математического характера. Поэтому уже при формулировке задачи приходится идти по пути ее упрощения. Будем, во-первых, рассматривать миграцию одного растворенного вещества или индивидуального газа; во-вторых, будем предполагать, что вмещающие породы образуют однородную пористую среду. Последнее означает, что любой объем среды, существенно превышающий размеры гранул горной породы, характеризуется постоянством усредненных физических и химических свойств. Оба предположения в природной обстановке выполняются как исключение. Однако без решения задачи миграции одного вещества невозможно рассмотреть случаи миграции, имеющие больший практический интерес. Теория может быть распространена, как будет показано ниже, на более сложные миграционные процессы. Таким образом, поставленная задача имеет теоретический и практический интерес.

Решение задачи может быть получено путем использования уравнения материального баланса движущегося вещества и уравнения, описывающего взаимодействие вещества с вмещающими породами во времени. Последнее уравнение определяется физико-химическими законами взаимодействия вещества с вмещающими породами (сорбция, ионный обмен, химические реакции) и является уравнением кинетики соответствующего физико-химического процесса.

§ 2. Уравнения материального баланса и кинетики процессов взаимодействия вещества с вмещающими породами

Пусть жидкий или газообразный раствор, или индивидуальный газ движется по вмещающим породам со скоростью $\vec{u}$ (векторная величина). Предположим, что все вмещающие породы образуют однородную пористую среду, тогда закон взаимодействия растворенного вещества со средой одинаков в любой точке пространства. Состав раствора будем характеризовать концентрацией C — числом граммов растворенного вещества в объеме раствора, приходящихся на 1 см^3 пористой среды.

Введем прямоугольные координаты (x, y, z) , в которых будем рассматривать движение раствора. Перенос растворенного вещества в подвижной фазе обусловлен двумя различными механизмами. Во-первых, при наличии неодинаковых концентраций C в объеме раствора возникает диффузия растворенного вещества, вызванная тепловым движением частиц. В результате вещество переносится из областей с большими концентрациями в области с меньшими концентрациями (подробнее диффузия будет рассмотрена в гл. II). Во-вторых, частицы растворенного вещества переносятся со скоростью $\vec{u}$ движущимся потоком. Совокупность этих процессов обычно называют [1] конвективной диффузией вещества в растворе (газе).

В процессе движения вещество взаимодействует с породами: поглощается (сорбируется) ими и вступает в химические реакции с минералами пород. Следовательно, мигрирующее вещество присутствует также и в неподвижной фазе как в форме соединения, одинакового с раствором (адсорбция), так и в виде другого соединения (химическая реакция). Обозначим через q число граммов адсорбированного вещества или получившегося в результате реакции с породой в составе неподвижной фазы, приходящейся на 1 см^3 пористой среды. Вещество в твердой фазе обычно не теряет своей подвижности, а может диффундировать по объему вмещающих пород [2].

В результате этих процессов концентрация вещества в подвижной и твердой фазе изменяется в пространстве и времени, так что $C = C(x, y, z, t)$ и $q = q(x, y, z, t)$ — функции координат и времени. Задача геохимической миграции состоит в нахождении этих зависимостей.

Составим уравнение материального баланса для произвольного объема V пористой среды. Воображаемая поверхность S , окружающая объем V , в общем случае пересекает как свободное поровое пространство, так и твердую фазу. Поэтому поток вещества $\vec{j}$ (векторная величина), численно равный количеству вещества, переносимому через 1 см^2 поверхности S в 1 сек , складывается из потока, переносимого конвективной диффузией в подвижной фазе, и диффузионного потока в неподвижной фазе. Диффузионный поток $\vec{j}_D$

в неподвижной фазе в соответствии с законом Фика (гл. II) равен:

$$\vec{j}_D = -\bar{D} \text{grad } q, \quad (1.1)$$

где $\bar{D}$ — коэффициент диффузии вещества в породе.

Так как количество вещества, переносимого движущейся жидкостью или газом через 1 см^2 в 1 сек , равно $C\vec{u}$, то поток $\vec{j}_k$, обусловленный конвективной диффузией, равен

$$\vec{j}_k = C\vec{u} - D \text{grad } C, \quad (1.2)$$

где D — коэффициент диффузии вещества в объеме раствора или газа.

Следовательно:

$$\vec{j} = \vec{j}_D + \vec{j}_k = -D \text{grad } C - \bar{D} \text{grad } q + C\vec{u}. \quad (1.3)$$

Количество вещества, проходящего через поверхность S в 1 сек , равно:

$$Q = - \oint \vec{j} d\vec{S}, \quad (1.4)$$

где интеграл берется по поверхности S , окружающей объем V ; за положительное направление вектора внешней нормали выбрано направление от поверхности наружу. Величины $\frac{\partial C}{\partial t}$ и $\frac{\partial q}{\partial t}$ представляют собой изменения количеств вещества за 1 сек в единице объема соответственно подвижной и неподвижной фаз. Тогда изменение количества вещества в объеме V за 1 сек равно:

$$\int_{(V)} \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} \right) dV,$$

где интеграл берется по всему объему V . В силу закона сохранения изменение количества вещества в объеме V за 1 сек равно количеству вещества, проходящего через поверхность S в 1 сек :

$$\int_{(V)} \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} \right) dV = - \oint \vec{j} dS. \quad (1.5)$$

Преобразуя равенство (1.5) по формуле Остроградского — Гаусса [3], получим:

$$\int_{(V)} \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} \right) dV = - \int_{(V)} \text{div } \vec{j} dV. \quad (1.6)$$

Так как объем V выбран нами произвольно, то равенство (1.6) справедливо только тогда, когда в нем равны подинтегральные выражения. Следовательно,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = \operatorname{div} (D \operatorname{grad} C) - \operatorname{div} (\bar{D} \operatorname{grad} q) - \operatorname{div} C \vec{u}. \quad (1.7)$$

Коэффициенты диффузии D и $\bar{D}$ можно считать не зависящими от концентрации раствора (см. гл. II). Тогда,

$$\operatorname{div} (D \operatorname{grad} C) = D \operatorname{div} \operatorname{grad} C = D \Delta C,$$

где Δ — оператор Лапласа, в декартовых координатах

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Выражение (1.7) можно записать в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} \operatorname{div} (C \vec{u}) = D \Delta C + \bar{D} \Delta q. \quad (1.8)$$

Формула (1.8) является уравнением материального баланса растворенного вещества в процессе его движения через вмещающие породы. При выводе уравнения (1.8) нами не учитывались термодиффузионный перенос вещества, обусловленный наличием градиента температуры в среде, и другие факторы миграции. Термодиффузию можно учесть теоретически, вводя в правую часть уравнения (1.8) дополнительное слагаемое $\lambda \Delta T$ (где λ — коэффициент термодиффузии, T — абсолютная температура среды). Однако из-за отсутствия экспериментальных данных по термодиффузионному переносу вещества в горных породах мы этот процесс рассматривать не будем.

Следующим уравнением, характеризующим геохимическую миграцию, является уравнение кинетики процесса физико-химического взаимодействия растворенного вещества с вмещающими породами, которое описывает во времени взаимодействие вещества со средой в фиксированной точке (т. е. дает выражение для величины $\frac{\partial q}{\partial t}$). Основными процессами взаимодействия раствора с вмещающими породами являются сорбция, ионный обмен и химические реакции. Уравнения кинетики этих процессов рассмотрены в главах IV, V. Мы можем написать уравнение кинетики в общем виде, без детализации процесса взаимодействия раствора с породами. В самом общем случае кинетика определяется концентрацией вещества в подвижной и неподвижной фазах, константами скоростей [4] K_i химических реакций раствора со средой ($i = 1, 2, \dots$ — число реакций), коэффициентами диффузии и скоростью потока. Математически эту зависимость можно записать в неявной форме:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \varphi (C, q, K_i, \vec{u}, D, \bar{D}). \quad (1.9)$$

Явный вид функции φ будет найден ниже для каждого из рассматриваемых процессов.

Система уравнений (1.8), (1.9) характеризует движение раствора по вмещающим породам. Скорость течения $\vec{u}$ в общем случае является функцией координат и времени. Поэтому с математической точки зрения уравнения (1.8), (1.9) представляют собой систему дифференциальных уравнений с частными производными второго порядка и с переменными коэффициентами. Как следует из теории дифференциальных уравнений с частными производными [5], для нахождения распределения концентраций $C(x, y, z, t)$, $q(x, y, z, t)$ необходимо, кроме уравнений (1.8), (1.9), задать систему начальных и граничных условий рассматриваемой задачи. Начальные условия дают распределение концентраций q и C в среде в начальный момент времени $t = 0$. Граничные условия определяют эти функции на границах рассматриваемой системы и на границах между фазами. В зависимости от характера физико-химических процессов в системе начальные и граничные условия могут быть самыми разнообразными; для каждой конкретной задачи они будут сформулированы отдельно.

Задача геохимической миграции одного вещества для случая, когда вмещающие породы не образуют однородной среды, формулируется аналогично. Система уравнений (1.8), (1.9) остается в силе, однако константы скоростей K , химических реакций раствора с породами и коэффициенты диффузии $\vec{D}$, D будут зависеть от пространственных координат.

§ 3. Уравнения гидродинамики

В уравнения (1.8), (1.9), характеризующие геохимическую миграцию вмещаемых веществ, входит величина скорости потока $\vec{u}$ подвижной фазы. Скорость $\vec{u}$ часто бывает неизвестна, а заданы лишь силы, действующие на жидкость или газ в процессе движения. Скорость $\vec{u}$ в общем случае зависит от пространственных координат и времени $\vec{u} = \vec{u}(x, y, z, t)$. Нахождение этой зависимости, если известны действующие силы, составляет одну из задач гидродинамики [1, 7].

Покажем, каким образом решается в гидродинамике задача нахождения функции $\vec{u}(x, y, z, t)$.

Состояние движущейся жидкости или газа полностью определено, если в каждой точке пространства известны в любой момент времени три составляющие скорости u_x, u_y и u_z , плотность $\rho(x, y, z, t)$ флюида и давление $P(x, y, z, t)$. Для нахождения этих величин необходимо иметь систему из пяти уравнений.

Первое уравнение (уравнение непрерывности) следует из закона сохранения вещества и имеет вид [2, 6]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{u}) = 0. \quad (1.10)$$

Следующие три уравнения гидродинамики следуют из II закона механики Ньютона для бесконечно малого объема движущегося вещества и носят название уравнений Навье-Стокса. В векторном виде уравнение Навье-Стокса имеет вид [1, 6]:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \text{ grad}) \vec{u} = -\frac{1}{\rho} \text{grad } P + \frac{\mu}{\rho} \Delta \vec{u} + \frac{\mu}{3\rho} \text{grad div } \vec{u} + \frac{\vec{f}}{\rho}, \quad (1.11)$$

где μ — вязкость жидкости;

$\vec{f}$ — объемная сила, действующая на элемент жидкости или газа.

В левой части уравнения (1.11) стоит величина ускорения $\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}$ единицы массы, а в правой — действующие силы. Первое слагаемое в правой части учитывает градиент давления в системе; второе и третье — действие вязких сил [2] в жидкости или газе; четвертое — внешние силы, приложенные к движущемуся веществу. Координатный вид уравнения (1.11) — в частности, для проекции скорости на ось x — имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} = & -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \\ & + \frac{\mu}{\rho} \Delta u_x + \frac{\mu}{3\rho} \frac{\partial \text{div } \vec{u}}{\partial x} + \frac{f_x}{\rho}, \end{aligned} \quad (1.12)$$

где f_x — проекция силы $\vec{f}$ на ось x .

Аналогично записываются уравнения для проекций u_y и u_z скорости на оси y и z .

Пятым уравнением является уравнение состояния жидкости или газа, устанавливающее зависимость плотности подвижной фазы от давления P и концентрации растворенного вещества C . Это уравнение можно записать в общем виде:

$$\rho = f(P, C). \quad (1.13)$$

Решения системы уравнений (1.10), (1.11), (1.13) при определенных начальных и граничных условиях должны давать функциональные зависимости величин скорости потока, плотности подвижной фазы и давления от пространственных координат и времени:

$$\vec{u} = \vec{u}(x, y, z, t); \quad \rho = \rho(x, y, z, t); \quad P = P(x, y, z, t).$$

В уравнения (1.10), (1.11), (1.13) так же, как и в уравнение (1.8), не входит температура среды T , которая в общем случае является функцией координат и времени $T = T(x, y, z, t)$. Следовательно, мы пренебрегаем зависимостью плотности жидкости или газа от температуры, а также температурной зависимостью коэффициента вязкости $\mu = \mu(T)$. В первом приближении это можно сделать. Учет температуры в уравнениях гидродинамики намного усложняет задачу.

§ 4. Упрощение и методы решения задачи

Система уравнений материального баланса растворенного вещества (1.8), кинетики взаимодействия вещества со средой (1.9) и уравнений гидродинамики (1.10), (1.11), (1.13) характеризует при определенных начальных и граничных условиях геохимическую миграцию растворенного вещества без учета изменения термодинамических условий миграции (давления, температуры).

Система уравнений настолько сложна, что решение ее в аналитическом виде не удается получить. Поэтому приходится идти по пути упрощения уравнений, что связано с введением определенных допущений, или рассматривать частные случаи сформулированной задачи. Рассмотрим допустимые с физической точки зрения предположения [7], которые существенно упрощают задачу геохимической миграции.

1. Будем считать, что подвижная фаза несжимаема, и плотность ее не зависит от концентрации растворенного вещества ($\rho = \text{const}$). Тогда уравнение непрерывности (1.10) примет вид:

$$\text{div } \vec{u} = 0. \quad (1.14)$$

С учетом равенства (1.14) уравнения (1.8) и (1.11) примут вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} + (\vec{u} \text{ grad}) C = D \Delta C + \bar{D} \Delta q, \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \text{ grad}) \vec{u} = -\frac{1}{\rho} \text{ grad } P + \frac{\mu}{\rho} \Delta \vec{u} + \frac{\vec{f}}{\rho}. \quad (1.16)$$

Сделанные допущения справедливы, когда концентрация растворенного вещества невелика (что, по-видимому, соответствует природной обстановке геохимической миграции) и изменением плотности с изменением концентрации (в результате адсорбции, химических реакций и пр.) можно пренебречь.

Система уравнений (1.9), (1.14) — (1.16), описывающая миграцию вмещаемого вещества с учетом сделанных предположений, также сложна и решение ее в общем виде не получено.

2. В пористой среде имеют место очень сложные поля скоростей, вызванные неоднородностью пор. Учесть распределения скоростей в порах путем решения уравнения (1.14) затруднительно. Поэтому обычно вводят некоторую среднюю скорость $\vec{u} = \vec{u}(x, y, z, t)$ переноса раствора в точке (x, y, z) в момент времени t .

Тогда геохимическая миграция описывается системой уравнений (1.9), (1.15) при определенных начальных и граничных условиях; причем под величиной $\vec{u}$ понимают среднюю скорость потока в точке с координатами (x, y, z) в момент времени t .

3. Коэффициент диффузии $\bar{D}$ элементов и соединений в твердой фазе (горные породы, почвы) на несколько порядков меньше коэффициента диффузии D в фазе раствора. Поэтому диффузионным пото-

ком $\vec{j}_B$ в уравнении (1.3) можно пренебречь по сравнению с $\vec{j}_k$. В таком случае уравнение материального баланса примет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} + (\vec{u} \text{ grad}) C = D \Delta C. \quad (1.17)$$

Уравнения (1.9), (1.17) являются той системой, которая будет применяться нами ниже для описания частных случаев миграции однокомпонентного раствора и газа в породах и почвах.

Методы решения системы уравнений (1.9), (1.17) основываются на теории дифференциальных уравнений с частными производными [5]. Система уравнений (1.9), (1.17) сложна в первую очередь вследствие сложности уравнения кинетики (1.9). Поэтому оказывается возможным найти простые аналитические решения задачи (методом характеристик [5], операционным методом [8] и пр.) лишь при рассмотрении отдельных случаев кинетики (кинетические уравнения I порядка). В других случаях (кинетические уравнения II порядка; скорость взаимодействия раствора со средой определяется диффузией) удастся получить только относительно простые асимптотические решения (для моментов времени $t \rightarrow \infty$). В связи с этим большое значение должны приобрести расчеты геохимической миграции вмещаемых веществ при помощи электронно-вычислительных машин.

В последующих главах будут рассмотрены решения системы уравнений (1.9), (1.17) для следующих частных случаев: 1) диффузия без учета взаимодействия вещества с вмещающими породами (гл. II); 2) диффузия с учетом взаимодействия вмещаемых веществ с породами (гл. VI); 3) фильтрация при отсутствии взаимодействия вещества со средой (гл. VI); 4) фильтрация с учетом взаимодействия веществ с породами (гл. V, VI, VII).

§ 5. О геохимической миграции смесей

Задача геохимической миграции n -компонентного раствора ($n = 2, 3, 4, \dots$) формулируется аналогично. Уравнения материального баланса и кинетики взаимодействия раствора с вмещающими породами записываются для каждого из компонентов смеси:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial t} + (\vec{u} \text{ grad}) C_i = D_i \Delta C_i, \quad (1.18)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \varphi(C_1, C_2, \dots, C_n; q_1, q_2, \dots, q_n; K_i, \vec{u}, D_i), \quad (1.19)$$

где $i = 1, 2, \dots, n$ — номер компонента смеси; индекс i у всех величин в формулах (1.18), (1.19) показывает, что величины относятся к i -компоненту.

Система $2n$ уравнений (1.18), (1.19) сложна в первую очередь вследствие сложности уравнений кинетики (1.19), так как скорость взаимодействия i -компонента со средой в общем случае зависит от

концентрации всех n -компонентов. Решение задачи геохимической миграции смесей в общем случае не удастся получить.

Задача существенно упрощается, если взаимодействие каждого из компонентов раствора с вмещающими породами происходит независимо друг от друга. Последнее выполняется, если растворы не очень концентрированы. Тогда система $2n$ уравнений (1.18), (1.19) распадается на n систем, каждая из которых состоит из двух уравнений типа:

$$-\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial t} + (\vec{u} \text{ grad}) C_i = D_i \Delta C_i, \quad (1.20)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \varphi_i(C_i, q_i, K, \vec{u}, D_i), \text{ где } i = 1, 2, \dots, n. \quad (1.21)$$

В уравнении кинетики (1.21), в отличие от уравнения (1.19), отсутствуют концентрации всех компонентов смеси, кроме рассматриваемого. Система уравнений (1.20), (1.21) совпадает с (1.9), (1.17) (если опустить значок i). Это указывает на то, что для описания миграции смесей можно воспользоваться решениями задачи миграции однокомпонентного раствора, если в этих решениях заменить константы скорости K и коэффициент диффузии D на константы скорости K_i и коэффициент диффузии D_i индивидуальных веществ.

Ниже будут конкретно рассмотрены случаи геохимической миграции смесей, для описания которых можно перейти от системы (1.18), (1.19) к (1.20), (1.21). Предварительно укажем, что этот переход тем точнее, чем более разбавлен раствор. Для концентрированных растворов ($C \approx 1$ н.) система уравнений (1.20), (1.21) характеризует геохимическую миграцию смесей лишь приближенно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд-во физ.-мат. лит., М., 1959.
2. Зайт В. Диффузия в металлах. Изд-во иностр. лит., М., 1958.
3. Бронштейн И. П., Семендяев К. А. Справочник по математике. Изд-во физ.-мат. лит., М., 1959.
4. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1962.
5. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. Изд-во «Наука», М., 1966.
6. Лойцянский Л. Г. Механика жидкостей и газов. Гостехиздат, 1950.
7. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. Изд-во «Наука», М., 1964.
8. Ван дер Пооль, Бреммер. Операционное исчисление на основе двустороннего преобразования Лапласа. Изд-во иностр. лит., М., 1952.

ДИФФУЗИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

В уравнения (1.9), (1.17) геохимической миграции входят коэффициенты диффузии растворенных веществ. Следовательно, диффузия играет существенную роль в гетерогенных процессах геохимической миграции. В последующих главах будут рассмотрены вопросы о влиянии диффузии на дальность геохимической миграции (гл. II, VI, VII), на скорость взаимодействия растворенного вещества с породами (гл. IV, V).

Диффузия в горных породах обычно сопровождается взаимодействием вещества со средой. В некоторых случаях это взаимодействие невелико и им можно пренебречь. В данной главе рассматриваются решения простейшей задачи геохимической миграции, обусловленной диффузией, без учета взаимодействия вещества с породами. Диффузия вещества с учетом адсорбции и химических реакций будет рассмотрена в гл. VI и VII.

§ 6. Законы диффузии

Диффузия — это процесс переноса вещества из одной части системы в другую, обусловленный тепловым движением частиц, молекул, атомов, ионов и т. д. Диффузия универсальна; она протекает как в индивидуальном веществе, так и в любой смеси веществ независимо от их агрегатных состояний. В первом случае процесс называется самодиффузией, во втором — взаимодиффузией или просто диффузией. Тепловое движение атомов и молекул хаотично. Поэтому в индивидуальном веществе диффузия беспорядочно переносит частицы из одного места в другое. Однако, если имеется система из двух или более веществ, причем концентрации в разных точках неодинаковы, то возникают направленные диффузионные потоки, стремящиеся выравнять концентрации. Такая система посредством диффузии переходит в состояние термодинамического равновесия, отвечающего максимально неупорядоченному распределению частиц, т. е. равенству концентраций каждого из компонентов в любой части системы. Следовательно, диффузия является самопроизвольным и необратимым процессом.

Законы диффузии впервые были сформулированы Фиком в виде двух законов. Первый закон Фика гласит, что диффузионный поток

вещества пропорционален его градиенту концентрации и направлен в сторону ее убывания, или:

$$\vec{j}_D = -D \text{grad } C, \quad (2.1)$$

где $\vec{j}_D$ — диффузионный поток, т. е. количество вещества, переносимого диффузией через 1 см^2 сечения среды в 1 секунду; D — коэффициент пропорциональности между потоком и $\text{grad } C$, носящий название коэффициента диффузии.

Как следует из (2.1), коэффициент диффузии численно равен диффузионному потоку при градиенте концентрации, равном единице; его размерность — $\frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$. В прямоугольных координатах (x, y, z) уравнение (2.1) принимает вид:

$$j_D = - \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_y \frac{\partial C}{\partial y} + D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right), \quad (2.2)$$

где D_x, D_y, D_z — коэффициенты диффузии в направлениях осей (x, y, z) .

Если среда изотропна, то:

$$D_x = D_y = D_z = D. \quad (2.3)$$

Если j_D меняется со временем, то в среде происходит накопление или убыль диффундирующего вещества. Найдем закон изменения концентрации во времени в фиксированной точке среды для простейшего случая одномерной диффузии вдоль оси x . Рассмотрим диффузию в цилиндре поперечным сечением 1 см^2 , ось которого параллельна оси x . Изменение за время dt количества вещества внутри бесконечно малого объема цилиндра, образованного двумя плоскостями, перпендикулярными к x и отстоящими друг от друга на расстоянии dx , равно разности между входящим и выходящим потоками, или:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} dx = j_D(x, t) - j_D(x + dx, t) = D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - D \frac{\partial C(x + dx, t)}{\partial x}.$$

Разлагая $C(x + dx, t)$ в ряд по степеням dx при dx , стремящемся к нулю, получим:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2.4)$$

Это уравнение легко обобщается в случае трехмерной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}. \quad (2.5)$$

Если среда изотропна, то вместо равенства (2.5) будем иметь:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \Delta C, \quad (2.6)$$

где

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.7)$$

Уравнения (2.4), (2.6) являются математическими выражениями второго закона Фика в декартовых координатах. Решая эти уравнения при определенных начальных и граничных условиях, можно найти распределение диффундирующего вещества в среде в любой момент времени. Уравнения (2.4) — (2.6) выведены при предположении, что коэффициенты диффузии не зависят от концентрации диффундирующего вещества. В общем случае это не выполняется; тогда второй закон Фика запишется в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial C}{\partial z} \right]. \quad (2.8)$$

Уравнение (2.6) является частным случаем системы уравнений (1.9) и (1.17), описывающих геохимическую миграцию вмещаемых веществ, при условии, что $u=0$, $q=0$ (отсутствие фильтрации и взаимодействие веществ с породами).

§ 7. Решения уравнения диффузии для стационарного потока

Уравнение стационарной диффузии, как следует из выражения (2.6), имеет вид:

$$D \Delta C = 0. \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) является дифференциальным уравнением с частными производными второго порядка, поэтому для получения его решения необходимо задать шесть граничных условий. В случае одномерной диффузии число граничных условий уменьшается до двух.

Найдем закон распределения стационарных концентраций $C(x, y, z)$ для простых конфигураций среды, в которой происходит диффузия.

1. П л а с т и н а. В модели пластины принимается, что длина и ширина ее значительно больше толщины l , так что влиянием краев можно пренебречь. В этом случае процесс описывается уравнением одномерной диффузии:

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = 0, \quad (2.10)$$

где x — координата, отсчитываемая по высоте пластины.

Пусть граничные условия имеют вид:

$$\begin{aligned} C &= C_1, & x &= 0; \\ C &= C_2, & x &= l. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Общее решение уравнения (2.10) имеет вид:

$$C(x) = Ax + B, \quad (2.12)$$

где A и B — константы интегрирования.

Константы находятся решением равенства (2.12) при условии (2.11). При этом получим:

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{x}{l}. \quad (2.13)$$

Поток через 1 см² площади пластины равен:

$$j_D = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} = D \frac{C_1 - C_2}{l}. \quad (2.14)$$

Количество вещества, продиффундировавшее через 1 см² ко времени t , равно:

$$Q = D \frac{C_1 - C_2}{l} t. \quad (2.15)$$

2. Ц и л и н д р и ч е с к а я т р у б к а. Направим ось z по оси цилиндра и введем цилиндрические координаты r, θ , причем [1]

$$\begin{cases} x = r \cos \theta, \\ y = r \sin \theta. \end{cases} \quad (2.16)$$

Уравнение (2.9) в цилиндрических координатах примет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] = 0. \quad (2.17)$$

Будем считать, что трубка длинная, поэтому концевыми эффектами можно пренебречь. Тогда, учитывая симметрию задачи, вместо равенства (2.17) будем иметь:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0. \quad (2.18)$$

Решение уравнения (2.18) при граничных условиях

$$\begin{aligned} C &= C_1, & r &= r_1, \\ C &= C_2, & r &= r_2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

находится аналогично выражению (2.13) и имеет вид:

$$C = \frac{C_1 \ln \frac{r}{r_2} + C_2 \ln \frac{r_1}{r}}{\ln r_1 / r_2}. \quad (2.20)$$

(Отсюда количество вещества, продиффундировавшее через единицу длины цилиндра за время t ,

$$Q = \frac{2\pi D (C_2 - C_1)}{\ln r_2 / r_1} t. \quad (2.21)$$

3. П о л а я с ф е р а. Поместим начало координат в центре сферы и введем сферические координаты (r, θ, φ) [1]:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi; \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi; \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Тогда уравнение (2.9) переписывается следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right] = 0. \quad (2.23)$$

Найдем решение задачи стационарной диффузии для граничных условий:

$$\begin{aligned} C &= C_1, & r &= r_1; \\ C &= C_2, & r &= r_2. \end{aligned} \quad (2.24)$$

В силу симметрии распределение диффундирующего вещества в поллой сфере описывается уравнением:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rC)}{\partial r^2} = 0. \quad (2.25)$$

Решение уравнения (2.25) при условиях (2.24) примет вид:

$$\frac{C_1 - C}{C_1 - C_2} = \frac{r_2 (r - r_1)}{r (r_2 - r_1)}. \quad (2.26)$$

Поток через всю поверхность сферы равен:

$$j_D = -4\pi r_2^2 D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_2} = 4\pi D (C_1 - C_2) \frac{r_2 r_1}{r_2 - r_1}. \quad (2.27)$$

Аналогично могут быть найдены решения других задач. Некоторые из них будут рассмотрены в гл. VII в связи с проблемой образования геохимических ореолов рассеяния. Заметим, что решения многих задач стационарной диффузии могут быть заимствованы из хорошо разработанной теории теплопроводности [2—3], так как уравнение (2.9) аналогично уравнению стационарной теплопроводности.

§ 8. Решения линейного уравнения нестационарной диффузии для неограниченного тела

Решение линейного уравнения нестационарной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.28)$$

можно разделить на решение для бесконечного, полубесконечного и конечного тела. Рассмотрим общее решение уравнения (2.28) для бесконечного изотропного тела, простирающегося от $-\infty$ до $+\infty$ в направлении оси x , если начальное распределение концентраций в теле задано в виде:

$$C(x, 0) = f(x). \quad (2.29)$$

Будем искать решение методом разделения переменных [1]:

$$C(x, t) = X(x) T(t), \quad (2.30)$$

где X и T — функции, зависящие только от переменных x и t соответственно.

Подставляя выражение (2.30) в уравнение (2.28) и интегрируя его при условиях (2.29), нетрудно найти [4—6] искомое решение:

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} d\xi, \quad (2.31)$$

где ξ — переменная интегрирования.

Формула (2.31) является общим решением уравнения (2.28) для изотропного неорганиченного тела. Найдем некоторые частные решения задачи нестационарной диффузии для разных граничных условий, пользуясь уравнением (2.31).

1. Диффузия из полубесконечного пространства. Пусть начальное распределение концентраций в неограниченном теле (простирающемся от $x = -\infty$ до $x = +\infty$) задано в виде:

$$C(x, 0) = \begin{cases} C_0, & x < 0 \\ 0, & x > 0. \end{cases} \quad (2.32)$$

Разбивая интеграл в равенстве (2.31) на два (от $-\infty$ до нуля и от нуля до $+\infty$) и учитывая условия (2.32), получим:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-\xi^2} d\xi \right] = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (2.33)$$

где

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad (2.34)$$

— интегральное распределение Гаусса.

Эта функция табулирована так, что распределение (2.33) для любых x и t может быть легко рассчитано. Графически распределение представлено на рис. 1 для разных моментов времени.

Для оценки дальности диффузионного проникновения вещества из полубесконечного пространства можно, разлагая интеграл Гаусса в степенной ряд и ограничиваясь для малых (C/C_0) первым членом ряда, написать:

$$C(x, t) \approx \frac{C_0}{2} \left[1 - \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (2.35)$$

Обозначим через $C_{\min}$ минимальную концентрацию диффундирующего вещества, которая методами количественного анализа еще может быть зафиксирована. Назовем дальностью диффузионного проникновения расстояние $x_{\max}$, на котором концентрация диффундирующего вещества равна $C_{\min}$. Из выражения (2.35) следует:

$$x_{\max} = 2 \left(1 - \frac{2C_{\min}}{C_0} \right) \sqrt{\pi Dt}. \quad (2.36)$$

Если $C_{\min} \ll C_0$, то

$$x_{\max} \approx \sqrt{\pi D t}. \quad (2.37)$$

Пользуясь формулами (2.36) и (2.37), можно рассчитать, на какое максимальное расстояние за данное время продиффундирует вещество.

2. Д и ф ф у з и я из бесконечно тонкого слоя. Пусть начальное распределение концентрации в неограниченном теле задано следующим образом:

$$C(x, 0) = \begin{cases} C_0, & x_0 - l < x < x_0 + l \\ 0, & x < x_0 - l \\ & x > x_0 + l, \end{cases} \quad (2.38)$$

где x_0 — координата фиксированной точки;
 l — малая величина.

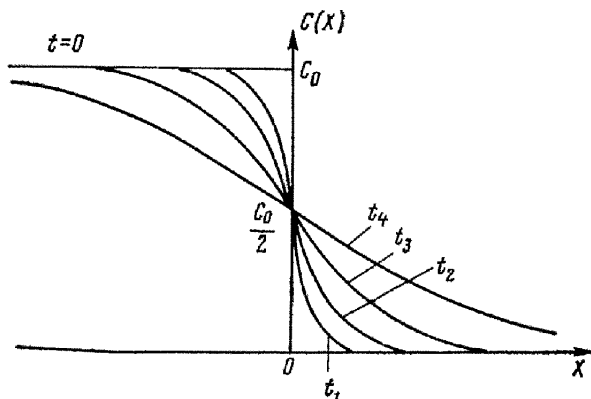


Рис. 1. Распределение концентраций при диффузии из полубесконечного пространства

Интегрируя уравнение (2.31) в пределах $(x_0 - l; x_0 + l)$, легко показать [4—6], что:

$$C(x, t) = \frac{Q}{2 \sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(\lambda l - x)^2}{4 D t}} \quad (2.39)$$

где параметр $-1 < \lambda < +1$;

$Q = C_0 2l$ — исходное количество вещества в слое $(x_0 - l; x_0 + l)$.

В случае, когда l стремится к нулю (т. е. будем рассматривать диффузию из бесконечно тонкого слоя), получим мгновенный

источник вещества в точке x_0 , который при $t > 0$ дает распределение концентраций в виде:

$$C(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x_0-x)^2}{4Dt}}. \quad (2.40)$$

Распределение для случая, когда источник помещен в начало координат, представлено на рис. 2 для разных моментов времени.

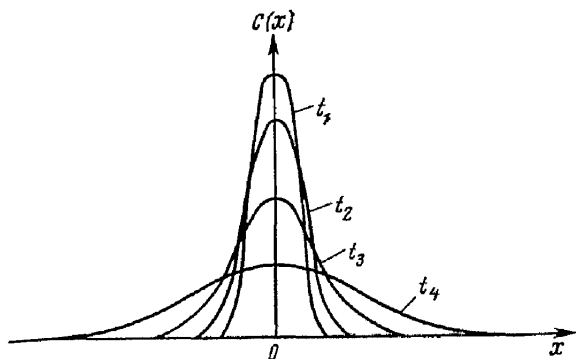


Рис. 2. Распределение концентраций при диффузии из бесконечно тонкого слоя в неограниченное тело

Распределение симметрично относительно максимума концентрации, величина которого, как следует из равенства (2.40), равна:

$$C_{\max} = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}}, \quad (2.41)$$

откуда видно, что $C_{\max}$ убывает со временем пропорционально $1/\sqrt{t}$.

§ 9. Решения линейного уравнения нестационарной диффузии для полуограниченного тела

Под полуограниченным понимается такое тело, которое ограничено только с одной стороны (плоскостью $x = 0$), а с другой стороны простирается в бесконечность. Общее решение уравнения (2.28) для начального условия

$$C(x, 0) = f(x), \quad x > 0 \quad (2.42)$$

находится по формуле (2.31). Оно имеет вид:

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \left[f(\xi) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}} + f_1(-\xi) e^{-\frac{(\xi+x)^2}{4Dt}} \right] d\xi, \quad (2.43)$$

где $f_1(-\xi)$ — функция, которая находится из граничных условий.

В частности при рассмотрении диффузии из постоянного источника, т. е. при условии

$$\begin{aligned} C(0, t) &= C_0, \\ C(x, 0) &= 0, \end{aligned} \quad (2.44)$$

получаем из уравнения (2.43) [4—6]:

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (2.45)$$

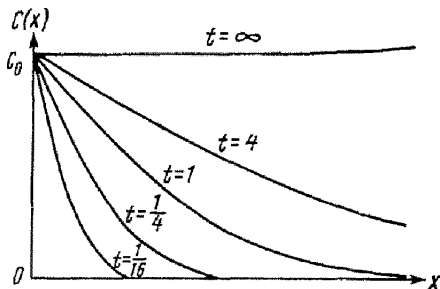


Рис. 3. Распределение концентраций при диффузии из постоянного источника и полубограниченное тело

Графически распределение вещества, диффундирующего из постоянного источника, представлено на рис. 3 для разных моментов времени.

§ 10. Решения уравнения диффузии для тела конечных размеров

Приведем некоторые решения уравнения нестационарной диффузии (2.6) для тел конечных размеров, которые понадобятся в дальнейшем.

1. Пластина с отражающей границей. Поместим начало координат в нижнюю плоскость пластины и предположим, что в начальный момент времени диффундирующее вещество в пластине отсутствует. Граница $x = 0$ — отражающая, т. е. она непроницаема для вещества. Начальные и граничные условия, соответствующие диффузии из постоянного источника, имеют вид:

$$\begin{aligned} t=0, \quad 0 < x < l, \quad C &= 0, \\ t > 0, \quad x=l, \quad C &= C_0, \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$t > 0, \quad x=0, \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (\text{отсутствие потока через границу } x=0).$$

Решение уравнения (2.28) при условиях (2.46) может быть записано в виде [2]:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{(2n+1)} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 D t}{4 l^2} \right] \cos (2n+1) \frac{\pi x}{2 l}, \quad (2.47)$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Численные расчеты распределения вещества в пластине могут быть проведены путем исследования сходимости ряда и суммирования членов ряда (2.47).

Средняя концентрация $\bar{C}(t)$ в пластине в любой момент времени вычисляется по формуле:

$$\bar{C} = \frac{1}{l} \int_0^l C(x, t) dx \quad (2.48)$$

и равна [2]:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l^2} \right\}. \quad (2.49)$$

Значения $\frac{\bar{C}}{C_0}$ для разных $\frac{D t}{l^2}$ также табулированы [8].

Асимптотическое исследование равенства (2.49) показывает, что для значений $\frac{\bar{C}}{C_0} < 0,5$ распределение диффундирующего вещества в среде может быть приближенно представлено в виде:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \sqrt{\frac{\pi^2 D}{l^2} t}. \quad (2.50)$$

Отсюда максимальная толщина пластины $l_{\max}$, через которую вещество при диффузии еще может быть зафиксировано в момент времени t методами количественного анализа, равна:

$$l_{\max} = \pi \frac{C_0}{C_{\min}} \sqrt{D t}. \quad (2.51)$$

Величина $l_{\max}$ характеризует дальность диффузионного проникновения вещества за время t при диффузии в пластине с отражающей границей.

2. III а р. Поместим начало координат в центр шара и будем считать его изотропным. Тогда уравнение нестационарной диффузии в сферических координатах примет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (2.52)$$

Предположим, что шар, в котором в начальный момент отсутствует диффундирующее вещество, помещается в среду вещества (рас-

твора или газа) с постоянной концентрацией C_0 . Начальные и граничные условия такой задачи имеют вид:

$$\begin{aligned} C(r_0, t) &= C_0, \\ C(r, 0) &= 0, \end{aligned} \quad (2.53)$$

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial r} = 0 \text{ (условие симметрии).}$$

Решение уравнения (2.52) при условиях (2.53) может быть записано следующим образом:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \frac{r_0}{r} \sin\left(n\pi \frac{r}{r_0}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{r_0^2} Dt\right). \quad (2.54)$$

Средняя концентрация $\bar{C}$ в шаре находится по формуле:

$$\bar{C} = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 C(r, t) dr \quad (2.55)$$

и равна [9]:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{r_0^2} Dt\right). \quad (2.56)$$

Таблицы значений функции $\frac{\bar{C}}{C_0} = f\left(\frac{Dt}{r_0^2}\right)$ приведены в монографии Лыкова [3].

В заключение отметим, что решения многих задач нестационарной диффузии могут быть заимствованы из теории теплопроводности [2—3], так как уравнение (2.6) аналогично уравнению нестационарной теплопроводности.

§ 11. Факторы, влияющие на коэффициент диффузии

Коэффициент диффузии зависит от температуры, давления, концентрации диффундирующих частиц и от их массы. Рассмотрим эти зависимости отдельно для газов, жидкостей и твердых тел.

Теоретические выражения для коэффициентов диффузии и самодиффузии газов находятся из молекулярно-кинетической теории газов [10—11]. Эти выражения получаются разными в зависимости от применяемых молекулярных моделей газа (жесткие упругие сферы; шероховатые упругие сферы; отталкивающиеся или притягивающиеся сферы). Однако экспериментальных данных недостаточно для того, чтобы отдать предпочтение какой-либо из моделей газа. Из всех теорий следует зависимость коэффициента диффузии от давления и температуры в виде [10]:

$$D \approx \frac{T^{1+S}}{P}, \quad (2.57)$$

где $\frac{1}{2} \leq S \leq 1$ и зависит от модели газа.

Зависимость (2.57) выполняется на опыте, причем S лежит между крайними значениями $S = \frac{1}{2}$ и $S = 1$. Так, для взаимодиффузии в смесях: CO_2 — воздух $S = 0,968$; H_2 — O_2 $S = 0,755$; CO_2 — H_2 $S = 0,742$; O_2 — N_2 $S = 0,792$ [10]. Зависимость коэффициента диффузии газов от концентрации и молекулярного веса носит сложный характер [10—11]. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации обычно невелика, поэтому ей часто можно пренебречь. С увеличением молекулярного веса M газа коэффициент диффузии уменьшается. В первом приближении можно считать, что коэффициент диффузии обратно пропорционален $\sqrt{M}$.

Существуют различные выражения для коэффициентов диффузии в жидкостях. Приведем теоретическое выражение для коэффициента самодиффузии жидкости, полученное Г. М. Панченковым [12]:

$$D = \frac{4\sqrt[3]{3} \sqrt{2R}}{\sqrt[3]{4\pi N_0} \sqrt{\pi}} \frac{V_m^{1/2} T^{1/2}}{M^{1/2}} e^{-\frac{\lambda_i}{RT} + \frac{\varepsilon_0}{2RT}} \left[\frac{\varepsilon_0}{2RT} + 1 \right], \quad (2.58)$$

где ε_0 — энергия одной связи молекул жидкости;

λ_i — молярная теплота испарения при данной температуре T ;

γ — координационное число жидкости;

V_m — объем грамм-молекулы;

N_0 — число Авогадро;

R — универсальная газовая постоянная.

Из выражения (2.58) видно, что коэффициент самодиффузии жидкости обратно пропорционален квадратному корню из молекулярного веса. Зависимость D от температуры имеет сложный характер; в первом приближении вместо равенства (2.58) можно записать [12]:

$$\ln D = \ln A + \frac{\alpha \ln T}{R} - \frac{\varepsilon_0}{RT}, \quad (2.59)$$

где A и α — константы.

Если рассматриваемый температурный интервал невелик, то, разлагая $\ln T$ в ряд и ограничиваясь двумя членами ряда, найдем, что зависимость коэффициента диффузии от $\frac{1}{T}$ имеет экспоненциальный характер.

Теория диффузии в твердой фазе впервые была развита Л. И. Френкелем [13]. Согласно этой теории, а также более поздним работам [14] зависимость коэффициента диффузии вещества в твердой фазе от температуры имеет вид:

$$\bar{D} = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.60)$$

где E — энергия активации диффузии, т. е. та энергия, которую должна иметь частица, чтобы перейти из одного положе-

ния равновесия в кристаллической решетке в другое. Физический смысл предэкспоненциального множителя D_0 по-разному расшифровывается многими авторами.

Из теории абсолютных скоростей реакций [14] вытекает, что коэффициент диффузии изотопа в твердом теле обратно пропорционален корню квадратному из его массы, что обычно подтверждается опытом.

§ 12. Особенности диффузии в горных породах

Диффузия в горных породах лишь в исключительных случаях подчиняется указанным выше закономерностям, так как она протекает в более сложной обстановке, чем предполагалось при выводе уравнения (2.4) и всех последующих. Все породы имеют пористую структуру, включающую поры разных размеров и формы, и механизм переноса вещества в них весьма сложен [15—27]. Горные породы (пески, глины и др.) являются гетерогенными системами, вмещающими растворы или газы, или растворы и газы одновременно. При диффузии в гетерогенной среде вещество взаимодействует с горными породами (сорбируется, обменивается ионами, вступает в химические реакции). В природной обстановке вещество обычно диффундирует через серию неодинаковых пластов, в которых коэффициент диффузии разный, что усложняет описание диффузии.

Рассмотрим, каким образом могут быть учтены указанные основные факторы при описании диффузии в горных породах.

1. **Пористость среды.** Транспорт вещества в пористых телах происходит по порам и представляет собой сложное явление. Перенос вещества в жидкой фазе обусловлен молекулярной диффузией. Процессы переноса в газовой фазе более разнообразны. Если диаметр пор d больше длины свободного пробега молекул газа $\lambda \left(\frac{\lambda}{d} \ll 1 \right)$, то перенос обусловлен обычной диффузией, происходящей в объеме газа. При очень низких давлениях газа или в узких порах $\left(\frac{\lambda}{d} \gg 1 \right)$ преимущественно сталкиваются молекулы не друг с другом (как в случае $\frac{\lambda}{d} \ll 1$), а со стенками пор. Механизм переноса вещества здесь уже другой, он носит название кнудсеновской диффузии. Наконец, в ультрапорах, размеры которых сравнимы с поперечниками молекул, имеет место так называемая «цеолитовая диффузия» [9], весьма чувствительная к размерам диффундирующих молекул.

Так как горные породы имеют поры всевозможных размеров и разной формы, перенос вещества происходит всеми упомянутыми выше способами одновременно. Это затрудняет количественное описание процесса. Теоретические исследования показали [9], что скорость переноса во всех случаях имеет одинаковую зависимость от градиента концентрации, аналогичную законам диффузии Фика

(2.4), (2.6). Следовательно, при любом виде переноса вещества в пористой среде, в том числе при переносе в горных породах, скорость процесса формально может быть выражена уравнениями диффузии (2.4), (2.6) с некоторым эффективным коэффициентом диффузии.

2. Структура среды. Рассмотрим диффузию в зернистых породах. Диффузия растворенных веществ в этом случае может происходить в свободном пространстве пород (т. е. в промежутках между гранулами). Если промежутки между гранулами заполнены газом, то возможна диффузия только газов. Когда свободное пространство пород частично или полностью заполнено водой, то наряду с диффузией газов происходит диффузия растворенных веществ в жидкой фазе.

Рассмотрим слой породы толщиной l , в котором имеет место линейный установившийся поток диффундирующего вещества. Благодаря гетерогенности среды истинный путь продиффундировавших сквозь породу частиц равен $\eta' l$, где $\eta' > 1$ — величина, показывающая во сколько раз путь движения частиц больше l . Поток диффундирующего вещества через 1 см^2 поверхности при условии, если концентрация относится к единице объема породы, равен [см. уравнение (2.14)]:

$$j_D = D \frac{C_1 - C_2}{l} = D_0 \frac{C_1 - C_2}{\eta' l}, \quad (2.61)$$

где D — коэффициент диффузии в породе;

D_0 — коэффициент диффузии в жидкости или газе, заполняющих промежутки между гранулами.

Из формулы (2.61) следует:

$$D = D_0 \frac{1}{\eta'} = \eta D_0 \quad (\eta < 1), \quad (2.62)$$

где η (часто η') — коэффициент извилистости.

Таким образом, коэффициент диффузии вещества D в свободном объеме гетерогенной среды, заполненной раствором или газом, меньше соответствующего коэффициента диффузии D_0 в объеме раствора или газа. Коэффициент извилистости зависит от способа укладки частиц, но не зависит от их размеров (при условии, если геометрическая форма сохраняется). Так, для кубической упаковки одинаковых по размеру шарообразных частиц $\eta' = \frac{\pi}{2}$, а для ромбической упаковки $\eta' = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}}$ [15],

Если концентрацию диффундирующего вещества относить к единице объема раствора, то вместо выражения (2.61) будем иметь:

$$j_D = D \frac{C_1 - C_2}{l} = D_0 \kappa \frac{C_1 - C_2}{\eta' l}, \quad (2.63)$$

где κ — пористость среды.

Тогда связь между коэффициентом диффузии D в пористой среде и D_0 в растворе или газе выразится

$$D = \eta \kappa D_0. \quad (2.64)$$

В уравнениях (1.9), (1.17), описывающих геохимическую миграцию растворенных веществ, коэффициент диффузии D не зависит от пористости среды, так как в них концентрации C и q относятся к единице объема пористой среды.

Диффундирующее в породах вещество, как правило, сорбируется или обменивается ионами и вступает в химические реакции с веществами пород (см. гл. III). Эти процессы не учитываются при выводе уравнений нестационарной диффузии (2.4), (2.8). Следовательно, решения этих уравнений не могут описать диффузию веществ в породах. Это было замечено давно [16—19] и истолковывалось как неподчинение диффузии в породах закону Фика. Диффузия при наличии взаимодействия вещества с породой описывается, как показано в гл. I, системой из уравнения материального баланса и уравнения кинетики процесса взаимодействия вещества со средой (подробнее см. гл. VI).

3. Влажность пород. Содержание влаги в породах оказывает существенное влияние на скорость диффузии растворенных веществ и газов [16—22]. Диффузия газа идет через воздух, заполняющий поры. При неполной увлажненности вода заполняет часть пор в породах, главным образом капиллярные поры. Следовательно, с увеличением увлажненности скорость диффузии газов уменьшается. В увлажненных и влажных породах диффузия происходит главным образом через некапиллярные (межагрегатные поры). Если газ растворяется в воде, то происходит диффузия газа в жидкой фазе. Однако, если растворимость газов невелика, то можно считать, что диффузионный перенос растворенного газа пренебрежимо мал.

Количественно влияние содержания влаги на скорость диффузии газа можно учесть, если известны зависимости коэффициента диффузии от относительной влажности породы $D = D(W)$ и закон распределения влаги в среде $W = W(x, y, z)$. Зная эти зависимости, можно найти, как меняется коэффициент диффузии от точки к точке $D = D(x, y, z)$. Тогда диффузию можно описать с помощью законов Фика (2.1), (2.8) с коэффициентами диффузии, зависящими от пространственных координат $D = D(x, y, z)$. Задача становится аналогичной задаче диффузии в неоднородных средах.

Более сложно оценить роль влаги в диффузии растворенных в жидкой фазе веществ (электролитов и неэлектролитов). Диффузия растворенных веществ может протекать только в случае, когда поры пород частично или полностью заполнены водой. Чем меньше удельное содержание воды в порах, тем меньше скорость диффузии. Однако явление диффузии усложняется осмотическим переносом воды из мест с меньшей концентрацией растворенного вещества к местам с большей концентрацией. Таким образом, в направлении, противоположном диффузии, происходит осмотический перенос воды, что

приводит к уменьшению градиента концентрации растворенного вещества и, следовательно, к уменьшению скорости диффузии. Более подробно роль влаги в диффузии растворенных веществ будет освещена в § 11 настоящей главы.

4. Стационарная диффузия в многослойных средах. Задача одномерной и двумерной стационарной диффузии через систему n -параллельных пластов с мощностями $h_1, h_2, \dots, h_n$, суммарной мощностью H и коэффициентами диффузии $D_1, D_2, \dots, D_n$ рассмотрена П. Л. Антоновым [23]. Направим ось x перпендикулярно границе раздела пластов, а ось y — по границе. Решение уравнения одномерной диффузии

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \frac{\partial C}{\partial x} \right] = 0, \quad (2.65)$$

где

$$\begin{aligned} D(x) &= D_1, & 0 < x < h_1, \\ D(x) &= D_2, & h_1 < x < h_1 + h_2, \\ &\dots & \dots & \dots \\ D(x) &= D_n, & h_{n-1} < x < h_n, \end{aligned} \quad (2.66)$$

при граничных условиях

$$\begin{cases} x=0, & C=0, \\ x=H, & C=C_0 \end{cases} \quad (2.67)$$

может быть записано в виде:

$$C(x) = C_0 \frac{x}{H_{\text{эф}}}, \quad (2.68)$$

где

$$\begin{cases} H_{\text{эф}} = h_1 \frac{D_1}{D_1} + h_2 \frac{D_1}{D_2} + \dots + h_n \frac{D_1}{D_n}, & 0 < x < h_1, \\ H_{\text{эф}} = h_1 \frac{D_2}{D_1} + h_2 \frac{D_2}{D_2} + \dots + h_n \frac{D_2}{D_n}, & h_1 < x < h_1 + h_2, \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{\text{эф}} = h_1 \frac{D_n}{D_1} + h_2 \frac{D_n}{D_2} + \dots + h_n \frac{D_n}{D_n}, & h_{n-1} < x < h_1 + h_2 + \dots + h_n. \end{cases} \quad (2.69)$$

Уравнение (2.68) совпадает с выражением (2.13), если в последнем заменить величину $l = H = h_1 + h_2 + \dots + h_n$ на $H_{\text{эф}}$. Таким образом, распределение концентраций диффундирующего вещества в системе n -параллельных пластов высотой H совпадает с распределением концентраций в однородной среде с высотой $H_{\text{эф}}$.

Задача нестационарной диффузии в неоднородной среде сложна и в общем виде не решена. Рассмотрим решения двух частных задач, заимствованные нами из теории теплопроводности [2].

5. Диффузия в неограниченном составном теле. Пусть в области $x > 0$ коэффициент диффузии вещества

равен D_1 , а в области $x < 0$ равен D_2 ; и пусть в начальный момент времени диффундируемое вещество в области $x < 0$ отсутствует. Распределение концентраций $C_1(x, t)$ в области $x > 0$ и $C_2(x, t)$ в области $x < 0$ находится из решения дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial C_1(x, t)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1(x, t)}{\partial x^2}, \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial C_2(x, t)}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2(x, t)}{\partial x^2}, \quad (2.71)$$

при начальных условиях

$$t = 0, \quad C_1(x, t) = C_0, \quad C_2(x, t) = 0 \quad (2.72)$$

и условиях сопряжения

$$x = 0, \quad t > 0, \quad C_1 = C_2, \quad (\text{равенство концентраций})$$

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (\text{равенство потоков}). \quad (2.73)$$

В каждой из областей выполняется решение (2.43), так что

$$C_1 = A_1 + B_1 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right), \quad x > 0, \quad (2.74)$$

$$C_2 = A_2 + B_2 \operatorname{erf}\left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_2 t}}\right), \quad x < 0. \quad (2.75)$$

Постоянные интегрирования A_1, B_1, A_2, B_2 находим из уравнений (2.74), (2.75) при условиях (2.72), (2.73). Окончательно получим:

$$C_1 = C_0 \frac{D_1^{1/2}}{D_1^{1/2} + D_2^{1/2}} \left\{ 1 + \frac{D_2^{1/2}}{D_1^{1/2}} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right) \right\}, \quad (2.76)$$

$$C_2 = C_0 \frac{D_1^{1/2}}{D_1^{1/2} + D_2^{1/2}} \left\{ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_2 t}}\right) \right\}. \quad (2.77)$$

6. Д и ф ф у з и я в п о л у о г р а н и ч е н н о м с о с т а в н о м т е л е. Рассмотрим область $-l < x < \infty$, в которой при $-l < x < 0$ коэффициент диффузии вещества равен D_1 , а при $x > 0$ равен D_2 . Предположим, что в момент времени $t = 0$ диффундирующее вещество отсутствует в рассматриваемой области и на границе $x = -l$, начиная с этого момента, поддерживается постоянная концентрация диффундирующего вещества (диффузия из постоянного источника). Распределение концентраций $C_1(x, t)$ при $-l < x < 0$ и $C_2(x, t)$ при $x > 0$ находится из решения дифференциальных уравнений (2.70), (2.71) при условиях сопряжения (2.73) и начальных и граничных условиях:

$$t = 0, \quad -l < x < 0, \quad C_1 = 0,$$

$$0 < x < \infty, \quad C_2 = 0, \quad (2.78)$$

$$x = -l, \quad t > 0, \quad C_1 = C_0.$$

Решение поставленной задачи находится методом преобразования Лапласа и может быть записано в виде [2]:

$$C_1(x, t) = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left[\Phi^* \left[\frac{(2n+1)l+x}{2\sqrt{D_1 t}} \right] - \alpha \Phi^* \left[\frac{(2n+1)l-x}{2\sqrt{D_2 t}} \right] \right], \quad (2.79)$$

$$C_2(x, t) = \frac{2C_0}{1 + \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \Phi^* \left[\frac{(2n+1)l + \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} x}{2\sqrt{D_2 t}} \right], \quad (2.80)$$

где

$$\alpha = \frac{\sqrt{\frac{D_2}{D_1}} - 1}{\sqrt{\frac{D_2}{D_1}} + 1}; \quad \Phi^*(z) = 1 - \operatorname{erf} z.$$

Поток вещества в область $-l < x < 0$ на границе с областью $x = -l$ равен:

$$j_D = -D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \right)_{x=-l} = C_0 \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n \exp \left[-\frac{n^2 l^2}{D_1 t} \right] \right\}. \quad (2.81)$$

Для больших времен все показательные функции в (2.81) можно заменить единицей и приближенно получим:

$$j_D = C_0 \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} \left(1 + \frac{2\alpha}{1-\alpha} \right) = C_0 \sqrt{\frac{D_2}{\pi t}}. \quad (2.82)$$

Решения более сложных задач нестационарной диффузии в составных телах могут быть заимствованы из соответствующих решений теории теплопроводности [2-3].

§ 13. Методы определения коэффициентов диффузии в горных породах

Методы определения коэффициентов диффузии растворов и газов в горных породах основаны на обработке экспериментальных данных по диффузии, которые могут быть получены разными способами, при помощи соответствующих решений уравнений диффузии. Целесообразно различать методы определения коэффициентов диффузии: 1) с использованием стационарного потока вещества через породы; 2) метод времени запаздывания; 3) с использованием нестационарного потока. Рассмотрим эти методы и укажем границы их применения.

1. Метод стационарного потока. Сущность метода заключается в следующем: в трубку (обычно из стекла или металла), непроницаемую для диффундирующего вещества, вставляется образец горной породы в виде цилиндра высотой l . Если

одно основание цилиндра поддерживается при концентрации $C = C_1 = \text{const}$, а другое — при $C = C_2 = \text{const}$, то спустя некоторое время устанавливается стационарный поток вещества через породу. В соответствии с формулой (2.15) количество вещества, диффундирующее в единицу времени:

$$\frac{Q}{t} = D \frac{C_1 - C_2}{l} S, \quad (2.83)$$

где S — площадь сечения цилиндра.

Определяя на опыте $\left(\frac{Q}{t}\right)$, находят в соответствии с формулой (2.83) коэффициент диффузии D .

2. Метод времени запаздывания. Этот метод определения коэффициента диффузии, развитый Дайнсом [28], а затем Баррером [29] и другими [30], основан на использовании асимптотического решения уравнения нестационарной диффузии (2.6) для цилиндрического образца горной породы. Решение уравнения (2.6) при начальных и граничных условиях:

$$\begin{aligned} t=0, \quad 0 < x < l, \quad C=0, \\ t>0, \quad x=0, \quad C=C_1, \\ t>0, \quad x=l, \quad C=0, \end{aligned} \quad (2.84)$$

соответствующих отсутствию вещества в породе в начальный момент времени $t=0$ и поддержанию постоянной концентрации в основаниях цилиндра при $t>0$, имеет вид:

$$\frac{C(x, t)}{C_1} = \frac{l-x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi(l-x)}{l} \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D t}{l^2}\right). \quad (2.85)$$

Количество вещества, отбираемого ко времени t экспериментатором с грани $x=l$ цилиндрического образца породы

$$Q(t) = - \int_0^t S D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} dt. \quad (2.86)$$

Дифференцируя уравнение (2.85) по x , подставляя полученное выражение в формулу (2.86) и интегрируя по t , получим:

$$\begin{aligned} Q(t) = \frac{DC_1 S}{l} \left[t - \frac{2l^3}{\pi^2 D} \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right) \right] - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{4} \left[1 - \exp\left(-\frac{4\pi^2 D t}{l^2}\right) \right] + \frac{1}{9} \left[1 - \exp\left(-\frac{9\pi^2 D t}{l^2}\right) \right] - \dots \right\} \right]. \quad (2.87) \end{aligned}$$

График зависимости $Q(t)$ схематически представлен на рис. 4, из которого видно, что, начиная с некоторого момента времени t' ,

зависимость $Q(t)$ приобретает линейный характер. Это означает, что через породу установился стационарный поток вещества. Для времен $t > t_1$ ($t \rightarrow \infty$) уравнение (2.87) запишется в виде:

$$Q(t) = C_1 \frac{DS}{l} \left[t - \frac{2l^2}{\pi^2 D} \left(1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{9} - \frac{1}{16} + \dots \right) \right] = C_1 \frac{DS}{l} \left[t - \frac{l^2}{6D} \right], \quad (2.88)$$

так как сумма ряда в круглых скобках равна $\frac{\pi^2}{12}$. Если продолжить прямую на рис. 4 до пересечения с осью времен, то она пересечет ось в точке

$$t_3 = \frac{l^2}{6D}. \quad (2.89)$$

Величина t_3 носит название «времени запаздывания» (термин не совсем удачный, так как действительное время запаздывания в установлении стационарного потока $t_1 > t_3$). Измеряя на опыте время запаздывания и зная линейные размеры исследуемой породы, находят коэффициент диффузии по формуле:

$$D = \frac{l^2}{6t_3}. \quad (2.90)$$

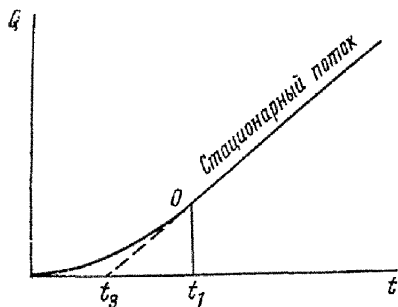


Рис. 4. Определение времени запаздывания

Рассмотренный вариант метода времени запаздывания применим для определения коэффициентов диффузии веществ, не взаимодействующих с породой. Если же вещество сорбируется породой, обменивается ионами или вступает в химические реакции с веществами пород, то уравнение (2.87) не описывает диффузию вещества в породе.

3. Метод нестационарного потока. Определение коэффициентов диффузии веществ в нестационарных условиях основано на измерении распределения концентраций диффундирующего в породе вещества для фиксированного времени и на обработке полученных результатов при помощи соответствующих решений уравнения диффузии (2.6). Рассмотрим примененный в ряде работ [16—20] метод определения коэффициента диффузии в растворе, основанный на диффузии из тонкого слоя.

Если на дно длинной стеклянной или металлической трубки поместить тонкий слой исследуемого вещества, например соли, и заполнить трубку влажной породой, то диффузия вещества в породе в первом приближении описывается уравнением (2.40) (считаем, что

ось x направлена вдоль трубки). Поместим начало координат в основании, тогда, логарифмируя уравнение (2.40), получим:

$$\ln C = \ln \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} = A - Bx^2, \quad (2.91)$$

где A и B — постоянные величины для фиксированного времени.

Таким образом, определяя в фиксированный момент времени распределение концентраций $C(x, t)$ вещества по длине трубки (см., например, работы [16—20]), можно по тангенсу угла наклона прямой $\ln C(x, t)$ в функции (x^2) определить коэффициент диффузии D . Зависимость (2.91) выполняется, если диффундирующее вещество не взаимодействует с породой. Поэтому определение методом тонкого слоя коэффициентов диффузии сорбирующихся веществ требует другой математической обработки результатов измерений. Нужно, однако, заметить, что в ряде работ [17, 19, 20] рассмотренный метод применялся не совсем последовательно, так как слой вещества, из которого происходила диффузия, не был тонким.

Рассмотрим метод нестационарного потока, который применялся П. Л. Антоновым для определения коэффициентов диффузии газов в горных породах (метод частичного насыщения по терминологии автора [31]). Пусть цилиндрический образец, изолированный с боковой поверхности, в котором в начальный момент времени отсутствует диффундирующее вещество, помещается в среду вещества (раствора или газа) с постоянной концентрацией C_0 . Количество поглощенного образцом вещества находится из решения уравнения одномерной диффузии (2.4) при начальном условии $C = 0$ при $t = 0$ везде внутри цилиндра и при граничном условии $C = \beta C_0$ при $z = 0$ и $z = l$ для любого $t > 0$ (ось z направлена по оси цилиндра, l — высота цилиндра, β — коэффициент распределения растворенного вещества между образцом и раствором). Тогда получается следующее выражение для количества вещества Q , поглощенного образцом породы высотой l и радиусом r_0 ко времени t [31]:

$$Q = \beta C_0 \pi r_0^2 l \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left(- \frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{4 l^2} \right) \right]. \quad (2.92)$$

На рис. 5 представлены кривые зависимости количества поглощенного вещества (в единицах $\frac{Q}{\beta C_0 \pi r_0^2}$) от высоты цилиндра l для разных значений параметра Dl . При малых l зависимость имеет линейный характер, что соответствует полному насыщению образца. Поэтому количество поглощенного вещества в этой области растет пропорционально l . Для линейного участка из уравнения (2.92) следует:

$$Q = \beta C_0 \pi r_0^2 l, \quad (2.93)$$

откуда

$$\beta = \frac{Q}{C_0 \pi r_0^2 l} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\pi r_0^2 C_0}, \quad (2.94)$$

где α — угол наклона линейного участка кривой на рис. 5 к оси абсцисс.

При больших l рост Q замедляется и, начиная с некоторой длины (зависящей от Dt), количество поглощенного вещества перестает зависеть от высоты образца. Для горизонтального участка кривой $Q = f(l)$ уравнение (2.92) принимает вид:

$$Q_{\infty} = 4\beta C_0 \pi r_0^2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (2.95)$$

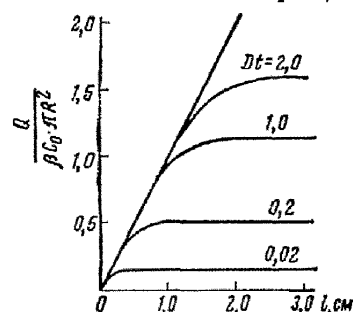
откуда

$$D = \frac{\pi}{16} \frac{1}{t} \left(\frac{Q_{\infty}}{\operatorname{tg} \alpha} \right)^2, \quad (2.96)$$

где Q_{∞} — количество поглощенного образцом вещества при $l \rightarrow \infty$.

Снимая на опыте количество вещества, продиффундировавшего в цилиндрические образцы породы разной высоты к определенному времени,

Рис. 5. Зависимость количества вещества, поглощенного цилиндрическим образцом породы, от высоты цилиндра



и строя график, аналогичный рис. 5, можно в соответствии с формулами (2.94), (2.96) определить коэффициент диффузии D и коэффициент распределения β .

Практически более важно уметь определять коэффициенты диффузии сорбирующихся в породах веществ. Этот вопрос будет рассмотрен в главе IV. Заметим, что коэффициенты диффузии могут быть также определены из данных по изучению кинетики сорбции и ионного обмена из потока (см. гл. V).

§ 14. Описание диффузии солей в породах

Закономерности диффузии солей в породах определяются следующими основными факторами: 1) содержанием влаги; 2) сорбцией, ионным обменом и химическими реакциями диффундирующих веществ с породами; 3) наличием электрического заряда у диффундирующих частиц.

В настоящее время отсутствует теория, которая бы количественно учитывала влияние содержания влаги на скорость диффузии. Экспериментальные данные по диффузии во влажных породах, которые рассматриваются ниже (см. § 16), позволяют сделать лишь качественные заключения. Теория диффузии, учитывающая сорбцию, ионный обмен и химические реакции диффундирующих веществ с породами, будет развита в гл. VI.

Если относительная влажность породы равна 100% (все поры заполнены водой) и отсутствует взаимодействие растворенных веществ с породой, то диффузия солей в породе подчиняется тем же закономерностям, что и диффузия солей в свободном растворе.

На диффузию солей в воде существенное влияние оказывает электрический заряд диффундирующих ионов. Обозначим через C^+ и C^- концентрацию катионов и анионов соли, имеющих заряд Z^+ и Z^- соответственно. Катионы и анионы имеют различную подвижность. Пусть D^+ и D^- — коэффициенты диффузии катиона и аниона. Более подвижный ион диффундирует быстрее, в результате чего возникает пространственный заряд, который тормозит быстрый ион и ускоряет медленный. В результате устанавливается равенство потоков. Таким образом, при диффузии на ион действуют две силы (в значении, применяемом неравновесной термодинамикой [32]): градиент концентрации и электрическое поле напряженностью E , возникающее в результате диффузии. Уравнения материального баланса для обоих сортов ионов запишутся в соответствии с уравнением Нернста-Планка [33] в виде:

$$\frac{\partial C^+}{\partial t} = D^+ \Delta C^+ + \frac{F}{RT} D^+ Z^+ \operatorname{div} (C^+ E), \quad (2.97)$$

$$\frac{\partial C^-}{\partial t} = D^- \Delta C^- - \frac{F}{RT} D^- Z^- \operatorname{div} (C^- E), \quad (2.98)$$

где F — число Фарадея;

T — абсолютная температура;

R — универсальная газовая постоянная.

Уравнения (2.97), (2.98) отличаются от уравнения (2.6) наличием в правой части дополнительного слагаемого, учитывающего перенос ионов в электрическом поле.

Раствор должен быть в любой момент времени электронейтральным. Поэтому при диффузии ионов должно соблюдаться дополнительное условие электронейтральности, которое записывается в виде:

$$Z^+ C^+ - Z^- C^- = 0, \quad (2.99)$$

Выражая концентрации ионов C^+ и C^- через концентрацию электролита C :

$$C^- = Z^+ C; \quad C^+ = Z^- C \quad (2.100)$$

и учитывая равенство (2.99), вместо уравнений (2.97), (2.98) получим:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C, \quad (2.101)$$

$$D = \frac{D^+D^-(Z^++Z^-)}{D^+Z^++D^-Z^-} . \quad (2.102)$$

Из уравнений (2.101), (2.102) следует, что диффузия электролита может быть описана законами Фика, но коэффициент диффузии становится при этом эффективной величиной, зависящей от индивидуальных коэффициентов диффузии ионов и их зарядов. Формулы (2.101), (2.102) показывают также, что из эксперимента может быть определен только эффективный коэффициент диффузии D , а не коэффициенты диффузии D^+ и D^- отдельных ионов.

§ 15. Экспериментальные данные по диффузии солей в породах

Одними из первых диффузию солей в почвах изучали М. Вольни [34], А. Мюнц и Г. Годшон [35]. Для выяснения распределения влаги при диффузии раствора соли в почве А. Мюнц и Г. Годшон [35] ставили, например, следующий опыт. Ящик размером $300 \times 300 \times 150$ мм наполнялся песчаной почвой влажностью 3,2%. В каждом углу ящика на разном расстоянии от стенок в почву на глубину 1 см были помещены навески по 0,5 г кристаллического нитрата натрия. Сверху ящик был прикрыт стеклянной пластинкой. На следующий день на поверхности почвы, там, где находились навески соли, появились влажные пятна диаметром в среднем в 1 см. Диаметр пятен постепенно увеличивался и к концу восьмого дня достигал 30—40 мм. Влажность в промежутках между пятнами снижалась до 2,6%, а на площади пятна повышалась до 7,3%.

На основании нескольких аналогичных опытов, проведенных с нитратом натрия и хлоридом калия, авторы констатировали, что после растворения в почвенной влаге соли не распространялись по всему объему почвы. Последняя все время оставалась разделенной на две резко отличные зоны: 1) влажную, с находящимся в ней раствором соли, притягивающим воду из окружающей среды и 2) сухую, постепенно теряющую влагу за счет перемещения ее в сторону солевого раствора, но не получающую соли из области пятен.

Методика Мюнца и Годшона вскоре была использована Л. Мальцо и Ж. Лефортом [36]. Эти исследователи наблюдали диффузию нитратов кальция и натрия в почве и песке. Результатами своих опытов они подтвердили данные Мюнца и Годшона. М. Мак-Кул и Л. Витинг [37] опубликовали результаты исследования диффузии раствора хлорида натрия и хлорида калия в почве. Позднее исследование диффузии солевых растворов в почве было продолжено Витингом [38—39].

Одним из первых отечественных исследователей в области диффузии растворов в почвах был Ап. Шошин [40]. Шошин наблюдал диффузию растворов хлоридов натрия, калия, кальция и бария, нитрата натрия, сульфата аммония и калия, а также суперфосфата на выщелоченном воронежском черноземе и черноземной супеси.

Шопин пришел к выводу, что наиболее энергично диффундирует раствор нитрата натрия и наименее энергично суперфосфат. Последний за три месяца преодолел расстояние в 7,5 см. В частности, хлорид кальция диффундировал быстрее хлорида бария. Было отмечено замедление диффузии растворов при понижении влажности почвы. Диффузия раствора хлорида натрия в выщелоченном черноземе существенно замедляется при влажности ниже 10%. Хлорид натрия в выщелоченном черноземе притягивал влагу из окружающего пространства до определенного предела.

А. Лебедев [41] изучал диффузию раствора хлорида лития в образцах почвы горизонта А, деградированного чернозема. По механическому составу эта почва относится к глинистым. Методика Лебедева сводилась к соприкосновению двух влажных слоев почвы, один из которых в момент соприкосновения содержал хлорид лития.

Техническое оформление в общих чертах заключалось в следующем. Почва помещалась в стаканы из оцинкованного железа высотой 10 и диаметром 4,5 см. Стакан заполнялся двумя слоями почвы высотой по 5 см каждый. Почва, содержащая хлорид лития, помещалась в нижнюю часть стакана, верхняя часть стакана имела 5 щелевых прорезов, через которые по окончании опыта специальной пластинкой слой почвы рассекался на отдельные цилиндрики высотой по 1 см. В каждой пробе почвы определялись концентрация хлорид-иона и влажность. Герметизация достигалась парафинированием. Опыты проводились при постоянной температуре.

Лебедев пришел к выводу, что соли не диффундируют в почвах, если влажность почвы ниже ее максимальной гигроскопичности. При достаточной влажности соль диффундирует в сторону меньшей концентрации, и направление диффузионного потока может совпадать или не совпадать с направлением движения воды.

В работе Б. Полюнова и С. Быстрова [42] описываются диффузионные опыты во влажном кварцевом песке. Растворы содержали по две различные соли. Опыты ставились в стеклянных цилиндрах высотой 100 и диаметром 10 см. Послойные пробы анализировались на содержание анионов и влаги.

Авторы пришли к выводу, что хлор-ион диффундирует быстрее, чем сульфат-ион.

В 1935 г. в одном из сборников были напечатаны две экспериментальные работы В. Чернова и М. Гилиса, содержащие различные точки зрения по вопросу изучения диффузии растворов в почве.

В статье Чернова [43] для определения коэффициента диффузии анионов NO_3^- , Cl^- был применен описанный выше метод диффузии из тонкого слоя.

Диффузионные опыты проводились Черновым в цилиндрических трубках из оцинкованного железа диаметром 5 и высотой 20 см. С одной стороны каждой трубки имелось 30 щелевых прорезов до половины диаметра для взятия проб почвы.

В начальный момент опыта на дно парафинированной трубки помещалась навеска соли (NaNO_3 , NaCl), а сверху набивалась влажная

почва (чернозем и подзолистый суглинок). Затем трубка сверху закрывалась крышкой, вторично парафинировалась и оставлялась на определенное время в вертикальном положении при постоянной температуре. Через определенное время слои почвы вынимались и анализировались на содержание Cl^- и NO_3^- . Из зависимости логарифма концентрации ионов от квадрата расстояния до низа трубки определялся коэффициент диффузии [см. формулу (2.91)]. При этом коэффициент диффузии NO_3^- в черноземе оказался равным $0,285 \text{ см}^2/\text{сутки}$ и $0,282 \text{ см}^2/\text{сутки}$ при продолжительности опыта 9 и 25 суток соответственно и $0,252 \text{ см}^2/\text{сутки}$ и $0,237 \text{ см}^2/\text{сутки}$ при продолжительности опыта 45 и 65 суток. Аналогичные результаты были получены для подзолистого суглинка: $0,302$; $0,309$; $0,242$; $0,246 \text{ см}^2/\text{сутки}$ при продолжительности опытов 13, 26, 54, 74 суток. Если коэффициент диффузии, вычисленный по закону Фика, меняется со временем, то, следовательно, диффузия не описывается этим законом. Чернов считает, однако, что диффузия ионов NO_3^- и Cl^- подчиняется закону Фика, связывая непостоянство коэффициента диффузии с изменением температуры воздуха в лаборатории (за счет перемены погоды).

В работе М. Гилиса [16] приводятся результаты экспериментов по диффузии растворов суперфосфата, аммофоса и однозамещенного фосфата кальция и аммония в почве. Методика и техническое оформление опытов у Гилиса идентичны тем, которые фигурируют в опытах Чернова.

Однако выбор диффундантов заставил Гилиса обратить внимание на влияние адсорбции на диффузию. Обсуждая результаты своих опытов, он пишет: «Рассматривать полученные данные по передвижению изучаемых нами удобрений как результат одной лишь диффузии невозможно, так как явления поглощения играют немаловажную роль». И далее: «Диффузия в условиях почвы сопровождается поглощением, различным для отдельных удобрений. Это не позволяет непосредственно применять математические формулы подобно тому, как это сделано для поглощаемых почвой нитратов В. А. Черновым».

На основании своих опытов Гилис приходит к выводу, что: «Скорость процесса диффузионного распространения кроме влажности определяется характером взаимодействия внесенных удобрений с почвенным поглощающим комплексом. Фосфорная кислота, образующая трудно растворимые соединения, прекращает свое движение недалеко от места внесения удобрения. Аммиачные соединения более растворимы и поэтому в сульфат-фосфате аммония ион аммония движется быстрее иона фосфорной кислоты».

Во второй работе В. Чернова [17], также посвященной изучению диффузии растворов в почве, приведены результаты наблюдений с помощью прежней методики за диффузией Cl^- , NO_3^- , CNS^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Обсуждая экспериментальные результаты, Чернов не только присоединяется к мнению Гилиса о несоблюдении законов Фика вследствие адсорбции, но и предполагает, что при незначительной

влажности почвы сопутствующее диффузии перемещение влаги тоже исключает соблюдение законов Фика.

Тем не менее Чернов непоследовательно утверждает, что в ряде случаев, например, при диффузии в почве Cl^- , NO_3^- , CNS^- , адсорбция и передвижение влаги незначительны и ими можно пренебречь; для этих случаев закон Фика выполняется и результаты опытов якобы могут быть подвергнуты математической обработке, на основе законов Фика.

В работах Н. Комаровой [18] и С. Долгова [19] также указывается, что диффузия растворов в почве является сложным процессом, не подчиняющимся закону Фика.

В опытах Комаровой использована методика, которой уже пользовался Чернов. Комарова выполнила опыты на образцах песка, чернозема и чернозема в Са-форме, которые в начальный момент увлажнялись на 60 % от полной влагоемкости. Источниками являлись навески сухих солей: KNO_3 , KH_2PO_4 , $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ и смесей $\text{KNO}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ и $\text{KNO}_3 + \text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$.

По данным Комаровой при диффузии, например, раствора KNO_3 в кварцевом песке коэффициент диффузии после 15 суток оказался равным $0,532 \text{ см}^2/\text{сутки}$, после 32 суток $0,357 \text{ см}^2/\text{сутки}$ и после 50 суток $0,295 \text{ см}^2/\text{сутки}$. Аналогичное сокращение скорости диффузии наблюдалось и в большинстве других опытов.

По методике Лебедева серия диффузионных опытов с растворами хлористых и серноокислых солей в суглинке была выполнена С. Долговым и З. Каменевой [19]. Эти авторы стремились подвести баланс между количеством израсходованного раствора и тем количеством, которое обнаруживалось в почве после завершения диффузионного опыта. На основании полученных результатов они констатировали, что при совместной диффузии в почве хлор-иона и сульфат-иона первый ускоряет, а второй замедляет скорость движения по сравнению с той, которая наблюдается при диффузии каждой из этих солей в отдельности. Одновременно авторы пытаются связать с диффузией ионнообменные процессы в почве и выяснить зависимость форм поглощения солей от степени увлажненности почвы.

Д. Боулдином [44] исследовалась одномерная диффузия фосфатов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и KH_2PO_4 в насыщенных водой почвах методом радиоактивных индикаторов с использованием меченого P^{32} . Было найдено, что кривая распределения радиоактивного P^{32} вдоль колонки из илистого суглинка имеет сложный характер; она не может быть описана законами диффузии Фика. Полученные результаты объясняются осаждением $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ при изменении pH-раствора; последнее обусловлено изменением концентрации ионов вдоль почвенной колонки из-за диффузии. Однако в работе не обсуждается влияние адсорбции фосфатов почвами на картину диффузии.

К. Дакшинамурти [45] изучал влияние гетерогенности среды на скорость диффузии иона Br^- в каолине, бентоните и почвах. Из сравнения измеренных коэффициентов диффузии с коэффициентом диффузии Br^- в свободном растворе был рассчитан с учетом формулы

(2.62) коэффициент извилистости η : он оказался равным приблизительно 0,7.

Н. Лахавом [24] измерялся коэффициент самодиффузии Ca^{45} в твердой фазе. Раствор радиоактивного Ca^{45} приводился в соприкосновение с суспензией, содержащей частицы минералов кальцита, доломита и CaCO_3 определенного размера. По истечении разных времен суспензия центрифугировалась, и измерялась активность раствора. По убыли активности можно было судить о количестве Ca^{45} , которое обменялось с Ca на поверхности минерала и диффундировало в кристалл. При обработке экспериментальных результатов автор учел адсорбцию Ca^{45} твердой фазой. Коэффициент диффузии Ca^{45} в изученных минералах имеет один и тот же порядок $\bar{D} \approx \approx 10^{-20} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Таким образом, в ряде рассмотренных выше работ указывается на роль адсорбции и ионного обмена при диффузии солей. Теория, описывающая диффузию с учетом адсорбции и ионного обмена, а также экспериментальные исследования, в которых предпринята попытка интерпретировать результаты с позиций такой теории, будут рассмотрены в гл. VI.

§ 16. Влияние влажности на диффузию солей в породах

Диффузия солей в породах разной влажности изучалась во многих работах [20, 22, 40, 41, 46]. Было установлено, что с уменьшением содержания влаги в породе коэффициент диффузии соли уменьшается. Так, по данным В. А. Приклонского, коэффициент диффузии NaCl изменяется: для каолиновых глин от $0,42 \text{ см}^2/\text{сутки}$ при влажности 39% до $0,66 \text{ см}^2/\text{сутки}$ при влажности 52%; для монтмориллоновых глин от $0,39 \text{ см}^2/\text{сутки}$ при 58% влажности до $0,66 \text{ см}^2/\text{сутки}$ при влажности 114%. Существует предел влажности, ниже которого соли не диффундируют. Так, в работе по изучению диффузии щелочных ионов (Na^+ , Li^+ , NH_4^+) в бентоните [46] было установлено, что при относительной влажности меньше 25% ионы не диффундируют. Если все поры выполнены водой, то ионы диффундируют в той же последовательности, что и в растворе ($D_{\text{NH}_4} > D_{\text{Na}} > D_{\text{Li}}$).

Эти экспериментальные данные указывают на то, что диффузия солей в породах протекает по межагрегатным и внутриагрегатным порам при условии, если поры частично или полностью заполнены водой. При уменьшении влажности породы уменьшается объем, заполненный водой, в котором происходит диффузия растворенных веществ. Следовательно, уменьшается диффузионный поток вещества, что, в соответствии с формулой (2.1), эквивалентно уменьшению коэффициента диффузии.

Если увлажненность пород неполная, то диффузия сопровождается явлением осмоса. Осмотическое перемещение воды можно рассматривать как диффузию молекул воды, так как оно направлено в сторону убывающей концентрации воды. Таким образом, осмотический перенос воды происходит в направлении, противоположном

диффузии солей, что приводит к уменьшению градиента концентрации растворенного вещества и, следовательно, к уменьшению скорости диффузии.

В ряде работ [47—49] для описания одномерного потока воды в почвах применялось диффузионное уравнение типа:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right], \quad (2.103)$$

где θ — содержание воды в 1 см³ пористой среды;

D — коэффициент диффузии воды, зависящий от θ .

Зависимость коэффициента диффузии от содержания влаги принималась либо линейной:

$$D(\theta) = \alpha\theta + \beta, \quad (2.104)$$

либо экспоненциальной:

$$D(\theta) = \alpha e^{\beta\theta}, \quad (2.105)$$

где $\alpha > 0$, $\beta > 0$ — параметры, характерные для данной почвы.

Решение системы уравнений (2.103), (2.104) или (2.103), (2.105) представляет значительные трудности. Е. Скоттом [49] приведены решения этих систем для диффузии воды в сухой образец в виде безразмерных графиков, полученных с помощью электронно-счетной машины.

Экспериментальное исследование диффузии воды в почвах было проведено, в частности, В. Гарднером [50] и Даттом [51]. Найденная зависимость коэффициента диффузии от содержания воды для различных почв показывает, что с увеличением влажности коэффициент диффузии воды неодинаково возрастает для разных почв, что соответствует уравнениям (2.104), (2.105). Однако на основании полученных результатов нельзя однозначно решить, выполняются или нет зависимости (2.104), (2.105).

Найдем систему уравнений, которая описывает одномерную диффузию соли с учетом осмоса. Если бы осмотический перенос отсутствовал, то диффузия соли описывалась бы уравнением:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^2}, \quad (2.106)$$

где C^* — концентрация соли при отсутствии осмоса;

D — коэффициент диффузии соли.

Обозначим через θ_0 в см³ содержание влаги в 1 см³ породы в исходный момент времени $t = 0$. Если бы осмотического переноса воды не было, то:

$$C^* = \frac{\theta}{\theta_0 V}, \quad (2.107)$$

где θ — общее количество растворенного вещества в объеме V породы.

Однако благодаря осмосу $\theta(t) \neq \theta_0(t > 0)$, а меняется во времени и пространстве согласно уравнению (2.103). Вследствие этого концентрация диффундирующего вещества в момент времени t становится равной:

$$C = \frac{Q}{\theta V}. \quad (2.108)$$

Из формул (2.107), (2.108) следует, что:

$$C^* = C \frac{\theta(x, t)}{\theta_0}. \quad (2.109)$$

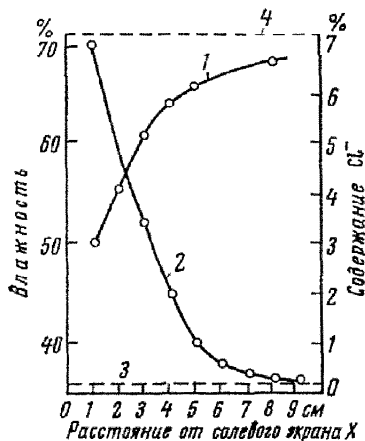


Рис. 6. Изменение влажности и засоленности глина при диффузионном перемещении Cl-иона из NaCl за 5 суток:

1 — влажность; 2 — засоленность; 3 — содержание Cl до опыта; 4 — естественная влажность

Подставляя значение C^* из уравнения (2.109) в формулу (2.106), получим следующее дифференциальное уравнение, описывающее диффузию соли с учетом осмотического переноса воды:

$$\frac{\partial}{\partial t} (C \theta) = D \frac{\partial^2 (C \theta)}{\partial x^2}. \quad (2.110)$$

Система уравнений (2.103), (2.110) описывает при определенных начальных и граничных условиях диффузию соли с учетом осмотического передвижения воды. Начальные и граничные условия должны давать распределение влаги и растворенного вещества в начальный момент времени $t = 0$ и на границах среды. Решение системы уравнений (2.103), (2.110) с учетом начальных и граничных

условий приводит к искомым функциям $C = C(x, t)$ и $\theta = \theta(x, t)$.

Экспериментальное исследование одномерной диффузии NaCl в глинах при наличии осмотического передвижения воды (естественная неполная увлажненность глин) было предпринято Н. П. Затевацкой [22]. Опыты проводились в трубках с прорезами для отбора образцов на анализ после окончания диффузионного опыта. Трубки заполнялись образцами глинистых пород и илов с естественной влажностью и ненарушенной структурой. В верхнюю часть трубки помещался слой сухой соли NaCl («солевой экран»). По истечении определенного времени образцы послойно анализировались на содержание Cl-иона и по формуле (2.91) определялся коэффициент диффузии соли.

Коэффициент диффузии не является постоянной величиной. Он зависит от расстояния до «солевого экрана». Так, $D \approx (0,2 - 0,55) \text{ см}^2/\text{сутки}$ вблизи «солевого экрана» (1—3 см) и значительно больше $D \approx (0,46 - 0,72) \text{ см}^2/\text{сутки}$ при удалении от верха на 4—8 см. Исследование показало, что влажность илов вблизи «солевого

экрана» значительно понизилась (на 15—20 %) по сравнению с первоначальной. Вдали от «солевого экрана» влажность приближается к значениям естественной влажности. Аналогичные результаты были получены для глин: возрастание коэффициента диффузии от $D \approx (0,22—0,24) \text{ см}^2/\text{сутки}$ наверху колонки до $D \approx (0,27—0,55) \text{ см}^2/\text{сутки}$ внизу. Влажность породы вблизи «солевого экрана» также понизилась (на 4—7 %), а сухая соль стала влажной и частично перешла в раствор. Найденные закономерности могут быть объяснены осмотическим переносом воды, который происходит в направлении, противоположном диффузии NaCl. Вследствие этого градиент концентрации соли в растворе вблизи «солевого экрана» выравнивается и диффузия замедляется. Рис. 6 иллюстрирует полученные результаты.

Было также найдено, что с уменьшением влажности пород изменение скорости диффузии с расстоянием от «солевого экрана» становится меньшим, что связано с уменьшением осмотического переноса воды. В сильно уплотненных глинах, где содержание свободной воды незначительно, а прочно связанная вода занимала 30—40 % порового пространства, протекала свободная диффузия NaCl, неосложненная осмосом.

§ 17. Экспериментальные данные по диффузии газов в породах

Изучение диффузии газов в породах [15, 31, 52—56] было предпринято в основном в связи с проблемами «газовой съемки» [31, 52] и аэрации почв [15, 53, 56].

В работах [31, 52] изучалась диффузия углеводородов в глинах и песчаниках. Для описания диффузии П. А. Антонов использует предложенную З. Вроблевским [57] константу адсорбции (коэффициент распределения), которую Антонов называет газовой емкостью β и которая определяется по формуле

$$\beta = \frac{Q}{VC_0}, \quad (2.111)$$

где Q — количество газа, насыщающего объем V породы, находящейся в контакте с газом концентрации C_0 .

Величину β для случая малых концентраций диффундирующих веществ автор представляет в виде:

$$\beta = (n_0 - n_1) + n_1\gamma + (1 - n_0)K, \quad (2.112)$$

где n_0 — пористость данной породы, вычисляемая как доля объема, занимаемого порами;

n_1 — часть объема, занимаемого влагой;

γ — коэффициент растворимости газа в воде;

K — коэффициент адсорбции.

Диффузия метана изучалась методом «стационарного потока». Для отработки результатов измерений с целью определения

коэффициентов диффузии применялась формула, аналогичная формуле (2.83), в которой была учтена в соответствии с выражениями (2.111), (2.112) газовая емкость породы. При этом под коэффициентом диффузии D автор понимает некоторую эффективную величину, учитывающую все виды переноса газа в породе. Полученные результаты для образцов пород природной влажности при температуре 20°C представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры диффузии через глинистые породы

Характеристика глин, глубина и место отбора	$D \cdot 10^{-8}$ см ² /сек	$\beta \cdot 10^{-2}$
Глина тульской толщи, 36—42 м . . .	4.2	1.9
Глина мезозойская, Тула, 18 м	3.1	4.0
Четвертичный слабopесчанистый сугли- нок, Тула, 4 м	2.7	4.3
Глина темно-серая, сажисто-углистая, угленосная толща, Тула, 26 м . . .	3.1	3.25
Глина темно-серая с битуминозной слоистостью, угленосная толща, Тула	3.1	2.7
Глина из района Варениковской, вул- кан Шуго, 2 м	4.8	1.55
Глина серо-синяя, вязкая, вулкан Шу- го, 2 м	5.2	1.45
Глина буро-зеленоватая, из плавней р. Кубань, 2 м	3.1	2.0
Глина серовато-синяя из плавней р. Кубань, песчанистая и с известко- выми обломками, 2 м	1.35	4.3
Глина серо-бурая, сильно ожелезнен- ная, из плавней р. Кубань, 2 м . . .	2.7	2.9
Глина из Лок-Батана (брекчия послед- него извержения)	5.4	2.4
Другой образец той же глины из Лок- Батана	7.0	2.6
Глина Кудиновского карьера (среднее из шести опытов)	3.93	1.83

Измерение коэффициентов диффузии метана и других углеводородов в глинах и песчаниках проводилось также методом нестационарного потока. Образцы породы в форме цилиндров одинакового радиуса, но разной высоты помещались в герметически замкнутый сосуд, в котором поддерживалась постоянная концентрация газа. По истечении определенного времени образец вынимался и путем десорбции измерялось количество поглощенного газа. По кривой зависимости количества адсорбированного газа от высоты цилиндра (теоретический вид этой кривой представлен на рис. 5) определялись в соответствии с формулами (2.94), (2.96) величины D и β . Полученные значения D и β для диффузии метана в глинах влажностью 20—25% (по весу) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры диффузии метана через горные породы

Порода	D , см ² /сек	β
Пластичные глинистые породы (третичные и мезозойские отложения из районов Ставрополя, Тульской области, Подмосковья, Краснодар, Туркменин, Баку и др.)	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-2}$
Обводненные пески	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-2}$ $\sim 10^{-1}$
Глинистые породы слоистой текстуры (третичные отложения Ставрополя)	$10^{-8} - 10^{-4}$	$\sim 10^{-2}$
Песчаники и алевролиты с глинистым цементом (третичные отложения Ставрополя)	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-2}$
Глинистые породы из третичных отложений Туркменин	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-0}$ $\sim 10^{-2}$
Сцементированные песчаники, алевролиты, аргиллиты, известняки (карбон Ухтинского р-на Коми АССР и Куйбышевской области)	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-1}$ $\sim 10^{-2}$
Глинистые сланцы, алевроитовые сцементированные глины (карбон Куйбышевской обл.)	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-1}$
Аргиллиты, кварцевые песчаники и алевролиты, известняки (девон Куйбышевской области карбон Верхне-Печорской площади)	$\sim 10^{-9}$	

На глине Кудиновского карьера изучалась диффузия различных углеводородов; результаты сведены в табл. 3.

Таблица 3

Углеводород	Молекулярный вес	$D \cdot 10^6$ см ² /сек	$D \sqrt{M} \cdot 10^6$ см ² /сек	$\beta \cdot 10$
Метан	16	3.95	15.8	1.83
Этан	30	3.50	19.1	2.25
Пропан	44	2.67	17.8	1.86
Бутан	58	2.48	18.9	1.68
Гексан	86	1.55	14.5	1.70

Из табл. 1 видно, что диффузионные параметры D и β мало зависят от вида глины, однако, в зависимости от типа породы (глины, песчаники, сланцы) они изменяются в широких пределах (табл. 2). Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что коэффициенты

диффузии углеводородных газов обратно пропорциональны квадратному корню из их молекулярных весов. Этот результат согласуется с теорией (см. § 11).

П. Л. Антоновым измерялись коэффициенты диффузии гексана в смесях кварцевого песка с глиной. С увеличением содержания песка коэффициент диффузии уменьшался.

Необходимо отметить, что П. Л. Антонов для описания диффузии газов в сорбирующих породах использует законы Фика, но они не учитывают адсорбцию диффундирующих веществ. Законы Фика

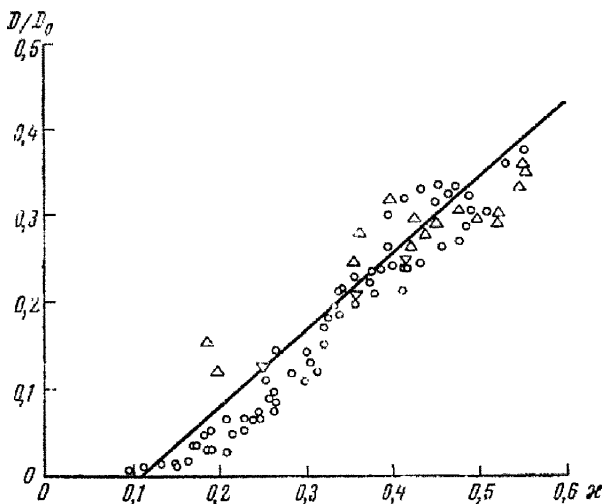


Рис. 7. Зависимость $\frac{D}{D_0}$ от свободной пористости x для газов по данным Ван Бавела (Δ), Лемана (Δ) и Тейлора ($\cdot$)

(см. гл. VI) могут быть применены для описания диффузии сорбирующихся веществ в случае линейной изотермы сорбции (что соответствует экспериментам [31, 52]; но при этом коэффициент диффузии теряет свой обычный смысл и становится эффективной величиной, зависящей от коэффициента адсорбции.

В работах ряда авторов [53—55] изучалась диффузия газов (сероуглерода, ацетона, водяных паров и т. д.) через различные воздушно-сухие и влажные пористые материалы (песок, каолин, грунт, слюда, почвы и т. д.) с целью установления связи между коэффициентами диффузии D и D_0 газов в пористых материалах и в воздухе. На рис. 7 представлена зависимость $\left(\frac{D}{D_0}\right)$ от свободной пористости (в свободную пористость включаются все поры, заполненные воздухом) по данным ряда авторов [53—55]. Из этих данных, а также из теоретических представлений следует, что скорость диффузии газов пропорциональна

свободной пористости материалов. Из рис. 7 следует, что примерно 10% от свободного объема пор не участвуют в диффузии, что может быть объяснено наличием тупиков и резких сужений пор.

Н. Поясовым [15, 56] изучалась скорость диффузии CO_2 в почвах в зависимости от их структурного состава и влажности. Коэффициент диффузии CO_2 в почве определялся с использованием одного из вариантов метода «нестационарного потока», на котором мы останавливаться не будем. В табл. 4 приведены значения коэффициента диффузии CO_2 через воздушно-сухой глинистый чернозем разного структурного состава. Эти данные устанавливают связь между коэффициентами диффузии D и D_0 газа в пористой среде и в воздухе в зависимости от пористости пород. Н. Поясов, анализируя зависимость $\left(\frac{D}{D_0}\right)$ от общей, межагрегатной (межчастичной) и свободной пористости, приходит к выводу, что для высокоструктурных почв скорость диффузии пропорциональна межагрегатной пористости.

Таблица 4

Значения коэффициента диффузии CO_2 в зависимости от структурного состава и плотности обыкновенного глинистого чернозема
(Объемный вес агрегатов 1.60 г/см³; удельный вес твердой фазы почвы 2.59 г/см³)

Почва	Плотность, г/см ³	Влажность, % к объему	Пористость, %		Свободные поры, %	D_0 (CO_2 — воздух при температуре опыта)	D	$\frac{D}{D_0}$
			общая	межагрегатная				
Исходная почва	0.834	6.1	67.8	47.8	61.7	0.159	0.0499	0.312
	0.904	6.6	65.1	43.5	58.5	0.159	0.0461	0.290
	0.986	7.2	62.0	38.4	54.8	0.160	0.0410	0.256
Пыль (частицы менее 0,25 мм)	0.846	5.5	67.3	—	61.8	0.159	0.0474	0.298
	0.948	6.2	63.1	—	57.2	0.159	0.0434	0.274
	1.025	6.7	60.4	—	53.7	0.157	0.0426	0.271
	1.120	7.3	56.8	—	49.5	0.161	0.0366	0.227
	1.136	7.4	56.2	—	48.8	0.157	0.0384	0.245
Агрегаты (0,25—0,5 мм)	0.791	5.8	69.5	50.5	63.7	0.163	0.0546	0.334
	0.814	5.9	68.6	49.2	62.7	0.163	0.0528	0.323
	0.914	6.7	64.7	42.8	58.0	0.163	0.0465	0.285
	0.930	6.8	64.1	41.8	57.3	0.163	0.0451	0.276
	0.958	7.0	63.0	40.2	56.0	0.163	0.0440	0.270
	0.967	7.0	62.7	39.6	55.7	0.163	0.0432	0.265
Агрегаты (2,5—3,0 мм)	0.718	5.2	72.3	55.2	67.1	0.157	0.0547	0.349
	0.743	4.5	71.3	53.5	66.8	0.161	0.0566	0.352
	0.745	4.5	71.2	53.4	66.7	0.159	0.0542	0.342
	0.758	4.5	70.7	52.7	66.2	0.160	0.0546	0.342
	0.783	4.9	69.7	51.0	64.8	0.160	0.0541	0.338
	0.830	6.1	67.9	48.2	61.8	0.158	0.0500	0.316
	0.843	5.6	67.4	47.3	61.8	0.160	0.0502	0.312
	0.895	6.5	65.5	44.0	59.0	0.157	0.0465	0.296

Однако, если структура почвы нарушена (часть агрегатов деформирована или разрушена), то частично исчезает различие между меагрегатными и внутриагрегатными порами, и диффузия будет происходить с участием внутриагрегатных пор. В пределе, в бесструктурной массе диффузия идет через все внутриагрегатные поры. Из данных табл. 4 следует, что диффузия в воздушно-сухой почве идет довольно быстро со скоростью, лишь в 3—5 раз меньше скорости диффузии в воздухе.

В этой же работе [15] исследовалась скорость диффузии CO_2 в почвах в зависимости от их влажности (табл. 5).

Таблица 5

Значения коэффициента диффузии CO_2 для некоторых почв
в зависимости от их влажности

Почва	Плотность, г/см ³	Удельный вес, г/см ³	Общая пор- истость, %	Влажность, % к объему	Свободные поры, %	$D_a(\text{CO}_2 -$ в воздухе) при температуре опыта	D	$\frac{D}{D_a}$
Обыкновенный глини- стый чернозем	0.846	2.59	67.3	6.2	61.1	0.161	0.0473	0.294
	0.846	2.59	67.3	15.3	52.0	0.161	0.0352	0.218
	0.846	2.59	67.3	23.7	43.6	0.161	0.0261	0.162
	0.846	2.59	67.3	30.6	36.7	0.161	0.0203	0.126
	0.846	2.59	67.3	30.0	37.3	0.160	0.0239	0.149
	0.846	2.59	67.3	28.7	38.6	0.160	0.0267	0.167
	0.846	2.59	67.3	36.1	31.2	0.160	0.0172	0.107
	0.846	2.59	67.3	39.6	21.7	0.160	0.0160	0.100
Распыленный, обыкно- венный глинистый чер- нозем (Каменная степь). Частицы менее 0.25 мм	0.819	2.59	68.4	4.9	63.5	0.161	0.0521	0.323
	0.819	2.59	68.4	13.7	54.7	0.160	0.0342	0.213
	0.819	2.59	68.4	22.6	45.8	0.159	0.0233	0.147
	0.819	2.59	68.4	22.1	46.3	0.159	0.0264	0.174
	0.819	2.59	68.4	28.7	39.7	0.159	0.0166	0.104
	0.819	2.59	68.4	36.0	32.4	0.159	0.0134	0.084
Дерново-слабоподзоли- стая тяжелосуглинистая почва. Полевой образец.	1.46	2.70	45.9	24.5	21.4	0.159	0.0108	0.067
	1.46	2.70	45.9	22.2	23.7	0.158	0.0117	0.074
	1.46	2.70	45.9	19.0	26.9	0.157	0.0123	0.078
Горизонт A_1 , травы 2-ого года пользования								
Дерново-подзолистая тяжелосуглинистая поч- ва. Почвенная корка. Полевой образец	1.30	2.58	49.6	5.1	44.5	0.162	0.0230	0.142
	1.30	2.58	49.6	8.8	40.8	0.161	0.0182	0.117
	1.30	2.58	49.6	12.6	37.0	0.159	0.0148	0.093
	1.30	2.58	49.6	22.2	27.4	0.159	0.0076	0.048
	1.30	2.58	49.6	22.2	27.4	0.161	0.0092	0.056
Дерново-подзолистая тяжелосуглинистая поч- ва. Полевой образец взят на месте вымочки озо- мой ржи	1.13	2.62	56.9	50.2	6.7	0.161	0.0012	0.008
	1.13	2.62	56.9	50.2	6.7	0.158	0.0009	0.006
То же, во воздушно- сухой образец	1.32	2.62	49.7	4.6	45.1	0.158	0.0196	0.123

Было найдено, что с увеличением влажности скорость диффузии уменьшается. Это связано с набуханием почвенных частиц и отключением пор, через которые происходит диффузия газа. Отключение пор более значительно в раздельночастичных бесструктурных и менее — в структурных почвах. Анализ данных эксперимента приводит Н. П. Поясова [56] к качественному выводу о том, что «в увлажненных и влажных почвах в диффузионном переносе участвуют главным образом межагрегатные или вообще некапиллярные поры».

Окончательно, учитывая фактор извилистости (о котором говорилось выше), Н. П. Поясов приходит к следующему выводу о зависимости между коэффициентом диффузии в пористой среде и в воздухе:

$$D = \eta(\kappa - \kappa_0) D_0, \quad (2.113)$$

где κ — общая пористость воздушно-сухих почв, выраженная как часть общего объема;

κ_0 — относительный объем пор, не участвующих в диффузии.

Численные значения, которые может принимать коэффициент извилистости η для системы рыхло упакованных шаров, приводились выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бронштейн И. И., Семендяев К. А. Справочник по математике. Изд-во физ.-мат. лит., М., 1959.
2. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Изд-во иностр. лит., М., 1964.
3. Лыков А. А. Теория теплопроводности. Гостехиздат, М., 1952.
4. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. Изд-во иностр. лит., М., 1948.
5. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. Изд-во физ.-мат. лит., М., 1961.
6. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. Изд-во физ.-мат. лит., М., 1960.
7. Янке Е., Эмде Ф. Специальные функции. Изд-во «Наука», М., 1964.
8. А. Т. Mc Kay Proc. Phys Soc., № 42, 1930, стр. 547.
9. Тимофеев Д. П. Кинетика сорбции. Изд-во АН СССР, М., 1962.
10. Ченмен С., Каулянг Т. Математическая теория неоднородных газов. Изд-во иностр. лит., 1960.
11. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Изд-во иностр. лит., 1961.
12. Панченков Г. М. ДАН, 118, № 4, 1958, стр. 755.
13. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН, 1945.
14. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Изд-во иностр. лит., 1948.
15. Поясов Н. И. Сб. трудов по агроп. физ., вып. 8, 1960, стр. 190.
16. Гилпе М. Б. Тр. Всесоюз. науч.-исс. ин-та удобрений, агрохимии и агропочвоведения им. К. К. Гедройца, вып. 7, 1935.
17. Чернов В. Тр. почвенного ин-та им. В. В. Докучаева, № 20, 1939.
18. Комарова Н. Проблемы советского почвоведения, сб. 4. 1937.
19. Долгов С., Каменева З. Тр. Всесоюз. науч.-исс. ин-та удобрений, агрохимии и агропочвоведения им. К. К. Гедройца. Физика почв., вып. 18, 1937.

20. Приклонский В. А., Окнина И. А. В сб. «Вопросы инженерно-геологического изучения глинистых горных пород СССР». Изд-во АН СССР, 1959, стр. 41.
21. Scott E. T., Hanks R. I. Soil Sci., 94, № 5, 1962, стр. 314.
22. Затепацкая И. П. ДАН, 152, № 3, 1963, стр. 717.
23. Антонов П. Л. В сб. «Геохимические методы поисков нефти», 1950, стр. 60.
24. Lahav N., Bolt G. Soil Sci., 97, 1964, стр. 293.
25. Поспелов Г., Каушанская П., Саратовский Д. Зап. Всесоюз. минералогич. об-ва, вып. 4, 1961, стр. 382.
26. Поспелов Г., Каушанская П. Коллоид. журн., 25, 1963, стр. 215.
27. Поспелов Г., Каушанская П. Изв. Сибирск. отделения АН СССР, сер. «Геология и геофизика», № 5, 1965, стр. 35.
28. Daupes H. A. Proc. Roy. Soc. A97, 1920, стр. 286.
29. Barrer R. M. Trans. Faraday Soc., 35, 1939, стр. 628.
30. Дерягин Б. В. В сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». Изд-во АН СССР, 1958.
31. Антонов П. Тр. НИИ геофиз. и геохим. методов разведки, вып. 2, 1957.
32. Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. Изд-во «Мир», М., 1964.
33. Гельферих Ф. Иониты. Изд-во иностр. лит., М., 1962.
34. Wollny M. Vierteljahrsschr. des Bayrischen Landwirtschaft, Ergänzungsband, Heft 1, 1898.
35. Müntz A., Gandonchon. Annales de la Sc. Agron., 11, 1909, стр. 208.
36. Malpo L., Lefort G. Ann. de la Sc. Agron., 241, 1912.
37. Collin M. C., Whertiny L. I. Agron Res., 11, 1917.
38. Wheething L. Soil Sci., 19, № 4, 1925.
39. Wheething L. Soil Sci., 19, № 6, 1925.
40. Шошин А. Изв. Донского ин-та сельск. хоз-ва, вып. 9, 1929.
41. Лебедев А. Тр. Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева, вып. 3—4, 1930.
42. Польшов В., Быстров С. Почвоведение, 1952, № 3.
43. Чернов В. Тр. Всесоюз. НИИ удобрений, агрохимии и агропочвоведения им. К. К. Гедройца, вып. 7, 1935.
44. Bouldin D., Black C. Soil. Sci. Soc. Proc. 18, 1954, p. 255.
45. Dakshinamurti C. Soil Sci., 88, 209, 1959.
46. Husted R., Low P. Soil Sci., 77, 1954, p. 343.
47. Gardner W., Mayhugh M. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 22, 1958, p. 197.
48. Klute A. Soil Sci., Soc. Amer. Proc. 16, 144, 1952.
49. Scott E. and Hanks R. Soil Sci., 94, 314, 1962.
50. Gardner W., Miklich F. Soil Sci., 93, 271, 1962.
51. Dutt G., Low P. Soil Sci., 93, 195, 1962.
52. Антонов П. Л. Сб. «Прямые методы поисков нефти и газа», Тр. Всесоюз. НИИ ядерной геофизики и геохимии, 1964.
53. Penman H. J. Agric. Sci., 30, 437, 570, 1940.
54. Taylor S. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 14, 55, 1949.
55. C. Van Bavel. Soil Sci., 72, 33, 1951; 73, 91, 1952.
56. Поясов Н. Сб. работ по методике исследования в области физики почв, Л., 1964, стр. 134.
57. Wroblewski S. Wied. Annalen d. Physik, 8, 29, 1879.

АДСОРБЦИЯ И ИОННЫЙ ОБМЕН
РАСТВОРОВ И ГАЗОВ С ПОРОДАМИ

Геохимическая миграция растворов и газов обычно сопровождается взаимодействием веществ с породами. Основными процессами взаимодействия, как отмечено в гл. I, являются адсорбция, ионный обмен и химические реакции. Законы геохимической миграции определяются этими процессами.

В данной главе рассматривается равновесие адсорбции и ионного обмена растворов и газов на горных породах. Вопросы равновесия представляют значительный интерес, так как уравнения геохимической миграции могут быть получены с использованием констант, характеризующих равновесие адсорбции и ионного обмена (гл. IV, V, VI).

§ 18. Понятие об адсорбции

Под сорбцией понимают поглощение газообразных или жидких веществ твердыми телами или жидкостями из окружающего их пространства. Обычно различают адсорбцию и абсорбцию. Адсорбция — это процесс концентрирования вещества на поверхности твердого тела или жидкости (т. е. на поверхности раздела фаз газ — жидкость, газ — твердое тело, жидкость — твердое тело). При абсорбции происходит поглощение вещества всем объемом тела. Вещество, которое адсорбируется, называется адсорбатом, а тело, на котором происходит адсорбция, — адсорбентом. В дальнейшем в качестве адсорбентов мы будем рассматривать только твердые тела.

Причиной адсорбции служат поверхностные явления, которые имеют место на границе раздела фаз. Они обусловлены тем, что силы притяжения, действующие на частицу (атом, молекулу, ион) адсорбента на поверхности, отличаются от сил в объеме. Действительно, на частицу в объеме тела действуют силы притяжения других частиц равномерно со всех сторон, так что равнодействующая сил равна нулю. Силы притяжения, действующие на частицу адсорбента на поверхности, не скомпенсированы, равнодействующая этих сил не равна нулю и направлена перпендикулярно поверхности внутрь (более подробно об адсорбционных взаимодействиях см. работы [1—3]). Благодаря этому поверхность обладает адсорбционными

свойствами; она притягивает и удерживает частицы вещества из соседней фазы (жидкой или газообразной).

Адсорбция тем больше, чем больше поверхность раздела фаз или, в случае твердого тела, чем больше развита поверхность тела. Если поверхности раздела фаз невелики, то роль поверхностных явлений мала, и адсорбцию можно не учитывать. Однако многие тела (угли, силикагели, сажи, почвы, горные породы и т. д.) имеют сильно развитую поверхность, так что при рассмотрении физико-химических процессов с их участием адсорбцию нельзя не учитывать. Поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента, называется удельной поверхностью. Для многих адсорбентов, особенно таких, в объеме которых имеются поры (пористые адсорбенты), удельная поверхность может достигать тысячи квадратных метров на грамм.

Различают физическую и химическую адсорбцию или хемосорбцию. При хемосорбции между адсорбатом и частицами адсорбента на поверхности протекает химическая реакция с образованием нового соединения. При физической адсорбции адсорбат стремится, не меняя своей химической природы, самопроизвольно занять всю поверхность адсорбента. Препятствует этому процесс, противоположный адсорбции, — десорбция, вызванная, как и диффузия, стремлением к равномерному распределению вещества вследствие теплового движения. Поэтому физическая адсорбция является обратимым процессом (см. гл. IV) в том смысле, что она протекает как в прямом, так и в обратном направлении. В результате устанавливается адсорбционное равновесие, при котором число адсорбирующихся и десорбирующихся в единицу времени частиц одинаково. Таким образом, адсорбционное равновесие является динамическим, или подвижным, равновесием. Важнейшей характеристикой адсорбционного равновесия является изотерма адсорбции, которая дает зависимость количества адсорбированного вещества при постоянной температуре от равновесного давления или концентрации адсорбата. Количество адсорбированного вещества выражают в граммах на 1 см² поверхности или, если площадь поверхности неизвестна, в граммах на 1 г или 1 см³ адсорбента. Наиболее типичная изотерма адсорбции приведена на рис. 8 (изотерма I). При высоких давлениях (концентрациях) наступает насыщение $q = q_0$, при котором вся поверхность адсорбента занята адсорбируемым веществом. Для описания изотерм Фрейндлихом было предложено эмпирическое уравнение. Для адсорбции газов:

$$q = KP^n, \quad (3.1)$$

где P — давление газа;

K и n — постоянные величины, определяемые из опыта, обычно $n \approx 0,2 \div 1$.

Для адсорбции из жидких растворов:

$$q = KC^n, \quad n \approx 0,2 \div 0,5. \quad (3.2)$$

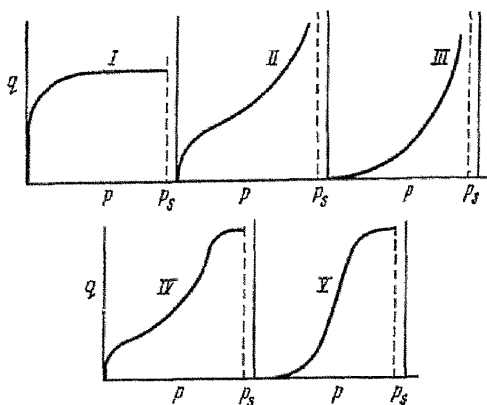
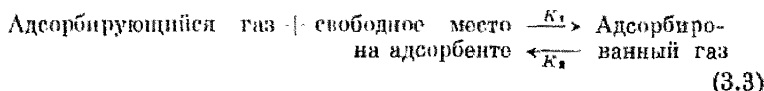


Рис. 8. Пять типов изотерм адсорбции (I — лэнгмюровская, II — S-образная. Остальные типы специальных названий не имеют). P_s — давление насыщенных паров

Уравнения (3.1), (3.2) плохо описывают начальный участок изотерм и не характеризуют насыщение; они справедливы для интервала средних давлений и концентраций. Опытные изотермы в целом лучше подчиняются теоретически уравнениям, которые рассматриваются ниже.

§ 19. Изотермы адсорбции газов и паров на однородной поверхности

Чаще всего поверхность адсорбента неоднородна. Однако простые теоретические закономерности могут быть получены только для адсорбентов с однородной поверхностью, на которой концентрация «свободных мест» одинакова в любой точке. Примером такой поверхности может служить прокаленная сажа [3]. Процесс адсорбции индивидуального газа можно рассматривать формально, как следующую обратимую (см. гл. IV) химическую реакцию:



где K_1 и K_2 — константы скоростей адсорбции и десорбции соответственно.

Обозначим через q_0 концентрацию свободных мест на адсорбенте до начала адсорбции. Предположим, что каждая молекула адсорбированного газа занимает одно свободное место. В результате адсорбции на поверхности образуется мономолекулярный адсорбционный слой (мономолекулярная адсорбция), толщина которого определяется размерами молекул адсорбата. Тогда, если концентрация адсорбированного газа в момент времени t равна q , то концентрация

свободных мест в момент t окажется равной $q_0 - q$. В соответствии с основным постулатом химической кинетики (гл. IV) уравнение скорости реакции (3.3) имеет вид:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_1 P (q_0 - q) - K_2 q. \quad (3.4)$$

При равновесии скорость прямой реакции равна скорости обратной, т. е. $\frac{\partial q}{\partial t} = 0$. Связь между количеством адсорбированного газа q и давлением при равновесии выразится следующим образом:

$$q = \frac{q_0 K P}{1 + K P} = \frac{a P}{1 + b P}, \quad (3.5)$$

$$K = \frac{K_1}{K_2}, \quad a = q_0 K, \quad b = K, \quad (3.6)$$

где $K = \frac{K_1}{K_2}$ — константа равновесия реакции (3.3).

Впервые уравнение (3.5) было получено Лэнгмюром и называется уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра. При малых давлениях ($K P \ll 1$) получим:

$$q = q_0 K P = K' P, \quad (3.7)$$

т. е. величина адсорбции пропорциональна давлению адсорбата. Формула (3.7) — уравнение изотермы адсорбции Генри; где K' — константа Генри или, как будем называть ниже, коэффициент адсорбции.

Если мономолекулярная адсорбция происходит из смеси газов, то аналогично можно вывести выражение для изотермы адсорбции i -компонента ($i = 1, 2, \dots, n$) смеси:

$$q_i = \frac{q_0 K_i P_i}{1 + K_1 P_1 + K_2 P_2 + \dots + K_i P_i + \dots + K_n P_n}, \quad (3.8)$$

где P_i ($i = 1, 2, \dots, n$) — парциальное давление i -компонента;

K_i ($i = 1, 2, \dots, n$) — константа равновесия реакции (3.3), записанной для i -вещества.

Опытные изотермы адсорбции газов на многих адсорбентах подчиняются уравнениям (3.5), (3.8), причем малым давлениям, в соответствии с формулой (3.7), всегда отвечает линейный участок. Исключение составляют изотермы адсорбции паров, которые начинают отклоняться от теоретической зависимости (3.5) в области больших давлений (при приближении P к давлению P_s насыщенного пара жидкости при данной температуре). Изотермы имеют вид, изображенный на рис. 8 (изотерма II). Дальнейший рост адсорбции после того, как образовался мономолекулярный слой, объясняется тем, что при приближении P к P_s начинается полимолекулярная адсорбция, при которой появляются второй, третий и т. д. слой

адсорбированных молекул. Процесс заканчивается объемной конденсацией при $P = P_*$. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции выведено Брунауэром, Эмметтом и Теллером и сокращенно называется уравнением БЭТ. Нами оно не рассматривается.

§ 20. Адсорбция газов и паров пористыми адсорбентами

Если величина удельной поверхности непористых адсорбентов не более $10 \text{ м}^2/\text{г}$, то удельная поверхность пористых адсорбентов достигает тысячи квадратных метров на 1 г [1,3] благодаря тому, что весь объем адсорбента пронизан тонкими порами. Адсорбция на тонкопористых адсорбентах обладает рядом особенностей. В узких порах адсорбционные силы притяжения стенок, действующие на молекулу, складываются, поэтому адсорбция в них происходит более интенсивно, чем в широких порах.

Из-за неоднородности пор в реальном сорбенте концентрация адсорбата перестает быть одинаковой в любой точке, так что приведенный выше вывод для изотермы Лэнгмюра не может быть распространен на адсорбцию пористыми адсорбентами. Однако опытные данные достаточно хорошо описываются изотермами адсорбции Лэнгмюра, Генри и БЭТ [хотя константы a и b уже не имеют такого ясного физического смысла, как в (3.5)].

Характерная особенность адсорбции паров на тонкопористых адсорбентах заключается в том, что изотерма имеет вид, аналогичный при полимолекулярной адсорбции (рис. 8, изотерма II).

Природа этого явления другая, чем при адсорбции на однородных поверхностях, и заключается в том, что в тонких порах вследствие образования вогнутых менисков пары конденсируются при давлении, меньшем давления насыщенного пара жидкости при данной температуре [1,3]. Вогнутые мениски образуются в результате слияния слоев адсорбированных молекул, образовавшихся на стенках тонкой поры при условии, что жидкость смачивает стенки. Как показал Томсон, чем больше кривизна вогнутого мениска, тем меньше давление пара над ним. Следовательно, над вогнутыми менисками пар становится насыщенным и конденсируется в тонких порах при $P < P_*$. Это явление носит название капиллярной конденсации и объясняет быстрый рост сорбируемости с давлением (рис. 8, изотерма II).

В ряде случаев лучше согласуются с опытом данные, полученные при использовании других изотерм адсорбции. В качестве примера приведем изотерму адсорбции Дубинина-Радужкевича [4], которая описывает сорбцию органических веществ на активных углях:

$$q = \frac{W_0}{V} e^{-\frac{BV^*}{\beta^2 \lg \left(\frac{C_0}{C} \right)^2}}, \quad (3.9)$$

где W_0 и B — структурные характеристики адсорбента;
 β — коэффициент аффинности [4];

C_* и C — концентрация насыщенного пара и равновесная концентрация, соответствующая величине адсорбции q ;
 V — молярный объем пара в ожиженном состоянии.

Величина адсорбции газа зависит также от температуры и размеров пор адсорбента [3, 4]. Зависимость количества адсорбированного газа или пара от температуры при постоянном давлении дается изобарой адсорбции. При повышении температуры количество адсорбированного газа уменьшается, что характерно для физической адсорбции. Основные типы изотерм сорбции газов представлены на рис. 8.

§ 21. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел

Адсорбцию из растворов подразделяют на молекулярную адсорбцию неэлектролитов и адсорбцию электролитов. Молекулярная адсорбция из растворов отличается от адсорбции индивидуального газа тем, что раствор состоит по крайней мере из двух компонентов: растворенного вещества и растворителя, каждый из которых адсорбируется. Таким образом, имеет место адсорбция из смеси, при которой между молекулами растворенного вещества и растворителя возникает конкуренция за «свободные места» на адсорбенте. Однако адсорбция растворителя, как правило, невелика. Опытные данные показывают, что адсорбция из растворов (несмотря на наличие осложняющих обстоятельств) в большинстве случаев подчиняется изотерме адсорбции Лэнгмюра:

$$q = \frac{aC}{1 + bC}, \quad (3.10)$$

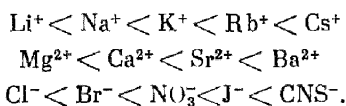
а для малых концентраций — изотерме Генри:

$$q = KC. \quad (3.11)$$

Величина адсорбции вещества зависит также от природы растворителя, температуры, размеров пор и других свойств системы [3, 5].

Адсорбция электролитов весьма специфична и обычно имеет место, когда поверхность адсорбента заряжена (построена из ионов или полярных молекул). В силу электростатического притяжения поверхность адсорбирует противоположно заряженные ионы; противоионы остаются вблизи адсорбированных, образуя двойной электрический слой [5]. На адсорбцию электролитов основное влияние оказывает природа ионов. Чем больше заряд иона, тем он лучше адсорбируется (например, Al^{3+} лучше адсорбируется, чем Mg^{2+} , а Mg^{2+} лучше Na^+). Ионы одинаковой валентности адсорбируются тем лучше, чем больше их радиус. Это связано с тем, что при уменьшении радиуса иона увеличивается его гидратация или сольватация [5], что приводит к уменьшению электростатического взаимодействия с заряженной поверхностью адсорбента, т. е. к уменьшению адсорбции. По возрастающей степени сорбируемости ионы

могут быть расположены в следующие так называемые лиотропные ряды [5]:



§ 22. Ионный обмен

Пусть на поверхности твердого тела адсорбирован электролит. При помещении адсорбента в раствор другого электролита будет происходить самопроизвольный процесс обмена ионов между адсорбентом и раствором. Ионный обмен протекает до установления равновесия, при котором адсорбент и раствор содержат ионы в определенном количественном соотношении. Обычно обмен происходит не только с ионами на поверхности, но и с ионами в объеме, образующимися в результате диссоциации молекул адсорбента. Твердые вещества, способные к объемному обмену ионов, называются ионитами [6, 7]. Схематически ионит можно представить [6] состоящим из каркаса, связанного валентными силами. Каркас обладает избыточным зарядом (положительным или отрицательным), который компенсируется противоположно заряженными ионами (противоионами). Противоионы внутри каркаса подвижны и при помещении ионита в электролит могут замещаться ионами из раствора. В зависимости от знака заряда противоионов различают катиониты (положительный заряд) и аниониты (отрицательный заряд противоионов). Так как система ионит — раствор в любой момент времени должна быть электронейтральной, то в обмен на каждый эквивалент иона, поглощенного из раствора, ионит отдает в раствор один эквивалент другого иона с зарядом того же знака. Таким образом, в отличие от адсорбции, ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение ионов.

Концентрация способных к обмену противоионов в ионите характеризует его обменную емкость. Емкость ионитов выражают обычно в миллиграммэквивалентах на грамм обменника (она не превышает нескольких мг·эв/г).

Обмен ионов обычно сопровождается побочными процессами проникновения растворителя и растворенного вещества в поры ионита. Поглощение растворителя вызывает набухание ионита. Необменное поглощение электролита мало; в дальнейшем изложении оно не учитывается.

В работах многих авторов [8—14] установлено, что ионный обмен является обратимым процессом, подчиняющимся закону действующих масс [3]. Реакция обмена одновалентных ионов на катионите может быть записана в виде:



где A^+ , B^+ — обменивающиеся катионы;

AR , BR — ионные формы обменника.

В соответствии с законом действующих масс [3] термодинамическая константа равновесия обмена (3.12) имеет вид:

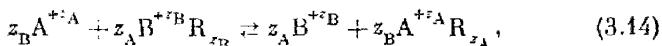
$$K_B^A = \frac{a_{B+}^{z_B} a_{AR}}{a_{A+}^{z_A} a_{BR}}, \quad (3.13)$$

где a_{A+} , a_{B+} — активности ионов [3] в растворе;

a_{BR} , a_{AR} — в катионите.

Константа равновесия K_B^A является величиной постоянной для рассматриваемой ионнообменной реакции (3.12) и зависит только от температуры.

Для процесса обмена катионов, записанного в общем виде:



где z_A и z_B — валентности ионов А и В,

термодинамическая константа равновесия примет вид:

$$K_B^A = \frac{a_B^{z_A} a_{AR}^{z_B}}{a_A^{z_B} a_{BR}^{z_A}}. \quad (3.15)$$

Если численное значение константы равновесия K_B^A известно, то формулы (3.13), (3.15) позволяют рассчитать концентрации обменивающихся ионов при равновесии, когда известны коэффициенты активности ионов в растворе и в ионите. Коэффициенты активности ионов вычисляются разными методами [3, 12—16].

Применение закона действующих масс к ионному обмену без учета коэффициентов активности приводит к выражению:

$$K_c = \frac{C_B^{z_A} q_{AR}^{z_B}}{C_A^{z_B} q_{BR}^{z_A}}, \quad (3.16)$$

где C_A , C_B — концентрации обменивающихся ионов в растворе;

q_{AR} , q_{BR} — в фазе смолы;

K_c — коэффициент равновесия [6].

Коэффициент равновесия не является постоянной величиной; он зависит от концентрации раствора и количественного соотношения между ионами А и В в ионите. И только при обмене одновалентных ионов из разбавленных растворов коэффициент равновесия в первом приближении может считаться постоянной величиной. Тогда отношение средних коэффициентов активности ионов в растворе примерно равно единице, а фаза смолы может быть принята за идеальный твердый раствор, в котором активности пропорциональны концентрациям ионов в фазе смолы. Тогда термодинамическая константа равновесия K_B^A из формулы (3.13) [величина, постоянная для ионно-

обменной реакции (3.12)] будет близка к K_e из выражения (3.16). Ионнообменное равновесие характеризуется также изотермой ионного обмена [6], которая дает зависимость концентрации растворенного вещества в ионите от концентрации его в растворе. Концентрации обычно выражают в миллимолях или миллиграмм-эквивалентах на грамм ионита и 1 см^3 раствора или в эквивалентных долях. Типичные изотермы ионного обмена приведены на рис. 9. Аналитическое выражение для изотермы может быть получено из выражения (3.16). При этом для обмена равновалентных ионов оказывается (см. рис. 9), что при $K_e = 1$ имеет место линейная изотерма (2), при $K_e < 1$ — выпуклая (1) и, наконец, при $K_e > 1$ — вогнутая изотерма (3). При обмене разновалентных ионов вид изотермы определяется валентностями обменивающихся ионов.

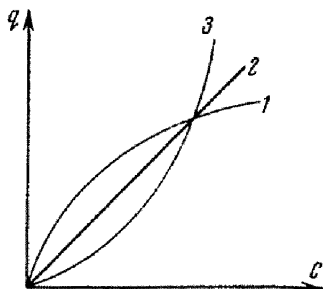


Рис. 9. Три типа изотермы адсорбции: 1 — выпуклая, 2 — линейная, 3 — вогнутая

Константа равновесия ионного обмена слабо зависит от температуры и уменьшается с ее ростом. Это указывает на то, что тепловой эффект реакции ионного обмена невелик [6], не больше $10 \text{ ккал.моль}^{-1}$.

§ 23. Понятие о хемосорбции

Химическая адсорбция, или хемосорбция, в отличие от рассмотренной выше физической адсорбции сопровождается образованием химических связей между поверхностью и адсорбированными молекулами, т. е. перераспределением электронов между молекулами адсорбата и адсорбента. Природа образующихся связей определяется в первую очередь электронной структурой адсорбента [15].

Хемосорбция газов наблюдается [15] на чистых металлических поверхностях, на угле, окислах металлов и т. п. Хемосорбция про-

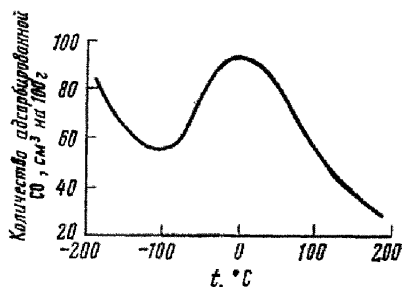


Рис. 10. Изобара адсорбции окисом углерода палладием

исходит также при гетерогенном катализе [15]. Часто физическая адсорбция переходит при повышении температуры в хемосорбцию. На рис. 10 представлена изобара ($P = \text{const}$) адсорбции CO палладием [5]. При низких температурах происходит только физическая

адсорбция, уменьшающаяся с ростом T . Рост адсорбции, наблюдающийся при дальнейшем повышении температуры, объясняется хемосорбцией СО на палладии. При низких T хемосорбция не происходит потому, что она требует значительной энергии активации [3, 15] ($10 + 30$ ккал/моль, как и химические реакции, см. гл. IV). Уменьшение количества адсорбированного вещества при высоких температурах объясняется разрывом химических связей между адсорбатом и адсорбентом, т. е. десорбцией.

Значительный тепловой эффект (выделяется более 20 000 ккал/моль) отличает хемосорбцию от физической адсорбции. Повышение температуры до известного предела также в отличие от физической адсорбции увеличивает хемосорбцию (см. рис. 10). Это связано с тем, что хемосорбция является химической реакцией, которая требует заметной энергии активации. Однако в некоторых случаях не удается провести резкую грань между обоими видами адсорбции.

Изотермы хемосорбции имеют разный вид в зависимости от изученных систем. Для разных систем хемосорбция описывается либо уравнением (3.5) изотермы Лэнгмюра, либо уравнением Фрейндлиха (3.1) и Темкина [16] (последнее нами не рассматривается).

§ 24. Равновесие ионного обмена в почвах

Теоретические и экспериментальные исследования по равновесию ионного обмена на природных объектах [8—10, 17—40, 109—132] касались в основном обмена ионов на почвах и минералах. Не останавливаясь на ранних работах по ионному обмену на минералах, опубликованных еще в прошлом веке (работы Уэя, Лемберга и др.), рассмотрим ионный обмен на почвах. Особенности ионного обмена на почвах связаны с наличием органического поглощающего комплекса почв [41]. Однако термодинамика обычно рассматривает процессы ионного обмена независимо от механизма связывания ионов. Поэтому теоретические представления, касающиеся равновесия ионного обмена на почвах, могут быть распространены на ионный обмен в горных породах.

Рассматривая ионный обмен в почвах как обратимую реакцию, Гапон для обмена одновалентных ионов (3.13) предложил следующее уравнение [9]:

$$\frac{q_{AR}}{q_{BR}} = K_c \frac{C_A}{C_B}; \quad K_c = \text{const.} \quad (3.17)$$

Обмен разновалентных ионов [уравнение (3.14)] по Гапону [9] подчиняется следующей зависимости:

$$\frac{q_{AR}}{q_{BR}} = K_c \frac{C_A^{1/z_A}}{C_B^{1/z_B}}. \quad (3.18)$$

Это уравнение может быть выведено [27, 28] на основе дифференциального уравнения Пуассона применительно к двойному электрическому слою [5].

В. П. Никольским было предложено следующее уравнение для обмена разновалентных ионов на почве [40, 17]:

$$\frac{q_{AR}^{1/z_A}}{q_{BR}^{1/z_B}} = K \frac{a_A^{1/z_A}}{a_B^{1/z_B}}. \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) может быть получено из равенства (3.15), если в последнем заменить активность ионов в фазе смолы на концентрацию, возвести обе части получившегося равенства в степень $\frac{1}{z_A \cdot z_B}$

и обозначить $K_B^A \frac{1}{z_A \cdot z_B}$ через K . Использование вместо константы термодинамического равновесия K_B^A величины $K = (K_B^A)^{\frac{1}{z_A \cdot z_B}}$ удобно по ряду соображений, поэтому в отечественной литературе (в отличие от зарубежной) обычно равновесие ионного обмена характеризуют константой термодинамического равновесия K .

Во многих работах [9, 10, 17—22, 24—26] была установлена эквивалентность и обратимость обмена на почвах катионов щелочных и щелочноземельных металлов. При обмене ионов одинаковой валентности выполняется уравнение закона действующих масс в форме равенства (3.17) [19, 24—25], т. е. коэффициент равновесия K_e является величиной, постоянной для данного обмена. Численные значения K_e для обмена $\text{NH}_4\text{R} + \text{K}^+ \rightleftharpoons \text{KR} + \text{NH}_4^+$ на легкосуглинистой и песчаной почвах оказались равными (1,37 и 1,9 соответственно [25]), что указывает на зависимость ионнообменного равновесия от свойств почвы. Последнее справедливо в случае, когда имеют дело с почвами, резко различающимися по своим физическим и химическим свойствам.

Изучение обмена разновалентных катионов [23], а также катионов тяжелых металлов (Cu^{+2} , Hg^{+2}) [21] на почвах показало, что закон действующих масс в форме равенства (3.17) не выполняется [величина K_e в уравнении (3.17) перестает быть постоянной для данного обмена]. Как правило, это не означает, что обмен катионов на почвах не является эквивалентным и обратимым. Действительно, если ионная сила электролита мало менялась в течение опыта, то уравнение (3.17) выполнялось [21]. Последнее объясняется тем, что при постоянной ионной силе активности ионов в растворе могут быть заменены концентрациями. Тогда уравнение (3.19), являющееся более строгой записью закона действующих масс, совпадает с уравнением (3.17). Исключение составляет обмен Са почвы на Hg^{+2} и Cu^{+2} , который не подчиняется закону действующих масс и не является обратимым [21]. Поглощенные почвой ионы Hg^{+2} , Cu^{+2}

практически не вытесняются ионами Ca^{+2} . В этом случае происходит хемосорбция ртути и меди с необратимым образованием химических соединений на поверхности почвы. Хемосорбция Ca^{+2} и Hg^{+2} объясняется их гидролизом, в результате чего медь и ртуть включаются в состав анионов, которые поглощаются необратимо. Явление необратимой сорбции других анионов (SO_4^{-2} , PO_4^{-3}) в почвах было исследовано в ряде работ [37, 38 и др.].

Численные значения коэффициентов равновесия K_c , полученные в ряде работ [19—22, 24, 25] для обмена различных ионов, сведены в табл. 6.

Видно, что величины K_c мало отличаются от единицы. Это указывает на то, что изотермы ионного обмена близки к линейным.

Таблица 6

Численные значения коэффициента равновесия K_c

Почвы и породы	K_c	Авторы
Почва черноземная	$K_{\text{K}, \text{NH}_4} = 2.617$	Антипов-Каратаев и др. [27]
	$K_{\text{Ca}, \text{Mg}} = 3.307$	
Почва подзолистая	$K_{\text{Ca}, \text{Mg}} = 4.112$	
Почва красноземная	$K_{\text{Ca}, \text{Mg}} = 4.055$	
Бентонит	$K_{\text{K}, \text{NH}_4} = 2.427$	
	$K_{\text{Ca}, \text{Mg}} = 2.159$	Поляков [30]
Каолин	$K_{\text{K}, \text{NH}_4} = 1.485$	
Почва глинистая	$K_{\text{NH}_4, \text{K}} = 1.37$	
Почва глинистая,	$K_{\text{NH}_4, \text{K}} = 1.93$	
Почва супесчаная	$K_{\text{NH}_4, \text{K}} = 1.90$	

На основе проведенных исследований авторы установили [20—21] следующий ряд сорбируемости ионов на черноземной почве:

$$\text{Pb}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}. \quad (3.20)$$

§ 25. Исследование адсорбции и ионного обмена на горных породах

Исследование взаимодействия природных минералов с растворами электролитов показало, что большинство минералов обладает ионообменными свойствами. Как правило, такие минералы представляют собой кристаллические силикаты [6]. К числу минералов, способных к обмену катионов, относятся в первую очередь цеолиты:

аналитици $\text{Na}[\text{Si}_2\text{AlO}_6]\text{H}_2\text{O}$, шабазит $(\text{Ca}, \text{Na})[\text{Si}_2\text{AlO}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гармотом $(\text{K}_2\text{Ba})[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, гейландит $\text{Ca}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, натролит $\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти минералы имеют правильную жесткую кристаллическую решетку, в которой часть ионов Si^{+4} заменена Al^{+3} ; недостающий положительный заряд (в силу разного заряда ионов Al^{+3} и Si^{+4}) компенсируется ионами щелочных или щелочноземельных металлов, которые не связаны с какими-либо определенными местами в решетке. Эти катионы способны к обмену с катионами из раствора [6]. Цеолиты имеют сорбционные полости, в которые ведут окна малых размеров, сравнимых с молекулярными. Поэтому сорбция на цеолитах весьма чувствительна к размеру сорбируемых молекул. В связи с этим цеолиты подразделяются на отдельные типы в зависимости от размеров входных окон в сорбционной полости.

К числу катионообменников относятся монтмориллонит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\text{H}_2\text{O}$ и бейделлит $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_4\text{OH}]\text{H}_2\text{O}$, которые в отличие от цеолитов имеют рыхлую слоистую структуру [6]. Поэтому они значительно набухают в воде. Следующие катионообменники — глаукониты (железоалюмосиликаты, содержащие калий) имеют жесткую структуру с мелкими порами. Поэтому обмен катионов происходит в основном на поверхностях кристаллов [6].

Некоторые алюмосиликаты способны к обмену как катионов, так и анионов. Например, монтмориллонит, каолинит и полевые шпаты группы содалита и канкринита [6] обменивают гидроксильные ионы на хлор, сульфат- и фосфат-ионы. Анионитами являются апатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{F}$ и гидроксилапатит $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{OH}$. Некоторые сорта каменных углей, большинство бурых углей и антрациты также обладают ионнообменными свойствами [6].

Широкие исследования адсорбционных свойств горных пород были проведены В. Т. Быковым и его сотрудниками [42—51] в связи с поисками дешевых природных сорбентов для промышленного использования. Природными сорбентами являются в первую очередь высокодисперсные породы с удельной поверхностью, достигающей десятков и сотен квадратных метров. В. Т. Быков [42—43] выделяет следующие основные типы природных сорбентов: 1) пепловые туфы и продукты их выветривания; 2) агломератные туфы шлаковых конусов вулканов и продукты глубокого выветривания туфов; 3) глины (монтмориллонитовые, бентонитовые, каолиновые) — продукты перераспределения вещества выветривания изверженных пород; 4) диатомиты. Удельная поверхность каолиновых глин колеблется от 17 до 65 $\text{м}^2/\text{г}$; бентонитовых — 40—96 $\text{м}^2/\text{г}$ и пепловых туфов — 20—95 $\text{м}^2/\text{г}$. Эти горные породы являются хорошими адсорбентами и находят применение в промышленности. Высокая сорбционная способность разложенных пепловых и агломератных туфов объясняется образованием в их порах частиц глинистых минералов — галлуазита и монтмориллонита, — происходящим в процессе выветривания. Как показали исследования, сорбционная способность туфов

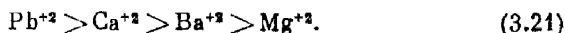
уменьшается с увеличением глубины залегания, что обусловлено меньшим выветриванием туфов на глубине.

Е. А. Матеровой [52] обстоятельно исследован обмен Na^+ , Li^+ , Ag^+ , Ba^{+2} на глауконите, который предварительно переводился в водородную форму. Обмен катионов происходит за счет отрицательно заряженного глауконита из-за диссоциации поверхностных молекул. На поверхности образуется двойной электрический слой, катионы которого обмениваются с катионами из раствора. Влияние природы иона на его поглощение определяется лиотропными рядами. Обменная емкость глауконита довольно значительна (порядка 15—25 мг·экв на 100 г). Обмен анионов на глауконите отсутствует.

Е. А. Матеровой [52] доказана эквивалентность и обратимость обмена катионов на глауконите. Показано, что обмен катионов подчиняется закону действующих масс в форме [3,19]. Изучение обмена при разных рН раствора показало, что количество поглощенных катионов линейно возрастает с ростом рН.

Н. Ф. Ермоленко и Л. Н. Ширинской [53] изучалась обменная адсорбция ионов щелочных и щелочноземельных металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2}) на различных глинах, взятых в кальциевой и бариевой формах. Было найдено, что обменная емкость Ca^{+2} -глины равна 68 мг·экв на 100 г глины; обменная емкость Ba^{+2} -глины — 23,4 мг·экв. При изучении обмена Na^+ и K^+ на Ca^{+2} -глине было установлено, что K^+ адсорбируется лучше Na^+ . Во всех случаях Ca^{+2} десорбировался из глины в больших количествах, чем Ba^{+2} , что указывает на селективность поглощения глиной катионов щелочноземельных металлов из смеси ($\text{Ca}^{+2} > \text{Ba}^{+2}$). Авторы установили, что обмен одновалентных и разновалентных катионов на глинах является эквивалентным и обратимым.

Исследование поглощения щелочных и щелочноземельных металлов на глинах различного состава (монтмориллонитовых, каолиновых) проводились Антиповым-Каратаевым и его сотрудниками [19—22]. Качественно результаты аналогичны полученным при изучении обмена на почвах. Ряд сорбируемости катионов на монтмориллонитовой глине следующий:



Рядом авторов [54] изучалась адсорбция CuSO_4 на следующих минералах: пирите, халькопирите, галените, смитсоните и каламине в зависимости от рН раствора. Исследование было проведено в связи с тем, что в процессах флотации происходит адсорбция CuSO_4 на этих минералах. Было установлено, что при малых концентрациях CuSO_4 ($< 3,2$ мг/л) изотерма адсорбции линейна; при увеличении концентрации линейность нарушается. Зависимость величины адсорбции от рН раствора сложна и характеризуется наличием максимума. Так, на пирите максимум адсорбции наблюдался при рН=9,5, на халькопирите — при рН=7,0.

Ю. А. Кокотовым и др. [55] изучалась адсорбция Sr^{90} и Cs^{137} (двух долгоживущих продуктов деления ядер урана) различными почвами и глинами в зависимости от присутствия других ионов и от pH раствора. Цель исследования заключалась в том, чтобы показать, какова величина адсорбции этих изотопов почвами и каким образом их можно удалить из корнеобитаемого слоя. Найдено, что Sr^{90} адсорбируется обратимо. Зависимость коэффициента распределения Sr^{90} от pH раствора характеризуется наличием одного или двух максимумов. При добавлении к раствору, содержащему Sr^{90} , ионов Ca^{+2} количество адсорбированного Sr^{90} начинает уменьшаться при

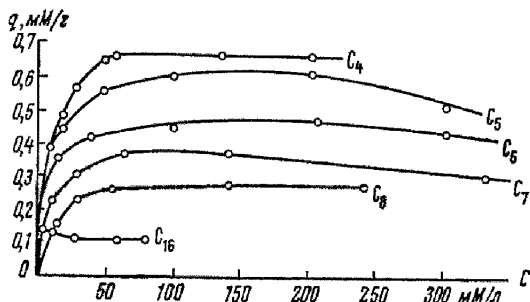


Рис. 11. Изотермы адсорбции нормальных спиртов на разложившемся лещадном туфе из раствора в гексане

Индексом около символа C указывают на число элементов углерода в молекуле спирта

концентрации $\text{Ca}^{+2} > 0,01\text{н}$. Это объясняется тем, что при малых количествах ионов Ca^{+2} не конкурирует с адсорбированным стронцием. Если же количество Ca^{+2} в растворе превосходит емкость поглощения почвы, то Ca^{+2} преимущественно адсорбируется и вытесняет Sr^{90} из почвы. Следовательно, Sr^{90} может быть удален из корнеобитаемого слоя промывкой достаточно концентрированными растворами солей (например, раствором CaCl_2 концентрации 0,01н и выше). Изучение адсорбции Cs^{137} дерновоподзолистой почвой, южным черноземом и каолином показало, что почвы обладают большой сорбционной емкостью [коэффициент распределения — отношение количества адсорбированных ионов к количеству ионов в растворе — $K \approx (1,0—1,6) \cdot 10^7$]. При этом цезий, вероятно, адсорбируется необратимо. Количество адсорбированного Cs^{137} уменьшается в присутствии NH_4^+ , K^+ и других ионов; однако из-за больших величин K удалить адсорбированный Cs^{137} из почвы промывкой солевыми растворами более трудно, чем Sr^{90} .

С. К. Де [56] изучал адсорбцию фосфатов $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$; H_3PO_4 на монтмориллоните, взятом в NH_4^+ , Na^+ , K^+ и Li^+ -формах. Было найдено, что различные формы

монтмориллонита могут быть расположены в ряд по убывающей адсорбционной способности:



Адсорбция уменьшалась также с уменьшением pH раствора фосфатов и носила во всех случаях обменный характер, так как при приготовлении катионных форм из минерала вытеснялись различные количества Al^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} .

В рассмотренных выше работах исследовался ионный обмен на минералах. Молекулярная адсорбция органических веществ на горных породах изучалась В. Т. Быковым и другими с целью охарактеризовать адсорбционные свойства пород. На рис. 11 представлены изотермы адсорбции гомологического ряда спиртов из гексана на разложившемся пепловом туфе. С увеличением размеров молекул адсорбируемого вещества адсорбция падает, что связано с уменьшением числа доступных для сорбции пор.

Аналогичные результаты получены для сорбции жирных кислот из гексана и нормальных спиртов из четыреххлористого углерода на различных породах (туфы, глины, диатомиты).

§ 26. Адсорбция газов на породах

Экспериментальное исследование адсорбции газов в горных породах было предпринято в основном в связи с поисками дешевых природных сорбентов для промышленного применения [46—51] и с целью интерпретации результатов «газовой съемки» [57].

В. Э. Вассерберг [57] исследовал адсорбцию предельных углеводородов (метана, этана, пропана, бутана и пентана) на различных породах с поверхности (глубины залегания 2—3 м) и по разрезу скважин. В основном это были глины, песчаники и известняки. Величины адсорбции для всех исследованных паров оказались малыми; так, количество адсорбированного метана лежало в пределах 0,04—0,1 см³ газа на 1 г адсорбента при давлении 760 мм Hg. С увеличением молекулярного веса сорбируемого газа величина адсорбции увеличивалась, особенно при переходе от бутана к пентану.

В. Э. Вассерберг объясняет это тем, что температура кипения пентана мала (36° С), и при температуре опыта начинает сказываться капиллярная конденсация адсорбированного вещества.

Автору не удалось установить однозначной зависимости между сорбционной способностью пород и их петрографической характеристикой. Только в первом приближении можно считать, что сорбционная способность глин выше, чем известняков. Изучение адсорбции метана на породах при различных температурах показало, что с увеличением температуры адсорбция уменьшается.

Выводы, которые даются в указанной работе [57], могут быть сформулированы следующим образом: 1) отсутствие однозначного соответствия между сорбционной способностью пород и их петро-

графической характеристикой делает нецелесообразным изучение сорбционной способности основных породообразующих минералов, так как из этих данных не удастся рассчитать сорбционную способность сложных пород; 2) поток углеводородных газов, диффундирующих от залежи к дневной поверхности, обедняется теми высшими углеводородами, которые способны к капиллярной конденсации. Поэтому в составе «тяжелой фракции» газов, отобранных на поверхности, углеводороды выше пропана должны присутствовать в малых количествах; 3) так как сорбция легких углеводородов мала, то за геологическое время успевает установиться равновесие между газом и породой, после чего количество диффундирующих углеводородов остается постоянным.

Сделанные выводы носят качественный характер. Количественно влияние адсорбции на диффузию вмещаемых веществ будет рассмотрено в гл. VI.

В работах В. Т. Быкова и др. [46—51] исследовалась адсорбция паров органических веществ на различных природных сорбентах с целью выявить структурные типы сорбентов. Изотермы адсорбции (кружки) и десорбции (точки) паров бензола на различных туфах и диатомитах, являющихся продуктами выветривания агломератных туфов древнечетвертичных вулканов, приведены на рис. 12. Все изотермы имеют S-образный вид, что объясняется капиллярной конденсацией паров бензола. При этом оказалось, что величина адсорбции возрастает у разложившихся пепловых туфов. Анализ изотерм по методу Брунауэра — Энетта — Теллера показывает, что удельная поверхность пепловых туфов порядка $25\text{--}35 \text{ м}^2/\text{г}$, а разложившихся пепловых туфов — $38\text{--}40 \text{ м}^2/\text{г}$. Более высокими сорбционными свойствами обладают разложившиеся агломератные туфы; удельная поверхность их $70\text{--}90 \text{ м}^2/\text{г}$. Диатомиты по сорбционной способности близки к липаритовым пепловым туфам и продуктам их выветривания.

В ряде работ [47—48] исследовалась адсорбция паров воды и гептана на образцах разложившегося пеплового туфа. Изотермы адсорбции имеют S-образную форму. На рис. 13 видно, что изотермы адсорбции (кружки) и десорбции (точки) паров воды не совпадают по всей кривой (необратимый гистерезис). Это объясняется по всей вероятности хемосорбцией водяных паров. Исследование адсорбции гептана на породах разной увлажненности показало [48], что с увеличением влажности адсорбция уменьшается, причем в пределах влажности $5\text{--}20\%$ уменьшение происходит по линейному закону. Это объясняется адсорбцией воды, приводящей к уменьшению поверхности сорбента, доступной для адсорбции молекул гептана.

В. Т. Быковым и др. [49] изучалась адсорбция паров воды и гомологического ряда спиртов (метилловый, этиловый, н-пропиловый). Так как молекулы воды и спиртов имеют различный размер, то из данных по адсорбции можно судить о структуре адсорбента (метод «молекулярных щупов» М. М. Дубинина). С увеличением размера

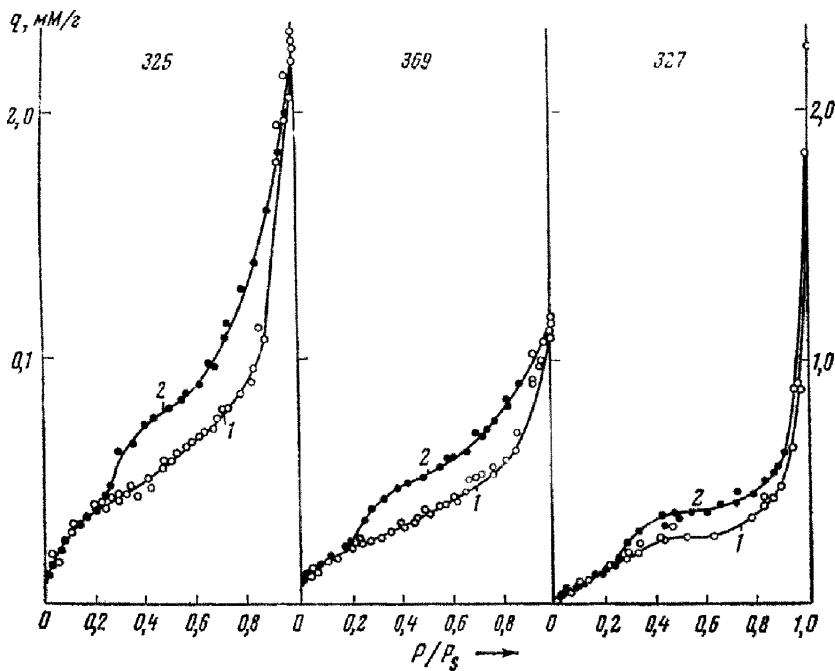


Рис. 12. Изотермия адсорбции (1) и десорбции (2) паров бензола образцами природных сорбентов: 325 — агломератный туф, 369 — каолинит, 327 — диатомит

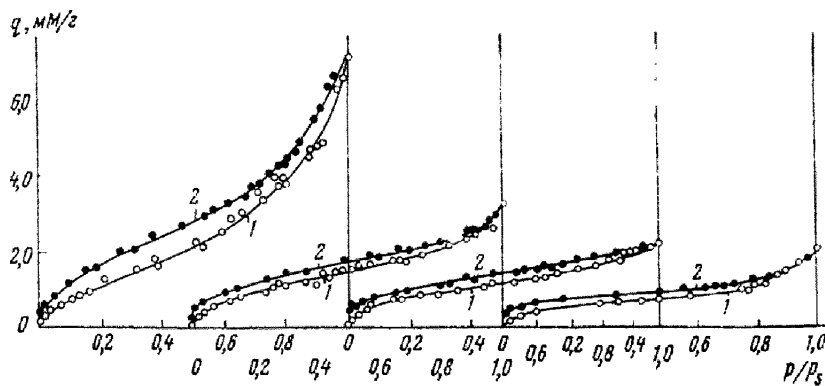


Рис. 13. Изотермия адсорбции (1) и десорбции (2) паров воды и спиртов на моховом туфе

молекул адсорбата величина адсорбции уменьшается, так как уменьшается количество доступных для молекул пор. Следовательно, в породах имеются различные по размерам поры. Несовпадения кривых адсорбции и десорбции по всей изотерме, полученное в опытах, объясняется, вероятно, хемосорбционным взаимодействием паров спиртов с поверхностью породы.

В одной из работ [50] изучалась адсорбция паров бензола на монтмориллоните и каолините при разных температурах (20, 70, 120, 170, 220° С). Изотерма адсорбции бензола на монтмориллоните с увеличением температуры меняет свою форму, переходя из выпуклой в вогнутую; максимальная величина адсорбции падает. Необратимость адсорбции объясняется [50] набуханием монтмориллонита в бензоле, с увеличением температуры она исчезает. Эти явления могут быть обусловлены изменением механизма адсорбции с ростом температуры в результате удаления структурной воды адсорбента.

Основное отличие изотерм адсорбции паров бензола на каолините от изотерм на монтмориллоните состоит в том, что на каолините адсорбция обратима при любой температуре. С ростом температуры максимальная величина адсорбции несколько увеличивается, что обусловлено удалением сорбированной воды.

Из приведенных работ [42—51] следует, что разные горные породы не одинаковы по своим адсорбционным свойствам, причем различия в адсорбционных свойствах могут быть велики. В. Т. Быков в частности ввел классификацию и паспортизацию минералов по их адсорбционным свойствам [51]. Поэтому утверждение В. Э. Вассерберга [57] об отсутствии связи между сорбционной способностью пород и их петрографической характеристикой не точно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Изд-во иностр. лит., 1948.
2. Я. Де Бур. Динамический характер адсорбции. Изд-во иностр. лит., 1962.
3. Герасимов Я. И. [и др.]. Курс физической химии. Изд-во «Химия» том 1, 1963, том 2, 1966.
4. Дубинин М. М., Радужкевич Л. В. ДАН, т. 55, № 4, 1947, стр. 331.
5. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. Изд-во «Химия», 1964.
6. Гельферих Ф. Иониты. Изд-во иностр. лит., 1962.
7. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Высокомолекулярные иокообменные соединения. Изд-во «Химия», 1960.
8. Lapp R. Zentralblatt Geolog. u. Paläont., 1913, p. 689.
9. Гапон Е. Н. ЖОХ, № 3, 1933, стр. 144; № 7, 1937, стр. 1438.
10. Никольский Б. М. Почвоведение, 1934, № 2.
11. Kielland I. I. Soc. Chem. Ind. (London), v. 54, 2321, 1935.
12. Бойд, Шуберт, Адамсон. В сб.: «Хроматографический метод разделения ионов». Изд-во иностр. лит., 1949.
13. Ekedahl E., Högfeldt E., Sillen L. G. Acta chem. scand., v. 4, 1950, p. 556.
14. Argensinger W. I., Davidson A. W., Bonner O. D. Trans. Kanad. Acad. Sci., v. 53, 1950, p. 404.

15. Греннел Б. Хемосорбция. Изд-во иностр. лит., 1958.
16. Фрумкин А., Шлыгин А. *Acta Physicochim. URSS*, 3, 1935, стр. 791.
17. Никольский Б. П., Парамонова В. И. *Успехи химии*, т. 8, 1939, стр. 1535.
18. Давыдов А. Т., Скобленок Р. Ф. *Тр. Ин-та химии. ХГУ*, 10, 1952, стр. 107.
19. Антипова-Каратаева Т. Ф., Антипов-Каратаев И. Н. *Почвоведение*, 1940, № 2, стр. 52.
20. Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М. *Коллоид. журн.* т. 9, 1947, стр. 81, т. 9, 1947, стр. 161.
21. Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М., Филиппова В. Н. *Коллоид. журн.*, 9, 1947, стр. 315; т. 10, 1948, стр. 73.
22. Антипов-Каратаев И. Н., Пасквик-Хлопина М. А., Меркулова М. С., Гребенщикова В. И. *Коллоид. журн.*, т. 10, 1948, стр. 401.
23. Чернов В. А. *Тр. Почвенного ин-та им. Докучаева*. Сб. 9, 1939, стр. 13, сб. 10, 1940, стр. 106.
24. Поляков Ю. А. *Колл. ж.*, т. 9, 1947, стр. 439.
25. Поляков Ю. А. *Тр. Почвенного ин-та им. Докучаева*, т. 51, 1956, стр. 158.
26. Krishnamorthy L., Overstreet R. *Soil Sci.*, v. 69, 1949, p. 41.
27. Eriksson E. *Soil Sci.*, v. 72, 1952, p. 103.
28. Bolt G. *Soil Sci.*, v. 79, 1955, p. 267.
29. Mortland M. M. *Soil Sci.*, v. 80, № 1, 1955.
30. Goring C., Martin R. *Soil Sci.*, т. 88, 1958, p. 336.
31. Huffaker R., Wallace A. *Soil Sci.*, v. 87, 1959, p. 130.
32. Bower C. *Soil Sci.*, v. 88, 1959, p. 32.
33. Tendille Chande Eynard, C. r. acad. Sci., v. 248, № 18, 1959, p. 2638.
34. Тимофеева Н., Титлянова А. *Изв. АН, сер. биол.*, 1959, стр. 111.
35. Coleman N., Thorup I., Jackson W. *Soil Sci.*, v. 90, 1, 1960.
36. Brown J., Jones W. *Soil Sci.*, v. 94, 1962, p. 171.
37. Fang S., Nance R. Tsun Tien Chao, M. Harvard Soil, Sci., v. 94, 1962, p. 14.
38. Tsun Tien Chao, Harvard M. S. Fang. *Soil Sci.*, v. 94, 1962, p. 276.
39. Tiller H., Hodgson Y., Peesch M. *Soil. Sci.*, v. 95, 1963, p. 392.
40. Ramachandran V., Kacker H., Rao H. *Soil. Sci.*, v. 95, 1963, p. 414.
41. Гедройц К. К. *Учение о поглотительной способности почвы*, 1934.
42. Быков В. Т. *ДАН*, т. 79, 1951, стр. 621.
43. Быков В. Т., Смирнова Л. В. *Тр. ДВ филиала АН, сер. химич.*, вып. 3, 1958.
44. Быков В. Т., Яковлева М. В. *Тр. ДВ филиала АН, сер. химич.*, вып. 4, 68, 1960.
45. Быков В. Т., Сахно В. Г., Устиновский Ю. Б. *Тр. ДВ филиала АН, сер. химич.*, вып. 4, 5, 1960.
46. Герасимова В. Г., Быков В. Т. *Тр. ДВ филиала АН, сер. химич.*, вып. 4, 41, 1960.
47. Герасимова В. Г. *Тр. ДВ филиала АН, сер. химич.*, вып. 3, 94, 1958.
48. Герасимова В. Г., Быков В. Т. *Тр. ДВ филиала АН, сер. химич.*, вып. 3, 109, 1958.
49. Быков В. Т., Смирнова Л. В. *Тр. ДВ филиала АН, сер. химич.*, вып. 4, 55, 1960.

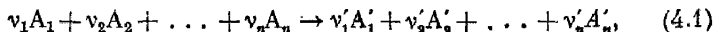
50. Быков В. Т., Горьковская В. Т., Фролов Б. А. Тр. ДВ филиала АН, сер. химич., вып. 3, 52, 1958.
51. Быков В. Т. Тр. ДВ филиала АН, сер. химич., вып. 4, 1960, стр. 34.
52. Матерова Е. А. Уч. зап. ЛГУ, вып. 7, 1945, стр. 15.
53. Ермоленко Н. Ф., Ширинская Л. Н. Изв. высш. уч. завед., Химия и хим. технолог., т. 5, 1962, стр. 468.
54. Митрофанова С. Н., Кушников В. Г. Сб. тр. Гос. НИИ цветн. метал., № 19, 1962.
55. Кокотов Ю. А., Попова Р. Ф., Урбанюк А. П. Радиохимия, № 2, 1961, стр. 200.
56. De S. K. Ind. I. Soil Sci. Soc., v. 9, 1961, p. 169.
57. Вассерберг В. Э. В сб.: «Геохимические методы поисков нефти», 1950, стр. 117.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ, ИОННОГО ОБМЕНА И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ РАСТВОРОВ И ГАЗОВ С ПОРОДАМИ

Как показано в гл. I, геохимическая миграция вмещающих веществ описывается системой уравнений материального баланса и кинетики процессов взаимодействия (сорбции, ионного обмена, химических реакций) веществ с породами при определенных начальных и граничных условиях. Следовательно, скорость процессов взаимодействия растворов и газов с породами определяет законы геохимической миграции (гл. VI, VII). Это обуславливает важность рассмотрения кинетики сорбции, ионного обмена и химических реакций растворов и газов с породами.

§ 27. Основные положения формальной кинетики

Рассмотрим записанную в общем виде химическую реакцию:



где A_1 и A'_1 — исходные и получающиеся вещества;

ν_1 и ν'_1 — стехиометрические коэффициенты.

Под скоростью химической реакции понимают количество молекул или грамм-молекул данного вещества, реагирующих в единицу времени в единице объема [1]. Для измерения скорости реакции достаточно определить изменение во времени количества одного из участников реакции, так как изменения количеств остальных веществ могут быть найдены на основе стехиометрического уравнения реакции (4.1).

В соответствии с этим определением скорость химической реакции v равна:

$$v = -\frac{dn_{A_1}}{V dt}, \quad (4.2)$$

где n_{A_1} — число грамм-молекул вещества A_1 в момент времени t ;
 V — объем системы.

Если объем системы не меняется (реакции в растворах), то вместо равенства (4.2) будем иметь:

$$v = -\frac{dC_{A_1}}{dt}, \quad (4.3)$$

где C_{A_1} — концентрация вещества A_1 .

Согласно основному постулату химической кинетики [1] скорость реакции (4.1) равна:

$$v = K C_{A_1}^{v_1} C_{A_2}^{v_2} \dots C_{A_n}^{v_n}, \quad (4.4)$$

где C_{A_i} ($i = 1, 2, \dots, n$) — концентрации реагирующих веществ;
 K — константа скорости реакции (4.1).

Физический смысл K следует из равенства (4.4), если положить:

$$C_{A_1} = C_{A_2} = \dots C_{A_n} = 1, \quad (4.5)$$

то

$$v = K.$$

Таким образом, константа скорости химической реакции равна скорости этой реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ постоянны и равны единице.

Химические реакции подразделяют на обратимые и необратимые. Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно и независимо протекают в прямом и обратном направлениях. Необратимыми называются такие реакции, которые протекают только в одном направлении. Обратимые реакции идут до установления химического равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакций выравниваются. Необратимые реакции идут до конца, т. е. до полного исчезновения исходных веществ. Все химические реакции обратимы. Однако при определенных условиях реакции могут протекать лишь в одном направлении, т. е. быть необратимыми.

Чтобы произошел элементарный акт химической реакции, реагирующие частицы (молекулы, атомы, ионы) должны столкнуться друг с другом. В зависимости от числа реагирующих частиц различают мономолекулярные, бимолекулярные и полимолекулярные реакции. Так как вероятность одновременного столкновения многих молекул мала, то полимолекулярные реакции мало вероятны. На практике имеют дело только с реакциями первого, второго и реже третьего порядков.

Найдем, исходя из уравнения (4.4), уравнения скорости для некоторых реакций. При этом для простоты будем считать, что объем системы не меняется со временем.

1. Н е о б р а т и м а я р е а к ц и я п е р в о г о п о р я д к а.
 В общем виде реакция записывается следующим образом:



В соответствии с формулами (4.3) и (4.4) получим следующее дифференциальное уравнение скорости реакции (4.6):

$$-\frac{dC}{dt} = KC, \quad (4.7)$$

где C — концентрация вещества A в момент времени t .

Пусть в начальный момент времени $t = 0$ концентрация вещества А была C_0 . Интегрируя уравнение (4.7) при этом начальном условии, получим:

$$C = C_0 e^{-Kt}. \quad (4.8)$$

Интегральное уравнение (4.8) скорости реакции (4.6) описывает изменение концентрации распадающегося вещества А во времени.

2. Н е о б р а т и м а я р е а к ц и я в т о р о г о п о р я д к а. В общем виде эту реакцию можно записать следующим образом:



В соответствии с формулой (4.4) дифференциальное уравнение скорости реакции (4.9) имеет вид:

$$-\frac{dC_1}{dt} = -\frac{dC_2}{dt} = KC_1C_2, \quad (4.10)$$

где C_1 и C_2 — концентрации веществ A_1 и A_2 в момент времени t

Интегрируя уравнение (4.10) для случая, когда концентрации реагирующих веществ являются одинаковыми ($C_1 = C_2 = C$), получим:

$$C = \frac{1}{C_0^{-1} + Kt}, \quad (4.11)$$

где C_0 — исходные концентрации A_1 и A_2 .

3. О б р а т и м а я р е а к ц и я п е р в о г о п о р я д к а. Это реакция типа:



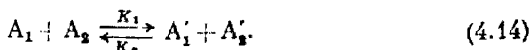
Скорость реакции (4.12) равна разности скоростей прямой и обратной реакций, каждая из которых является мономолекулярной. Тогда в соответствии с формулой (4.7) будем иметь:

$$-\frac{dC'}{dt} = K_1 C_A - K_2 C_{A'}, \quad (4.13)$$

где K_1 и K_2 — константы скорости прямой и обратной реакций соответственно.

Интегрирование уравнения (4.13) также не представляет труда [1].

4. О б р а т и м а я р е а к ц и я в т о р о г о п о р я д к а. В общем виде эта реакция может быть записана следующим образом:



Дифференциальное уравнение скорости имеет вид:

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = K_1 C_{A_1} C_{A_2} - K_2 C_{A_1'} C_{A_2'}. \quad (4.15)$$

Если скорость обратной реакции подчиняется мономолекулярному закону, т. е.

$$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} A', \quad (4.16)$$

то вместо уравнения (4.15) будем иметь:

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = K_1 C_{A_1} C_{A_2} - K_2 C_{A'} \quad (4.17)$$

Для более сложных реакций дифференциальные уравнения скорости записываются аналогичным образом.

§ 28. Гетерогенные процессы

Изложенное выше относится главным образом к гомогенным химическим реакциям, протекающим в одной фазе. В гетерогенных процессах реагирующие вещества находятся в разных фазах, так что реакция идет только на границе раздела фаз. В силу этого появляются осложняющие факторы, связанные с транспортом вещества в зону реакции. При миграции растворов в земной коре протекают главным образом гетерогенные химические реакции между мигрирующим веществом и вмещающими породами. Поэтому для геологии кинетические закономерности гетерогенных процессов представляют особый интерес.

Любая гетерогенная реакция включает в себя несколько стадий. В частности, если жидкий или газообразный раствор реагирует с твердым телом на поверхности, процесс складывается из: 1) подвода вещества к поверхности; 2) акта химического взаимодействия; 3) отвода, образовавшегося в результате реакции вещества в объем раствора. Процессы транспорта веществ осуществляются за счет разницы концентраций в объеме раствора и на реакционной поверхности — молекулярной (ионной) диффузией или, при наличии перемешивания или потока реагирующих веществ, конвективной диффузией [2].

Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных стадий. Однако, если скорость одной из стадий много меньше, чем скорости других, то скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии. Если скорость химической реакции меньше, чем скорость диффузии, то говорят, что процесс лежит в кинетической области. Скорость процесса в этом случае описывается уравнением скорости реакции, протекающей на границе раздела фаз, которая находится из основного постулата химической кинетики (4.4). Наоборот, если скорость диффузии меньше скорости химической реакции, то процесс протекает в диффузионной области. Когда скорости диффузии и химической реакции близки, процесс лежит в переходной (смешанной) области.

Одна и та же реакция в зависимости от условий ее проведения (скорости перемешивания, температуры и прочее) может лежать

в различных областях кинетики. Например, найдено, что при понижении температуры на 10° скорость диффузии уменьшается в 1,2 раза, а скорость реакции — в 3—4 раза. Следовательно, если при данной температуре процесс протекает в диффузионной области, то при понижении температуры процесс может перейти в кинетическую область. Существует несколько методов определения области протекания гетерогенного процесса, на которых мы остановимся позже.

Рассмотрим классические представления, касающиеся диффузионной кинетики реакций между жидким раствором и твердым телом. Теория этого вопроса на примере растворения твердых тел в жидкостях разработана первоначально Нернстом. Согласно теории Нернста в слое жидкости у самой поверхности твердого тела возникает насыщенный раствор вещества. Растворение идет путем диффузии вещества из этого слоя в объем раствора. Если обозначить через δ расстояние, на котором концентрация меняется от концентрации насыщенного раствора C_n до объемной C_0 , то в соответствии с первым законом Фика [(2.1)] можно написать следующее выражение для количества вещества, растворяющегося в единицу времени:

$$Q = D \frac{C_n - C_0}{\delta} S, \quad (4.18)$$

где S — площадь поверхности, с которой идет растворение;
 δ — толщина так называемого диффузионного слоя Нернста.

Если растворение происходит при перемешивании или в потоке растворителя, то по Нернсту к поверхности твердого тела прилегает неподвижный слой жидкости толщиной δ , в котором происходит диффузия молекул растворяющегося вещества. За пределами этого слоя концентрация вещества постоянна благодаря перемешиванию. Из опыта было найдено, что $\delta \approx 10^{-2} - 10^{-4}$ см [2] и уменьшается с увеличением скорости потока растворителя по степенному закону:

$$\delta \approx \frac{1}{u^n}, \quad n \approx 0,5 - 1. \quad (4.19)$$

Теория Нернста является качественной теорией диффузионной кинетики гетерогенных процессов, так как она не дает теоретического выражения для толщины диффузионного слоя δ . Следовательно, теоретически не может быть рассчитано абсолютное значение диффузионного потока Q .

В монографии Левича [2] рассмотрены некоторые вопросы количественной теории диффузионной кинетики гетерогенных химических реакций на основе решения уравнения конвективной диффузии при соответствующих начальных и граничных условиях. Эта теория была применена одним из авторов данной книги совместно с Г. М. Панченковым к явлениям сорбции и ионного обмена [3—4]. В главе V будет рассмотрена количественная теория кинетики

гетерогенных процессов на примере сорбции жидкости или газа твердыми адсорбентами из потока и показано ее отличие от теории Нернста.

§ 29. Кинетическая и диффузионная области гетерогенной химической реакции

Выведем уравнение скорости реакции между раствором и твердым телом, когда процесс протекает в переходной области [1]. Скорость диффузии v_1 в соответствии с концентрацией диффузионного слоя Нернста описывается следующим образом:

$$v_1 = \gamma [C - C_1], \quad (4.20)$$

где C — концентрация вещества в объеме раствора;

C_1 — концентрация на поверхности тела;

γ — константа скорости диффузии, зависящая от коэффициента диффузии и толщины диффузионного слоя.

Скорость химической реакции v зависит от концентрации C_1 на поверхности в соответствии с формулой (4.4). Для реакции первого порядка:

$$v_2 = KC_1. \quad (4.21)$$

При установившемся течении процесса скорости диффузии и реакции становятся равными друг другу:

$$KC_1 = \gamma (C - C_1). \quad (4.22)$$

Подставляя C_1 , найденное из формулы (4.22), в формулу (4.21), получим, что скорость реакции v в стационарном состоянии равна:

$$v = v_1 = v_2 = K_1 C, \quad (4.23)$$

где

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{K} + \frac{1}{\gamma}. \quad (4.24)$$

Из уравнений (4.23) и (4.24) следует, что в рассматриваемом случае суммарная скорость гетерогенного процесса отвечает первому порядку по концентрации C реагирующего вещества, причем обратная величина константы скорости процесса равна сумме обратных величин констант скоростей отдельных стадий. В случае, если порядок реакции на поверхности выше первого, получаются более сложные зависимости [1].

§ 30. Кинетика сорбции и ионного обмена

Сорбция и ионный обмен являются типичными гетерогенными процессами. Общий перенос вещества между зерном адсорбента и раствором можно разделить на следующие стадии: 1) диффузия адсорбируемого вещества из объема к зерну сорбента; 2) диффузия в зерно;

3) процесс сорбции или обмена ионов; 4) диффузия образовавшегося в результате обмена вещества к поверхности зерна; 5) диффузия вещества в объем раствора. Многочисленные экспериментальные исследования сорбции (ионного обмена) показали, что скорости этих процессов обычно определяются диффузией. Поэтому сорбция (ионный обмен) может протекать в областях: 1) внешнедиффузионной кинетики, когда скорость сорбции (ионного обмена) лимитируется диффузией вещества к поверхности сорбента; 2) внутридиффузионной кинетики, когда скорость сорбции лимитируется диффузией в зерно; 3) смешанной диффузионной кинетики, когда скорости переноса вещества сравнимы друг с другом.

В зависимости от условий проведения эксперимента сорбция и ионный обмен могут протекать в любой диффузионной области. Экспериментальными исследованиями ионного обмена на синтетических обменниках было установлено [5], что при малых концентрациях ($C \leq 0,003n$) обменивающегося иона процесс протекает во внешнедиффузионной области; при больших концентрациях ($C \geq 0,5n$) — во внутридиффузионной. В промежуточной области концентраций ионный обмен происходит в смешанной диффузионной области. Для сорбции таких простых зависимостей не наблюдается [6]; область, в которой протекает процесс, во многом определяется свойствами самого сорбента. Так, на широкопористых сорбентах сорбция обычно протекает во внешнедиффузионной области, а на тонкопористых — во внутридиффузионной.

При выводе кинетических уравнений, описывающих сорбцию во внешнедиффузионной области, полагают, в соответствии с экспериментальными данными, что на поверхности адсорбента имеет место сорбционное равновесие. Вследствие этого концентрация раствора $\bar{C}$, непосредственно прилегающего к поверхности, связана с концентрацией q адсорбированного вещества уравнением изотермы сорбции (ионного обмена) $\bar{C} = f(q)$. Тогда, в соответствии с качественной теорией Нернста, можно написать:

$$\frac{dq}{dt} = \gamma [\bar{C}_0 - f(q)], \quad (4.25)$$

где γ — константа скорости внешней диффузии, зависящая от D , δ и геометрических параметров сорбента.

Теоретическое выражение для γ будет найдено в следующей главе при рассмотрении сорбции из потока.

Перенос сорбируемого вещества внутрь сорбента происходит по порам и вследствие разных механизмов переноса вещества представляет собой сложное явление. Как было указано в гл. II, при любом виде переноса сорбируемого вещества в порах, в том числе и при переносе в породах и почвах, скорость процесса формально может быть выражена уравнением диффузии с некоторым эффективным значением коэффициента диффузии $D_{\text{эф}}$. Явный вид уравнений внутридиффузионной кинетики сорбции будет найден в § 31 для сорбции в зернах разной формы (цилиндр, шар).

В ионном обмене участвуют по крайней мере два иона А и В. Поэтому для вывода кинетических уравнений необходимо рассматривать два потока: поток ионов А в зерно породы и поток ионов В из зерна. В силу требования электронейтральности ионного обмена [5] эти потоки равны в любой момент времени. Как показано в некоторых работах [4, 7], кинетические уравнения сорбции [например, (4.25)] могут быть применены к ионному обмену. Однако при этом коэффициенты молекулярной диффузии D и $D_{\text{эф}}$ должны быть заменены на коэффициенты взаимодиффузии ионов А и В, которые приближенно равны [5]:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_A} + \frac{1}{D_B}, \quad (4.26)$$

где D_A , D_B — индивидуальные коэффициенты диффузии ионов А и В.

Таким образом, ионный обмен в диффузионных областях можно рассматривать аналогично обратимой молекулярной сорбции, так что теоретические уравнения кинетики будут выводиться в дальнейшем для сорбции и ионного обмена одновременно.

§ 31. Уравнения внутридиффузионной кинетики сорбции и ионного обмена

Найдем уравнения внутридиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) растворенного вещества или газа для случая, когда сорбирующая среда состоит из отдельных пористых частиц, одинаковых по размерам и форме.

1. III а р. Диффузия в шаре описывается системой из уравнений материального баланса вещества, диффундирующего по порам:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (4.27)$$

и уравнения изотермы сорбции:

$$q = \Phi(C), \quad (4.28)$$

где D — коэффициент диффузии вещества в порах сорбента.

Выражение в круглых скобках есть запись оператора Лапласа в сферических координатах с учетом симметрии задачи. Дифференцируя уравнение (4.28) по времени и подставляя в уравнение (4.27), получим:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{1 + \Phi'(C)} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (4.29)$$

где $\Phi'(C) = \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_t$.

Предположим, что зерна сорбирующей породы, первоначально свободные от вещества, помещаются в раствор или газ постоянной

концентрации C_0 . Начальные и граничные условия запишутся в виде:

$$C(r_0, t) = C_0, \quad C(r, 0) = 0, \quad (4.30)$$

$$\left[\frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right]_{r=0} = 0, \quad (\text{условие симметрии}),$$

где r_0 — радиус зерна.

Решение уравнения (4.29) в аналитической форме может быть получено для линейной изотермы сорбции (3.10) путем подстановки в формулу (4.29) $u = rC$. В итоге получим [6]:

$$\frac{C(r, t)}{C_0} = 1 - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \frac{r_0}{r} \sin\left(\frac{n\pi r}{r_0}\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{\text{эф}}}{r_0^2} t\right), \quad (4.31)$$

где эффективный коэффициент внутренней диффузии

$$D_{\text{эф}} = \frac{D}{1+K}. \quad (4.32)$$

Выражение для средней концентрации в зерне (в соответствии с определением среднего) находится по формуле

$$\bar{C}(t) = \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} r^2 C(r, t) dr. \quad (4.33)$$

и записывается в виде [5, 6, 8]:

$$\frac{\bar{C}(t)}{C_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{n^2 \pi^2 D_{\text{эф}}}{r_0^2} t\right]. \quad (4.34)$$

Количество сорбированного зерном вещества находится в соответствии с уравнением (3.11) и равно:

$$\frac{q(t)}{q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{n^2 \pi^2 D_{\text{эф}}}{r_0^2} t\right], \quad (4.35)$$

где $q_0 = KC_0$.

Уравнение (4.35) дает изменение количества адсорбированного зерном вещества во времени $q = q(t)$, т. е. является уравнением внутридиффузионной кинетики сорбции из раствора постоянной концентрации. Таблицы значений функции $\frac{q(t)}{q_0}$ для разных $\frac{\pi^2 D_{\text{эф}} t}{r_0^2}$ приведены, например, в работе Е. Е. Бойда и др. [8]. Пользуясь этими таблицами и экспериментальными величинами $\frac{q(t)}{q_0}$, полученными при изучении сорбции из большого объема раствора или из проточного, постоянно обновляющегося раствора [что необходимо,

чтобы выполнялось граничное условие (4.30)], можно найти коэффициент диффузии $D_{эф}$ вещества в объеме зерна (о методах изучения кинетики см. § 33).

Уравнения внутридиффузионной кинетики сорбции (4.34), (4.35) выполняются, когда концентрация C_0 внешнего раствора (давление газа) мала, а изотерма сорбции линейна (см. гл. III). Аналитическое решение задачи диффузии сорбируемого вещества по порам сферических зерен породы может быть получено также для другого крайнего случая, когда сорбционная емкость породы мала, а концентрация велика. Пусть $C_0 \gg C_n$, где C_n — концентрация раствора,

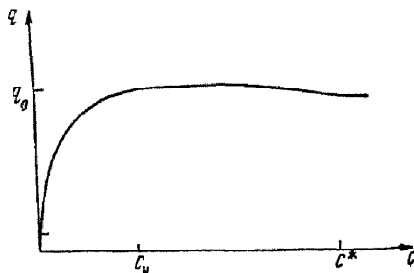


Рис. 14. Ленгмюровская изотерма адсорбции

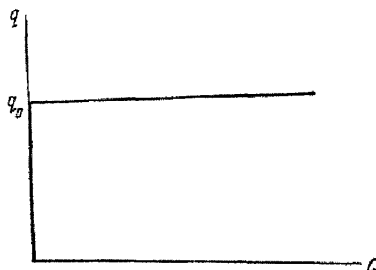


Рис. 15. Приближенная прямоугольная изотерма адсорбции

при которой количество адсорбированного вещества достигает предельной величины $q = q_0$ (рис. 14). Тогда изотерма адсорбции приближенно может быть представлена как прямоугольная (рис. 15). При этом

$$q \approx q_0 = \text{const} \quad \text{для всех } C > 0. \quad (4.36)$$

Уравнение материального баланса (4.27) примет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (4.37)$$

Решая уравнение (4.37) при условиях (4.30) и переходя с помощью выражения (4.33) от $C(r, t)$ к средней концентрации $\bar{C}(t)$ в зерне, получим:

$$\frac{\bar{C}(t)}{C_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D}{r_0^2} t \right). \quad (4.38)$$

Таким образом, процесс сорбции во времени в рассматриваемом случае определяется уравнениями (4.36), (4.38).

Если сорбция происходит из ограниченного постоянного объема раствора, и концентрация меняется со временем [$C(r_0, t) \neq \text{const}$],

то протекание процесса во времени характеризуется следующим уравнением [5]:

$$\frac{q(t)}{q_0} = 1 - \frac{2}{3W} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 + \frac{S_n^2}{9W(W+1)}} \exp\left(-\frac{S_n^2 D_{\text{эф}}}{r_0^2} t\right), \quad (4.39)$$

где $W = \frac{CV}{C_0 V_0}$;

S_n — корни трансцендентного уравнения $S_n \operatorname{ctg} S_n = 1 + \frac{S_n^2}{3W}$;

C_0 — начальная концентрация адсорбируемого вещества;

V_0 — объем сорбента, который приведен в соприкосновение с объемом V раствора.

2. Ц и л и н д р. Диффузия растворенного вещества или газа по порам зерен сорбента, имеющих форму цилиндра, характеризуется следующим уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{1 + \Phi'(C)} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (4.40)$$

где r — радиус-вектор;

z — координата вдоль оси цилиндра.

Выражение в скобках есть запись оператора Лапласа, действующего на функцию $C(r, z, t)$, в цилиндрических координатах (см. гл. II) с учетом осевой симметрии задачи.

Пусть зерна породы, имеющие форму цилиндра радиуса r_0 и длиной l , свободные от вещества, помещены в момент времени $t = 0$ в раствор или газ постоянной концентрации C_0 . Начальные и граничные условия процесса следующие:

$$C(r_0, z, t) = C_0; \quad C(r, \pm l/2, t) = C_0; \quad C(r, z, 0) = 0; \\ \frac{\partial C(0, z, t)}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial C(r, 0, t)}{\partial z} = 0 \quad (\text{условие симметрии}). \quad (4.41)$$

Решая систему уравнений (4.40), (4.41) для линейной изотермы сорбции (3.11) и переходя от $C(r, z, t)$ к средней концентрации в цилиндре, окончательно получим [6]:

$$\frac{q(t)}{q_0} = 1 - \frac{32}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2 (2m-1)^2} \exp\left[-\left(\frac{\mu_n^2}{r_0^2} + \frac{(2m-1)^2 \pi^2}{l^2}\right) D_{\text{эф}} t\right], \quad (4.42)$$

где $q_0 = KC_0$;

μ_n — корни функции Бесселя первого рода n -го порядка ($\mu_1 = 2,405$, $\mu_2 = 5,520$, ...).

Выражение (4.42) представляет собой уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции на зернах породы цилиндрической формы

из раствора постоянной концентрации. Тимофеевым [6] приведены кривые зависимости $\frac{q(t)}{q_0}$ от времени для зерен сорбента с разными отношениями $\frac{l}{r_0}$. Пользуясь этими кривыми, можно найти коэффициент внутренней диффузии $D_{\text{эф}}$ (при сорбции на зернах цилиндрической формы).

При сорбции из постоянного объема количество адсорбированного зернами вещества в любой момент времени дается выражением [6]:

$$\frac{q}{q_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\lambda(1+\lambda)}{4(1+\lambda) + \lambda^2 q_n^2} \exp\left[-\frac{q_n^2 D_{\text{эф}} t}{r_0^2}\right], \quad (4.43)$$

где $\lambda = \frac{2V}{(1+K)V_0}$;

q_n — корни характеристического уравнения $2I_1(q) + \lambda q I_0 = 0$;
 I_0 и I_1 — функции Бесселя первого рода.

Корни уравнения q_n частично приведены в книге Тимофеева [6].

Уравнение кинетики сорбции на зернах цилиндрической формы из концентрированных растворов ($C_0 \gg C_n$) может быть выведено аналогично уравнениям (4.36), (4.38).

Из изложенного видно, что уравнения внутридиффузионной кинетики сорбции определяются формой зерен и для простейших сферических зерен весьма сложны. С использованием этих уравнений не удастся получить простых решений задачи геохимической миграции (гл. VI). В гл. V будет выведено простое приближенное уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции, которое хорошо подтверждается на опыте.

§ 32. Влияние температуры на скорость реакции

Скорость химической реакции возрастает с повышением температуры. Согласно классическим представлениям, введенным Аррениусом, не все молекулы вступают в реакцию, а только «активные», т. е. обладающие большей энергией, чем средняя энергия молекул при данной температуре. С повышением температуры увеличивается число «активных» молекул; следовательно, скорость реакции возрастает. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры дается уравнением Аррениуса [1]:

$$K = Ce^{-E/RT}, \quad (4.44)$$

где R — универсальная газовая постоянная;

C — предэкспоненциальный множитель, являющийся константой для данной реакции;

E — энергия активации.

Энергия активации представляет собой избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре,

которым обладают «активные» молекулы [1]. Величина энергии активации для химических реакций превышает 20 ккал/моль. Уравнение (4.44) в координатах $[(\ln K), (\frac{1}{T})]$ изображается прямой линией.

Представления, развитые Аррениусом для химических реакций, оказались применимыми к ряду физико-химических процессов, в частности к диффузии. Так, для коэффициента внутренней диффузии сорбирующегося газа имеем [9]:

$$D = Ae^{-E/RT}, \quad (4.45)$$

где A — постоянная величина;
 E — энергия активации.

Так как скорость адсорбции и ионного обмена контролируется диффузией, то влияние температуры на константы скоростей этих процессов определяется зависимостью коэффициентов внешней и внутренней диффузии от температуры и функциональной связью между константами скоростей сорбции и коэффициентами диффузии. Зависимость коэффициента объемной диффузии от температуры рассматривалась в гл. II.

Связь между константами скоростей адсорбции и ионного обмена и коэффициентами внешней и внутренней диффузии будет рассмотрена в гл. V. Используя эти данные, можно определить вид теоретической зависимости констант скоростей адсорбции и ионного обмена от температуры.

Известно, что энергия активации диффузии мала (5—10 ккал/моль), она значительно меньше энергии активации химической реакции. Тогда в соответствии с уравнением (4.44) константа скорости гетерогенного процесса, протекающего в диффузионной области, растет с повышением температуры медленнее, чем константа скорости того же процесса в кинетической области.

На рис. 16 приведена зависимость константы скорости от обратной температуры $(\frac{1}{T})$ для каталитической реакции окисления ацетилена на перекиси марганца [1]. На участке кривой AB зависимость $\ln K$ от $\frac{1}{T}$ незначительна, что соответствует диффузионной области протекания реакции. Участок CD соответствует кинетической области, где скорость реакции сильно зависит от температуры, а BC —

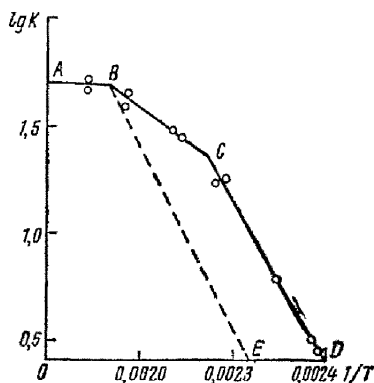


Рис. 16. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости от обратной температуры для реакции окисления ацетилена на перекиси марганца, промотированной серебром

переходной. Обычно переход из одной области в другую плавный, так что зависимость $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$, полученная из опыта, имеет в отличие от зависимости на рис. 16 непрерывный характер.

На основе указанных различий в энергиях активации можно определить, в какой из областей — диффузионной или кинетической — протекает гетерогенная химическая реакция. Для этого нужно измерить скорость реакции при разных температурах и определить из этих данных энергию активации. Порядок этой величины (5—10 ккал/моль или ≥ 20 ккал/моль) дает ответ на вопрос, в какой из областей протекает гетерогенная химическая реакция.

§ 33. Методы изучения кинетики гетерогенных процессов

Важным вопросом, возникающим перед проведением кинетических опытов, является вопрос о методике исследования. В настоящее время существует несколько экспериментальных методов измерения скоростей реакций. Рассмотрим принципиальные особенности основных существующих методов, их сравнительные достоинства и недостатки.

Статический метод. Сущность метода сводится к проведению реакции в замкнутом объеме с определенными количествами исходных веществ. При этом изучается изменение концентраций или парциальных давлений компонентов реакции в зависимости от времени, общего давления, исходного состава и т. п.

Основные преимущества статического метода состоят в возможности работы с очень малыми количествами исходных веществ, в получении всей кинетической кривой в одном опыте, в высокой чувствительности и точности измерений. Один из недостатков метода заключается в трудностях, с которыми сталкивается исследователь при обработке экспериментальных результатов. Это обусловлено тем, что концентрации реагирующих веществ не остаются постоянными в течение кинетического опыта, поэтому дифференциальные уравнения скорости [аналогичные (4.10), (4.15), (4.17)] не интегрируются. Однако в ряде частных случаев интегрирование может быть проведено.

Динамический метод. Метод заключается в том, что жидкие или газообразные компоненты реакции постоянной концентрации пропускаются через слой адсорбента, катализатора, горной породы с постоянной скоростью. По изменению во времени концентрации подвижных компонентов на выходе из слоя судят о скорости гетерогенной реакции.

Динамический опыт должен проводиться в режиме идеального вытеснения («поршневого потока») [10], т. е. имеющиеся в слое частицы подвижной фазы должны полностью вытесняться поступающими с потоком частицами без их смешения. Такой режим возможен, когда в системе мала продольная диффузия частиц (по направлению потока). Особенно трудно устранить влияние продольной

диффузии на результаты измерений, когда кинетика изучается при малых скоростях потока (что важно для целей геохимии). В гл. V будет приведена конструкция прибора для изучения кинетики ионного обмена на породах, где продольная диффузия не играет существенной роли.

Основные преимущества динамического метода перед статическим заключаются в следующем. Чтобы описать динамику сорбции или фильтрацию веществ в горных породах, необходимо в общем случае знать уравнения кинетики гетерогенных процессов в потоке (гл. I, VI). Эти уравнения экспериментально находятся из динамического опыта. Кинетические данные, получаемые в статическом

опыте, могут быть применены для описания фильтрации взаимодействующих со средой веществ лишь в случае, когда процесс протекает во внутридиффузионной или кинетической областях.

Экспериментальные результаты, получаемые динамическим методом, более легко обрабатывать, что обусловлено постоянством концентрации веществ, подаваемых в реакционный объем, например, в слой сорбента. Условие постоянства концентрации выполняется, когда слой сорбента очень тонкий. Если исследуемый сорбент состоит из отдельных гранул, то измерения скорости необходимо проводить на слое толщиной в одно зерно [3]. Это условие не

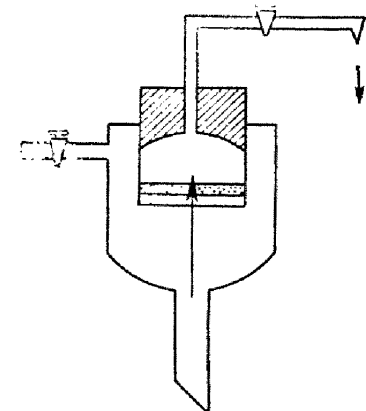


Рис. 17. Ячейка для изучения ионного обмена из потока

удается выполнить, когда сорбционная емкость пород мала. Обычно кинетика изучается в потоке, текущем сквозь тонкий слой сорбента, толщина которого в несколько раз больше диаметра зерна. В таких опытах кривая зависимости концентрации выходящего из тонкого слоя раствора не есть истинная кинетическая кривая гетерогенного процесса; это есть динамическая выходная кривая тонкого слоя. Поэтому она не может быть непосредственно описана соответствующими уравнениями кинетики. Нахождение кинетических зависимостей по виду динамических кривых процесса в общем виде сложная задача; она будет рассмотрена в гл. VI.

Для измерения скорости ионного обмена в ряде работ [4, 11] применялась простая установка, изображенная на рис. 17. Навеска ионита помещается на фильтр, а раствор подается снизу (как указано стрелкой).

Существуют также циркуляционный и проточно-циркуляционный методы изучения кинетики адсорбции газов и паров, обладающие рядом преимуществ по сравнению с рассмотренными методами.

§ 34. Экспериментальные данные по кинетике гетерогенных процессов на породах

В гл. VI будет показано, что для количественного описания геохимической миграции растворенных веществ необходимо знать константы скоростей взаимодействия растворов с породами. Следовательно, изучение кинетики гетерогенных процессов на породах имеет важное значение. Однако при большем числе исследований по кинетике гетерогенных процессов на синтетических сорбентах и обменниках очень мало работ посвящено изучению кинетики сорбции, ионного обмена и химических реакций на горных породах.

Исследованию кинетики сорбции фосфата почвами — процесса, важного для агрохимии, — посвящена работа А. Фокина, [12]. В качестве объекта исследования он брал типичный тяжелоглинистый подзол глееватый с дисперсностью < 1 мм. Кинетика сорбции фосфата калия концентрации $1n$ и $0,1n$ изучалась в статических условиях методом радиоактивных индикаторов (меченый фосфор P^{32}). Было найдено, что большая часть фосфора сорбируется за 5—10 мин; в дальнейшем сорбция протекает медленно, и равновесие устанавливается на 5—7-е сутки.

А. Фокин не дает однозначного объяснения наблюдаемой картины, а делает два предположения.

1. Сначала идет более быстрый процесс обратимого ионного обмена. Затем протекает более медленная необратимая сорбция. При таком объяснении предполагается, что сорбция протекает в кинетической области.

2. Медленная сорбция обусловлена малой скоростью диффузии фосфат-ионов к удаленным сорбционным местам, т. е. сорбция происходит во внутридиффузионной области. Однако А. Фокин для обработки результатов измерений не использовал имеющиеся в литературе уравнения внутридиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) из раствора ограниченного объема. Поэтому ему не удалось получить однозначного объяснения природы наблюдаемых явлений.

Если в начальный момент времени на почве происходит обратимый ионный обмен, то он, без сомнения, протекает в диффузионной области кинетики. Не исключено, что, начиная с определенного времени, процесс переходит в кинетическую область (если механизм сорбции претерпевает изменение и приобретает необратимый характер, а скорость этого процесса становится меньше скорости диффузии).

Нами исследовалась кинетика взаимодействия растворов $CuCl_2$ и HCl с бентонитом с целью применить результаты измерений для количественного описания фильтрации растворов в бентоните. Измерения скорости проводились динамическим методом; результаты измерений приведены в следующей главе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд. МГУ, 1962.
2. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд-во физ.-мат. лит., 1959.
3. Голубев В. С., Панченков Г. М. ЖФХ, 36, 1962, стр. 2274.
4. Голубев В. С. Диссертация, МГУ, 1964.
5. Гельферих Ф. Иониты. Изд-во иностр. лит., 1962.
6. Тимофеев Д. П. Кинетика сорбции. Изд-во АН СССР, 1962.
7. Holm L. W. I. Chem. Phys. 22, 1954, p. 1132.
8. Boyd E. E., Adamson A. W., Myers L. S. I. Am. Chim. Soc., 69, 1947, p. 2836.
9. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Изд-во иностр. лит., 1948.
10. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. Изд-во «Наука», 1964.
11. Горшков В. И., Панченков Г. М., Иванова Т. В. ЖФХ, 36, 1962, стр. 1690.
12. Фокин А. Докл. Тимирязевской с.-х. академии, вып. 89, 1963, стр. 290.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ, ИОННОГО ОБМЕНА И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОТОКЕ

§ 35. Кинетика сорбции и ионного обмена во внешнедиффузионной области

Так как при миграции, обусловленной фильтрацией, имеет место поток раствора, то для решения задачи геохимической миграции необходимо знать уравнения кинетики сорбции, ионного обмена и химических реакций в потоке. Вывод теоретических уравнений, описывающих кинетику взаимодействия растворов с вмещающими породами в потоке, наиболее сложен в случае, когда процессы протекают во внешнедиффузионной области, так что скорость их зависит от гидродинамики потока. Покажем, каким образом могут быть найдены эти уравнения, на примере сорбции (ионного обмена) на сферическом зерне минерала из ламинарного потока [1—2].

Рассмотрим следующую задачу. Через слой породы или почвы, составленный из сферических зерен радиусом r_0 , пропускается с постоянной скоростью u жидкий раствор адсорбируемого вещества. Созданы такие условия (тонкий слой, достаточно большая скорость подачи вещества), что в любой момент времени в любой точке вдали от зерна концентрацию раствора можно считать постоянной. Рассматривается равновесный случай, следовательно, как на поверхности, так и внутри зерна равновесие устанавливается мгновенно.

Легко видеть, что при сорбции из потока одновременно действуют два механизма доставки сорбируемого вещества к зерну — диффузионный механизм и подвод вещества потоком. При различных соотношениях скоростей внешней диффузии и потока сорбция может протекать в следующих кинетических областях: 1) скорость доставки сорбируемого вещества к зерну диффузией намного больше, чем скорость подвода вещества потоком. Тогда скорость сорбции (ионного обмена) определяется потоком (подробнее см. § 38). 2) Скорость диффузионного переноса меньше или близка к скорости подвода вещества потоком. Этот случай соответствует протеканию сорбции (ионного обмена) во внешнедиффузионной области.

Выведем уравнение внешнедиффузионной кинетики сорбции. Предположим, что режим течения раствора ламинарный. Тогда всю жидкость можно разбить на две области: область постоянной концентрации раствора вдали от поверхности зерен и область вблизи этой поверхности, где концентрация меняется вследствие диффузии и адсорбции. Последняя область есть нечто иное, как диффузионный

пограничный слой, аналогичный введенному Нернстом. Пойдем закон изменения концентрации в пограничном диффузионном слое как функцию расстояния от поверхности зерна.

Уравнение материального баланса (1.17) для произвольного объема V , включающего частицу минерала, сложно, и его решение в общем виде получить не удастся. Упростим задачу, применив принцип квазистационарности диффузии [2]. Предположим, что изменение концентраций C (в диффузионном слое) и q (в зерне) за счет адсорбции происходит значительно медленнее, чем выравнивание концентрации в объеме раствора слоя сорбента за счет диффузии:

$$\left| \frac{\partial C}{\partial t} \right| \ll |D \Delta C|; \quad \left| \frac{\partial q}{\partial t} \right| \ll |D \Delta C| \quad (5.1)$$

Рассмотрим, когда справедливы эти неравенства. Так как выравнивание концентрации адсорбируемого вещества за счет диффузии происходит на расстоянии $\delta \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ см [2—3], где δ — усредненная толщина диффузионного слоя Нернста, то время τ , необходимое для того, чтобы вещество продиффундировало на расстоянии δ , равно:

$$\tau \approx \frac{\delta^2}{D} \approx \frac{(10^{-2} - 10^{-3}) \text{ см}^2}{10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}} = (0,1 - 10) \text{ сек.} \quad (5.2)$$

Выражение (5.2) следует из закона диффузии Эйнштейна; коэффициент диффузии вещества в объеме раствора $D \approx 10^{-5}$ см²/сек.

Если за время τ концентрация внешнего раствора C не успевает значительно измениться, то условия (5.1) выполняются.

Тогда задача может рассматриваться как квазистационарная. На практике неравенства (5.1), как правило, выполняются, так как время кинетического опыта, в течение которого происходит изменение концентраций C и q , много больше τ .

Уравнение материального баланса (1.17) для квазистационарных условий записывается в сферических координатах с учетом неравенства (5.1) в виде:

$$u_r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (5.3)$$

где u_r — радиальная составляющая скорости потока;

u_θ — тангенциальная составляющая $\vec{u}$.

Граничными условиями для рассматриваемого процесса будут:

$$\begin{cases} C = f(q), & r = r_0 \text{ (равновесие на поверхности зерна)} \\ C = C_0, & r \rightarrow \infty \text{ (вдали от поверхности частицы)} \\ C = C_0, & r = r_0, \theta = 0 \text{ (начало отсчета угла } \theta) \end{cases} \quad (5.4)$$

Третье условие означает, что концентрация раствора в точке набегающего потока на частицу ($r = r_0, \theta = 0$) совпадает с концентрацией

в объеме вследствие того, что набегающий поток не обеднен диффузией.

Уравнение (5.3) интегрируется при граничных условиях (5.4) с учетом приближенного выражения для распределения скоростей вблизи поверхности шара в стационарном потоке [3, 4]. При этом уравнение (5.3) сводится к уравнению типа уравнения теплопроводности [2,3]. Интегрирование последнего значительно проще, чем уравнения (5.3), и приведено в книге В. Г. Левича [3]. Предполагая, что толщина слоя, в котором происходит резкое изменение концентрации адсорбируемого вещества, мала по сравнению с размерами частицы, интегрирование уравнения (5.3) с учетом условий (5.4) дает следующее распределение концентрации в пограничном диффузионном слое [1—3]:

$$C(z, t) \approx \frac{C_0 - f(q)}{1.16} \int_0^z e^{-\frac{1}{2} z^2} dz + f(q), \quad (5.5)$$

где $z = z(r, \theta; D, u)$ — новая переменная, введенная для упрощения интегрирования уравнения (5.3).

Для нахождения потока адсорбируемого вещества к частице применим первый закон Фика. Дифференцируя уравнение (5.5) и переходя от z к переменным (r, θ) , получим следующее выражение для потока на поверхность частицы [1—2]:

$$j_D = D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} (r_0, \theta, D, u) = \frac{D}{1.16} \sqrt{\frac{3u}{4Dr_0^2}} \frac{\sin \theta}{\left(1 - \frac{\sin 2\theta}{2}\right)^{1/2}} [C_0 - f(q)], \quad (5.6)$$

Найдем интересующее нас изменение со временем количества вещества, адсорбированного частицей $\frac{dq}{dt}$ и отнесенное к единице объема. Полный поток вещества к частице равен:

$$I = \int_{(S)} j_D dS = 2\pi r_0^2 \int_0^\pi j \sin \theta d\theta \approx 7.9 D^{1/2} u^{1/2} r_0^{-1/2} [C_0 - f(q)]. \quad (5.7)$$

При условии, что все вещество, приходящее на поверхность частицы, адсорбируется, получим следующее выражение:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{I}{4/3\pi r_0^3} = 1.9 D^{1/2} u^{1/2} r_0^{-1/2} [C_0 - f(q)] = \gamma [C_0 - f(q)], \quad (5.8)$$

где γ — кинетический коэффициент внешней диффузии, зависящий от скорости потока, коэффициента диффузии и размера частиц сорбента.

Уравнение (5.8) описывает протекание сорбции (ионного обмена) во времени на фиксированном зерне минерала и является уравнением внешнедиффузионной кинетики равновесной сорбции (ионного

обмена) из потока. Решение уравнения (5.8) для линейной изотермы $f(q) = \frac{q}{K}$ имеет вид:

$$q(t) = KC_0 \left[1 - e^{-\frac{\gamma}{K} t} \right]. \quad (5.9)$$

Уравнение внешнEDIффузионной кинетики сорбции (ионного обмена), выведенное на основе концепции диффузионного слоя Нернста, записывается в виде [5]:

$$\frac{dq}{dt} = 3Dr_0^{-1} \delta^{-1} [C_0 - f(q)]. \quad (5.10)$$

При сравнении уравнений (5.8) и (5.10) видно, что они отличаются значением коэффициента перед градиентом концентрации $[C - f(q)]$. Это связано с тем, что в теории Нернста не учитывается гидродинамика потока. Вместо этого эта теория оперирует таким неопределенным параметром, как толщина диффузионного слоя δ , которая не может быть рассчитана и которая тем не менее входит в уравнение внешнEDIффузионной кинетики. Можно показать, что согласно уравнению (5.6) эффективная толщина диффузионного слоя, которая входит в уравнение (5.10), равна [1—3]:

$$\delta = \frac{1.16 \left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2} \right)^{1/2}}{\sin \theta} \sqrt{\frac{4Dr_0^2}{3u}}. \quad (5.11)$$

Из выражения (5.11) видно, что слой асимметричен. Следовательно, нет смысла вводить понятие толщины диффузионного слоя, окружающего данную частицу. Уравнение внешнEDIффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) при наличии турбулентного потока может быть получено аналогично [2].

Задача сорбции газа из потока во внешнEDIффузионной области формулируется аналогично. Однако при сорбции газов не удается получить описанным выше способом уравнения внешнEDIффузионной кинетики сорбции, так как при решении уравнения (5.3) нельзя воспользоваться приближенным выражением для скорости газа вблизи частицы минерала [4]. Жуховицкий и др., используя качественную теорию размерностей [6], нашли для режима течения газа, переходного от ламинарного к турбулентному, следующее выражение для кинетического коэффициента (константы скорости) внешней диффузии [7]:

$$\gamma \approx u^{1/2} (2r_0)^{-3/2} D^{1/2}. \quad (5.12)$$

Выражение (5.12) получено на основе уравнения теплопередачи к бесконечному цилиндру из потока идеальной жидкости.

В общем случае уравнение внешнEDIффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) из потока раствора постоянной концентрации может быть записано, как следует из теории массопередачи [8], в виде (4.25), где константа скорости внешней диффузии γ зависит

от коэффициента диффузии, скорости потока, геометрических параметров среды. Явный вид γ в общем случае неизвестен.

Выведенные выше уравнения (4.25) и (5.8) могут быть применены для описания сорбции из потока раствора переменной концентрации $C \neq C_0 = \text{const}$; $C = f(t)$, когда внешнюю диффузию можно рассматривать как квазистационарный процесс. Диффузия квазистационарна, если концентрация внешнего раствора меняется медленно. Таким образом, если за время τ из выражения (5.2) концентрация внешнего раствора не успевает значительно измениться, то уравнение внешнедиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) из потока раствора переменной концентрации C может быть записано в виде:

$$\frac{dq}{dt} = \gamma [C - f(q)]. \quad (5.13)$$

Уравнение (5.13) будет использовано в гл. VI при решении задачи геохимической миграции, обусловленной диффузией, во внешнедиффузионной области.

§ 36. Кинетика сорбции и ионного обмена во внутريدиффузионной области

Так как поток обтекает только внешнюю поверхность зерна минерала, то диффузия внутри зерна не зависит от гидродинамики потока и может быть описана теми же уравнениями, что и в отсутствие потока [в частности, для сферических зерен минерала уравнением (4.35)]. Однако уравнения внутريدиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) (4.35), (4.42), выведенные на основе второго закона Фика, настолько сложны, что простых аналитических решений задачи геохимической миграции, обусловленной фильтрацией, во внутريدиффузионной области с использованием этих уравнений получить не удастся.

Одним из авторов данной работы совместно с Г. М. Панченковым выведено приближенное уравнение внутريدиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) [2, 9], которое, как показали исследования [2, 13], подтверждаются опытом.

Рассмотрим сорбцию на сферическом зерне минерала радиусом r_0 , протекающую во внутريدиффузионной области, при граничном условии:

$$C = C_0, \quad r \geq r_0. \quad (5.14)$$

Предположим, что распределение концентрации сорбированного вещества по толщине зерна линейно. Такое предположение часто делается [11] при рассмотрении кинетики гетерогенных химических реакций. Как показали вычисления, проведенные Д. П. Тимофеевым [12], основное изменение концентрации сорбированного вещества в зерне сорбента происходит линейно, и лишь при относительных концентрациях $\frac{q}{q_0} = \frac{q}{KC_0} < 0,2$ начинаются отклонения от

линейности хода. Тогда для моментов времени $t \geq \tau$, где τ — время, необходимое для того, чтобы фронт концентраций достиг центра зерна, в соответствии с первым законом Фика будем иметь:

$$\frac{dQ}{dt} = 4\pi r_0^2 D_{\text{эф}} \frac{q(r_0) - q(0)}{r_0} = 4\pi r_0 D_{\text{эф}} [q(r_0) - q(0)], \quad (5.15)$$

где Q — количество адсорбированного зерном вещества к моменту t ;

$q(r_0)$ и $q(0)$ — концентрация сорбированного вещества на поверхности и в центре зерна соответственно;

$D_{\text{эф}}$ — эффективный коэффициент внутренней диффузии.

Так как на поверхности зерна имеет место сорбционное равновесие, то для линейной изотермы $q(r_0) = KC_0$. Учитывая это, вместо выражения (5.15) получим:

$$\frac{dQ}{dt} = 4\pi r_0 K D_{\text{эф}} \left[C_0 - \frac{q(0)}{K} \right]. \quad (5.16)$$

Так как при линейном распределении концентрации по толщине зерна между величинами $q(0)$ и Q существует связь [2, 9]:

$$q(0) = [Q - \pi r_0^2 q(r_0)] \frac{3}{\pi r_0^2}, \quad (5.17)$$

то путем интегрирования уравнения (5.16) при начальном условии $t = \tau$, $Q = Q_\tau$ получим следующее уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) [2, 9]:

$$-\ln \left(\frac{Q - Q_\infty}{Q_\tau - Q_\infty} \right) = \frac{12 D_{\text{эф}}}{r_0^2} (t - \tau), \quad (5.18)$$

где Q_∞ , Q_τ — количество вещества, адсорбированного при равновесии и к моменту τ .

Уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции для моментов времени $t \leq \tau$ получено Г. М. Панченковым и др. [11]. Исследование этого уравнения показало [2], что оно аналогично уравнению (5.18). Поэтому для любого момента времени приближенно выполняется равенство [2]:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{12 D_{\text{эф}}}{r_0^2} K \left[C_0 - \frac{q}{K} \right]. \quad (5.19)$$

Интегрируя выражение (5.19) при начальном условии

$$t = 0, \quad q = 0, \quad (5.20)$$

соответствующем отсутствию сорбированного вещества в зерне в исходный момент времени, получим следующее уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена):

$$q = KC_0 \left[1 - e^{-\frac{12 D_{\text{эф}}}{r_0^2} t} \right]. \quad (5.21)$$

Обобщая полученные результаты, можно утверждать, что кинетика сорбции (ионного обмена) во внутридиффузионной области приближенно может быть описана уравнением (4.25), если под γ понимать константу скорости внутренней диффузии. Эта константа по аналогии с уравнением (5.19) зависит от коэффициента внутренней диффузии, геометрических размеров зерен минерала и от его сорбционной емкости, но не зависит от гидродинамики потока.

Когда концентрация растворенного вещества меняется со временем $C - C_0 = \text{const}$, $C = f(t)$, уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) может быть приближенно записано по формуле (5.13) (по аналогии с предыдущим параграфом), если внутренняя диффузия является квазистационарным процессом. Последнее имеет место, если за время

$$\tau = \frac{r_0^2}{D_{\text{эф}}} \approx 10^6 r_0^2 \text{ (сек)}, \quad (5.22)$$

необходимое для того, чтобы вещество продиффундировало к центру зерна, концентрация внешнего раствора не успевает значительно измениться.

§ 37. Кинетика сорбции и ионного обмена при одновременном учете внешней и внутренней диффузии

Выведем уравнение кинетики сорбции (ионного обмена) в смешанной диффузионной области на сферическом зерне породы или почвы радиусом r_0 [2,13]. Пусть в течение всего процесса сорбции (ионного обмена) концентрация адсорбируемого вещества вдали от зерна постоянна и равна C_0 . Рассмотрим равновесную сорбцию. Как на поверхности, так и внутри зерна равновесие устанавливается мгновенно. Так как скорости внешней и внутренней диффузии сравнимы, то скорость сорбции (ионного обмена) будет лимитироваться как диффузией адсорбируемого вещества к поверхности зерна, так и диффузией внутрь.

Равновесие на поверхности устанавливается мгновенно, поэтому для линейной изотермы в соответствии с формулой (5.8) должно выполняться следующее уравнение:

$$\frac{dq}{dt} = 1,9 D_{\text{эф}}^{1/2} u^{-1/2} r_0^{-1/2} \left[C_0 - \frac{q(r_0)}{K} \right] = \gamma_1 \left[C_0 - \frac{q(r_0)}{K} \right]. \quad (5.23)$$

Так как сорбция протекает в смешанной диффузионной области, то наряду с уравнением (5.23) должно выполняться следующее равенство:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\gamma_2}{K} [q(r_0) - q(0)], \quad (5.24)$$

где γ_2 — константа скорости внутренней диффузии, которая в соответствии с выражением (5.19) равна:

$$\gamma_2 = \frac{12 D_{\text{эф}} K}{r_0^2}. \quad (5.25)$$

Находя из формулы (5.17) связь между q ($q = \frac{Q}{4/3\pi r_n^3}$) и $q(0)$ и интегрируя уравнения (5.23) и (5.24) при начальном условии (5.20), получим следующее уравнение, описывающее скорость сорбции (ионного обмена) в смешанной диффузионной области:

$$-\ln\left(1 - \frac{q}{q_\infty}\right) = \frac{1}{K\left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}\right)} t. \quad (5.26)$$

Уравнение (5.26) приближенно может быть применено для описания сорбции (ионного обмена) из потока на зернах минерала произвольной конфигурации и при любой гидродинамике потока. Однако явный вид кинетических коэффициентов γ_1 и γ_2 (внешней и внутренней диффузии) в общем случае не может быть найден. Соответственно дифференциальное уравнение скорости сорбции (ионного обмена) из потока раствора переменной концентрации в смешанной диффузионной области для любой изотермы приближенно имеет вид:

$$\text{где} \quad \frac{dq}{dt} = \gamma [C' - f(q)], \quad (5.27)$$

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}, \quad (5.28)$$

если внешнюю и внутреннюю диффузию можно рассматривать как квазистационарные процессы [2]. Таким образом, обратная величина кинетического коэффициента (константы скорости) диффузии в смешанной области равна сумме обратных величин констант скоростей внешней и внутренней диффузии [результат аналогичный (4.24)].

§ 38. Кинетика сорбции и ионного обмена, обусловленная потоком

Сорбция (ионный обмен) в динамических условиях может протекать наряду с описанными выше кинетическими областями в области так называемой кинетики из-за наличия потока, когда скорость сорбции определяется скоростью потока [2, 14, 15].

Выведем уравнение кинетики из-за потока для случая, когда в слой сорбента толщиной в одно зерно подается с постоянной скоростью u адсорбируемое вещество концентрации C_0 . В 1 см^2 сечения слоя за единицу времени приходит количество адсорбируемого вещества uC_0 , а выходит $u\bar{C}$, где $\bar{C}$ — концентрация адсорбируемого вещества, выходящего из слоя. Разность между количеством входящего в 1 см^2 сечения слоя и выходящего вещества за время dt равна количеству вещества dQ в слое объемом $V = 1 \text{ см}^2 d$ (d — средняя толщина зерна сорбента):

$$dQ = u(C_0 - \bar{C}) dt. \quad (5.29)$$

Количество вещества dq , адсорбированного единицей объема сорбента за время dt , для случая линейной изотермы равно:

$$dq = \frac{dQ}{d} \left(\frac{K}{1+K} \right). \quad (5.30)$$

Пользуясь равенством (5.30), вместо уравнения (5.29) получим

$$\frac{dq}{dt} = \frac{uK}{d(1+K)} [\bar{C}_0 - \bar{C}]. \quad (5.31)$$

Так как в рассматриваемой кинетической области диффузионное торможение сорбции отсутствует, то выходящее из слоя вещество равновесно с адсорбированным данным слоем количеством, так что $\bar{C} = \frac{q}{K}$. Тогда уравнение кинетики (ввиду наличия потока) примет вид:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{uK}{d(1+K)} \left[\bar{C}_0 - \frac{q}{K} \right]. \quad (5.32)$$

Рассмотрим, при каких условиях сорбция протекает в области кинетики, обусловленной потоком. Среднее время, необходимое для того, чтобы молекула адсорбируемого вещества продиффундировала к поверхности зерна, равно:

$$\tau_1 = \frac{\delta^2}{D}, \quad (5.33)$$

где δ — усредненная толщина диффузионного слоя Нернста.

Время прохождения слоя молекулой с потоком

$$\tau_2 = \frac{d}{u}. \quad (5.34)$$

Если $\tau_1 \ll \tau_2$, то равновесие в слое успевает установиться, и сорбция протекает в области кинетики, обусловленной потоком. Из уравнений (5.33) и (5.34) видно, что это имеет место при условии:

$$\frac{\delta^2}{d} \frac{u}{D} \ll 1. \quad (5.35)$$

Решение уравнения (5.32) для линейной изотермы $q = KC$ имеет вид:

$$q = [KC_0 \left(1 - e^{-\frac{u}{d(K+1)} t} \right)]. \quad (5.36)$$

В работах Д. П. Тимофеева [12, 14] решено уравнение (5.32) кинетики сорбции при наличии потока для изотермы адсорбции (4.8) Дубинина и Радushkevitcha.

§ 39. Определение диффузионного механизма, контролирующего скорость сорбции и ионного обмена

Для количественной обработки результатов кинетических опытов по сорбции и ионному обмену, в том числе на породах и почвах, необходимо определить, в какой кинетической области лежит процесс. Существует несколько способов определения диффузионного механизма, контролирующего скорость сорбции (ионного

обмена). Остановимся на тех из них, которые следуют из (5.8), (5.19) и (5.27). Из уравнений (5.8), (5.19), (5.27) видно, что скорость сорбции (ионного обмена) из потока по-разному (в зависимости от области протекания процесса) зависит от скорости потока u . По экспериментальным данным находится зависимость $-\ln\left(1 - \frac{q(t)}{q_{\infty}}\right)$ от времени. В соответствии с теорией [формулы (5.9), (5.21), (5.26)] эта зависимость имеет линейный характер. Тангенс угла наклона прямой равен, как следует из уравнений (5.9), (5.21), (5.26), величине $\frac{\gamma}{K}$. Для определения области протекания процесса необходимо

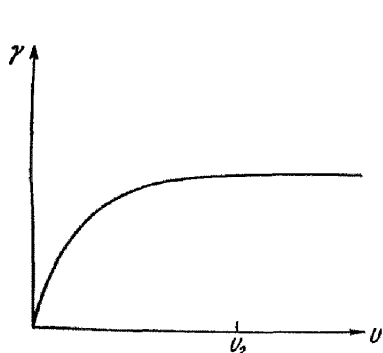


Рис. 18. Зависимость кинетического коэффициента адсорбции γ от скорости потока u

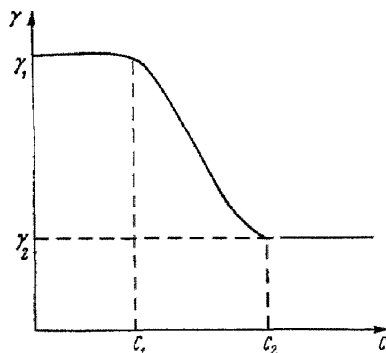


Рис. 19. Зависимость кинетического коэффициента ионного обмена γ от концентрации раствора C

снять кинетические кривые сорбции (ионного обмена) $q(t)$ для разных скоростей потока u и построить график зависимости кинетического коэффициента γ от u . В общем случае такая зависимость должна иметь вид, изображенный на рис. 18. При $u > u_2$ скорость сорбции не зависит от скорости потока; это — внутридиффузионная область. Зависимость γ от u во внешнедиффузионной и смешанной областях разная, что позволяет рядом способов разграничить эти области. Следовательно, удастся определить скорость u , ниже которой сорбция лежит во внешнедиффузионной области. Аналогично можно выделить, используя зависимость (5.32), область кинетики из-за потока.

В случае ионного обмена может быть предложен [2] также следующий метод разграничения кинетических областей протекания процесса. Строится зависимость константы скорости γ от концентрации C внешнего раствора (рис. 19). Так как область протекания ионного обмена зависит от C , то $\gamma = \gamma_1 = \text{const}$ ($0 \leq C \leq C_1$) — это внешнедиффузионная область, γ плавно меняется от γ_1 до γ_2 в смешанной диффузионной области $C_1 \leq C \leq C_2$ и, наконец, $\gamma = \gamma_2 = \text{const}$ во внутридиффузионной области ($C > C_2$). Таким образом,

удалось найти [2, 16] кинетические области протекания обмена ионов щелочных металлов на водород на катионитах КУ-1, КУ-2 и цеолитах.

§ 40. Кинетика гетерогенных химических реакций в потоке

Уравнение кинетики гетерогенной химической реакции, протекающей в потоке, так же как и кинетики сорбции, может быть получено из решения уравнения материального баланса (1.17) при определенных начальных и граничных условиях. Считая концентрацию раствора вдали от поверхности реакции постоянной (благодаря потоку), получим первое граничное условие:

$$C = C_0, \quad z \rightarrow \infty. \quad (5.37)$$

где z — расстояние до поверхности реакции.

Другие граничные условия более сложны. Они могут быть найдены из следующих соображений [3]. Поток вещества к поверхности минерала в соответствии с первым законом Фика равен:

$$j_D = D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0}, \quad (5.38)$$

где производная берется по внешней нормали к поверхности. Будем считать, что на поверхности протекает необратимая реакция n -порядка. Тогда число частиц, реагирующих в единицу времени на 1 см^2 поверхности реакции, в соответствии с основным постулатом химической кинетики (4.4) равно:

$$V = K (C_1)^n, \quad (5.39)$$

где C_1 — концентрация на поверхности реакции;

K — константа скорости реакции, протекающей на поверхности.

В стационарных условиях число частиц, приходящих на поверхность, равно числу реагирующих частиц. Тогда получаем следующее граничное условие:

$$\frac{D}{K} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = C_1^n = 0 \quad (5.40)$$

Если $K \gg 1$, что соответствует протеканию реакции в диффузионной области, то граничное условие приобретает вид:

$$C_1 = 0, \quad z = 0. \quad (5.41)$$

Условие (5.41) означает, что если скорость реакции велика, то все частицы, подходящие к поверхности, мгновенно реагируют.

При $K \rightarrow 1$ процесс лежит в кинетической области и граничное условие записывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = 0. \quad (5.42)$$

Условие (5.42) означает, что концентрация в объеме раствора не меняется со временем. Суммарная скорость процесса определяется скоростью химической реакции:

$$V = KC_0^n. \quad (5.43)$$

Из равенства (5.43) следует, что если гетерогенный процесс протекает в кинетической области, то скорость его описывается соответствующими уравнениями формальной кинетики.

Найдем уравнения скорости для ряда протекающих в кинетической области реакций. При этом учтем, что гетерогенные процессы, как правило, идут без изменения объема замещающей породы [17], поэтому можно пользоваться определением скорости реакции в соответствии с формулой (4.3).

1. Не обратимая реакция второго порядка. Пусть раствор А, обтекающий зерна породы, реагирует с каким-либо компонентом В породы, образуя нерастворимое соединение D. Эту реакцию схематически можно записать в виде:



где А, В, D — обозначение веществ.

Обозначим через q_0 — концентрацию активного компонента породы до начала реакции, q — концентрацию получившегося в результате реакции вещества, K' — константу скорости реакции.

В соответствии с формулой (4.4) получим следующее уравнение кинетики:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K' C (q_0 - q). \quad (5.45)$$

2. Обратимая реакция первого порядка. Схематически реакция может быть записана следующим образом:



где K_1 и K_2 — константы скорости прямой и обратной реакций соответственно.

Уравнение скорости реакции в соответствии с основным постулатом химической кинетики (гл. IV) имеет вид:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_1 C - K_2 q = K_1 \left(C - \frac{q}{K_e}\right), \quad (5.47)$$

где $K_e = \frac{K_1}{K_2}$ — константа равновесия реакции (5.46).

3. Обратимая реакция второго порядка. Рассмотрим реакции типа:

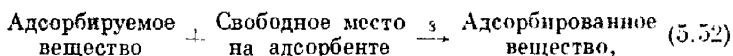


В реакции (5.48) скорость обратного процесса подчиняется мономолекулярному закону, а в реакции (5.49) — бимолекулярному. Уравнения скоростей этих реакций, как легко видеть, записываются соответственно:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_1 C (q_0 - q) - K_2 q, \quad (5.50)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_1 C (q_0 - q) - K_2 q^2, \quad (5.51)$$

4. Хемосорбция. Часто хемосорбция формально может рассматриваться как необратимая реакция вида:



где β — константа скорости реакции.

Если учесть взаимодействие адсорбированных молекул друг с другом, то уравнение кинетики реакции (5.52) можно записать [1—2]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \beta C \Phi(q), \quad (5.53)$$

где $\Phi(q)$ — величина, зависящая от концентрации «свободных мест» на адсорбенте.

Функция $\Phi(q)$ учитывает в самом общем виде взаимодействие адсорбированных молекул. Как обычно, при насыщении $q = q_0$ и $\frac{\partial q}{\partial t} = 0$. Поэтому

$$\Phi(q_0) = 0. \quad (5.54)$$

В заключение параграфа выведем уравнение скорости необратимой реакции (5.44), протекающей в диффузионной области.

Пусть через слой породы, построенный из сферических зерен минерала радиусом r_0 , фильтруется с постоянной скоростью жидкий раствор постоянной концентрации C_0 , реагирующий на поверхности зерна с одним из компонентов породы исходной концентрации q_0 . Тогда для моментов времени $t < \tau$, где τ — время, за которое все вещество В породы израсходуется, процесс описывается уравнением конвективной диффузии (5.3) при условиях [сравни с формулой (5.4)]:

$$\begin{aligned} C &= 0, & r &= r_0, \\ C &= C_0, & r &\rightarrow \infty, \\ C &= C_0, & r &= r_0, \quad \theta = 0. \end{aligned} \quad (5.55)$$

По аналогии с равенством (5.8) получаем для времени $t < \tau$ следующее уравнение кинетики:

$$\frac{dq}{dt} = 1,9D^2 \cdot u^{-1} \cdot r_0^{-3} \cdot C_0, t < \tau. \quad (5.56)$$

Решение уравнения (5.56) имеет вид:

$$q = 1,9D^2 \cdot u^{-1} \cdot r_0^{-3} \cdot C_0 \cdot t, t < \tau. \quad (5.57)$$

Если образующееся в результате реакции вещество не тормозит процесс, то время τ равно:

$$\tau = \frac{q_0}{1,9D^2 \cdot u^{-1} \cdot r_0^{-3} \cdot C_0} \quad (5.58)$$

Окончательно получаем следующее интегральное уравнение скорости реакции (5.44), протекающей в диффузионной области:

$$q = \begin{cases} 1,9D^2 \cdot u^{-1} \cdot r_0^{-3} \cdot C_0 \cdot t, & t \leq 0,53D^{-1/2} \cdot u^{-1} \cdot r_0^{3/2} \cdot \frac{q_0}{C_0} \\ q_0, & t \geq 0,53D^{-1/2} \cdot u^{-1} \cdot r_0^{3/2} \cdot \frac{q_0}{C_0}. \end{cases} \quad (5.59)$$

Когда концентрация фильтруемого вещества меняется со временем, задача существенно усложняется. Однако, если рассматривать диффузию к поверхности зерна как квазистационарную, то дифференциальное уравнение скорости, по аналогии с уравнением (5.13), запишется в виде:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \begin{cases} 1,9D^2 \cdot u^{-1} \cdot r_0^{-3} \cdot C, & t < \tau, \\ 0, & t \geq \tau. \end{cases} \quad (5.60)$$

В общем случае уравнение скорости реакции (5.44) в диффузионной области может быть записано:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \begin{cases} \gamma t, & t < \frac{q_0}{\gamma C_0}, \\ 0, & t \geq \frac{q_0}{\gamma C_0}, \end{cases} \quad (5.61)$$

где кинетический коэффициент γ зависит от коэффициента диффузии, скорости потока и т. п. Явное выражение для γ в общем случае найти не удастся.

Если реакция (5.44) происходит не только на поверхности, но и внутри зерна, то процесс может протекать во внутريدиффузионной области кинетики (если диффузия внутрь зерна протекает медленнее диффузии к поверхности и самой реакции). Уравнение внутريدиффузионной кинетики реакции (5.44), по аналогии с ранее изложенным, может быть записано в виде (5.61), если под γ понимать константу скорости внутренней диффузии.

§ 41. Изучение кинетики ионного обмена на породах из потока

Кинетика адсорбции газов и паров и кинетика ионного обмена из потока исследовались, как правило, на синтетических сорбентах (см. работы [2, 5, 7, 10, 12, 14—16, 18]).

Я. Л. Забежинский, исследуя скорость сорбции паров спиртов на активных углях, нашел следующие зависимости константы скорости внешней диффузии от параметров опыта [18]:

1) из опытов с отдельными зёрнами:

$$\gamma \approx u^{0,1} (r_0)^{-1,0}; \quad (5.62)$$

2) из опытов со слоем зёрен:

$$\gamma \approx u^{0,5} (r_0)^{-2,0}. \quad (5.63)$$

Полученные данные не совпадают с данными теоретическими (5.12), хотя и близки.

Изучая кинетику обмена иона водорода на ионы металлов первой и второй групп на синтетических смолах КУ-1 и КУ-2 и обмен металлов на цеолите (неорганический обменник) типа А, удалось установить [16], что прямолинейная зависимость $-\ln\left(1 - \frac{q}{q_\infty}\right)$ от времени приблизительно выполняется для любой кинетической области протекания процесса. Эти данные, а также ряд других результатов [10] показывают, что уравнения (5.9), (5.21) и (5.26) могут быть применены для описания кинетики сорбции и ионного обмена во внешнедиффузионной, внутридиффузионной и смешанной областях соответственно. Что касается расшифровки кинетического коэффициента γ_1 в формулах (5.9), (5.26) с помощью уравнения (5.8), то этот вопрос нуждается в дополнительной экспериментальной проверке.

Как показано в гл. III, горные породы по своим сорбционным и ионнообменным свойствам похожи на синтетические сорбенты. Следует ожидать, что уравнения (5.9), (5.21), (5.26) будут описывать кинетику сорбции и ионного обмена на горных породах. Однако скорости фильтрации растворов в горных породах очень малы, и для таких скоростей отсутствуют экспериментальные данные по кинетике сорбции (ионного обмена) на искусственных сорбентах. Поэтому было интересно изучить кинетику ионного обмена на горных породах при малых скоростях потока.

Для исследования кинетики ионного обмена на породах при малых скоростях потока, вероятно, нельзя применить экспериментальную установку, аналогичную используемой для измерений на синтетических сорбентах (рис. 17) по следующим причинам. При очень малых скоростях потока подвод вещества к слою сорбента толщиной в одно зерно будет определяться не только потоком, но

и продольной диффузией растворенного вещества. Это привело бы к невозможности обрабатывать экспериментальные результаты с помощью кинетических уравнений (5.9), (5.21), (5.26), так как продольная диффузия при выводе этих уравнений не учитывается. Гранулы выбранной нами породы — бентонита — имели малый размер, а сорбционная емкость ее была не очень велика. Поэтому изменение концентрации растворенного вещества в потоке в результате поглощения могло быть зафиксировано достаточно точно, если слой породы толщиной в одно зерно распределялся на большой площади фильтра 3 (рис. 20). При большой площади фильтра пути, проходимые молекулами растворенного вещества от фильтра до узкой трубки на выходе прибора, были бы разными, что привело бы к дополнительному размыванию концентрационного фронта на выходе прибора и, следовательно, искажило бы картину взаимодействия раствора с породой (подробнее см. гл. VI).

На рис. 20 схематически изображена экспериментальная установка, на которой проводились измерения скорости взаимодействия растворов CuCl_2 и HCl с бентонитом. В этой установке в известной степени устранены нежелательные эффекты продольной диффузии и размывания концентрационного фронта из-за разных длин путей молекул растворенного вещества. На плексигласовое сито 3 диаметром 90 и высотой 10 мм, затянутое снизу плотной капроновой сеткой, насыпался слой чистого кварцевого песка высотой 5 мм с размерами зерен 0,2—0,4 мм. На слой песка наносились гранулы бентонита, отсеянного через сита 0,2 и 0,3 мм, слоем в одно зерно. На слой бентонита насыпался кварцевый песок. Сито устанавливалось на стеклянную воронку 2, которая тоже заполнялась кварцевым песком. Слой песка в воронке поддерживался капроновой сеткой. На рис. 20 видно, что особенность выбранной конфигурации фильтра характеризуется тем, что линии тока по всему сечению фильтра имеют примерно равную длину.

Воронка 2 устанавливается внутри сосуда. Сверху на воронку направляется дискретный поток раствора, распыление которого производится щетками 5. Ниспадающие капельки раствора объединяются на поверхности фильтра, и вещество подводится к породе непрерывным потоком. Такой способ подвода вещества к породе устраняет продольную диффузию из подводящего потока и позволяет реализовать малые скорости потока.

Опыты проводились следующим образом. Образец бентонита, нанесенный на сито описанным выше способом, ставился в прибор и увлажнялся водой, чтобы предотвратить поглощение воды из потока раствора. Применявшийся в опытах бентонит характеризуется следующим составом (в %): SiO_2 — 66,98; Al_2O_3 — 11,68; Na_2O — 2,04; Fe_2O_3 — 1,81; FeO — 0,47; MgO — 1,35; CaO — 1,13; TiO_2 — 0,16; K_2O — 0,12; MnO — следы; п. п. п. — 14,06. На увлажненный фильтр направлялся поток раствора CuSO_4 или HCl . Так как природные растворы обычно разбавлены, то нами применялся раствор концентрации 0,03 н. На выходе из фильтра раствор

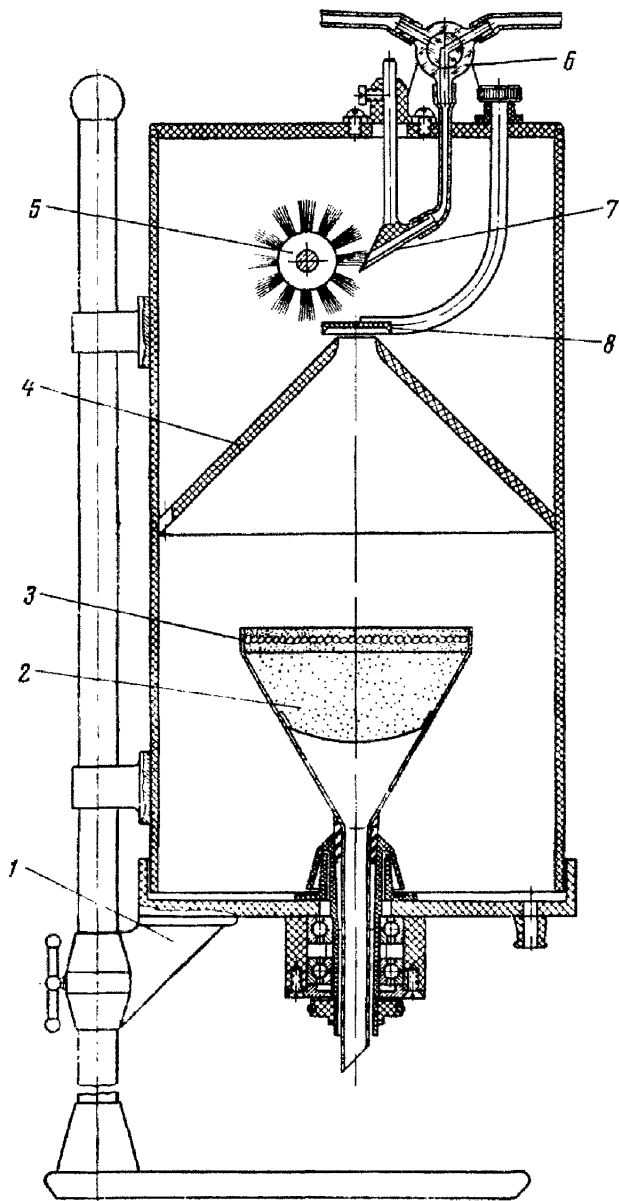


Рис. 20. Установка для изучения скорости нонимного обмена в горных породах при малых скоростях потока:

1 — поддон с креплением и отводным патрубком; 2 — стеклянная воронка с кварцевым песком; 3 — плексигласовое сито; 4 — коническая диафрагма; 5 — щетка для распыления раствора; 6 — трехходовой кран; 7 — поток, подающий раствор к щетке; 8 — затвор

отбирался через равные промежутки времени в пробирки по 15 мл и анализировался на содержание ионов Cu^{2+} и H^+ йодометрическим титрованием и титрованием щелочью соответственно. Скорость потока в различных опытах варьировалась в пределах от 20 до 200 мл/час, что соответствует линейной скорости движения раствора (если положить пористость слоя бентонита $\kappa = 0,4$) через слой бентонита $u \approx 0,015 \div 0,15$ см/мин. Постоянство скорости потока контролировалось.

На рис. 21 представлены в координатах $\left[-\lg \left(1 - \frac{q}{q_{\infty}} \right), t \right]$ результаты по измерению скорости обмена ионов Cu^{2+} и H^+

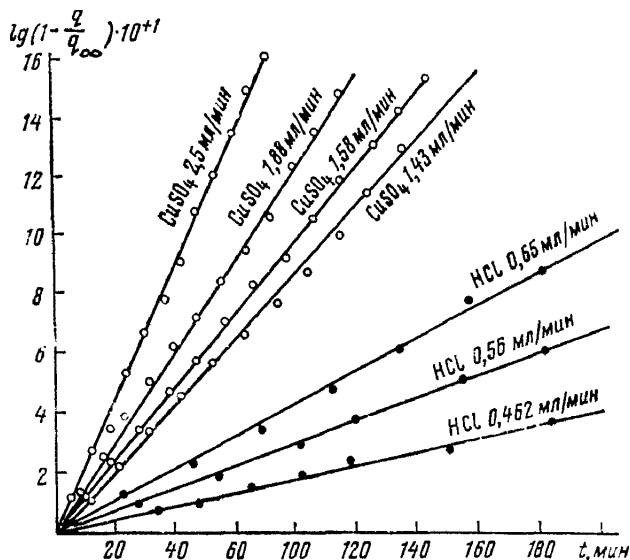


Рис. 21. Кинетические кривые ионного обмена растворов HCl и CuSO_4 на бентоните для разных скоростей потока

на бентоните. Предварительно были измерены изотермы обмена, они были близки к линейным. Из рис. 21 видно, что зависимость $\lg \left(1 - \frac{q}{q_{\infty}} \right)$ от времени имеет линейный характер, что согласуется с теоретическими уравнениями (5.9), (5.21), (5.26), (5.36). Для определения кинетической области протекания процесса удобно построить график зависимости γq_{∞} от скорости потока u (см. рис. 22). Кинетический коэффициент γ определяется по тангенсу угла наклона прямых на рис. 21. Из рис. 22 следует, что зависимость γ от u имеет линейный характер, причем значения γ для обмена Cu^{2+} и H^+ в пределах ошибок измерений одинаковы. Это указывает на то, что при малых

скоростях потока $u \approx 0,015 \div 0,15$ см/мин и таких, что выполняется условие (5.35), ионообменное равновесие в слое бентонита успевает установиться в любой момент времени, а скорость ионного обмена определяется скоростью подвода вещества потоком. Действительно, теория показывает, что линейная зависимость γ от u имеет место только для случая кинетики, обусловленной потоком [формула (5.36)]. Кроме того, если бы процесс протекал не в области кинетики из-за наличия потока, то кинетические коэффициенты $\gamma_{Cu} \neq \gamma_H$ при $u = \text{const}$, так как в любой другой области кинетики $\gamma_{Cu} = f(D_{Cu})$; $\gamma_H = f(D_H)$, а коэффициенты диффузии меди (D_{Cu}) и водорода D_H существенно разные. Теоретическая зависимость $\gamma_{q\infty} = f(u)$,

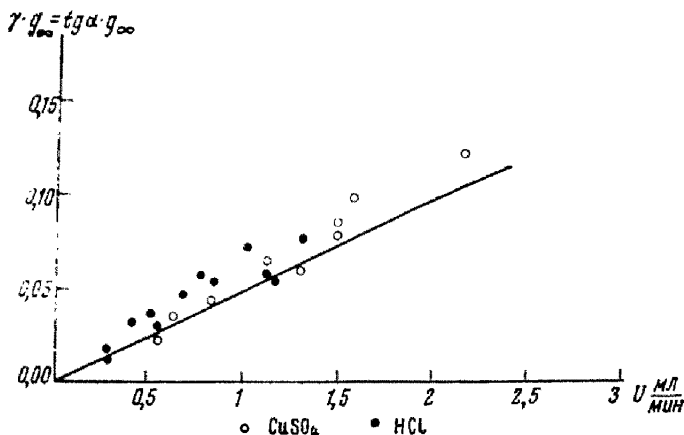


Рис. 22. Зависимость кинетических коэффициентов ионного обмена для CuSO_4 и HCl от скорости потока

построенная в соответствии с уравнением (5.36) (сплошная линия на рис. 22), согласуется с экспериментальными результатами.

Таким образом, опытные данные подтверждают существование при малых скоростях потока ($u \approx 0,015 \div 0,15$ см/мин) кинетической области, в которой скорость ионного обмена определяется скоростью подвода вещества потоком. Методика эксперимента требует дальнейшего усовершенствования; одна из причин, обуславливающих разброс экспериментальных точек на рис. 22, объясняется тем, что при малых скоростях потока не удается поддерживать строгое постоянство u в течение всего кинетического опыта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев В. С., Панченко Г. М. ЖФХ, 36, 2271, 1962.
2. Голубев В. С. Диссертация, МГУ, 1964.
3. Левин В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд-во физ.-мат. лит., 1959.

4. Левин В. Г., Успехи химии, 34, 1965, стр. 1846.
5. Boyd E. E., Adamson A. W., Myers L. S. I. Am. Chem. Soc., 69, 1947, p. 2836.
6. Гухман А. А. Введение в теорию подобия. Изд-во «Высшая школа», 1963.
7. Жуховицкий А. А., Забежинский Я. Л., Веничкина А. ЖФХ, 15, 174, 1941.
8. Кафаров В. В. Основы массопередачи. Изд-во «Высшая школа», 1962.
9. Голубев В. С., Панченков Г. М. ЖФХ, 37, 1964, стр. 1010.
10. Панченков Г. М., Голубев В. С., Скобло В. А., Розен И. А. Тр. Московского ин-та нефтехим. и газовой пром., вып. 69. Кинетика и катализ. Изд-во «Химия», 1967.
11. Панченков Г. М., Скобло В. А., Жоров Ю. М. Изв. высших учебных заведений. Нефть и газ, 1961, № 1.
12. Тимофеев Д. М. Кинетика сорбции. Изд-во АН СССР, 1962.
13. Голубев В. С., Панченков Г. М. ЖФХ, 38, 1964, стр. 228.
14. Тимофеев Д. П. ЖФХ, 29, 1955, стр. 725.
15. Тимофеев Д. П. ЖФХ, 32, 1958, стр. 2005.
16. Голубев В. С., Панченков Г. М., Филимонов В. Г. Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газовой пром., вып. 69. Кинетика и катализ, 151. Изд-во «Химия», 1967.
17. Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
18. Забежинский Я. Л. ЖФХ, 17, 32, 1943.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ФИЛЬТРАЦИЕЙ И ДИФФУЗИЕЙ

§ 42. Диффузия в гетерогенной среде с учетом адсорбции и ионного обмена

В гл. II показано, каким образом решается задача диффузии в пористых средах при отсутствии взаимодействия диффундирующего вещества со средой. В природной обстановке диффундирующее вещество сорбируется породами, обменивается с ними ионами или вступает в химические реакции с веществами пород.

Рассмотрим диффузию газа или однокомпонентного раствора в гетерогенной среде. Процесс в этом случае, как следует из уравнений (1.9), (1.17), характеризуется следующей системой:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = \eta D \Delta C, \quad (6.1)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \Phi(C, q, K, D), \quad (6.2)$$

где D — коэффициент диффузии в объеме раствора;
 η — коэффициент извилистости.

Система (6.1), (6.2) описывает при определенных начальных и граничных условиях диффузию растворенного в жидкой фазе вещества, если пористое пространство среды полностью заполнено водой, т. е. отсутствует осмотический перенос воды. Явный вид уравнения кинетики (6.2) зависит не только от способа взаимодействия вещества со средой, но и от физических характеристик среды (пористость, дискретность, трещиноватость и т. д.). В связи с трещиноватостью можно условно различать:

1) диффузию в непрерывной пористой среде; сюда же относится диффузия по связанным микротрещинам непористых пород. В данной модели среды поры между частицами и внутри них предполагаются одинаковыми, так что диффузия идет с одинаковой скоростью как между частицами, так и внутри;

2) диффузию в дискретной пористой среде, т. е. состоящей из отдельных частиц (почвы, глинистые минералы). В этом случае размеры пор внутри частицы отличаются от пор между частицами, вследствие чего коэффициент диффузии в частицах (внутренней диффузии) и в пространстве между ними (коэффициент внешней диффузии) не совпадают;

3) диффузию в дискретной среде так, что взаимодействие с раствором происходит только на поверхности частиц среды (глаукониты).

Сформулируем и найдем некоторые решения для каждого из трех случаев, когда диффундирующее вещество сорбируется или обменивается ионами с породой. Предполагается, что если диффузия происходит в жидкой фазе, то поры полностью заполнены водой.

1. Диффузия в непрерывной пористой среде

Многочисленные экспериментальные исследования сорбции и ионного обмена показали, что обычно диффузия протекает намного медленнее, чем процесс сорбции или обмена ионов (см. гл. IV). Вследствие этого вещество, диффундирующее в порах, находится в любой момент времени в равновесии с адсорбированными стенками пор. Тогда, как показано в гл. III, концентрация адсорбированного вещества q связана с концентрацией C в объеме раствора уравнением изотермы сорбции (ионного обмена) (4.28). Поэтому вместо формулы (6.2) можно пользоваться следующим уравнением, которое получается дифференцированием выражения (4.28) по времени:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = \Phi'(C) \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (6.3)$$

Подставляя выражение (6.3) в (6.1), получим уравнение, характеризующее диффузию растворенного вещества в непрерывной пористой среде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\eta D}{1 + \Phi'(C)} \Delta C \quad (6.4)$$

при определенных начальных и граничных условиях. Рассмотрим решения уравнения (6.4) для простых случаев.

Если изотерма сорбции (ионного обмена) линейна (диффундирует вещество малой концентрации), то в соответствии с формулой (3.11) вместо уравнения (6.4) получим:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\eta D}{1 + K} \Delta C = D_a \Delta C, \quad (6.5)$$

где D_a — коэффициент диффузии в поглощающей среде.

Сравнение выражений (6.5) и (2.6) показывает, что в рассматриваемом случае процесс описывается уравнением диффузии Фика, если в нем заменить коэффициент диффузии D на величину $D_a = \frac{D}{1+K}$.

Так как K — существенно положительная величина, то $\frac{D}{1+K} < D$. Как следует из формул (2.36), (2.37), (2.51), сорбция (ионный обмен) приводит к уменьшению дальности миграции вещества по порам вмещающих пород в $\sqrt{1+K}$ раз по сравнению с миграцией в отсутствие поглощения. Для описания диффузионной геохимической миграции веществ малой концентрации могут быть применены

решения задачи нестационарной диффузии [в том числе уравнения (2.33), (2.40), (2.45), (2.47), (2.54)], если в них заменить коэффициент диффузии D на величину $D_a = \frac{D}{1+\bar{K}}$.

Задача диффузии существенно усложняется при нелинейной изотерме сорбции. В этом случае, как можно видеть из уравнения (6.4), необходимо искать решение уравнения нестационарной диффузии с коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации. Например, для изотермы Лэнгмюра (3.10) уравнение (6.4) приобретает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\eta D}{1 + \frac{a}{(1+bC)^2}} \Delta C. \quad (6.6)$$

Решения уравнения (2.6) с переменными коэффициентами диффузии приводились в ряде работ [4—6]. Однако лишь в отдельных случаях удалось получить аналитические решения задачи (обычно в виде бесконечных рядов), чаще решения находились с использованием различных приближений или же численными методами и представлялись в виде безразмерных графиков.

Рассмотрим решение уравнения диффузии (6.4) в полубесконечном теле для выпуклой изотермы адсорбции (3.9) Дубинина и Радushевича [5]. Система уравнений (6.4) и (3.9) описывает в частности диффузию паров органических веществ в активных углях. Дифференцируя уравнение (3.9) по C , подставляя в (6.4) и пренебрегая в знаменателе единицей, получим для случая диффузии вдоль оси x :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\eta D \beta^2 V C}{2BW_0 T^2 \lg \frac{C_s}{C} \exp \left[-\frac{BT^2}{\beta^2} \lg^2 \frac{C_s}{C} \right]} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6.7)$$

Будем искать решение уравнения (6.7) для следующих начальных и граничных условий:

$$\begin{aligned} C(x, 0) &= 0, & x > 0, \\ C(0, t) &= C_0. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Д. П. Тимофеев упрощает уравнение (6.7) следующим образом. Величина

$$F = \lg \frac{C_s}{C} \exp \left[-\frac{BT^2}{\beta^2} \lg^2 \frac{C_s}{C} \right] \quad (6.9)$$

мало меняется с изменением C и в первом приближении можно принять ее за постоянную величину.

Тогда уравнение (6.7) примет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = HC \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6.10)$$

где

$$H = \frac{\eta D \beta^2 V}{2BW_0 T^2 F}. \quad (6.11)$$

Далее Д. П. Тимофеев применяет приближенный метод решения уравнения (6.10), основываясь на использовании решения уравнения (2.45) нестационарной диффузии с постоянным коэффициентом диффузии. Для этого он разбивает изотерму адсорбции на n участков $(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_n)$ с интервалами $\Delta C = \frac{C_0}{n}$ и заменяет ее ломаной линией (это можно сделать, если ΔC мало). Тогда вместо уравнения (6.10) получим систему n -уравнений:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (6.12)$$

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

где эффективный коэффициент диффузии для i участка изотермы

$$D_i = HC_i. \quad (6.13)$$

Обозначая коэффициент диффузии при $i = 1$ через D_0 , причем, как следует из формулы (6.10),

$$D_0 = HC_0, \quad (6.14)$$

и производя ряд преобразований, Д. П. Тимофеев получает n -уравнений с постоянными коэффициентами диффузии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_0 \frac{2n-1}{2n} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_0 \frac{2n-3}{2n} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{\partial C_n}{\partial t} &= D_0 \frac{2n-2i+1}{2n} \frac{\partial^2 C_n}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Зная решение уравнения (6.5) в одномерном случае при условиях (6.8) (гл. II):

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_0 t}} \right) \right], \quad (6.16)$$

нетрудно вычислить [5] распределение концентраций сорбируемого вещества по x , используя равенство (6.15). На рис. 23 приведены рассчитанные кривые распределения концентраций C и q по длине x для линейной (3.11) и выпуклой (3.9) изотерм сорбции для разных моментов времени [5]. Видно, что кривые распределения веществ для линейной и выпуклой изотерм имеют существенно разный вид. Рассмотренный «ступенчатый метод» решения задачи диффузии в сорбирующей среде может быть распространен на любую изотерму сорбции.

Аналогично может быть описана диффузия в непористых микро-трещиноватых породах. В объеме этих пород развита микротрещиноватость, заполненная водой. В первом приближении можно

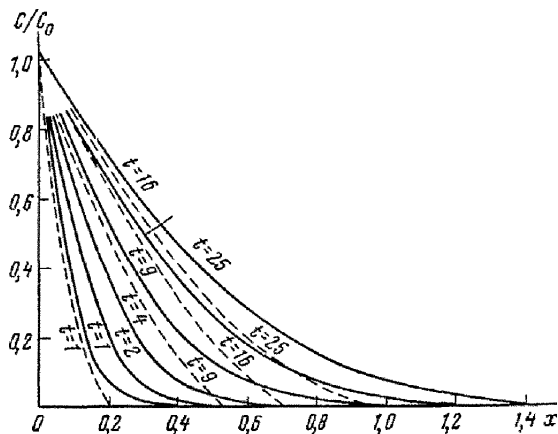


Рис. 23. Кривые распределения концентрации по глубине зерна (сплошные линии — при линейной изотерме адсорбции, пунктирные — при выпуклой изотерме адсорбции)

считать, что микротрещины располагаются в пространстве изотропно. Тогда диффузия описывается системой (6.4), (4.28) при определенных начальных и граничных условиях.

2. Диффузия в дискретной пористой среде

Рассмотрим диффузию раствора или газа в среде, которая состоит из отдельных пористых зерен минерала, способных сорбировать растворенное вещество или обмениваться с ним ионами. Это могут быть разрушенные горные породы, глинистые минералы, почвы и т. д. Вопрос о сорбционных и ионнообменных свойствах различных минералов подробно освещен в гл. III.

Покажем, как формулируется задача, на простом случае одномерной диффузии растворенного вещества в среде, состоящей из сферических частиц минерала радиусом r_0 , промежутки между которыми заполнены водой. Пусть в момент времени $t = 0$ в области $x > 0$ отсутствует адсорбируемое вещество и пусть, начиная с этого момента, на границе $x = 0$ поддерживается постоянная концентрация вещества (диффузия из постоянного источника). Начальные и граничные условия такой задачи имеют вид уравнения (2.44). Как следует из гл. IV, сорбция растворенного вещества минералами может протекать во внешнедиффузионной, внутридиффузионной или смешанной кинетических областях.

Для описания диффузионной миграции удобно пользоваться концентрациями вещества в объеме раствора $C(x, t)$ и в зерне $q(x, t)$, усредненными по сечению x . Уравнение материального баланса (6.1) в этом случае примет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = \eta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6.17)$$

Пусть диффузия в промежутках между зернами протекает медленнее по сравнению с диффузией в объеме зерна. Уравнение внешнедиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) может быть найдено так. В соответствии с I законом Фика легко видеть, что

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{4\pi r_0^2 D \left[\frac{\partial C(x, t, r)}{\partial r} \right]_{r=r_0}}{4/3\pi r_0^3} = \frac{3}{r_0} D \left[\frac{\partial C(x, t, r)}{\partial r} \right]_{r=r_0}, \quad (r \geq r_0), \quad (6.18)$$

где $C(x, t, r)$ — локальная концентрация в объеме раствора на расстоянии r от центра зерна.

Закон распределения концентрации в зависимости от расстояния от поверхности зерна находится путем решения уравнения нестационарной диффузии

$$\frac{\partial C(x, t, r)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C(x, t, r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(x, t, r)}{\partial r} \right] = \frac{D}{r} \frac{\partial^2 [rC(x, t, r)]}{\partial r^2} \quad (6.19)$$

при граничных условиях:

$$C(x, t, r) = f(q), \quad r = r_0, \quad (\text{на поверхности зерна}) \quad (6.20)$$

$$C(x, t, r) = C(x, t), \quad r \rightarrow \infty, \quad (\text{в объеме раствора})$$

где $C(x, t)$ — средняя в сечении x концентрация.

Система (6.17)–(6.19) при условиях (2.44), (6.20) описывает одномерную диффузионную геохимическую миграцию в дискретной поглощающей среде. Указанная система сложна. Однако она может быть упрощена, если рассматривать внешнюю диффузию как квазистационарный процесс (см. гл. V). В этом случае

$$\left| \frac{\partial C(x, t, r)}{\partial t} \right| \ll \left| \frac{D}{r} \frac{\partial^2 [rC(x, t, r)]}{\partial r^2} \right| \quad (6.21)$$

и вместо уравнения (6.19) получим:

$$\frac{\partial^2 [rC(x, t, r)]}{\partial r^2} = 0. \quad (6.22)$$

Решение уравнения (6.22) при условиях (6.20) имеет вид:

$$C(x, t, r) = C - [C - f(q)] \frac{r_0}{r}. \quad (6.23)$$

Подставляя выражение (6.23) в (6.18), получим следующее уравнение внешнедиффузионной кинетики сорбции:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{3D}{r_0} [C - f(q)] = \gamma [C - f(q)]. \quad (6.24)$$

Система (6.17), (6.24) при условиях (2.44) приближенно описывает геохимическую миграцию в дискретной пористой среде во внешне-диффузионной области.

Исследуем систему (6.17), (6.24) для линейной изотермы сорбции $f(q) = \frac{q}{K}$. Исключим q , дифференцируя выражение (6.17) по времени и подставляя в формулу (6.24):

$$-\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \gamma \left(1 + \frac{1}{K}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = \eta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2 \partial t} + \frac{\eta D \gamma}{K} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6.25)$$

Будем рассматривать сорбцию (ионный обмен) на малоактивных минералах ($K \rightarrow 0$). Тогда первыми слагаемыми в левой и правой части уравнения (6.25) можно пренебречь. Будем иметь:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\eta D}{1+K} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6.26)$$

что совпадает с уравнением (6.5), записанным для одномерного случая. Таким образом, решения задачи диффузионной геохимической миграции в дискретной пористой среде при $K \rightarrow 0$ совпадают с решениями соответствующих задач диффузионной миграции в непрерывной пористой среде. Точное решение системы (6.17), (6.24) весьма сложно [1].

Рассмотрим случай, когда диффузия в объеме зерна — более медленный процесс. Уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) описывается для линейной изотермы системой уравнений:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{4\pi r_0^2 D_{\text{эф}} \left[\frac{\partial C(x, t, r)}{\partial r} \right]_{r=r_0}}{4/3\pi r_0^3} = \frac{3}{r_0} D_{\text{эф}} \left[\frac{\partial C(x, t, r)}{\partial r} \right]_{r=r_0} \quad (6.27)$$

$(r \leq r_0),$

где $C(x, t, r)$ — локальная концентрация в объеме зерна на расстоянии r от центра, которая находится из уравнения нестационарной диффузии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(x, t, r)}{\partial t} &= D_{\text{эф}} \left[\frac{\partial^2 C(x, t, r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(x, t, r)}{\partial r} \right] = \\ &= \frac{D_{\text{эф}}}{r} \frac{\partial^2 [rC(x, t, r)]}{\partial r^2} \end{aligned} \quad (6.28)$$

при граничных условиях:

$$C(x, t, r) = KC(x, t), \quad r = r_0, \quad (6.29)$$

$$\frac{\partial C(x, t, r)}{\partial r} = 0, \quad r = 0$$

(условие симметрии),

$C(x, t)$ — по-прежнему средняя концентрация в сечении среды.

Система (6.17), (6.28) при условиях (2.44), (6.29) описывает геохимическую миграцию вещества во внутридиффузионной области.

Эту систему можно упростить, если рассматривать внутреннюю диффузию как квазистационарный процесс (гл. V). Тогда уравнение внутридиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) может быть приближенно записано в виде (6.24), если заменить D на $D_{\text{вн}}$. Таким же образом, как выше, можно показать, что геохимическая миграция, протекающая в дискретной пористой среде во внутридиффузионной области, асимптотически (при $K \rightarrow 0$) описывается теми же уравнениями, что миграция в непрерывной пористой среде.

3. Диффузия в дискретной среде с учетом адсорбции на поверхности

Рассмотрим случай, когда адсорбция (ионный обмен) происходит только на поверхности зерен минерала. К веществам, способным к обмену катионов, относятся, например, глаукониты (железо-алюмосиликаты, содержащие калий). Глаукониты обладают жесткой кристаллической решеткой с узкими порами, поэтому обмен происходит только на поверхностях кристалла (подробнее см. гл. III).

В этом случае процесс может протекать только во внешнедиффузионной области кинетики. Если рассматривать задачу, аналогичную сформулированной в предыдущем разделе параграфа, то она опишется системой из уравнений материального баланса (6.17) и внешнедиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) при условиях (2.44). Уравнение кинетики сорбции может быть найдено следующим образом. Легко видеть, что:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = DS_V \left[\frac{\partial C(x, t, r)}{\partial r} \right]_{r=r_0}, \quad (6.30)$$

где $C(x, t, r)$ — локальная концентрация в объеме раствора на расстоянии r от центра зерна;

S_V — площадь единицы объема минерала.

Функция $C(x, t, r)$ находится путем решения уравнения (6.19) при условиях (6.20).

Система (6.17), (6.19), (6.30) при условиях (2.44), (6.20) описывает одномерную диффузионную геохимическую миграцию с учетом сорбции на поверхности зерен минерала. Указанная система сложна. Ее можно упростить, если рассматривать внешнюю диффузию как квазистационарный процесс. Тогда по аналогии с уравнением (6.24) получим следующее уравнение внешнедиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = DS_V r_0^{-1} [C - f(q)] \cdot \gamma [C - f(q)]. \quad (6.31)$$

§ 43. Диффузия в гетерогенной среде с учетом химических реакций

Если диффундирующее вещество вступает в химические реакции с породой, то процесс взаимодействия вещества со средой в этом случае, как указывалось в гл. IV, может протекать в кинетической, диффузионной и смешанной областях. Три типа задач, которые

возникают при этом в зависимости от структурных характеристик среды, описаны в предыдущем параграфе. Для краткости рассмотрим лишь диффузию в непрерывной пористой среде. Остальные типы задач могут быть описаны способом, аналогичным изложенному выше для сорбции и ионного обмена.

Пусть скорость химической реакции меньше, чем скорость диффузии, т. е. процесс протекает в кинетической области. Геохимическая миграция вещества в этом случае описывается системой из уравнения (6.1) и уравнения кинетики соответствующей химической реакции при определенных начальных и граничных условиях.

Если реакция между диффундирующим веществом и породой необратима первого порядка, то в соответствии с выражением (4.7) уравнение скорости реакции может быть записано в виде:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = KC. \quad (6.32)$$

Решение системы (6.1), (6.32) для случая одномерной диффузии вдоль оси x из постоянного источника (условия (6.8)) имеет вид [7]:

$$C(x, t) = C_0 \left\{ e^{-Kx} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}} \right) \right] + Kt \int_0^1 e^{-Ky} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2Dty}} \right) \right] dy \right\}. \quad (6.33)$$

Решение системы уравнений (6.1), (6.32) для других начальных и граничных условий рассматривается рядом других авторов [1, 8].

Если между диффундирующим веществом и породой протекает обратимая реакция первого порядка, то уравнение скорости в соответствии с формулой (4.13) записывается следующим образом:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_1 C - K_2 q = K_1 \left(C - \frac{q}{K_e} \right), \quad (6.34)$$

где $K_e = \frac{K_1}{K_2}$ — константа равновесия рассматриваемой реакции.

Уравнение (6.34) аналогично уравнению (6.24) внешнелитературной кинетики сорбции для линейной изотермы, отличаясь от него лишь значением коэффициента перед градиентом концентрации $\left(C - \frac{q}{K_e} \right)$. Отсюда следует, что если K_e мало, то геохимическая миграция его описывается в одномерном случае уравнением (6.26), где под K подразумевается константа равновесия реакции (5.46) K_e . Решения уравнения (6.26) имеют вид (2.33), (2.40), (2.45), (2.47), (2.54) в зависимости от рассматриваемой задачи, если в этих решениях заменить коэффициент диффузии D на величину $\left(\frac{D}{1 + K_1/K_2} \right)$.

Решения более сложных задач диффузии с учетом химических реакций рассматриваются в других работах [1, 8–12].

§ 44. Фильтрация в гетерогенной среде при отсутствии взаимодействия вещества со средой

Пусть под действием перепада давления вещество, находящееся в жидкой или газообразной фазе, движется через горные породы с некоторой скоростью $\vec{u}$. Если вещество слабо реагирует с породами и сорбируется ими незначительно ($K \rightarrow 0$), то процесс можно рассматривать приближенно, считая, что вещество не взаимодействует со средой.

Для простоты ограничимся рассмотрением одномерной задачи, когда поток вещества движется вдоль оси x с постоянной скоростью u . В этом случае концентрация вещества в любой точке плоскости, перпендикулярной x , будет одинакова, так что $\frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial z} = 0$. Так как материальный обмен между подвижной и неподвижной фазами отсутствует, то вместо уравнений (1.9), (1.17) будем иметь:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} - \eta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0. \quad (6.35)$$

Уравнение (6.35) конвективной диффузии описывает при определенных начальных и граничных условиях распределение растворенного вещества, текущего вдоль оси x в пористой среде. Если фильтрация вещества проходит сквозь пористую зернистую среду, то на процесс оказывают влияние неупорядоченность в расположении зерен и неоднородность пор, приводящие к дополнительному размыванию фронта текущего раствора.

Неоднородность среды носит статистический характер. Поэтому перемещения молекул растворенного вещества, обусловленные этими факторами, равновероятны в любом направлении. Как будет показано в гл. VII (на примере образования механического ореола рассеяния рудной залежи), результат действия таких вероятностных факторов эквивалентен воздействию диффузии. Следовательно, неоднородность среды можно учесть, вводя в (6.35) вместо ηD коэффициент продольной диффузии D^* , учитывающий все размывающие факторы.

Рассмотрим решения следующих задач фильтрации растворов в горных породах: 1) фильтрация из полубесконечной залежи; 2) фильтрация из постоянного источника; 3) фильтрация из бесконечно тонкого слоя в неограниченное тело.

1. Фильтрация из полубесконечной залежи. Пусть начальное распределение концентраций в среде задано таким образом, что для всех абсцисс меньше нуля $C(x, 0) = C_0 = \text{const}$, а для всех абсцисс больше нуля $C(x, 0) = 0$. Физически это означает фильтрацию из очень большой (полубесконечной) залежи, обладающей одинаковой пористостью или трещиноватостью с окружающими

породами. Решение уравнения (6.35) для таких условий может быть записано в виде [13, 14]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x-ut}{2\sqrt{D^*t}} \right) \right], \quad (6.36)$$

где $\operatorname{erf} \left(\frac{x-ut}{2\sqrt{D^*t}} \right)$ — интеграл Гаусса (2.34).

Из уравнения (6.36) следует, что при фильтрации образуется размывающийся во времени фронт вещества, что схематически показано на рис. 24. Расстояние, на котором концентрация растворенного вещества меняется от 0 до C_0 , увеличивается во времени.

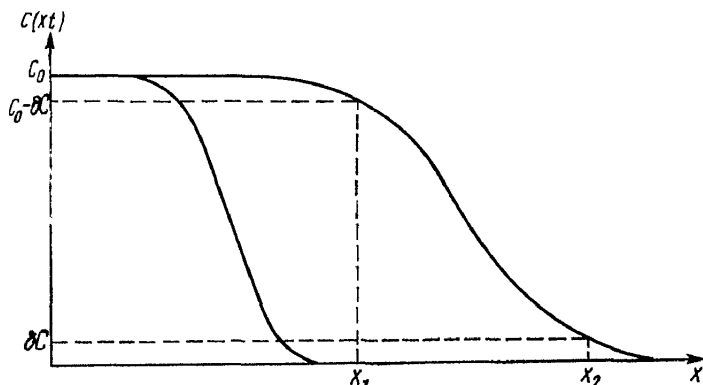


Рис. 24. Распределение вещества при фильтрации из полубесконечной залежи

Для геохимии интересно рассчитать дальность проникновения растворенного вещества залежи в горные породы. Без большой погрешности можно записать (см. гл. II):

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \left(\frac{x-ut}{\sqrt{\pi D^*t}} \right) \right], \quad (6.37)$$

откуда для минимальной концентрации, которая еще может быть зафиксирована методами количественного анализа,

$$C_{\min} = \frac{C_0}{2} \left[1 - \left(\frac{x_{\max} - ut}{\sqrt{\pi D^*t}} \right) \right], \quad (6.38)$$

где $x_{\max}$ — дальность миграции (см. главу II).

Отсюда:

$$x_{\max} = ut + \left(1 - \frac{2C_{\min}}{C_0} \right) \sqrt{\pi D^*t}. \quad (6.39)$$

Если $C_{\min} \ll C_0$, то:

$$x_{\max} = ut + \sqrt{\pi D^*t}. \quad (6.40)$$

Из уравнений (2.37) и (6.40) следует, что при фильтрации дальность миграции увеличивается по сравнению с дальностью диффузионного проникновения на величину ut . Пользуясь формулой (6.40), можно рассчитать, на какое максимальное расстояние фильтруется за данное время вещество.

Рассмотрим выводы, вытекающие из уравнения (6.36) [13].

1. Уравнение движения точек постоянной концентрации во фронте солевого раствора может быть записано в виде:

$$x_c = ut + 2z\sqrt{D^*t}, \quad (6.41)$$

где $z = z\left(\frac{C}{C_0}\right)$ — аргумент интеграла Гаусса (2.34), зависящий от относительной концентрации $\frac{C}{C_0}$.

2. При

$$\frac{C}{C_0} = 0,5, \quad \operatorname{erf}\left(\frac{x-ut}{2\sqrt{D^*t}}\right) = 0,$$

отсюда:

$$x_{1/2C_0} = ut. \quad (6.42)$$

Следовательно, среди концентрационных точек лишь одна — точка половинной концентрации $C = 0,5 C_0$ — движется с постоянной скоростью, равной u . Другие точки фронта движутся с переменной скоростью:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_C = u + z\sqrt{\frac{D^*}{t}}, \quad (6.43)$$

причем $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_C > u$ для $\frac{C}{C_0} < 0,5$;

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_C < u \quad \text{при} \quad \frac{C}{C_0} > 0,5.$$

Последнее означает, что фронт растворенного вещества непрерывно размывается. Размытие тем больше, чем больше коэффициент продольной диффузии D^* .

3. Рассмотрим, как длина фронта зависит от времени. Под длиной фронта λ понимается расстояние, на котором концентрация во фронте меняется от δC до $C_0 - \delta C$, где δC — та минимальная концентрация, которая еще может быть зафиксирована методами анализа. На рис. 24 $\lambda = x_2 - x_1$, где $C(x_2) = \delta C$, $C(x_1) = C_0 - \delta C$. Из свойств интеграла Гаусса (2.34) следует, что $z = z\left(\frac{\delta C}{C_0}\right) = -z\left(1 - \frac{\delta C}{C_0}\right)$. Тогда из уравнения (6.41) получаем следующее выражение для длины фронта:

$$\lambda = \frac{2}{x_1} - \frac{1}{x_2} = 4z(\delta C)\sqrt{D^*t}, \quad (6.44)$$

где аргумент z берется при $C = \delta C$.

Из приведенного уравнения следует, что длина фронта растворенного вещества увеличивается пропорционально $\sqrt{t}$.

Рассмотрим решение уравнения (6.35) конвективной диффузии для задачи вымывания водой растворенного вещества, заполняющего свободный объем породы в области $x \geq 0$. Пусть начальное распределение концентраций задано в виде:

$$t = 0, C(x, 0) = \begin{cases} C_0, & x \geq 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (6.45)$$

Решение уравнения (6.35) при условиях (6.45) записывается следующим образом:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{x - ut}{2\sqrt{D^*t}} \right]. \quad (6.46)$$

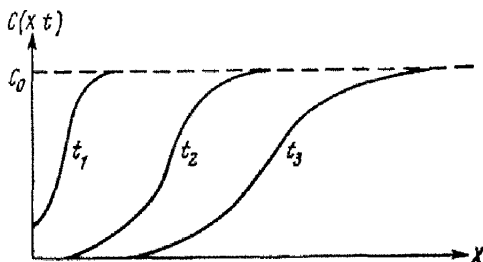


Рис. 25. Распределение вещества при вымывании полубесконечной залежи

Уравнение (6.46) аналогично (6.36); разница лишь в знаках аргумента интеграла Гаусса (2.34) [так как $-\operatorname{erf} z = \operatorname{erf}(-z)$]. Это означает, что кривая распределения концентраций при вымывании полубесконечной залежи (рис. 25) возрастает с ростом x (в отличие от рис. 24). Поэтому для теоретического описания вымывания растворенного вещества полубесконечной залежи могут быть применены формулы (6.41)–(6.44), если в них менять знак аргумента на противоположный.

2. Фильтрация из постоянного источника. Сформулируем задачу фильтрации растворенного вещества из постоянного источника. Пусть в сечении $x = 0$ проходит граница горных пород с большой залежью, и на границе залежи с породами поддерживается постоянная концентрация растворенного вещества (равная, например, концентрации насыщенного раствора). Начальные и граничные условия задачи имеют вид:

$$\begin{aligned} x = 0, \quad t > 0, \quad C &= C_0, \\ t = 0, \quad x > 0, \quad C &= 0. \end{aligned} \quad (6.47)$$

Решение уравнения (6.35) при условиях (6.47) имеет вид [14]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left\{ \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x-ut}{2\sqrt{D^*t}} \right) \right] + e^{ux/D} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x+ut}{2\sqrt{D^*t}} \right) \right] \right\}. \quad (6.48)$$

Если x и t достаточно велики, то, раскладывая $\operatorname{erf} \left(\frac{x+ut}{2\sqrt{D^*t}} \right)$ в ряд, можно показать [14], что второе слагаемое в уравнении (6.48) мало по сравнению с первым и им можно пренебречь. Поэтому асимптотическое решение (для больших x и t) уравнения (6.35) при условиях (6.47) имеет вид (6.36). Распределение растворенного вещества при фильтрации из постоянного источника асимптотически подчиняется тем же закономерностям [формулы (6.39)—(6.44)], что и при фильтрации из полубесконечной залежи. Уравнение (6.48) описывает также фильтрацию газа из большой залежи.

3. Фильтрация из бесконечно тонкого слоя в неограниченное тело. Рассмотрим решение уравнения (6.35) для следующих начальных и граничных условий. Пусть вдоль оси x течет непрерывно растворитель; и пусть в момент времени $t = 0$ в поток «выпрыскивается» небольшая (в пределе бесконечно малая) порция вещества концентрации C_0 (фильтрация из мгновенного источника или бесконечно тонкого слоя). Распределение концентраций в потоке для любого момента времени будет описываться следующей зависимостью [14—15]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi D^*t}} e^{-\frac{(x-ut)^2}{4D^*t}}. \quad (6.49)$$

Из уравнения (6.49) следует, что полоса растворенного вещества, введенного в поток, непрерывно размывается со временем. В полосе образуется максимум концентраций, который движется с постоянной скоростью u и величина которого уменьшается со временем.

Задача одномерной фильтрации растворов решалась также для тех случаев, когда концентрация вещества по входящему в рассматриваемую область потоке распределена по закону прямой и ломаной линий [16—18].

В случае неоднмерной фильтрации задача существенно усложняется. Из качественных соображений следует, что размывание фронта растворенного вещества будет определяться при этом не только диффузией, но и формой фильтра и способом подвода и отвода раствора относительно фильтра. Размывание из-за этих факторов вызвано тем, что в зависимости от способа подвода и отвода раствора и формы фильтра различные элементы объема фильтруемого раствора проходят в среде фильтра неодинаковые пути. Поэтому разные объемы фильтруемого раствора неодновременно достигают выхода из фильтра, в результате чего на выходе смешиваются растворы разных концентраций. Это приводит к дополнительному размыванию фронта растворенного вещества.

§ 45. Фильтрация однокомпонентного раствора в пористой среде с учетом адсорбции и ионного обмена

Рассмотрим более общую задачу о движении однокомпонентного раствора (жидкого или газообразного) сквозь пористую среду при наличии адсорбции и ионного обмена вещества со средой. В общем виде эта задача сформулирована в гл. I [система (1.9), (1.17)]. Ниже будут рассмотрены аналитические решения задачи, которые получены только для одномерного случая. Развиваемая теория описывает фильтрацию растворов и газов в природной обстановке, так как горные породы обладают конечной сорбционной емкостью (гл. III).

Пусть вещество движется сквозь породу в направлении, принятом за ось x , с постоянной скоростью u . Требуется найти закон распределения концентраций вещества в среде в любой момент времени, если известно его начальное распределение (в момент времени $t = 0$). Решение поставленной задачи может быть найдено путем использования уравнения материального баланса движущегося вещества и уравнения кинетики адсорбции (ионного обмена) в потоке. Многочисленные исследования (экспериментальные) адсорбции и ионного обмена показали, что скорости этих процессов обычно определяются диффузией (гл. V). Следовательно, рассматриваемый процесс может протекать во внешнедиффузионной, внутридиффузионной и смешанной кинетических областях.

Найдем решение сформулированной задачи для фильтрации в среде, правильно построенной из сферических зерен минерала, как показано на рис. 26, и покажем, как распространить теорию на более сложные случаи. Аналогичная задача решается в теории хроматографии [19—22] и носит название задачи динамики сорбции.

Выберем в качестве элементарного объема V , для которого записывается уравнение материального баланса и кинетики сорбции (ионного обмена), объем слоя породы толщиной в одно зерно и перпендикулярный оси x (рис. 26). Уравнения диффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) из потока в слое с координатами $(x - d, x)$, где d — диаметр зерна, получены в гл. V [уравнения (5.28), (5.27)]. Уравнение материального баланса для этого слоя записывается в виде [21, 23]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} + \frac{u}{d} [C(x, t) - C(x - d, t)] + \frac{\partial q(x, t)}{\partial t} = \\ = \frac{\eta D}{d} \left[- \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial C(x - d, t)}{\partial x} \right]. \end{aligned} \quad (6.50)$$

Разлагая $C(x - d, t)$ и $\frac{\partial C(x - d, t)}{\partial x}$ в ряд по степеням d и ограничиваясь производными второго порядка, получим вместо формулы (6.50) следующее приближенное уравнение:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = \left(\eta D + \frac{ud}{2} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6.51)$$

Система (5.27), (5.28), (6.51) описывает при определенных начальных и граничных условиях фильтрацию растворенного вещества в поглощающей среде. Решение этой системы зависит от вида изотермы сорбции (ионного обмена).

Условно можно различать три вида изотерм (см. рис. 9): выпуклая 1, линейная 2, вогнутая 3. Если концентрация фильтруемого вещества мала (что обычно наблюдается в природе), то изотерма адсорбции линейна. Изотермы ионного обмена на горных породах обычно не сильно отличаются от линейных (гл. III). Поэтому решение системы (5.27) и (6.51) для линейной изотермы (3.14) представляет особый интерес.

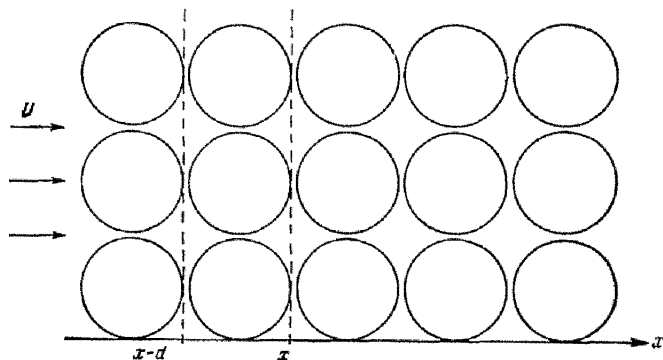


Рис. 28. Схематическое изображение среды, правильно построенной из сферических зерен минерала

Найдем решение указанной системы для линейной изотермы сорбции (ионного обмена) и для различных начальных и граничных условий, основываясь на концепции эффективной продольной диффузии [22—23]. Согласно этой концепции размывание фронта фильтруемого вещества, обусловленное внешней и внутренней диффузией, может быть описано как эффективная продольная диффузия вещества с коэффициентом диффузии $D_{\text{эф}}$. Для этого покажем, что система уравнений (5.27) и (6.51) эквивалентна следующей:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = (\eta D + u r_0 + \lambda) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_{\text{эф}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6.52)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (6.53)$$

где λ — величина, учитывающая размывание фронта, обусловленное внешней и внутренней диффузией.

Дифференцируя уравнение (5.27) по t и подставляя вместо $\frac{\partial q}{\partial t}$ выражение из формулы (6.51), получим:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = -\frac{\gamma}{K} \left[(1 + K) \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} - (\eta D + u r_0) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right]. \quad (6.54)$$

Чтобы уравнение (6.54) совпало с уравнением (6.52) и (6.53), необходимо:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = \frac{\lambda \gamma}{K} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6.55)$$

Преобразуем правую часть равенства (6.55) следующим образом:

$$\frac{\lambda \gamma}{K} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\lambda \gamma}{K} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \right) \left(\frac{dt}{dx} \right)_c^2 = \frac{\lambda \gamma}{K^2} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial t^2} \right) \left(\frac{dt}{dx} \right)_c^2. \quad (6.56)$$

Будем искать решение системы уравнений (5.27) и (6.51) для фильтрации из постоянного источника (бесконечной залежи). Поместим залежь так, чтобы граница с породами была в плоскости $x = 0$ и направим ось x , вдоль которой происходит фильтрация, перпендикулярно залежи. Предположим, что в исходный момент времени $t = 0$ в области $x > 0$ отсутствует мигрирующее вещество (залежи). И пусть, начиная с этого момента, на границе $x = 0$ поддерживается постоянная концентрация C_0 вещества залежи. Математически эти условия могут быть записаны следующим образом:

$$t=0 \begin{cases} x > 0, & C=0, & q=0, \\ x < 0, & C=C_0, \end{cases} \\ x=0, \quad t > 0, \quad C=C_0. \quad (6.57)$$

Соответствующая задача в теории хроматографии носит название фронтального анализа. Учтем, что асимптотическое решение системы (6.52) и (6.53) для условий (6.57) может быть заимствовано из решений задачи конвективной диффузии [14]; оно имеет вид:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - \frac{u}{1+K} t}{2 \sqrt{\frac{D_{\text{нр}}}{1+K} t}} \right) \right]. \quad (6.58)$$

Из приведенного уравнения следует, что точка половинной концентрации во фронте $C = \frac{1}{2} C_0$ движется с постоянной скоростью, равной $\frac{u}{1+K}$. Тогда для точек, близких к точке половинной концентрации, выполняется следующее приближенное равенство:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_c \approx \frac{u}{1+K}. \quad (6.59)$$

Подставляя значение $\frac{\partial x}{\partial t}$ из формулы (6.59) в уравнения (6.56) и (6.55), получим следующее выражение для λ :

$$\lambda \approx \frac{K^2}{(1+K)^2} \frac{u^2}{\gamma}. \quad (6.60)$$

Из вышеизложенного следует, что асимптотическое решение задачи одномерной фильтрации из постоянного источника или из бесконечной залежи [условия (6.57)] может быть записано в виде (6.58), причем эффективный коэффициент продольной диффузии в соответствии с уравнениями (6.52), (5.27) и (5.28) равен:

$$D_{\text{пр}} = \eta D + u r_0 + \frac{K^2}{(1+K)^2} 0,53 D^{-1/2} u^{1/2} r_0^2 + \frac{K}{(1+K)^2} \frac{1}{12} D^{-1} u^2 r_0^2. \quad (6.61)$$

На рис. 27 изображено распределение концентраций сорбированного вещества в среде для разных времен, исходя из уравнения (6.58). Для

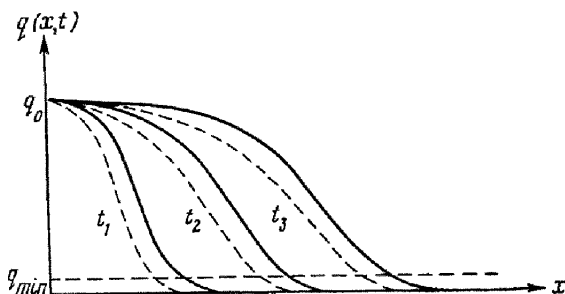


Рис. 27. Распределение сорбированного вещества при фильтрации из постоянного источника

сравнения на этом же графике пунктиром представлено распределение растворенного вещества при отсутствии взаимодействия с породами. Видно, что образуется размывающийся фронт вещества, в котором точка половинной концентрации движется с постоянной скоростью, меньшей скорости потока:

$$v = \frac{u}{1+K}, \quad (6.62)$$

а остальные точки движутся с переменными скоростями. Размытие фронта тем больше, чем больше эффективный коэффициент продольной диффузии $D_{\text{пр}}$. В соответствии с уравнением (6.61) размытие фронта при одномерной фильтрации определяется следующими факторами: 1) продольной диффузией; 2) конечным размером зерен породы; 3) внешней и 4) внутренней диффузией.

Для ионного обмена картина, изображенная на рис. 27, должна быть дополнена. Действительно, при ионном обмене один вид ионов (из раствора) поглощается, а другой вид (из породы) высвобождается. Картина, изображенная на рис. 27, дает распределение для иона, первоначально находившегося в растворе. В силу сохранения

электронейтральности при ионном обмене должно в любом бесконечно малом объеме среды выполняться условие:

$$\begin{cases} C_1(x, t) + C_2(x, t) = C_0 \\ q_1(x, t) + q_2(x, t) = q_0, \end{cases} \quad (6.63)$$

где индекс 1 — относится к одному сорту ионов, а 2 — к другому.

Следовательно, распределение иона, вытесняемого из породы, в соответствии с (6.58) запишется в виде:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x - \frac{u}{1+K} t}{2 \sqrt{\frac{D_{\text{пр}}}{1+K} t}} \right) \right]. \quad (6.64)$$

Распределение ионов в соответствии с уравнением (6.64) аналогично изображенному на рис. 25.

Рассмотрим случай, когда в выражении (6.61) все слагаемые малы по сравнению с u_0 и ими можно пренебречь. Легко видеть, что это выполняется только на малоактивных сорбентах и при не слишком малых скоростях потока, т. е. при условиях:

$$\begin{aligned} K &\rightarrow 0 \\ u &\gg \frac{D}{r_0}. \end{aligned} \quad (6.65)$$

В этом случае скорость внешней и внутренней диффузий велика, и в каждой точке среды устанавливается в любой момент времени сорбционное равновесие. Так как продольная диффузия мала, то скорость подвода вещества к поверхности зерен равна скорости потока. При этом сорбция в любой точке среды протекает во времени: скорость накопления адсорбированного вещества определяется скоростью потока. Покажем, что уравнение материального баланса (6.50) при условиях (6.65) переходит в уравнение (5.32) кинетики из-за наличия потока. Подставляя выражение (6.53) в (6.50) и учитывая, что продольная диффузия мала, получим:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{K}{1+K} \frac{u}{d} [C(x-d, t) - C(x, t)]. \quad (6.66)$$

Так как в слое $(x-d, x)$ существует равновесие, то вместо равенства (6.66) можно написать:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{K}{1+K} \frac{u}{d} \left[C - \frac{q}{K} \right], \quad (6.67)$$

где C — концентрация поступающего в слой $(x-d, x)$ вещества.

Уравнения (6.67) и (5.32) совпадают.

Обобщая полученные результаты, можно утверждать, что уравнение (6.58) описывает фильтрацию вещества в любой среде (непре-

рывной или дискретно пористой), причем эффективный коэффициент продольной диффузии равен:

$$D_{\text{пр}} = D^* + \frac{K^2 u^2}{(1+K)^2} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right), \quad (6.68)$$

где γ_1 и γ_2 — константы скоростей внешней и внутренней диффузии соответственно.

Коэффициент продольной диффузии D^* зависит от коэффициента диффузии D в объеме раствора, неоднородности среды и от размеров зерен породы. Дальность миграции растворенного вещества находим так же, как и в уравнении (6.39):

$$x_{\text{min}} = \frac{u}{1+K} t + \left(1 - \frac{2C_{\text{min}}}{C_0} \right) \sqrt{\pi \frac{D_{\text{пр}}}{1+K}} t. \quad (6.69)$$

Если $C_{\text{min}} \ll C_0$, то:

$$x_{\text{max}} = \frac{u}{1+K} t + \sqrt{\pi \frac{D_{\text{пр}}}{1+K}} t. \quad (6.70)$$

Сравнение уравнений (6.70) и (6.40) показывает, как адсорбция уменьшает дальность миграции растворенного вещества. Аналогично находится выражение для дальности миграции в твердой фазе, если заменить C_{min} и C_0 в уравнениях (6.69), (6.70) на q_{min} , q_0 .

Рассмотрим решение системы (5.27), (6.51) для других начальных и граничных условий. Пусть в поток растворителя вводится в момент времени $t = 0$ небольшая (в пределе бесконечно малая) порция растворенного вещества. Запишем начальные и граничные условия задачи в виде:

$$\begin{aligned} t=0, \quad & \begin{cases} 0 \leq x \leq x_0, & C = C_0, & q = KC_0, \\ x > x_0, & C = 0, & q = 0, \end{cases} \\ x=0, \quad t > 0, & \quad C = 0, \quad q = 0. \end{aligned} \quad (6.71)$$

Система (5.27), (6.51) при указанных условиях описывает фильтрацию вещества из мгновенного источника или из бесконечно тонкого слоя. Соответствующая задача в хроматографии носит название элютивного анализа. Решение этой задачи может быть найдено аналогично фильтрации из постоянного источника и имеет вид:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2 \sqrt{\pi \frac{D_{\text{пр}}}{1+K} t}} \exp - \left(\frac{x - \frac{u}{1+K} t}{2 \sqrt{\pi \frac{D_{\text{пр}}}{1+K} t}} \right)^2, \quad (6.72)$$

где эффективный коэффициент продольной диффузии определяется формулами (6.61) или (6.68) в зависимости от геометрических параметров среды. Из уравнения (6.72) следует, что полоса сорбируемого вещества при движении непрерывно размывается. В полосе образуется максимум концентрации, который движется с постоянной

скоростью $\left(\frac{u}{1+K}\right)$ и величина которого уменьшается со временем (см. ниже).

Решения задачи одномерной фильтрации для условий (6.57), (6.71) в случае нелинейной изотермы сорбции могут быть заимствованы из соответствующих решений задачи динамики сорбции и хроматографии [24—30]. Следует заметить, что лишь для выпуклой изотермы сорбции (ионного обмена) (см. рис. 9) получены асимптотические решения (для моментов времени $t \rightarrow \infty$); аналитические решения для вогнутой изотермы отсутствуют. Не останавливаясь на решениях [24—30], рассмотрим качественно результаты, даваемые теориями динамики сорбции для нелинейной изотермы.

Для условий (6.57) устанавливается в случае выпуклой изотермы сорбции (ионного обмена) стационарный фронт растворенного вещества (не изменяющий свою форму с течением времени), который движется с постоянной скоростью:

$$V = \frac{q_0}{C_0 + q_0} u, \quad (6.73)$$

где q_0 — сорбционная емкость породы.

При вогнутой изотерме сорбции (ионного обмена) образуется непрерывно размывающийся фронт фильтруемого вещества.

§ 46. Геохимическая миграция, обусловленная фильтрацией, в слабо сорбирующей среде

Рассмотрим случаи, когда циркулирующие в породах растворы приурочены к рудным или газовым залежам и потому достаточно концентрированы. На рис. 14 изображена типичная изотерма адсорбции газов и жидкостей лэнгмюровского типа на пористых минералах. Как видно из рисунка, количество адсорбированного вещества q (в расчете на единицу объема минерала) достигает предельной величины $q = q_0$ при концентрации раствора $C = C_H$. Ниже будет рассмотрен случай, когда концентрация фильтруемого раствора значительно больше C_H ($C \gg C_H$), а вмещающие породы будут обладать малой сорбционной емкостью (q_0 — мало). В этом случае изотерма адсорбции приближенно может быть представлена как прямоугольная (см. рис. 15).

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Пусть под действием перепада давления вещество, находящееся в жидкой или газообразной фазе, движется через горные породы с некоторой скоростью u . Предположим, что в момент времени $t = 0$ известно распределение вещества в среде. Вследствие фильтрации и адсорбции распределение меняется со временем. Задача геохимической миграции состоит в том, чтобы определить функцию распре-

деления вещества в среде в любой момент времени. Как и раньше задача решается путем использования уравнения материального баланса и уравнения кинетики сорбции в потоке.

Для простоты рассмотрим одномерную задачу, когда поток вещества движется вдоль оси x с постоянной скоростью u . Предположим, что вмещающие породы состоят из одинаковых сферических частиц радиуса r_0 , равномерно распределенных в пространстве. В этом случае целесообразно в качестве элементарного слоя, для которого записываются уравнения материального баланса и кинетики сорбции, выбрать слой вмещающих пород толщиной в одно зерно и перпендикулярный оси x (см. выше). Уравнение материального баланса для такого слоя с координатами $(x - d, x)$, имеет вид (6.51).

Выведем для рассматриваемого случая уравнение кинетики адсорбции. Так как изотерма адсорбции имеет вид, изображенный на рис. 15, то при любой $C > 0$ концентрация адсорбированного вещества на поверхности зерна породы равна q_0 . Вследствие малой емкости породы концентрация адсорбируемого вещества у поверхности зерна мало отличается от концентрации в объеме раствора. Приближенно можно считать, что градиент концентрации в объеме раствора в направлении, перпендикулярном к поверхности зерна, отсутствует, а следовательно, отсутствует и внешнEDIффузионная стадия в кинетике сорбции. Процесс в рассматриваемом случае протекает во внутрИдИффузионной области (см. гл. V).

Предположим линейное распределение концентрации адсорбируемого вещества по толщине зерна в любой момент времени [31]. Тогда для времен $t \geq \tau$, где τ — время, необходимое для того, чтобы фронт концентрации достиг центра зерна, в соответствии с первым законом Фика будем иметь:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = 4\pi r_0^2 D_{\text{эф}} \frac{q_0 - q(0)}{r_0} = 4\pi r_0 D_{\text{эф}} [q_0 - q(0)], \quad (6.74)$$

где Q — количество адсорбируемого зерном вещества к моменту t ;
 $q(0)$ — концентрация адсорбированного зерном вещества в центре зерна $r=0$;

$D_{\text{эф}}$ — эффективный коэффициент внутренней диффузии.

При линейном распределении концентрации в функции r зависимость между Q и $q(0)$ дается формулой (5.17).

Подставляя уравнение (5.17) в уравнение (6.74) при $Q = \frac{4}{3}\pi r_0^3 q$, получим следующее уравнение внутрИдИффузионной кинетики сорбции [сравни с (5.19)]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{12 D_{\text{эф}}}{r_0^2} (q_0 - q). \quad (6.75)$$

Исследование показывает, что уравнение (6.75) может быть применено для описания сорбции также при $t < \tau$.

Система (6.51), (6.75) описывает при определенных начальных и граничных условиях геохимическую миграцию, обусловленную

фильтрацией, в слабо сорбирующей среде, построенной из одинаковых зерен минерала. Аналогично можно сформулировать задачу для более общего случая, когда «идеальность» среды (одинаковые зерна минерала, равномерное распределение их в пространстве) отсутствует. Процесс описывается уравнением материального баланса движущегося вещества:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6.76)$$

и уравнением внутридиффузионной кинетики сорбции:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \gamma [q_0 - q], \quad (6.77)$$

где γ — константа скорости внутренней диффузии, зависящая от коэффициента внутренней диффузии и геометрических размеров зерен минерала;

D^* — коэффициент продольной диффузии, учитывающий все размывающие факторы, которые действуют в подвижной фазе.

Видно, что система уравнений (6.51), (6.75) есть частный случай более общей системы (6.76), (6.77).

Будем искать решение системы (6.76), (6.77) для фильтрации из постоянного источника (условия (6.57)).

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ БЕЗ УЧЕТА ПРОДОЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ

Пусть D^* мало, тогда членом $D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ в уравнении (6.76) можно пренебречь. Заменим в уравнениях (6.76), (6.77) независимые переменные:

$$\begin{cases} x' = x, \\ t' = t - \frac{x}{u}. \end{cases} \quad (6.78)$$

Тогда уравнения (6.76), (6.77), (6.57) без учета эффективной продольной диффузии принимают вид:

$$u \frac{\partial C}{\partial x'} + \frac{\partial q}{\partial t'} = 0, \quad (6.79)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t'} = \gamma (q_0 - q), \quad (6.80)$$

$$C(0, t') = C_0, \quad t' \geq 0, \quad (6.81)$$

$$q(x', 0) = 0, \quad x' \geq 0. \quad (6.82)$$

Решение уравнения (6.80) с учетом выражения (6.82) записывается при переходе к переменным x и t в виде:

$$q(x, t) = \begin{cases} q_0 \left[1 - e^{-\gamma \left(t - \frac{x}{u} \right)} \right], & t > \frac{x}{u}, \\ 0, & t < \frac{x}{u}. \end{cases} \quad (6.83)$$

Дифференцируя уравнение (6.83) по t , подставляя в формулу (6.79) и интегрируя полученное уравнение при условии (6.81), получим:

$$C(x, t) = \begin{cases} C_0 - \frac{q_0 \gamma}{u} x e^{-\gamma(t - \frac{x}{u})}, & t \geq \frac{x}{u}, \\ 0, & t < \frac{x}{u}. \end{cases} \quad (6.84)$$

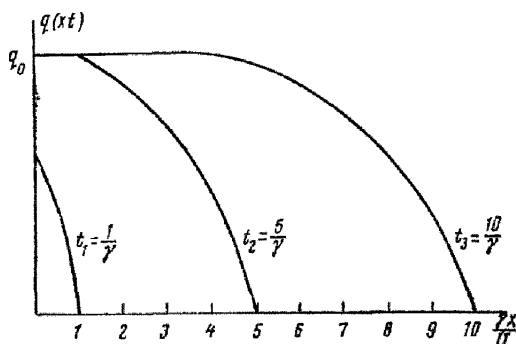


Рис. 28. Кривые распределения вещества в неподвижной фазе при фильтрации в слабо сорбирующей среде

Формулы (6.83) и (6.84) дают решение задачи без учета эффективной продольной диффузии. На рис. 28 и 29 представлены кривые распределения вещества в породе и в подвижной фазе по длине x для

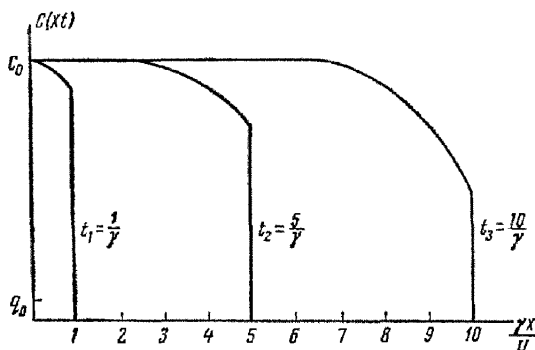


Рис. 29. Кривые распределения вещества в подвижной фазе при фильтрации в слабо сорбирующей среде

разных моментов времени t . Из формулы (6.84) и из рис. 29 следует, что образуется размывающийся фронт адсорбируемого вещества; причем передняя точка во фронте движется со скоростью u .

Рассмотрим случай, когда в формуле (6.76) член $D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ нельзя отбросить. Но так как емкость сорбента мала, а концентрация раствора велика, то в этой формуле производная $\frac{\partial C}{\partial t}$ мала по сравнению с $\frac{\partial q}{\partial t}$ и ею можно пренебречь. Решение для $q(x, t)$ остается прежним — формула (6.83). Подставляя в формулу (6.76) вместо $\frac{\partial q}{\partial t}$ ее значение из формулы (6.83) и отбрасывая $\frac{\partial C}{\partial t}$, для $t > \frac{x}{u}$ будем иметь:

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = -q_0 \gamma e^{-\gamma t}. \quad (6.85)$$

Интегрируя уравнение (6.85), получим:

$$C - \frac{D^*}{u} \frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{q_0 \gamma}{u} x e^{-\gamma t} + \varphi(t), \quad (6.86)$$

где $\varphi(t)$ — некоторая функция t .

Так как при $x = 0$, $C = C_0$, $\frac{\partial C}{\partial x} \approx 0$, то $\varphi(t) \approx C_0$ и вместо уравнения (6.86) будем иметь:

$$\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{u}{D^*} C + \frac{q_0 \gamma}{D^*} x e^{-\gamma t} + \frac{C_0 u}{D^*} = 0. \quad (6.87)$$

Уравнение (6.87) — линейное дифференциальное, первого порядка. Решается оно обычными методами [32]:

$$C(x, t) = -\frac{q_0 \gamma D^*}{u^2} \left(1 + \frac{xu}{D}\right) e^{-\gamma t} + \psi(t) e^{\frac{ux}{D^*}} + C_0, \quad (6.88)$$

где $\psi(t)$ — некоторая функция t .

Так как при $x = 0$ $C = C_0$, то:

$$\psi(t) = \frac{\gamma D^* q_0}{u^2} e^{-\gamma t}. \quad (6.89)$$

Окончательно для $C(x, t)$ получаем с учетом эффективной продольной диффузии следующее решение:

$$C(x, t) = C_0 - \frac{q_0 \gamma}{u} x e^{-\gamma t} - \frac{q_0 \gamma D^*}{u^2} \left[e^{-\gamma t} - e^{-\gamma t + \frac{ux}{D}} \right]. \quad (6.90)$$

Из уравнения (6.90) следует, что образуется размывающийся фронт адсорбируемого вещества.

Можно легко показать, что решение (6.90) переходит в (6.84), если:

$$\frac{D^* \gamma}{u^2} \ll 1. \quad (6.91)$$

Таким образом, продольную диффузию можно не учитывать, если выполняется условие неравенства (6.91).

Развитая теория описывает геохимическую миграцию, обусловленную фильтрацией, в слабо сорбирующей среде, если известны сорбционная емкость породы q_0 , коэффициент продольной диффузии D^* растворенного вещества и константа скорости внутренней диффузии γ . Эти величины могут быть определены экспериментально. Пользуясь полученными решениями, легко рассчитать дальность миграции вещества залежи, количество мигрировавшего за определенное время вещества и закон распределения вещества в пространстве над залежью.

§ 47. Фильтрация в гетерогенной среде с учетом химических реакций

Рассмотрим задачу о движении однокомпонентного раствора (жидкого или газообразного) сквозь пористую среду при наличии химических реакций вещества со средой. Как указывалось в гл. IV, процесс в этом случае может протекать в кинетической, диффузионной и смешанной областях.

Пусть гетерогенная реакция взаимодействия раствора с породами или почвами протекает в кинетической области. Процесс миграции описывается системой из уравнения материального баланса (1.17) и уравнения кинетики соответствующей химической реакции при определенных начальных и граничных условиях. Для простоты будем рассматривать одномерную фильтрацию раствора вдоль оси x . Задача может быть упрощена, если учесть, что из-за малой скорости диффузии количество вещества, переносимого вдоль x диффузионным потоком, обычно значительно меньше переносимого фильтрационным потоком ($\tilde{j}_D \ll \tilde{j}_K$), так что в уравнении материального баланса (6.76), записанном для одномерного случая, членом $D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ по сравнению с $u \frac{\partial C}{\partial x}$ можно пренебречь. В таком случае задача одномерной фильтрации описывается системой из уравнения материального баланса:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (6.92)$$

и уравнения кинетики соответствующей химической реакции при определенных начальных и граничных условиях. Рассмотрим решения сформулированной задачи для химических реакций взаимодействия вещества со средой разного порядка. При этом будем предполагать, что скорость гетерогенной химической реакции в кинетической области может быть описана уравнениями формальной кинетики (гл. IV, V). Это справедливо, если продукты реакции не тормозят процесс.

1. Необратимая реакция второго порядка. Уравнение скорости записывается в виде (5.45). Решение системы уравнений (6.92), (5.45) для граничных условий, соответствующих

непрерывному поступлению в среду вещества постоянной концентрации C_0 [условия (6.57)], получено в одной из работ Г. М. Панченкова [33] и имеет вид:

$$C(x, t) = \begin{cases} \frac{C_0}{(e^{K'q_0 \frac{x}{u}} - 1) e^{K'C_0(\frac{x}{u} - t)} + 1}, & x \leq ut, \\ 0, & x > ut, \end{cases} \quad (6.93)$$

$$q(x, t) = \begin{cases} q_0 \frac{1 - e^{K'C_0(\frac{x}{u} - t)}}{e^{K'C_0(\frac{x}{u} - t) + K'q_0 \frac{x}{u}} - e^{K'C_0(\frac{x}{u} - t)} + 1}, & x < ut, \\ 0, & x \geq ut. \end{cases} \quad (6.94)$$

Уравнения (6.93), (6.94) дают непрерывно разрывающийся фронт реагирующего вещества при его движении во вмещающих породах.

2. **Обратимая реакция первого порядка.** Уравнение (5.47) скорости обратимой реакции первого порядка аналогично уравнению (5.27) диффузионной кинетики сорбции для линейной изотермы $f(q) = \frac{q}{K}$, отличается от него лишь значением

постоянного коэффициента перед градиентом концентрации $C = \frac{q}{K}$.

Поэтому для описания миграции вещества в породах и почвах может быть использовано решение (6.58) и (6.68) [в случае непрерывного поступления в среду раствора постоянной концентрации, условия (6.57)] или (6.72) и (6.68) [для начальных и граничных условий (6.71)], если в этих решениях заменить величину $\gamma = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}$ [см. (5.28)] на константу скорости реакции K_1 ; при этом K будет иметь смысл константы равновесия реакции (5.46).

3. **Обратимая реакция второго порядка.** Уравнение кинетики имеет вид (5.50), если обратная реакция протекает по мономолекулярному закону, и (5.51), если скорость обратного процесса подчиняется бимолекулярному закону. Решение уравнений системы (6.92), (5.50) для начальных и граничных условий (6.57) получено Г. Томасом [34] и может быть записано в виде:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{I_0(2\sqrt{ABxV}) + \varphi(\alpha V, \beta x)}{I_0(2\sqrt{ABxV}) + \varphi(\alpha V, \beta x) + \varphi(\beta x, \alpha V)}, \quad (6.95)$$

$$\frac{q}{q_0} = \frac{\varphi(\alpha V, \beta x)}{I_0(2\sqrt{ABxV}) + \varphi(\alpha V, \beta x) + \varphi(\beta x, \alpha V)},$$

где

$$A = \frac{K_2}{u}; \quad B = \frac{K_1 q_0}{u}; \quad \alpha = \frac{K_1 C_0 - K_2}{u}; \quad (6.96)$$

$$\beta = \frac{1}{u} \frac{K_1 K_2 q_0}{K_2 + K_1 C_0}; \quad \varphi(u, V) = e^{\alpha} \int_0^u e^{-t} I_0(2\sqrt{Vt}) dt,$$

где V — объем раствора, прошедшего через поперечное сечение x среды к моменту времени t ;

I_0 — функция Бесселя первого рода от мнимого аргумента [32].

Решение системы уравнений (6.92) и (5.51) для условий (6.57) получено Г. Томасом [35] и аналогично решениям (6.95) и (6.96).

Вальтером [36] получены некоторые частные решения системы уравнений (6.92), (5.51) для условий (6.57), а также асимптотические решения (для моментов времени $t \rightarrow \infty$).

При $K_1 = K_2 = K$:

$$\frac{q}{q_0} = 1 - e^{-y} \int_0^{\infty} e^{-\tau} I_0(2\sqrt{x\tau}) d\tau, \quad (6.97)$$

где

$$y = \frac{q_0 K}{u} x; \quad t' = \frac{C_0 K}{u} V.$$

При $K_1 = K_2$:

$$\frac{q}{q_0} = \frac{1}{2} [1 + \operatorname{erf}(t'^{1/2} - y^{1/2})], \quad (6.98)$$

При $K_2 > K_1$:

$$\frac{q}{q_0} = \frac{1}{2} \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \left\{ \left(\frac{y}{K \left(1 + \beta \frac{q}{q_0} \right)} \right)^{1/2} - \sqrt{(1 - \beta q) y} \right\} \right], \quad (6.99)$$

где

$$K = \frac{K_1}{K_2}; \quad \beta = \frac{1 - K}{K}.$$

Реакции более высокого порядка, как указывалось выше (гл. IV), мало вероятны, поэтому они не рассматриваются.

4. **Хемосорбция.** Хемосорбция вещества породами может рассматриваться как необратимая реакция (5.52). Для нас задача интересна и потому, что получаются общие решения, которые могут быть применены для описания рассматриваемых ниже случаев миграции вещества в породах. Уравнение скорости хемосорбции записывается в виде (5.53). Решение системы уравнений (6.92) и (5.53) для условий (6.57), описывающей геохимическую миграцию в случае непрерывного поступления в среду вещества постоянной концентрации C_0 , найдено одним из авторов данной работы [37].

5. **Необратимая реакция, протекающая в диффузионной области.** Пусть реакция между веществом и вмещающими породами необратима — реакция (5.44). Если по-прежнему считать, что перенос вещества потоком больше, чем диффузией, то геохимическая миграция описывается системой уравнений (6.92) и (5.61) при определенных начальных и граничных условиях. Легко видеть, что уравнение кинетики (5.61) представляет собой частный случай уравнения (5.53) при $\phi(q) = \gamma = \text{const.}$

Следовательно, для описания процесса миграции при начальных и граничных условиях (6.57) могут быть применены решения задачи динамики хемосорбции [37], если в них положить $\varphi(q) = \gamma = \text{const.}$ Можно показать при этом, что выражение для $q(x, t)$ будет иметь вид:

$$q(x, t) = \begin{cases} 0, & t \leq \frac{x}{u}; \\ \gamma C_0 t \cdot e^{\frac{\gamma x}{u}}, & \frac{x}{u} < t < \frac{q_0}{\gamma C_0} + \frac{q_0}{u C_0} x; \\ q_0, & t \geq \frac{q_0}{\gamma C_0} + \frac{q_0}{u C_0} x. \end{cases} \quad (6.100)$$

Пусть реакция между подвижной и неподвижной фазами обратима — реакция (5.46). Можно показать, что уравнение диффузионной кинетики для обратимой реакции первого порядка совпадает с уравнением (5.27) кинетики сорбции в случае линейной изотермы $f(q) = \frac{q}{K}$, если под K понимать константу равновесия K_e реакции (5.46). Поэтому для описания миграции вещества из постоянного источника при наличии обратимой реакции первого порядка вещества со средой могут быть использованы решения (6.58) динамики сорбции.

Можно показать, что уравнение диффузионной кинетики обратимой реакции второго порядка аналогично уравнению кинетики сорбции для выпуклой изотермы. Следовательно, миграция вещества в этом случае подчиняется тем же закономерностям, что и в случае сорбции при наличии выпуклой изотермы: образуется стационарный фронт растворенного вещества, движущийся по среде со скоростью, указанной в формуле (6.73).

§ 48. О фильтрации смеси веществ

Задача о фильтрации смеси веществ с учетом взаимодействия их со средой весьма сложна и в общем случае пока не решена. Трудность этой задачи может быть проиллюстрирована на примере, когда происходит адсорбция веществ. Если изотерма сорбции не линейна, то величина адсорбции данного компонента зависит от концентрации других компонентов смеси [взаимозависимая сорбция — уравнение (3.8)]. Система уравнений материального баланса и кинетики сорбции, описывающих фильтрацию смеси, в этом случае настолько сложна, что аналитическое решение ее получить не удастся.

Пусть изотерма сорбции каждого компонента смеси линейна:

$$q_i = K_i C_i, \quad (6.101)$$

где q_i и C_i — концентрации i -го компонента ($i = 1, 2, 3, \dots, n$);
 n — число компонентов смеси (в подвижной и неподвижной фазах соответственно);
 K_i — коэффициент адсорбции i -вещества.

Уравнение (6.101) выполняется при малых концентрациях растворенных веществ, когда каждое вещество адсорбируется так, как если бы другие отсутствовали (взаимонезависимая сорбция). В этом случае фильтрация каждого вещества в среде будет происходить независимо от других. Поэтому распределение i -вещества в среде

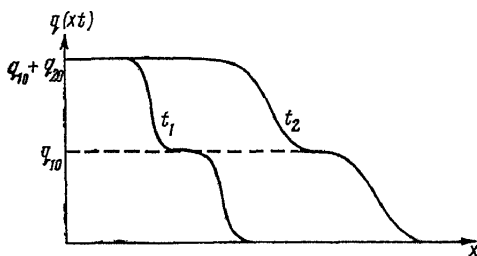


Рис. 30. Распределение концентрации при непрерывной фильтрации смеси двух веществ

имеет вид (6.58) и (6.72) с учетом уравнений (6.61) и (6.68) в зависимости от начальных и граничных условий, если в этих решениях заменить K на коэффициенты адсорбции K_i индивидуальных веществ. Таким образом, будем иметь набор решений, отличающихся друг от друга величинами K_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$). Схематически

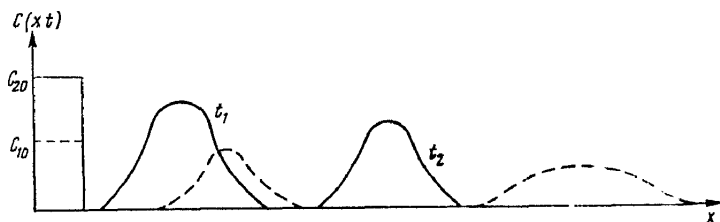


Рис. 31. Размывание подосы из двух сорбирующих веществ при фильтрации

картина, наблюдаемая при одномерной фильтрации смеси растворенных веществ, представлена на рис. 30 для непрерывного поступления в среду двухкомпонентного раствора концентраций C_{10} и C_{20} и на рис. 31 для начальных и граничных условий (6.71). Из рис. 31 следует, что начиная с некоторого времени, наблюдается дифференциальное течение компонентов раствора. В первом приближении можно считать, что каждое вещество будет двигаться со своей характерной скоростью:

$$V_i = \frac{u}{1 + K_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (6.102)$$

Полученный вывод совпадает со сформулированным Д. С. Коржинским эмпирическим принципом дифференциальной подвижности элементов в земной коре [38]. В частности, отстаивание при фильтрации растворенного вещества от растворителя — так называемый «фильтрационный эффект» по терминологии Д. С. Коржинского [39] — также может быть обусловлено адсорбцией или ионным обменом растворенного вещества на горных породах. Подробно вопрос о соотношении так называемого «фильтрационного эффекта» и адсорбции обсуждается ниже.

При взаимозависимой сорбции смеси веществ различная сорбируемость обуславливает явление сорбционного вытеснения: вещество с большей сорбируемостью будет вытеснять и проталкивать вперед вещество с меньшей сорбируемостью.

§ 49. Динамический метод определения кинетических коэффициентов сорбции и ионного обмена

Из уравнений (6.58), (6.64), (6.70) следует, что для описания фильтрации вещества в горных породах необходимо знать два параметра: эффективный коэффициент продольной диффузии D_{np} и коэффициент адсорбции K . Эти параметры могут быть найдены из трудоемких экспериментов по изучению кинетики и равновесия адсорбции и ионного обмена (гл. III, IV). Покажем, что D_{np} и K легко определить из простого динамического опыта по выходной кривой фронтального анализа (т. е. по кривой зависимости концентрации раствора на выходе колонки, заполненной породой, от времени, при непрерывной подаче вещества в колонку).

Это имеет большое практическое значение, так как скорость сорбции (ионного обмена) определяется из динамического опыта, который менее трудоемок по сравнению с непосредственным опытным изучением кинетики. Так, Л. Силлен и др. [40] считают: если кинетический опыт на обменнике занимал время порядка трех месяцев, то для получения этих же результатов из динамического опыта потребовалось 10 часов. На основании формулы (6.62) легко показать, что:

$$K = \frac{uT_{1/2}}{l} - 1, \quad (6.103)$$

где $T_{1/2}$ — время появления точки половинной концентрации

$C = \frac{C_0}{2}$ на выходе колонки длиной l .

Определяя на опыте $T_{1/2}$, можно в соответствии с равенством (6.103) рассчитать коэффициент адсорбции K .

Для нахождения D_{np} запишем уравнение выходной кривой фронтального анализа, которое следует из выражения (6.58):

$$C(l, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{l - \frac{u}{1+K} t}{2 \sqrt{\frac{D_{np}}{1+K} t}} \right) \right]. \quad (6.104)$$

Значения интеграла Гаусса [32] берутся из графиков и таблиц. Взяв на опытной выходной кривой определенное отношение $\frac{C(t, t)}{C_0}$, можно, пользуясь графиками и таблицами, найти аргумент z интеграла Гаусса, который в данном случае равен:

$$z = \frac{l - \frac{u}{1+K} t}{2 \sqrt{\frac{D_{np}}{1+K} t}}. \quad (6.105)$$

Величины l и t известны из опыта, K определяется по формуле (6.103), а эффективный коэффициент продольной диффузии найдем из выражения:

$$D_{np} = \left(\frac{l - \frac{u}{1+K} t}{2z} \right) \frac{1+K}{t}. \quad (6.106)$$

§ 50. Экспериментальные результаты по фильтрации не взаимодействующих с породой растворов

Вопросы фильтрации растворов солей в пористых средах экспериментально широко изучены в связи с проблемами гидромелиорации, гидротехники и т. д. Теоретическое обсуждение результатов исследования фильтрации солей через колонки с кварцевым песком проводится в ряде работ [13, 41—43].

Рассмотрим результаты, полученные в этих работах, где методом радиоактивных индикаторов изучалась фильтрация соли KN_2PO_4 (меченой радиоактивным фосфором-32) через колонки, заполненные кварцевым песком (фракция 0,25—0,5 мм). Сорбция катионов на кварцевом песке хотя и имеет место [44], но настолько мала, что взаимодействием KN_2PO_4 со средой можно пренебречь. Опыты проводились по фильтрации раствора через колонку, первоначально свободную от солевого раствора [условия (6.47)], и по вымыванию из колонки солевого раствора. Асимптотические решения задач фильтрации и вымывания растворов из колонок имеют вид уравнений (6.36) и (6.46); свойства их разобраны в формулах (6.41)—(6.44).

Опытами было установлено, что образуется размывающийся динамический фронт, длина которого увеличивается со временем $\sim \sqrt{t}$, что совпадает с теорией [формула (6.44)]. Из всех концентрационных точек лишь одна — точка половинной концентрации $C = 0,5C_0$ — движется с постоянной скоростью u , что соответствует равенству (6.42). Измеряя на опыте длину фронта, был рассчитан эффективный коэффициент D_{np} продольной диффузии по формуле (6.44). В зависимости от скоростей фильтрации и концентрации D_{np} изменялся в широких пределах — от 0,01 до 1 см²/мин. Эта величина более чем на порядок выше, чем коэффициент диффузии KN_2PO_4 в воде. Следовательно, размытие фронта растворенного вещества при фильтрации определяется в основном неоднородностью среды.

На основе проведенных исследований делается вывод [13, 41—43], что теория фильтрации растворов в колонках согласуется с опытом. Так как теоретические уравнения фильтрации растворов в колонках [13] асимптотически совпадают с уравнениями (6.36), (6.46), описывающими фильтрацию растворов в горных породах из полубесконечной залежи или постоянного источника, то можно предполагать,

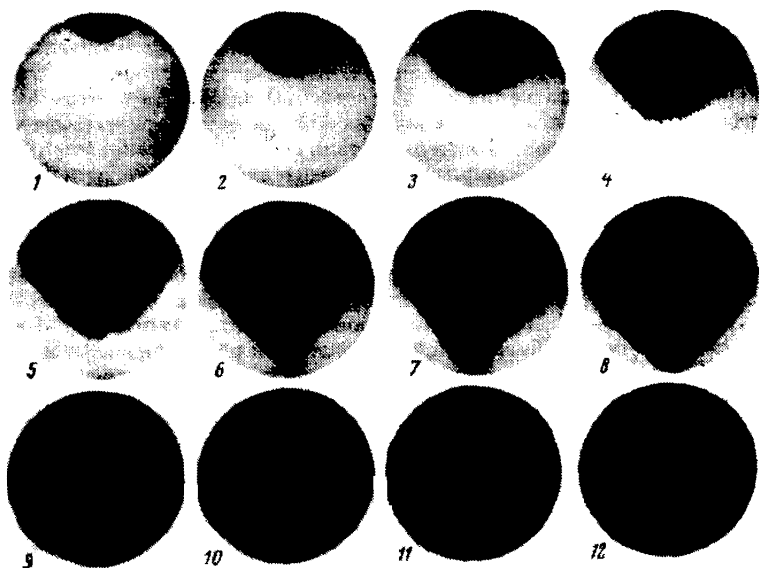


Рис. 32. Последовательность заполнения фильтра раствором.

что уравнения (6.36), (6.46) также совпадают с опытом. Следовательно, с помощью уравнений (6.39), (6.40) можно рассчитать дальность геохимической миграции, обусловленной фильтрацией.

Заметим, однако, что теория, рассмотренная в § 2 данной главы и подтвержденная в некоторых работах [13, 41—43], не учитывает взаимодействие растворов с породами, что, как правило, не соответствует природной обстановке миграции. Теория, учитывающая сорбцию, ионный обмен и химические реакции растворенных веществ с породами, развита выше; применение ее для практических расчетов геохимической миграции показано в гл. VII.

Выше было указано, что при нелинейной фильтрации распределение раствора внутри фильтра и выходные кривые зависят от

формы фильтра и способов подвода и отвода фильтрата из фильтра. Авторами была поставлена серия опытов [23] с целью иллюстрировать указанную зависимость. Эти вопросы в литературе недостаточно освещены, но для геологии они важны, так как имеют прямое отношение к сложной конфигурации путей протекания природных растворов.

Была изготовлена цилиндрическая модель фильтра диаметром 24 и высотой 0,5 см. Корпус фильтра был изготовлен из плексигласа и имел два небольших отверстия на диаметрально противоположных точках боковой поверхности. Фильтр заполнялся кварцевым песком с размерами зерен ~ 1 мм. Опыт проводился по схеме фронтального анализа. За потоком воды непосредственно следовал поток 1% раствора перманганата калия со скоростью 40 мл/мин. При этом через прозрачный плексиглас мы визуально наблюдали характер течения раствора в фильтре. Экспериментально было установлено, что объем пор фильтра, равный приблизительно 90 мл, заполнялся раствором перманганата калия полностью лишь после того, как в фильтр было введено около 150 мл раствора. На фотографиях (рис. 32) зафиксированы первые 12 этапов заполнения фильтра раствором при условии, что каждый новый этап соответствует следующим 10 мл введенного в фильтр раствора. Из рис. 32 видно, что в моменты 6—11 происходит разбавление перманганата калия водой. Явление разбавления, обусловленное неодинаковыми путями протекания раствора, определяет в значительной степени форму выходной кривой.

§ 51. Изучение диффузии и фильтрации сорбирующихся растворов и газов в горных породах

Следует отметить, что весьма мало экспериментальных работ по изучению диффузии и фильтрации растворов и газов в горных породах, при интерпретации которых используется теория, рассмотренная в данной главе, а также во многих работах, не связанных с геохимической тематикой. Это неудивительно, так как развиваемые теории являются новыми в геохимии.

С. Д. Эванс и др. [45] исследовали диффузию RbCl в различных почвах и глинах методом радиоактивных индикаторов с использованием меченого Rb^{86} . Авторы учли, что ионы Rb^{+1} из раствора обмениваются с ионами, содержащимися в породах. Поэтому для обработки результатов измерений они использовали не решение уравнения (2.4) диффузии Фика [при начальных и граничных условиях, соответствующих постановке опыта — в данном случае при условиях (2.32)], а решение (6.16) задачи диффузии с учетом ионного обмена. Рассчитанный эффективный коэффициент диффузии RbCl в каолине менялся в зависимости от содержания воды и имел порядок $D_{\text{эф}} \approx (1,2 - 5,7) \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$. Эта величина намного меньше коэффициента диффузии RbCl в растворе. Следовательно, ионный обмен приводит к уменьшению

скорости диффузии обменивающегося иона. Необходимо отметить, что столь малые коэффициенты диффузии RbCl в каолине, вероятно, обусловлены не только ионным обменом, но и неполной увлажненностью почвы.

И. Брилинг [46] изучал методом стационарного потока диффузию хлористого кальция в моренной бескарбонатной глине Московской области. емкость обмена которой равняется 31 мг-экв на 100 г сухого грунта. Причем обменного натрия содержится $1,0 \text{ мг-экв}$, обменного магния — 18 и обменного кальция — 12 . На рис. 33 представлена типичная зависимость количеств продиффундировавших через слой глины ионов от времени. Видно, что количество Ca^{+2} , продиффундировавшего к определенному времени, меньше Cl^{-1} . Это объясняется ионным обменом, в результате чего часть Ca^{+2} поглощается глиной, а эквивалентные количества Mg^{+2} и Na^{+1} переходят из глины в раствор и диффундируют в нем. Для обработки результатов измерений Брилинг применял уравнение кинетики адсорбции, аналогичное уравнениям (6.24), (6.31). Однако интегрирование уравнения кинетики произведено не совсем точно, а физический смысл кинетического коэффициента перед градиентом концентрации $[C-f(q)]$ не расшифровывается. В рассматриваемой работе были получены следующие результаты: при влажности 15, 17, 20% коэффициенты диффузии соответственно равны 0,09, 0,106—0,109 и 0,113 $\text{см}^2/\text{сутки}$. И. Брилингом [46] выведено также уравнение, описывающее стационарную диффузию с учетом адсорбции вещества породами (задача, которая нами не рассматривалась).

Из экспериментальных данных Брилинга [46] следует, что кинетика диффузии может быть описана уравнением типа (6.24), (6.31).

В работах П. Л. Антонова [47—48], которые подробно рассматривались в § 12 гл. III, изучалась диффузия углеводородных газов в горных породах. Однако Антонов не обосновывает возможность использования законов диффузии Фика для описания диффузии сорбирующихся газов. Рассмотрим задачу о диффузии газа в горных породах. Обозначим через C_* концентрацию растворенного газа в поровой воде; C_{∞} — концентрацию газа в свободном объеме пор; q — концентрацию адсорбированного газа. Тогда для случая одно-

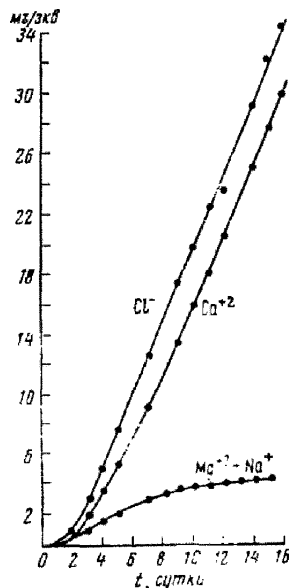


Рис. 33. Зависимость количества продиффундировавших через слой глины ионов от времени

мерной диффузии газа в породе система уравнений (6.1), (6.3) запишется в виде:

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} + \frac{\partial C_{cv}}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 C_n}{\partial x^2} + D_{cv} \frac{\partial^2 C_{cv}}{\partial x^2}, \quad (6.107)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_1 \frac{\partial C_{cv}}{\partial t}, \quad (6.108)$$

где D_n и D_{cv} — коэффициенты диффузии растворенного газа и газа в объеме пор;

K_1 — коэффициент адсорбции газа в объеме пор.

Так как $C_n = \gamma C_{cv}$ [γ — в соответствии с формулой (2.112) коэффициент растворимости газа в воде], то, подставляя выражение (6.108) в уравнение (6.107), получим:

$$\frac{\partial C_{cv}}{\partial t} = D_{эф} \frac{\partial^2 C_{cv}}{\partial x^2}, \quad (6.109)$$

где

$$D_{эф} = \frac{D_{cv} + D_{пор}\gamma}{1 + \gamma + K_1}. \quad (6.110)$$

При сравнении уравнений (6.110) и (2.4) видно, что для описания диффузии газа в горных породах могут быть использованы законы диффузии Фика, но при этом коэффициент диффузии теряет свой обычный смысл и становится эффективной величиной, определяемой по формуле (6.110). При выводе этой формулы не учтена адсорбция растворенного газа; если ее учесть, то получим:

$$D_{эф} = \frac{D_{cv} + D_{пор}\gamma}{1 + \gamma + K_1 + K_2\gamma}, \quad (6.111)$$

где K_2 — коэффициент адсорбции растворенного в воде газа.

Эксперименты по изучению фильтрации растворенных веществ и газов в горных породах весьма немногочисленны. В ряде работ [49—52] было предпринято исследование динамики ионного обмена солей на почвах с целью выяснения характера движения почвенных растворов.

Через колонки, заполненные почвой, пропускались растворы, содержащие один или несколько ионов (Cu^{+2} ; Co^{+2} ; Rb^{+2} ; Hg^{+2}). Качественно было установлено, что в процессе движения по колонке происходит разделение ионов [49].

В. В. Рачинский и др. [51] изучали методом радиоактивных индикаторов динамику сорбции фосфатов в почве (тяжело суглинистый подзол). Изотерма сорбции фосфатов имела выпуклый характер. В соответствии с теорией [формула (6.73)] при фильтрации через почвенную колонку Рачинский и др. [51] наблюдали стационарный фронт сорбируемого вещества. Обработка экспериментальных данных и сравнение их с результатами, полученными ранее [13], показали, что размывание фронта фосфатов в почвенной колонке определяется

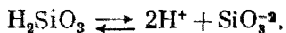
продольной диффузией и гидродинамическими факторами. Это объясняется тем, что скорость потока была мала — 10^{-4} см/сек, — вследствие чего в каждом сечении колонки успевало в любой момент времени установиться равновесие сорбируемого вещества с адсорбентом.

К аналогичным результатам можно прийти на основе анализа кинетических данных, полученных нами при изучении обмена ионов Cu^{+2} и H^+ на бентоните. Как было показано в гл. V, скорость внешней и внутренней диффузий (при скоростях потока в опытах $u \approx 0,015 \div 0,15$ см/мин) больше скорости подвода вещества к сорбенту потоком; и в слое бентонита толщиной в одно зерно имеет место в любое время сорбционное равновесие. Следовательно, при фильтрации ионов Cu^{+2} и H^+ через колонку с бентонитом фронт будет размываться только благодаря продольной диффузии и гидродинамическим факторам.

§ 52. О так называемом «фильтрационном эффекте»

Согласно терминологии Д. С. Коржинского [39], под «фильтрационным эффектом» понимается отставание растворенного вещества от растворителя при движении через пористые среды. Теория «фильтрационного эффекта» строится Д. С. Коржинским путем введения коэффициента фильтрации ϕ , который равен отношению скорости движения растворенного вещества к скорости растворителя, и путем учета материального баланса растворенного вещества. Однако Коржинским записаны лишь дифференциальные уравнения, описывающие так называемый «фильтрационный эффект»; аналитические решения этих уравнений отсутствуют. По мнению Д. С. Коржинского и В. А. Жарикова [54, 55], за коэффициентом ϕ скрыта физико-химическая природа «фильтрационного эффекта».

Для доказательства «фильтрационного эффекта» изучалась фильтрация растворов электролитов CuCl_2 , CuSO_4 , FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и других через колонки, заполненные кварцевым порошком определенной фракции (0,02—0,025, 0,015—0,019, 0,009—0,014, 0,002—0,008 мм) [53, 54]. При этом концентрация вводимых катионов на выходе колонки в первых пробах оказалась меньше, чем в исходном растворе. В. А. Жариков и др. [53, 54] объясняют это «фильтрационным эффектом», при котором скорости течения катионов и анионов различны. Полученные результаты можно объяснить ионным обменом между катионами в растворе и ионом водорода на поверхности кварца. Действительно, молекулы SiO_2 , находящиеся на поверхности кварца, взаимодействуют с водой с образованием кремневой кислоты. Последняя диссоциирует в соответствии с уравнением:



Силикатные ионы SiO_3^{2-} как менее подвижные остаются на поверхности, благодаря чему частица приобретает отрицательный заряд. Ионы водорода располагаются вблизи поверхности. Так как подава-

емые в колонку катионы сорбируются, то в соответствии с теорией динамики сорбции (гл. VI) фронт их отстает от растворителя. Найденные Жариковым и др. [53, 54] зависимости коэффициентов фильтрации ϕ CuCl_2 и FeCl_3 от различных параметров опыта могут быть объяснены исходя из теории динамики сорбции и ионного обмена.

Рассмотрим зависимость «фильтрационного эффекта» от концентрации раствора. Известно [44], что изотерма сорбции меди на кварцевом порошке выпуклая. Как следует из теории динамики сорбции, при фильтрации меди в кварцевом порошке образуется стационарный фронт, движущийся по колонке со скоростью, указанной в уравнении (6.73). Следовательно, коэффициент полупроницаемости α равен:

$$\alpha = 1 - \phi = 1 - \frac{v}{u} = \frac{q_0}{q_0 + C_0}, \quad (6.112)$$

где v и u — скорости движения растворенного вещества и растворителя соответственно.

Из приведенного уравнения следует, что с увеличением концентрации C_0 коэффициент полупроницаемости α убывает; причем α не зависит от массы кварцевого порошка (длины колонки). Все это совпадает с экспериментальными результатами на CuCl_2 и FeCl_3 [53—54].

Для выяснения природы «фильтрационного эффекта» в кварцевом песке нами проведен ряд экспериментов по фильтрации раствора CuCl_2 через колонки, заполненные песком [23]. В одном из опытов непосредственно за потоком воды непрерывно подавался раствор CuCl_2 концентрации 0,03н в заполненную песком резиновую трубку длиной 10 м и диаметром 12 мм. Для заполнения трубки был использован кварцевый песок Люберецкого карьера, из которого была отсеяна фракция (0,2—0,4 мм) и перед употреблением отмыта в кипящей соляной кислоте. Выходивший из колонки раствор анализировался на содержание меди и хлора иодометрическим и аргентометрическим титрованием. Скорость фильтрации была порядка 20 мл в час. Результаты опыта в виде зависимости концентрации ионов Cu^{++} и Cl^- на выходе колонки от времени представлены на рис. 34. На этой же колонке были проведены опыты по исследованию сорбции иона меди на кварцевом песке. В колонку, предварительно заполненную водой, вводили 50 мл раствора CuCl_2 концентрации 0,03н; затем колонка промывалась дистиллированной водой. Выходящий из колонки раствор анализировался на содержание ионов меди и хлора. Зависимость концентрации ионов Cu^{++} и Cl^- на выходе слоя от времени представлена на рис. 35.

На рис. 34 видно, что действительно наблюдается некоторое опережение ионами Cl^- ионов Cu^{++} , т. е. наблюдается «фильтрационный эффект», аналогичный [53—54]. Из рис. 35 следует, что на кварцевом песке имеет место сорбция ионов меди, причем величина сорбционной емкости, по нашим данным, не меньше $2 \cdot 10^{-5}$ г Cu^{++} на грамм песка, сорбция иона хлора отсутствует. Следовательно, на основании экспериментальных данных можно сделать вывод,

что отставание ионов меди на выходе колонки сравнительно с ионами хлора (рис. 34) объясняется сорбцией ионов меди кварцевым песком. Разделение катионов и анионов при фильтрации, обусловленное обменом ионов между раствором и породой, не зависит от размера

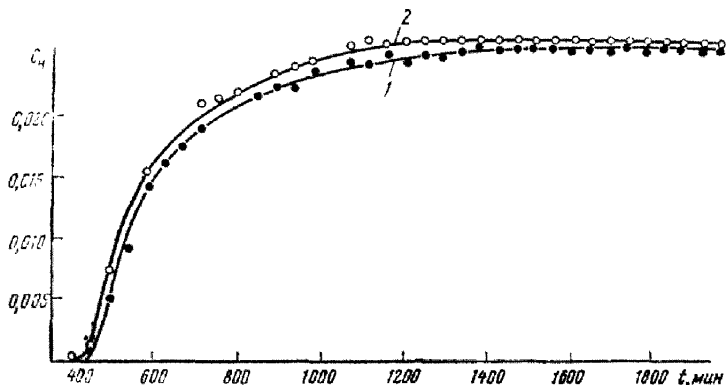


Рис. 34. Выходные кривые колонки для ионов меди (1) и хлора (2) при фронтальном анализе

пор, а определяется площадью поверхности породы. Именно поэтому оказалось возможным воспроизвести так называемый «фильтрационный эффект» не на мелком кварцевом порошке, а на обычном

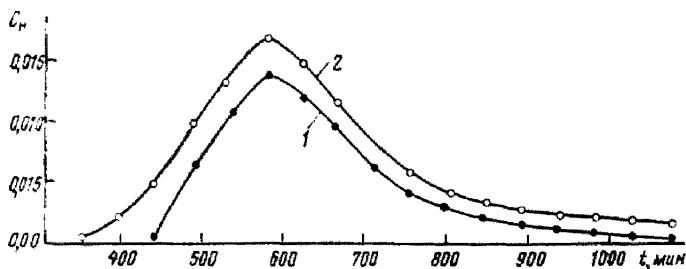


Рис. 35. Выходные кривые ионов меди (1) и хлора (2) при промывании пород CuCl_2 через колонку

природном песке. Полученные экспериментальные результаты подтверждают высказанное выше предположение о сорбционной природе «фильтрационного эффекта», который наблюдался В. А. Жариковым [53—54].

В. А. Жариков [54, 55], предполагая электрокинетическую природу «фильтрационного эффекта» на кварцевом песке, измеряет сорбцию растворов электролитов на кварцевом порошке статическим

методом и приходит к выводу, что сорбция железа отсутствует, а сорбция меди мала. Его вывод [54] о том, что «наблюдаемые изменения концентрации растворов в опытах по фильтрации не могут быть вызваны сорбцией растворенных компонентов кварцем», недостаточно обоснован, так как нельзя сравнивать результаты статических и динамических опытов по адсорбции, даже если они проводились при одинаковом соотношении масс раствора и кварцевого порошка. Действительно, если имеет место обмен катионов между поверхностным слоем кварца и раствором, то в статических условиях этот обмен будет идти до установления равновесия, а в потоке дальше, вплоть до насыщения поверхностного слоя ионами из раствора и, следовательно, количество адсорбированного вещества в динамических условиях будет больше, чем в статических. В. А. Жариков [53—54] считает, что зависимость «фильтрационного эффекта» CuCl_2 и FeCl_3 на кварцевом порошке от различных параметров опыта противоречит законам сорбции. Однако выше показано обратное: зависимость «коэффициента полупроницаемости» α от концентрации раствора и независимость от массы кварцевого порошка подтверждают сорбционную природу «фильтрационного эффекта» электролитов на кварце. Электрокинетические явления при фильтрации наблюдались Л. Н. Овчинниковым и А. С. Шуром [56, 57] при ультрафильтрации (фильтрации под действием большого градиента давления) через твердые фильтры. «Фильтрационный эффект», обусловленный электрокинетическими явлениями, не наблюдался Жариковым [54, 55] потому, что он поставил опыты не по ультрафильтрации, а по фронтальной хроматографии на кварцевом порошке.

В заключение обсудим соотношение между теорией так называемого «фильтрационного эффекта» [58] для частного случая одномерной фильтрации однокомпонентного раствора (вдоль оси X), и количественной теорией гетерогенных процессов геохимической миграции [система (1.9) и (1.17)]. Согласно теории «фильтрационного эффекта» [58] одномерное течение растворенного вещества вдоль оси X описывается уравнением:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6.113)$$

где v — скорость движения растворенного вещества;

$$v = \varphi u, \quad (6.114)$$

φ — коэффициент фильтрации.

Сравним уравнение (6.113) с уравнением материального баланса (1.17), которое для одномерного случая имеет вид:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (6.115)$$

Так как

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \left(\frac{dx}{dt} \right)_C,$$

то вместо уравнения (6.115) получим:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \left[u + \left(\frac{dx}{dt} \right)_c \right] \frac{\partial C}{\partial X} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}. \quad (6.116)$$

При сравнении уравнений (6.116) и (6.117) видно, что:

$$v = u + \left(\frac{dx}{dt} \right)_c. \quad (6.117)$$

Величина $\left(\frac{dx}{dt} \right)_c$ есть скорость движения концентрационной точки $C = \text{const}$ фронта. Если $\left(\frac{dx}{dt} \right)_c = \text{const}$, т. е. фронт растворенного вещества движется с постоянной скоростью (стационарный фронт), то величина $v \neq v(C)$ и имеет определенный [в соответствии с равенством (6.117)] физический смысл. Для размывающихся динамических фронтов $\left(\frac{dx}{dt} \right)_c \neq \text{const}$, и величина v не имеет ясного физического смысла.

Таким образом, концепция так называемого «фильтрационного эффекта» может применяться, если при фильтрации устанавливается стационарный динамический фронт растворенного вещества. Последний наблюдается (как указывалось выше) при фильтрации в сорбирующей среде, когда изотерма сорбции выпуклая. Однако само наличие стационарного фронта может быть установлено лишь путем решения системы уравнений (1.9), (1.17) при определенных начальных и граничных условиях.

Уравнение (6.113) рассматривается В. А. Жариковым [58] как обобщенное уравнение инфильтрационного и диффузионного метасоматоза. Из вышесказанного следует, что на основе уравнения (6.113) [к нему, как содержащему две неизвестные функции C и q , должно быть добавлено уравнение (1.9)] нельзя получить количественных решений задачи геохимической миграции. Такие решения могут быть найдены лишь с использованием системы уравнений (1.9) и (1.17).

ЛИТЕРАТУРА

1. Crank I. The Mathematics of diffusion. Oxford, 1956.
2. Wagner C. I. Chim. Phys. 18, 1229, 1950.
3. Stokes R. H. Trans. Faraday Soc., 48, 887, 1952.
4. Fujita H. Tex. Res. I. 22, 757, 823, 1952.
5. Тимофеев Д. П. Кинетика сорбции. 1962.
6. Розеншток Ю. Л. ЖФХ, 39, 1135, 1965.
7. Дубов Р. И. В сб. «Геохимия рудных месторождений», 1964.
8. Danckwerts P. V. Trans. Faraday Soc., 47, 1014, 1951.
9. Wilson A. H. Phil. Mag., 39, 48, 1948.
10. Crank I. Phil. Mag., 39, 362, 1948.
11. Katz S. M., Kub E. T., Wakelin I. H. Textile Research I, 20, 754, 1950.

12. Reese C. E., Eyring P. Textile Research, I, 20, 743, 1950.
13. Рачинский В. В., Дзя Да-Лин, Чистова Е. Д. Изв. ТСХА, № 2, 105, 1962.
14. Болтако В. И. Диффузия в полупроводниках, 1961.
15. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, 1966.
16. Патрашев А. Н., Аратюнян П. К. Изв. НИИ гидротехники, 30, 64, 1941.
17. Патрашев А. Н. Изв. НИИ гидротехники, 31, 55, 1946.
18. Алдул С. П. В сб. «Вопросы формирования химического состава подземных вод», 104, 1963.
19. Glueckauf E. Trans. Faraday soc., 51, 34, 1955.
20. Гельферих Ф. Иониты. Изд-во иностр. лит., 1962.
21. Голубев В. С. Диссертация, МГУ, 1964.
22. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография, 1962.
23. Гарибянц А. А., Голубев В. С., Беус А. А. Изв. АН, сер. геолог., № 9, 26, 1966.
24. Тихонов А. Н., Жуховицкий А. А., Забежинский Я. Л. ЖФХ, 20, 1113, 1946.
25. Тодес О. М. ЖФХ, 18, 591, 1945.
26. Тодес О. М., Биксон Я. М. ДАН, 75, 727, 1950.
27. Биксон Я. М. ЖФХ, 27, 1530, 1953; 28, 1017, 1954.
28. Тодес О. М., Рачинский В. В. ЖФХ, 29, 1591, 1909, 1955.
29. Рачинский В. В., Тодес О. М. ЖФХ, 30, 407, 1956.
30. Рачинский В. В. ЖФХ, 31, 444, 1957, 36, 2018, 1962.
31. Голубев В. С., Панченков Г. М., ЖФХ, 37, 1010, 1964.
32. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. Изд-во физ. мат. лит., 1959.
33. Панченков Г. М. ЖФХ, 38, 770, 1964.
34. Томас Р. В сб. «Хроматография». Изд-во иностр. лит., 1949.
35. Thomas R. C. I. Am. Chim. Soc. 66, 1664, 1944.
36. Walter I. I. Chem. Phys., 13, 322, 1945.
37. Голубев В. С., Кузьмин Е. Н., Панченков Г. М. ЖФХ, 39, 1018, 1965.
38. Коржинский Д. С. Зап. Всероссийск. минералогич. об-ва, 71, 160, 1942.
39. Коржинский Д. С. Изв. АН СССР, сер. геолог., № 2, 35, 1947.
40. Ekedahl E., Högföldt E., Sillen L. Nature, 166, 723, 1950.
41. Рачинский В. В., Дзя Да-Лин, Чистова Е. Д. Изв. ТСХА, вып. 1, 1963.
42. Рачинский В. В., Асанакунев А. Докл. ТСХА, вып. 99, стр. 533, 1964.
43. Рачинский В. В., Асанакунев А. Изв. ТСХА, вып. 2, 1965, стр. 186.
44. Neudemann A. Geochim. et cosmochim. acta, No. 15, 1959, p. 305.
45. Evans S. D., Barber S. A. Soil. Sci. Soc. Proc., No. 28, 53, 1964.
46. Брилинг И. А. Вестн. МГУ, № 5, 1965, стр. 62.
47. Антонов П. Л. Тр. НИИ геофиз. и геохим. методов разведки, вып. 2, 1957.
48. Антонов П. Л. «Прямые методы поисков нефти и газа». Тр. НИИ геофиз. и геохим. методов разведки, 1964.
49. Гапон Е., Черникова Т. Докл. ТСХА, вып. 7, 1948, стр. 26.
50. Антипов-Каратаев М. Н., Пасквьяк-Хлопьян М. А., Меркулова М. С., Гребенщикова В. И. Колл. ж., № 10, 1948, стр. 400.

51. Рачинский В. В., Фокин А. Д. Докл. ТСХА, вып. 94, 1963, стр. 33.
52. Thomas G. Agricultural and food Chemistry, No. 11, 1963, p. 201.
53. Жариков В. А., Дюжинова Т. Н., Максаква Э. М. Изв. АН, сер. геолог., № 1, 1962, стр. 41.
54. Жариков В. А., Дюжинова Т. Н., Максаква Э. М. Изв. АН сер. геолог., № 10, 1963, стр. 81.
55. Жариков В. А. В сб. «Проблемы геохимии». Изд-во АН СССР, 1965, стр. 276.
56. Овчинников Л. Н., Шур А. С. В сб. «Тр. совещания по эксперимент. минералогии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1953, стр. 163.
57. Шур А. С., Попов Г. П. В сб. «Физико-хим. проблемы формирования горных пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961, стр. 654.
58. Жариков В. А. Геохимия, № 10, 1965, стр. 1191.

ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОРЕОЛОВ РУДНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Под геохимическими ореолами понимают зоны повышенных концентраций элементов в горных породах, растениях, подземных атмосферах и водах вблизи месторождений, с которыми эти зоны генетически связаны. Образование геохимических ореолов разных типов происходит в основном путем фильтрации рудообразующих растворов и газов, диффузии растворенных веществ и путем физического выветривания и механического перемещения вещества залежки [1—2], что сопровождается взаимодействием мигрирующих веществ с горными породами. Основными процессами взаимодействия растворов и газов с вмещающими породами являются адсорбция, ионный обмен и химические реакции.

Гидротермальные месторождения и их первичные ореолы образуются следующими основными способами: 1) путем реакций между гидротермальным раствором и вмещающими породами, 2) путем кристаллизации в результате изменения термодинамических условий миграции рудообразующего раствора, 3) путем химических реакций между компонентами гидротермальных растворов с образованием нерастворимых соединений.

Существуют различные способы классификации геохимических ореолов в зависимости от основного признака, по которому ведется классификация. Так в зависимости от времени образования различают первичные ореолы, образованные одновременно с месторождениями и в результате тех же генетических процессов, и вторичные ореолы, обусловленные рассеянием как месторождений, так и их первичных ореолов. В зависимости от фазы, в которой находятся мигрирующие вещества, различают литохимические, гидрохимические и атмохимические ореолы. Среди литохимических различают механические и солевые ореолы. Механические ореолы рассеяния образуются за счет механического разрушения находящихся на дневной поверхности горных пород и включенных в них рудных тел [1]. Образующиеся при этом рудные частицы мигрируют под действием внешних сил. Солевые ореолы образуются обычно благодаря диффузии солей во влагонасыщенной среде, сопровождающейся сорбцией и химическими реакциями разного порядка, с веществами пород (диффузионный ореол). В образовании газовых ореолов основную

роль играет диффузия газов [3], сорбция и химические реакции диффундирующих газов с породами. Фильтрация газов и жидкостей в коренных породах при тех градиентах давлений, которые существуют в природе, возможна только по разрывным нарушениям [3]. Путем фильтрации по разрывным нарушениям происходит образование первичных геохимических ореолов. Роль фильтрации в образовании вторичных диффузионных ореолов в основном будет сводиться к искажению непрерывных распределений веществ над залежами, обусловленных диффузией. Существуют также биохимические ореолы, в образовании которых принимают участие растения и микроорганизмы. Этот вид геохимических ореолов нами не рассматривается.

Каждая из классификаций геохимических ореолов имеет свои преимущества и недостатки. Из развитой выше теории геохимической миграции следует, в частности, что уравнения, описывающие миграцию веществ в жидкой и газообразной фазах, в ряде случаев совпадают. Поэтому более целесообразно разделять геохимические ореолы на первичные и вторичные.

В 1964 г. Р. И. Дубовым [4, 5] предпринята попытка количественно описать на основе законов диффузии и фильтрации образование геохимических ореолов. В его работе [5] решена задача одномерной диффузии без учета сорбции, что для объяснения процессов образования первичных ореолов является недостаточным. В разделе «Диффузия при наличии поглощения (сорбции)» автор рассматривает задачу одномерной диффузии с учетом необратимой химической реакции первого порядка диффундирующего вещества со средой (см. гл. VI). Приводимое решение не учитывает механизма обратимой сорбции, поскольку при решении задачи автор использует не уравнение изотермы сорбции, а уравнение кинетики необратимой реакции первого порядка. Не рассматривается также наиболее общий случай формирования первичных геохимических ореолов при фильтрации минералообразующих растворов с участием химических реакций разного порядка.

Ниже, основываясь на развитой в предыдущих главах теории гетерогенных процессов геохимической миграции, рассматриваются некоторые динамические модели образования геохимических ореолов и гидротермальных месторождений.

§ 53. Формирование гидротермальных месторождений и первичных ореолов путем взаимодействия раствора с вмещающими породами

В простейшем случае первичный геохимический ореол рудного или газового месторождения может быть представлен как зона изменений в результате взаимодействия с рудными растворами или газами пород, окружающих трещину, по которой осуществляется фильтрация рудоносных растворов и газов. Поэтому ниже рассматривается задача о фильтрации раствора, взаимодействующего со стенками бесконечно протяженной трещины.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим простейший случай. Пусть имеется бесконечно протяженная макротрещина с плоскопараллельными стенками, расстояние между которыми равно l , и пусть через эту трещину фильтруется с постоянной скоростью u однокомпонентный раствор (жидкий или газообразный), который взаимодействует со стенками (адсорбируется ими, обменивается ионами или вступает в химические реакции с минералами вмещающих пород). При этом предполагается, что в объеме вмещающих пород развита микротрещиноватость, заполненная водным раствором, находящимся в равновесии с минералами вмещающих пород. Для простоты считаем, что микротрещины располагаются в пространстве изотропно. Минералообразующий гидротермальный раствор или газ диффундирует в микротрещины, выходящие на поверхность стенок. Фильтрацией в микротрещины можно пренебречь, так как для этого необходим большой градиент давления, существование которого в природе мало вероятно.

Поместим начало координат в середину трещины, ось x направим по трещине, а y — перпендикулярно стенкам. Обозначим через C_0 исходную концентрацию рудного раствора, который течет по трещине со скоростью u . Предположим, что в области $x < 0$ гидротермальный раствор слабо взаимодействует с окружающими породами (что может быть обусловлено определенным химическим составом пород или малой пористостью) и это взаимодействие можно не учитывать. Выше сечения $x = 0$ рудоносный раствор начинает взаимодействовать с породами, формируя рудное тело. Таким образом, нижняя граница рудного тела в принятой модели условно предполагается резкой. Требуется определить закон распределения концентраций растворенного и образующегося в результате реакции вещества в объеме макротрещины и в окружающих породах в любой момент времени.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Для решения поставленной задачи составим уравнение материального баланса для бесконечно малого объема макротрещины. Оно имеет вид (см. гл. I):

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} + u \frac{\partial C_I}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - D \frac{\partial^2 C_I}{\partial y^2} = 0, \quad (7.1)$$

где C_I — концентрация растворенного вещества в объеме макротрещины;

D — коэффициент диффузии в объеме макротрещины (он совпадает с коэффициентом молекулярной диффузии).

Уравнение (7.1) показывает, что изменение концентрации в объеме подвижной (жидкой или газообразной) фазы в макротрещине

обусловлено переносом вещества фильтрационным потоком $(u \frac{\partial C_I}{\partial x})$, а также диффузией вещества вдоль трещины $(D \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2})$ и перпендикулярно стенкам $(D \frac{\partial^2 C_I}{\partial y^2})$. Уравнение материального баланса для бесконечно малого объема вмещающих пород запишется в виде (гл. I):

$$\frac{\partial C_{II}}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} - \bar{D} \frac{\partial^2 C_{II}}{\partial x^2} - \bar{D} \frac{\partial^2 C_{II}}{\partial y^2} = 0, \quad (7.2)$$

где C_{II} — концентрация растворенного вещества в микротрещинах;
 q — концентрация вещества, перешедшего в неподвижную фазу (породы) в результате адсорбции, ионного обмена или химических реакций;

$\bar{D}$ — коэффициент диффузии в микротрещинах, который в общем случае отличен от D .

Уравнение (7.2) учитывает изменение концентрации раствора в объеме микротрещин $(\frac{\partial C_{II}}{\partial t})$, обусловленное диффузией и адсорбцией или химическими реакциями $(\frac{\partial q}{\partial t})$.

Третьим уравнением, описывающим процесс, является уравнение кинетики процесса физико-химического взаимодействия растворенного вещества с вмещающими породами, которое описывает во времени взаимодействие вещества с породами в фиксированной точке. Уравнения кинетики физико-химических процессов адсорбции, ионного обмена и химических реакций были рассмотрены выше. Однако можно написать уравнение кинетики в общем виде без детализации процесса взаимодействия раствора с породами. В общем случае скорость процесса определяется концентрацией вещества в растворе и в фазе породы, константами скоростей K , химических реакций раствора со средой, коэффициентами диффузии и скоростью потока. Математически эту зависимость можно записать неявно:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \varphi(C, q, K, u, D, \bar{D}). \quad (7.3)$$

Начальные и граничные условия для рассматриваемого процесса могут быть записаны в виде:

$$t > 0, \quad x = 0, \quad C_I = C_0 \text{ условие симметрии,} \quad (7.4)$$

$$y \rightarrow \infty, \quad C_{II} = 0 \text{ условие полубесконечной среды,} \quad (7.5)$$

$$y = \frac{l}{2}, \quad C_I = C_{II} \text{ условие равенства концентраций} \quad (7.6)$$

на границе со стенкой,

$$D \left(\frac{\partial C_I}{\partial y} \right)_{y=l/2} = \bar{D} \left(\frac{\partial C_{II}}{\partial y} \right)_{y=l/2} \text{ условие равенства потоков} \quad (7.7)$$

ков на границе со стенкой,

$$y=0, \quad \frac{\partial C_I}{\partial y}=0 \quad (\text{условие симметрии}) \quad (7.8)$$

$$t=0, \quad x>0, \quad C_I=0,$$

$$C_{II}=0 \quad (7.9)$$

Решение сформулированной задачи зависит от вида уравнения кинетики (7.3). Однако даже для простейших кинетических уравнений получить точное решение системы уравнений (7.1)–(7.3) при условиях (7.4)–(7.9) затруднительно. Необходимо введение некоторых упрощающих предположений. Будем считать, что коэффициент диффузии $\bar{D}$ вещества в микротрещинах настолько мал, что вещество проникает в глубь стенок на незначительное расстояние.

В таком приближении удобно перейти от концентраций $C_I(x, y, t)$ и $q(x, y, t)$ к концентрациям $C(x, t)$ и $q(x, t)$, усредненным по сечению, перпендикулярному оси x , и написать уравнение материального баланса для сечения x трещин. Оно имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial t} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0. \quad (7.10)$$

Уравнение (7.10) показывает, что в сечении x изменение средней концентрации вещества подвижной фазы $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)$ обусловлено фильтрацией вещества $\left(u \frac{\partial C}{\partial x}\right)$, диффузией вдоль трещины $\left(D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)$ и взаимодействием со стенками $\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)$. В этом случае система начальных и граничных условий примет вид:

$$t=0, \quad x>0, \quad C=0, \quad (7.11)$$

$$q=0, \quad (7.12)$$

$$t>0, \quad x=0, \quad C=C_0. \quad (7.13)$$

Система дифференциальных уравнений (7.3) и (7.10) при условиях (7.11)–(7.13) характеризует принятую нами модель формирования первичных геохимических ореолов рудных и газовых месторождений. Эта система аналогична уравнениям, описывающим динамику сорбции и хроматографии, а также химические реакции, протекающие в потоке. Решения этих уравнений получены в гл. VI; ими мы воспользуемся в дальнейшем.

Ниже будут отдельно рассмотрены решения сформулированной задачи для процессов взаимодействия растворенного вещества с вмещающими породами: 1) сорбция и ионный обмен; 2) необратимая химическая реакция второго порядка; 3) обратимая химическая реакция первого порядка; 4) необратимая химическая реакция, протекающая в диффузионной области.

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОРЕОЛОВ ПРИ НАЛИЧИИ АДСОРБЦИИ И ИОННОГО ОБМЕНА

Формирование первичных геохимических ореолов рудных и газовых месторождений с участием адсорбции и ионного обмена без химических реакций представляет собой лишь частный случай. Однако образование геохимических ореолов любого типа обычно сопровождается адсорбцией и ионным обменом растворенных веществ на вмещающих породах. Поэтому рассмотрение поставленной задачи представляет вполне определенный интерес.

Чтобы молекула растворенного вещества сорбировалась породой, необходим ее перенос из объема раствора к поверхности породы. Когда сорбция (ионный обмен) происходит на стенках макротрещины, перенос вещества осуществляется диффузией из потока или конвективной диффузией. Если сорбция (ионный обмен) происходит на стенках микротрещин, то перенос вещества из объема раствора происходит последовательно конвективной диффузией в макротрещине и диффузией по микротрещинам. По аналогии с терминологией, употребляемой в гл. VI, условимся называть перенос вещества из объема раствора к стенке макротрещины внешней диффузией, а перенос в микротрещинах — внутренней диффузией.

Многочисленные экспериментальные исследования кинетики сорбции и ионного обмена (см. гл. IV) показали, что обычно диффузия протекает намного медленнее, чем процесс сорбции или обмена ионов. Поэтому можно считать, что на поверхности раздела фаз (порода — раствор) существует в любой момент равновесие сорбируемого вещества с породой. Следовательно, концентрация адсорбированного вещества q связана с концентрацией $\bar{C}$ раствора, прилегающего к поверхности породы, уравнением изотермы сорбции (ионного обмена):

$$\bar{C} = f(q). \quad (7.14)$$

Скорость сорбции (ионного обмена) в таком случае определяется диффузией. Если скорость сорбции (ионного обмена) определяется диффузией вещества к стенкам макротрещины, то будем говорить, что процесс формирования первичного ореола протекает во внешнедиффузионной области. Уравнение внешнедиффузионной кинетики сорбции (ионного обмена) имеет вид (см. § 35):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \gamma_1 [C - f(q)], \quad (7.15)$$

где γ_1 — кинетический коэффициент (константа скорости) внешней диффузии, зависящий от коэффициента диффузии D и скорости потока u .

Если скорость сорбции (ионного обмена) определяется диффузией вещества в микротрещинах, то будем говорить, что процесс протекает во внутريدиффузионной области. Уравнение внутريدиффузионной

кинетики сорбции (ионного обмена) может быть записано следующим образом (см. § 36):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \gamma_2 [C - f(q)], \quad (7.16)$$

где γ_2 — кинетический коэффициент внутренней диффузии, зависящий от $\bar{D}$.

Если скорости внешней и внутренней диффузии близки, то процесс формирования первичного ореола протекает в смешанной диффузионной области. Уравнение кинетики при одновременном учете внешней и внутренней диффузии имеет вид (см. § 37):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \gamma [C - f(q)], \quad (7.17)$$

где константа скорости процесса равна:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}. \quad (7.18)$$

Из общей теории геохимической миграции следует, что система уравнений (7.10), (7.15); (7.10), (7.16); (7.10), (7.17) при условиях (7.11)—(7.13) описывает процесс формирования первичного ореола во внешнедиффузионной, внутридиффузионной и смешанной областях соответственно.

Рассмотрим решения этих систем для случая, когда по макро-трещине течет раствор малой концентрации, что, по-видимому, соответствует природной обстановке образования геохимических ореолов ряда элементов. Тогда изотерма сорбции (ионного обмена) становится линейной функцией концентрации:

$$\bar{C} = f(q) = \frac{q}{K}, \quad (7.19)$$

где K — коэффициент адсорбции (распределения в случае ионного обмена).

Асимптотическое решение (для больших времен) системы уравнений (7.10), (7.17), (7.19) при условиях (7.11)—(7.13) получено в гл. VI и имеет вид:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - \frac{u}{1+K} t}{2 \sqrt{\frac{D_{np}}{1+K} t}} \right) \right], \quad (7.20)$$

$$q(x, t) = \frac{KC_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - \frac{u}{1+K} t}{2 \sqrt{\frac{D_{np}}{1+K} t}} \right) \right], \quad (7.21)$$

где

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy - \text{интеграл Гаусса.}$$

Величина D_{np} носит название эффективного коэффициента продольной диффузии и равна (см. § 45):

$$D_{\text{np}} = D + \frac{K^2 u^2}{(1+K)^2} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right), \quad (7.22)$$

где D — коэффициент диффузии в объеме раствора.

Из уравнения (7.20) следует, что при фильтрации вещества по трещине образуется размывающийся во времени фронт, т. е. расстояние, на котором концентрация меняется (непрерывно) от 0 до C_0 , увеличивается со временем. Фронт тем длиннее, чем больше D_{np} . При этом первое слагаемое в формуле (7.22) описывает размывание, обусловленное диффузией вещества вдоль трещины, второе и третье — внешней и внутренней диффузией соответственно. Формулы (7.20) — (7.22) описывают процесс в самом общем виде и включают в себя, как частные случаи, решения задачи образования геохимического ореола во внутريدиффузионной области [когда второе слагаемое в формуле (7.22) мало и им можно пренебречь] и во внешнедиффузионной (когда можно пренебречь третьим слагаемым). Распределение сорбированного вещества вдоль трещины [уравнение (7.21)] такое же, как и на рис. 27.

Рассчитаем дальность геохимической миграции вещества, под которой будем понимать то максимальное расстояние, на котором адсорбированное вещество еще может быть обнаружено методами количественного анализа. Не делая большой ошибки, можно для малых $\frac{q}{q_0}$ вместо уравнения (7.21) написать:

$$q(x, t) = \frac{q_0}{2} \left[1 - \left(\frac{x - \frac{u t}{1+K}}{\sqrt{\pi \frac{D_{\text{np}}}{1+K} t}} \right) \right], \quad (7.23)$$

где

$$q_0 = K C'_0.$$

Подставляя в выражение (7.23) вместо $q(x, t)$ минимальную концентрацию q_{min} , которая еще может быть зафиксирована, а вместо x — дальность миграции x_{max} найдем:

$$x_{\text{max}} = \frac{u}{1+K} \tau + \left(1 - \frac{2q_{\text{min}}}{q_0} \right) \sqrt{\pi \frac{D_{\text{np}}}{1+K} \tau}, \quad (7.24)$$

где τ — время формирования рудного тела.

Если $q_{\text{min}} \ll q_0$, то:

$$x_{\text{max}} = \frac{u}{1+K} \tau + \sqrt{\pi \frac{D_{\text{np}}}{1+K} \tau}. \quad (7.25)$$

что совпадает с формулой (6.70). Пользуясь формулами (7.24) и (7.25), можно рассчитать, на каком максимальном расстоянии может быть обнаружено вещество рудного тела, если известны величины D_{np} , K , u , τ .

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОРЕОЛОВ С УЧЕТОМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Формирование первичных геохимических ореолов рудных и газовых месторождений с участием химических реакций представляет собой наиболее общий случай, детальное рассмотрение которого имеет значительный интерес, в частности для теории рудообразования.

Химическая реакция между раствором и каким-либо компонентом породы протекает на границе фаз (порода — раствор) и является гетерогенным процессом. Если скорость подвода вещества диффузией из объема раствора к породе больше скорости реакции, то скорость процесса взаимодействия раствора с породой равна скорости химической реакции. Процесс формирования геохимического ореола протекает в этом случае в кинетической области. Наоборот, если подвод вещества происходит медленнее самой реакции, то процесс протекает в диффузионной области (см. гл. IV).

Задачу формирования первичных геохимических ореолов с учетом химических реакций можно упростить, если учесть, что из-за малой скорости диффузии количество вещества, переносимого диффузионным потоком, обычно значительно меньше переносимого фильтрационным потоком. Тогда в уравнении (7.10) членом $\left(D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)$ можно пренебречь по сравнению с $\left(u \frac{\partial C}{\partial x}\right)$ и оно запишется в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial t} = 0. \quad (7.26)$$

Задача формирования первичного ореола описывается системой из уравнения материального баланса (7.26) и уравнения кинетики химической реакции (см. гл. IV) при условиях (7.11)—(7.13). Рассмотрим решения сформулированной задачи для различных химических реакций взаимодействия вещества со средой. При этом будем предполагать, что скорость гетерогенной химической реакции в кинетической области может быть охарактеризована уравнениями формальной кинетики.

1. Необратимая реакция второго порядка

Рассмотрим химическую реакцию (5.44). В соответствии с основным постулатом химической кинетики [6] уравнение скорости реакции (5.44) для случая, когда диффузия не тормозит процесс, имеет вид (5.45).

Решение системы уравнений (7.26) и (5.45) при условиях (7.11) — (7.13) [7] приведено в гл. VI — уравнения (6.93) и (6.94). Исследуем уравнение (6.94), дающее распределение рудного вещества вдоль трещины.

Пусть концентрация компонента породы, с которым взаимодействует раствор, мала ($q_0 \ll C_0$, $q_0 \rightarrow 0$). Легко видеть, что уравнение (6.94) при этом примет вид:

$$q(x, t) = q_0 \left[1 - e^{-K' C_0 \left(t - \frac{x}{u} \right)} \right]. \quad (7.27)$$

Уравнение (7.27) совпадает с уравнением (6.83) геохимической миграции, обусловленной фильтрацией, в слабо сорбирующей среде при условии:

$$\gamma = K' C_0. \quad (7.28)$$

Распределение рудного вещества вдоль пути фильтрации раствора (ось x) представлено на рис. 36 при $q_0 < C_0$ ($q_0 = \frac{1}{5} C_0$).

Если концентрация активного компонента породы велика ($q_0 \gg C_0$, $C_0 \rightarrow 0$), уравнение (6.94) несложным преобразованием приводится приближенно к виду:

$$q(x, t) = K' q_0 C_0 \left(t - \frac{x}{u} \right) e^{-K' q_0 \frac{x}{u}}. \quad (7.29)$$

Решение уравнения (7.29) совпадает с решением (6.100) задачи одномерной фильтрации с учетом необратимой реакции первого порядка растворенного вещества с вмещающими породами, если положить:

$$\gamma = K' q_0. \quad (7.30)$$

Распределение рудного вещества вдоль трещины показано на рис. 37 при $q_0 > C_0$ ($q_0 = 5C_0$).

В общем случае, когда величины q_0 и C_0 близки, для построения концентрационных профилей нужно пользоваться уравнением (6.94). На рис. 38 построены кривые распределения концентраций $q(x, t)$ для частного случая $q_0 = C_0$.

Из рис. 36—38 видно, что в трещине образуются размытые фронты реагирующих веществ (концентрации во фронте меняются непрерывно от нуля до C_0 или q_0).

Из выражения (6.94) следует, что за время t ореол распространяется от рудного тела на расстояние $x_{max} = ut$. Дальность миграции может быть рассчитана, как и выше, подстановкой в уравнение (6.94) вместо $q(x, t)$ их величин q_{min} , x_{max} и решением полученного уравнения относительно x_{max} .

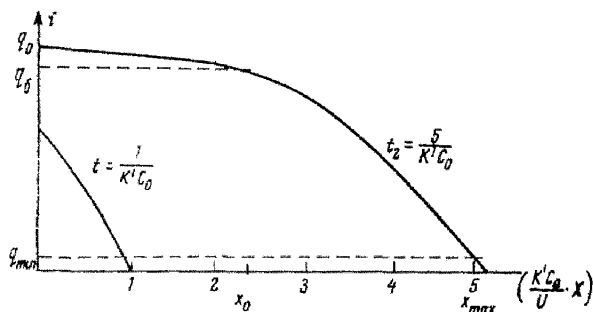


Рис. 36. Распределение рудного вещества, образовавшегося в результате необратимой реакции второго порядка, в твердой фазе при $q_0 = \frac{1}{5} C_0$.

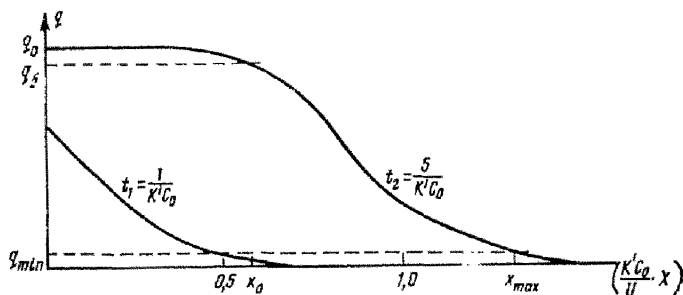


Рис. 37. Распределение рудного вещества, образовавшегося в результате необратимой реакции второго порядка, в твердой фазе при $q_0 = 5 C_0$.

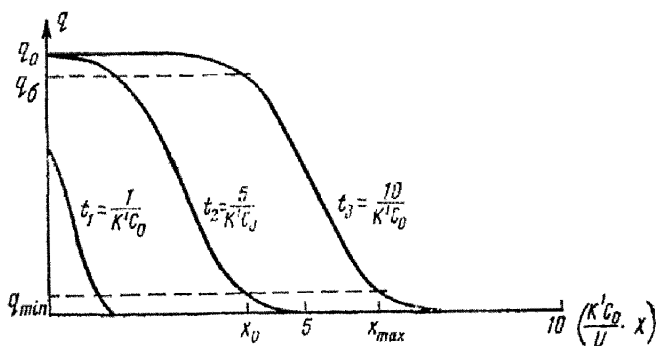


Рис. 38. Распределение рудного вещества, образовавшегося в результате необратимой реакции второго порядка, при $q_0 = C_0$.

2. Обратимая реакция первого порядка

Пусть между растворенным веществом и минералами вмещающей породы протекает реакция (5.46). Уравнение скорости реакции (5.46) имеет вид (5.47). Уравнение (5.47) скорости обратимой реакции первого порядка аналогично уравнениям (7.15)—(7.17) диффузионной кинетики сорбции для линейной изотермы (7.19). В данном случае первичный геохимический ореол описывается уравнениями (7.20)—(7.23), если в них положить:

$$D_{\text{пр}} = \frac{K_2^2}{(1+K_c)^2} \frac{u^2}{K_1}, \quad (7.31)$$

где $K_c = \frac{K_1}{K_2}$ — константа равновесия реакции (5.46).

Распределение вещества B в твердой фазе имеет вид, аналогичный распределению вещества на рис. 27. Выражение для дальности геохимической миграции находится согласно уравнению (7.24) и имеет вид:

$$x_{\text{min}} = \frac{u}{1+K_c} \tau + \left(1 - \frac{2q_{\text{min}}}{q_0}\right) \frac{K_c u}{1+K_c} \sqrt{\pi \frac{\tau}{K_1}}, \quad (7.32)$$

где τ — время формирования рудного тела.

Если $q_{\text{min}} \ll q_0$, то

$$x_{\text{max}} = \frac{u}{1+K} \tau + \frac{Ku}{1+K} \sqrt{\pi \frac{\tau}{K_1}}. \quad (7.33)$$

Пользуясь формулой (7.33), можно рассчитать дальность геохимической миграции за любое время, если известны величины u , K , K_1 , τ .

3. Необратимая реакция, протекающая в диффузионной области

Рассмотрим реакцию (5.44). Если она протекает в диффузионной области, то уравнение скорости в соответствии с первым законом диффузии Фика может быть записано с помощью формулы (5.61). Система уравнений (7.26) и (5.61) описывает образование первичного геохимического ореола для случая, когда необратимая реакция между раствором и вмещающими породами протекает в диффузионной области кинетики. Решение этой системы при условиях (7.11)—(7.13) получено в гл. VI. Распределение вещества в неподвижной фазе описывается формулой (6.100).

Уравнение (6.100) характеризует также распределение вещества в твердой фазе, если между раствором и породой протекает необратимая реакция первого порядка. Действительно, уравнение скорости (6.32) необратимой реакции первого порядка аналогично уравнению (5.61) диффузионной кинетики необратимой реакции второго порядка, если принять $\gamma = K$ (γ , K — константы скорости диффузии

и необратимой реакции первого порядка соответственно). Необратимая реакция протекает по реакции первого порядка, если горная порода, с которой реагирует вещество, имеет мономинеральный состав.

Дальность геохимической миграции x_{max} за время τ может быть определена из уравнения, записанного в неявной форме:

$$\frac{q_{min}}{C_0} = \gamma \left(\tau - \frac{x_{max}}{u} \right) e^{-\frac{\gamma}{u} x_{max}}. \quad (7.34)$$

В пределе, когда $q_{min} \ll C_0$, $q_{min} \rightarrow 0$, найдем, что ореол распространяется от рудного тела на расстояние $x_{max} = u\tau$.

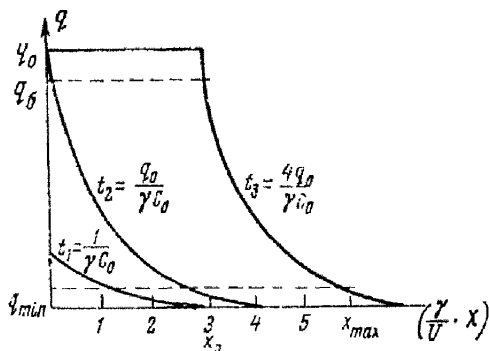


Рис. 39. Распределение рудного вещества, образовавшегося в результате необратимой реакции первого порядка, по пути фильтрации раствора

На рис. 39 представлено распределение вещества в твердой фазе, рассчитанное согласно уравнению (6.100). Аналогичное уравнение было получено Р. И. Дубовым [4].

Когда реакция между подвижной и неподвижной фазами обратима, уравнение диффузионной кинетики реакции совпадает с уравнением (7.15) кинетики сорбции в случае линейной изотермы (7.19), если под K понимать константу равновесия K , реакции (5.46). Поэтому для описания формирования первичного ореола могут быть в этом случае использованы решения уравнений (7.20)–(7.25), свойства которых обсуждались выше.

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ПЕРВИЧНОГО ГЕОХИМИЧЕСКОГО ОРЕОЛА ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ СМЕСЕЙ

Образование первичных геохимических ореолов практически осуществляется в процессе фильтрации минералообразующих растворов, представляющих весьма сложные смеси. Особенности образования первичных ореолов при фильтрации сложных растворов представляет существенный интерес с точки зрения решения ряда

принципиальных вопросов теории рудообразования. Если по макротрещине фильтруется смесь веществ, которые взаимодействуют со стенками, то задача существенно усложняется. Однако в ряде случаев возможно получить решение задачи фильтрации смесей.

Пусть каждый из компонентов раствора сорбируется или обменивается ионами с породой. Если изотерма сорбции (ионного обмена) линейна, то перенос каждого вещества в среде происходит независимо от других. Пусть коэффициент адсорбции i -вещества равен K_i ($i = 1, 2, \dots$, — число компонентов смеси). Тогда распределение i -вещества в среде имеет вид (7.20)—(7.23), если в этих решениях заменить K на коэффициенты адсорбции K_i индивидуальных веществ смеси. Таким образом, будем иметь набор решений, отличающихся друг от друга величинами K_i ($i = 1, 2, \dots, n$). При исследовании таких решений (гл. VI) можно установить, что, начиная с некоторого момента времени, наблюдается дифференциальное течение компонентов раствора: каждое вещество будет двигаться со своей характерной скоростью v_i , равной:

$$v_i = \frac{u}{1 + K_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (7.35)$$

Из приведенного выражения следует, что чем лучше сорбируется вещество, тем меньше скорость движения его по трещине. Схематически распределение сорбированных компонентов раствора вдоль трещины аналогично распределению на рис. 30. Из уравнения (7.31) и из рис. 30 видно, что наблюдается зональное распределение адсорбированных стенками макротрещины компонентов раствора; причем, чем лучше сорбируется вещество, тем ближе находится оно относительно рудного тела.

Если компоненты смеси вступают в химические реакции с веществом вмещающих пород, то в первом приближении можно считать, что каждый компонент реагирует независимо от присутствия других. В таком случае распределение i -компонента ($i = 1, 2, \dots, n$) в среде может быть описано любым из рассмотренных выше уравнений (в зависимости от характера реакции), если в этих решениях заменены индивидуальные константы скорости и коэффициенты диффузии вещества на константы скорости и коэффициенты диффузии i -компонента раствора ($i = 1, 2, \dots, n$). Таким образом, как и в случае сорбции, будем иметь набор n -решений, отличающихся друг от друга константами скоростей реакций. Это также может служить причиной дифференциального течения компонентов раствора и, как следствие, зонального распределения получающихся в результате реакций веществ вдоль макротрещины. Полученные результаты теоретически подтверждают сформулированный Д. С. Коржинским эмпирический принцип дифференциальной подвижности элементов в земной коре [8].

Развитая теория описывает формирование гидротермальных месторождений путем химических реакций между раствором и вмеща-

ющими породами. Рудное тело формируется при условии, если концентрация q образующегося в результате реакции рудного вещества превышает бортовую концентрацию q_c . При выполнении данного условия полученные выше уравнения (6.94), (6.100), (7.21), (7.27), (7.29) дают распределение концентраций в рудном теле по направлению путей фильтрации рудоносного раствора (ось x). Формирование гидротермальных месторождений путем кристаллизации при изменении термодинамических условий (давления, температуры) фильтрации растворенных веществ не требует специального рассмотрения и описывается уравнением (6.100), если под γ понимать константу скорости кристаллизации. Это объясняется тем, что в простейшем случае кристаллизация формально может рассматриваться как необратимая реакция первого порядка [9].

Уравнения (6.94), (6.100), (7.21)–(7.25), (7.27), (7.29), (7.33), (7.34) могут быть использованы для количественной интерпретации результатов геохимической съемки. Необходимо подчеркнуть, что граница между «рудной концентрацией» и первичным ореолом имеет условный характер [10]. Если q_c — бортовая концентрация рудного вещества, на рис. 36–39, то x_0 — протяженность рудного тела, $(x_{\text{м.р.}} - x_0)$ — протяженность первичного ореола. В зависимости от величины q_c протяженность рудного тела и его ореола будет меняться. Из полученных формул следует, что для того, чтобы охарактеризовать геохимический ореол, необходимо знать длительность времени рудообразования, константы равновесия и скорости адсорбции, диффузии, химических реакций и т. п. Эти величины в отдельных случаях могут быть найдены экспериментально. Однако такой путь трудоемок, и для практики мало приемлем. Поэтому для описания ореола целесообразно пользоваться различными размерными и безразмерными параметрами [5, 10], которые могут быть найдены по нескольким концентрационным точкам ореола. В качестве таких параметров можно, в частности, выбрать величины $\left(\frac{u}{1+K}\tau\right)$, $\left(\frac{D}{1+K}\right)$, $\gamma\tau$, $\left(\frac{K'q_0}{u}\right)$ и другие. Вопрос о целесообразности тех или иных параметров ореола требует дополнительного исследования.

Для определения параметров ореола удобно кривые распределения аномальных концентраций строить не в координатах (q, x) , как на рис. 36–39, а в других координатах и таких, чтобы кривые спрямлялись. Например, распределение концентраций в случае необратимой реакции первого порядка [уравнение (7.29)] удобно построить в координатах $[\ln q, x]$; при этом тангенс угла наклона прямой к оси x даст значение параметра ореола $\left|\frac{K'q_0}{u}\right|$. Сказанное относится как к первичным, так и вторичным ореолам, формирование которых рассматривается ниже.

В заключение отметим, что, как видно из рис. 36–39 [и может быть показано исследованием уравнений (6.94), (6.100), (7.27), (7.29)] в зависимости от условий образования встречаются три

наиболее характерные формы концентрационных кривых первичных ореолов: кривые, имеющие точку перегиба (рис. 37—38); кривые, не имеющие точки перегиба и обращенные выпуклостью вверх (рис. 36) и вниз (рис. 39).

§ 54. Формирование месторождений путем реакций между компонентами гидротермальных растворов

Образование гидротермальных месторождений может происходить путем взаимодействия компонентов разных растворов, которые смешиваются путем фильтрации и диффузии. Значительная роль этих процессов при рудоотложении особенно подчеркивается Г. Л. Поспеловым [11]. Им совместно с П. И. Каушанской [12—13] экспериментально наблюдалось образование минералов в результате химической реакции между диффундирующими ионами.

Рассмотрим случай, когда образование месторождений происходит путем реакции между компонентами гидротермальных растворов при встречной диффузии. Примем следующую модель процесса. Пусть по двум параллельным протяженным макротрещинам, расстояние между которыми равно l , фильтруются растворы A и B постоянной концентрации (C_{01} и C_{02}). Окружающие породы являются пористыми или в них изотропно развита микротрещиноватость, заполненная водными растворами, которые находятся в равновесии с минералами вмещающих пород. Пусть вещества A и B не взаимодействуют с породами, но между ними протекает необратимая реакция с образованием одного или нескольких нерастворимых соединений. Тогда на месте встречи диффузионных потоков A и B нерастворимые продукты реакции выпадают в осадок, образуя новые минералы.

Задача встречной диффузии веществ с протеканием реакции решалась в ряде работ [14, 15], в которых авторы не учитывают кинетику процесса. Вместо этого они пользуются законом действующих масс [16]. Однако рассматриваемый процесс не является равновесным (в термодинамическом смысле [16]), поэтому использование констант равновесия не является строгим.

Рассмотрим случай, когда между диффундирующими веществами протекает необратимая реакция второго порядка с образованием мало растворимого соединения. В общем случае, когда пересыщение не равно нулю, реакцию схематически можно записать в виде



где C_x , $C_{\text{тв}}$ — малорастворимый продукт реакции C в жидкой и твердой фазах.

Направим ось x перпендикулярно трещинам. Требуется определить закон распределения концентрации вещества C во вмещающих породах в любой момент времени.

Уравнения материального баланса веществ А и В для бесконечно малого объема пород, находящегося в пространстве между трещинами, удобно записать в виде:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} - w = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, \quad (7.38)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + w = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}, \quad (7.39)$$

где C_1 и C_2 — концентрации веществ А и В;

D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии;

w — скорость реакции (7.36).

Скорость реакции (7.36) равна:

$$w = K_1 C_1 C_2, \quad (7.40)$$

где K_1 — константа скорости реакции.

Найдем связь между скоростью реакции w и концентрацией q ($г/см^3$) образующегося минерала. Скорость процесса кристаллизации (7.37) в простейшем случае пропорциональна степени пересыщения [9]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_2 (C_3 - C_n), \quad (7.41)$$

где C_3 — концентрация вещества С в жидкой фазе;

C_n — концентрация насыщения;

K_2 — константа скорости кристаллизации.

Величина C_3 может быть найдена из уравнения, показывающего изменение вещества C_x со временем:

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = w - K_2 (C_3 - C_n). \quad (7.42)$$

Константа скорости кристаллизации K_2 пропорциональна площади поверхности осадка, в общем случае растущей со временем. Однако, если происходит одномерный рост кристаллов, то K_2 не зависит от времени. Ниже для простоты константу скорости кристаллизации считаем величиной постоянной. Это предположение существенно не влияет на закономерности рассматриваемого явления.

Предположим, что в исходный момент времени вещества А и В во вмещающих породах в пространстве между трещинами $0 < x < l$ отсутствуют. Начальные и граничные условия рассматриваемой задачи запишутся в виде:

$$\left\{ \begin{array}{lll} x=0, & t>0, & C_1=C_{01}, \\ x=l, & t>0, & C_2=C_{02}, \\ t=0, & 0<x<l, & C_1=0, \\ & & C_2=0, \\ & & C_3=0, \end{array} \right. \quad (7.43)$$

Система дифференциальных уравнений (7.38)–(7.42) при условиях (7.43) описывает принятую нами модель формирования гидротермальных месторождений путем необратимой химической реакции второго порядка при встречной диффузии веществ. Система не линейна, поэтому решение ее представляет значительные трудности.

Будем искать решение сформулированной задачи для частного случая, когда скорость реакции (7.36) мала:

$$w \ll \left| \frac{\partial C_1}{\partial t} \right|; \quad w \ll \left| \frac{\partial C_2}{\partial t} \right|, \quad (7.44)$$

так что изменение концентраций C_1 и C_2 в пространстве $0 < x < l$ происходит в основном за счет диффузии. Кроме того, будем рассматривать начальную стадию процесса, когда фронт диффундирующих веществ не достиг противоположных трещин. Тогда пространство $0 < x < l$ для каждого диффундирующего вещества является полубесконечным. Решение уравнений (7.38), (7.39) с учетом неравенств (7.44) для условий (7.43) запишутся в виде:

$$C_1 = C_{01} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_1 t}} \right) \right], \quad (7.45)$$

$$C_2 = C_{02} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{l-x}{2 \sqrt{D_2 t}} \right) \right], \quad (7.46)$$

где erf — обозначение интеграла Гаусса.

Учти, что при малых C_1 и C_2 интеграл Гаусса можно разложить в ряд и приближенно приравнять аргументу, получим при подстановке выражений (7.45) и (7.46) в формулу (7.40) следующее уравнение для скорости реакции (7.36):

$$w = K_1 C_{01} C_{02} \left(1 - \frac{x}{2 \sqrt{D_1 t}} \right) \left(1 - \frac{l-x}{2 \sqrt{D_2 t}} \right). \quad (7.47)$$

Подставляя уравнение (7.47) в уравнение (7.42) и интегрируя, можно найти величину C_3 . Путем интегрирования уравнения (7.41) определяется искомая величина $q(x, t)$. Однако при этом получаются громоздкие математические выражения.

Для простоты рассмотрим два предельных случая.

С л у ч а й 1. Пусть пересыщение бесконечно велико, т. е. в результате реакции (7.36) получается практически нерастворимый осадок. Тогда

$$\frac{\partial q}{\partial t} = w. \quad (7.48)$$

Подставляя в выражение (7.48) выражение для w из формулы (7.47) и интегрируя, получим:

$$q = K_1 C_{01} C_{02} \left[t - \left(\frac{x}{\sqrt{D_1}} + \frac{l-x}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{t} + \frac{x(l-x)}{2 \sqrt{D_1 \cdot D_2}} \ln t \right] + \varphi(x), \quad (7.49)$$

где $\varphi(x)$ — постоянная интегрирования, зависящая в общем случае от x .

Для нахождения $\varphi(x)$ воспользуемся следующим приемом. Дальность миграции веществ А и В равна:

$$x_{max_1} = 2 \sqrt{D_1 t}, \quad (7.50)$$

$$x_{max_2} = l - 2 \sqrt{D_2 t}. \quad (7.51)$$

Отсюда легко найти, что встреча диффузионных потоков веществ А и В произойдет в момент времени τ , равный:

$$\tau = \frac{l^2}{4(D_1 + D_2 + 2\sqrt{D_1 D_2})}. \quad (7.52)$$

Очевидно, при $t = \tau$ (также при $t < \tau$) $q = 0$. Находя с помощью этого условия $\varphi(x)$, получим окончательное решение:

$$q = \begin{cases} K_1 C_{01} C_{02} \left[(t - \tau) - \left(\frac{x}{\sqrt{D_1}} + \frac{l-x}{\sqrt{D_2}} \right) (\sqrt{t} - \sqrt{\tau}) + \right. \\ \left. + \frac{x(l-x)}{2\sqrt{D_1 D_2}} \ln \frac{t}{\tau} \right], & t \geq \tau, \\ 0, & t \leq \tau. \end{cases} \quad (7.53)$$

Для частного случая, когда подвижности веществ А и В одинаковы ($D_1 = D_2$), решение примет вид:

$$q = \begin{cases} K_1 C_{01} C_{02} \left[\left(t - \frac{l^2}{16D} \right) - \frac{l}{\sqrt{D}} \left(\sqrt{t} - \frac{l}{4\sqrt{D}} \right) + \right. \\ \left. + \frac{x(l-x)}{2D} \ln \frac{16Dt}{l^2} \right], & t \geq \frac{l^2}{16D}, \\ 0, & t \leq \frac{l^2}{16D}. \end{cases} \quad (7.54)$$

Дифференцируя формулу (7.53) по x и приравнявая полученное выражение нулю, найдем точку x^* в среде, где концентрация q максимальна:

$$x^* = \frac{l}{2} + \frac{\sqrt{t} - \sqrt{\tau}}{\ln \frac{t}{\tau}} (\sqrt{D_1} - \sqrt{D_2}). \quad (7.55)$$

На основании полученных уравнений (7.53)–(7.55) можно сделать следующие заключения. Если подвижности веществ А и В одинаковы ($D_1 = D_2$), максимум концентрации q образуется посредине между трещинами ($x^* = \frac{l}{2}$), увеличивается со временем, но не меняет своего положения. При $D_1 \neq D_2$ максимум образуется ближе к трещине, по которой фильтруется менее подвижный компонент, и со временем максимум перемещается по направлению к этой трещине. Схематически это показано на рис. 40–41.

С л у ч а й 2. Пусть скорость реакции (7.36) значительно больше скорости кристаллизации (7.37) (пересыщение велико). Тогда вместо уравнения (7.42) будем иметь:

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = w. \quad (7.56)$$

Подставляя формулу (7.47) в формулу (7.56) и интегрируя, получим выражение для $C_3(x, t)$, которое совпадает с формулой (7.53) для $q(x, t)$. Путем подстановки $C_3(x, t)$ в выражение (7.41) и последующего интегрирования

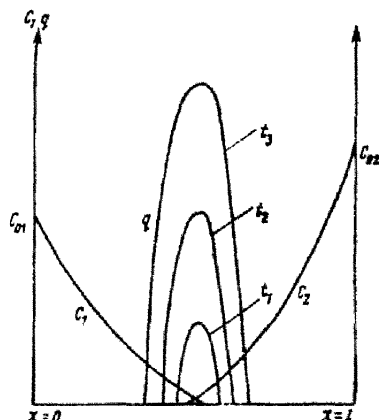


Рис. 40. Концентрационные кривые при встречной диффузии реагирующих веществ для случая $D_1 = D_2$

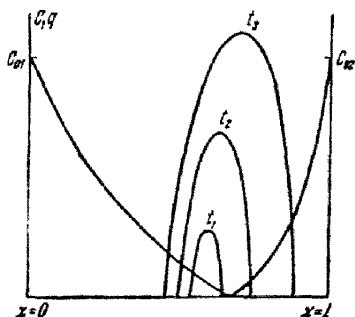


Рис. 41. Концентрационные кривые при встречной диффузии реагирующих веществ для случая $D_1 \neq D_2$

при условии $t = \tau$, $q = 0$ получим при $C_3 > C_n$ следующее распределение вещества C в осадке:

$$q = \begin{cases} K_1 K_2 C_{01} C_{02} \left[\left(\frac{t^2}{2} - t\tau + \frac{\tau^2}{2} \right) - \left(\frac{x}{\sqrt{D_1}} + \frac{l-x}{\sqrt{D_2}} \right) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{t-\tau}{t}} \right) + \frac{\tau^{3/2}}{3} \right] + \frac{x(l-x)}{2\sqrt{D_1 D_2}} \left(t \ln \frac{t}{\tau} - t + \tau \right), & t > \tau, \\ 0, & t \leq \tau. \end{cases} \quad (7.57)$$

Найденные решения качественно подтверждаются экспериментальными результатами, полученными Г. Л. Поспеловым и Н. И. Каушанской при моделировании процессов минералообразования путем встречной диффузии ионов [12—13]. Ими обычно наблюдались следующие основные стадии процесса встречной диффузии ионов: движение осадка в сторону менее подвижного иона, остановка зоны и рост минеральной стенки, дальнейшее продвижение зоны осадка с образованием второй стенки и т. д. Полученные выше решения, как и следовало ожидать, описывают лишь начальную стадию движе-

ния зоны осадка, так как процесс встречной диффузии рассматривается лишь для малых времен. Остановка и образование ритмичных зон осадка (полос Лизеганга) должны предсказываться более сложной теорией, учитывающей в том числе изменение диффузионной проницаемости среды в результате образования осадка.

§ 55. Теория формирования вторичных геохимических ореолов рудных и газовых месторождений

Законы формирования вторичных геохимических ореолов зависят от того, в какой фазе — твердой, жидкой или газообразной — протекают процессы миграции вещества залежи; а также от глубины залегания рудного тела. Целесообразно рассмотреть отдельно ряд частных случаев образования вторичных геохимических ореолов.

1. Ореолы рассеяния рудных тел, выходящих на современную поверхность

Задача об образовании механического ореола рассеяния рассматривалась А. П. Солововым [1]. Соловов, исходя из общих соображений теории вероятностей, правильно указывает, что ореол рассеяния от бесконечно тонкой залежи должен описываться нормальным законом распределения Гаусса. Однако количественное рассмотрение задачи образования ореола рассеяния над бесконечной тонкой залежью не является строгим, как указывает и сам автор. Вводимый им закон, описывающий подвижность частиц залежи, и понятие «фиктивной скорости» движения частиц не обоснованы. Ниже задача рассматривается на основе последовательных независимых испытаний в теории вероятностей [17].

Рассмотрим простой случай выветривания вещества из бесконечной вертикальной жилы, выходящей на дневную поверхность. Направим координатную ось x по перпендикуляру от дневной поверхности, а оси y и z — по дневной поверхности; координаты жилы $0 < x < \infty$, $-\infty < z < +\infty$, $-\frac{1}{2}\Delta y \leq y \leq +\frac{1}{2}\Delta y$, где $\Delta y = \text{const}$ — толщина жилы. Будем считать, что величина Δy мала, так что жила может рассматриваться как бесконечно тонкая. Обозначим через Q количество вещества, приходящееся на 1 см^2 сечения, перпендикулярного x , и положим, что в начальный момент времени $t = 0$ концентрация вещества в окружающей среде равна нулю. В процессе выветривания на каждую частицу залежи действует множество внешних сил, обуславливающих ее подвижность. Пусть в результате единичного воздействия какой-либо силы частица перемещается на расстояние δy . Приближенно будем считать, что $\delta y = \text{const}$ и не зависит от природы действующих сил. Если направление действия сил не выделено, то вероятности перемещения частицы на расстояния $|+\delta y|$ и $|-\delta y|$ одинаковы и равны 0,5. Предположим, что силы действуют независимо; тогда каждое перемещение частицы не будет

зависеть от предыдущего, и для описания движения частицы можно воспользоваться классической схемой последовательности независимых испытаний в теории вероятностей. В соответствии с этой схемой вероятность, что частица переместится на расстояние $y = m \cdot \delta y$ ($m = 1, 2, 3, \dots$) после того, как на нее действовали n раз, равна [17]:

$$\begin{cases} P = \frac{4n!}{(m+n)! (n-m)!} \left(\frac{1}{2}\right)^n, & (-n \leq m \leq +n), \\ 0, & |m| > n \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \end{cases} \quad (7.58)$$

При $n \gg 1$, применяя предельную теорему Муавра-Лапласа, получим:

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{m^2}{2n}}. \quad (7.59)$$

Если число частиц в залежи велико, то величину P можно рассматривать как долю частиц, переместившихся на расстояние $y = m \cdot \delta y$. Концентрация в сечении $x = 0$ в начальный момент времени равна $\frac{Q}{\Delta y}$. Если положить $\Delta y = \delta y$, то равенство (7.59) можно записать в координатах y и t следующим образом:

$$q(x, t) = \frac{\frac{Q}{\Delta y}}{\sqrt{2\pi \frac{t}{\Delta t}}} e^{-\left(\frac{y}{\delta y}\right)^2 / 2 \frac{t}{\Delta t}} = \frac{Q}{2\sqrt{\pi D^* t}} e^{-\frac{y^2}{4D^* t}}, \quad (7.60)$$

где q — концентрация диффундирующего вещества; Δt — время между двумя последовательными перемещениями частицы (считаем, что $\Delta t = \text{const}$), а:

$$D^* = \frac{(\delta y)^2}{2\Delta t}, \quad (7.61)$$

где D^* — величина, аналогичная коэффициенту диффузии.

Действительно, выражение (7.61) аналогично формуле Эйнштейна, связывающей среднее смещение частицы δy за время Δt , вызванное тепловым движением, с коэффициентом диффузии; а уравнение (7.60) совпадает с распределением (2.40) для вещества, диффундирующего из бесконечно тонкого слоя (см. рис. 2). Назовем D^* коэффициентом механического рассеяния. Движение частиц в процессах выветривания можно при определенных допущениях рассматривать как квазидиффузионный процесс. Численное значение коэффициента механического рассеяния определяется действующими силами выветривания, разнообразными по природе и характеру воздействия, в силу чего их трудно количественно учесть. Поэтому теоретический расчет D^* представляет значительные трудности.

Одновременно с разрушением и механическим рассеянием вещества рудной залежи протекает диффузия и другие миграционные процессы. Если учесть диффузию, то ореол рассеяния от бесконеч-

ной вертикальной жилы описывается уравнением (7.60), если в нем заменить D^* на эффективную величину:

$$D_{эф} = D^* + D,$$

где D — коэффициент диффузии.

Многие из сил, обуславливающих механическое разрушение залежи, действуют взаимонезависимо и равновероятно в любом направлении. Поэтому уравнение (7.60) должно в первом приближении правильно характеризовать процесс образования механических ореолов рассеяния из бесконечной вертикальной жилы (при условии, что на залежь не действуют односторонние силы).

2. Вторичные ореолы рассеяния рудных тел, перекрытых рыхлыми отложениями

Если рудное тело перекрыто породами зоны выветривания и залегает на значительной глубине, то, как указывалось выше, наложенный ореол рассеяния над рудной залежью образуется за счет диффузии, фильтрации и капиллярного подъема растворенного вещества. Так как трудно количественно учесть все процессы, определяющие образование вторичных ореолов рассеяния, то при математическом решении задачи приходится некоторыми из них пренебрегать. Наиболее универсальным механизмом, определяющим образование наложенных ореолов рассеяния, можно считать диффузию растворенного вещества по порам рыхлых пород. Как показали расчеты, проведенные П. Л. Антоновым (см. ниже), дальность миграции за геологическое время может достигать при этом сотен метров. Однако следует иметь в виду, что в процессе диффузии растворенное вещество, как правило, сорбируется вмещающими породами или реагирует с ними, что намного уменьшает дальность миграции.

Рассмотрим задачу о диффузии вещества из рудной залежи по порам рыхлых пород при условии, что последние заполнены водой. Для простоты будем считать, что вещество одинаково сорбируется всеми вмещающими породами. Миграция вещества в этом случае описывается, как показано в гл. VI, системой из уравнения (6.1) материального баланса для диффундирующего вещества и уравнения (4.28) изотермы сорбции. Будем рассматривать диффузию вещества малой концентрации, что, по-видимому, соответствует природной обстановке образования солевых ореолов. В таком случае изотерма сорбции становится линейной, и вместо уравнения (4.28) нужно пользоваться уравнением (3.11). Подставляя выражение (3.11) в формулу (6.1), получим следующее уравнение, описывающее диффузию растворенного вещества в поглощающей среде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{1 + K} \Delta C, \quad (7.62)$$

где K — коэффициент адсорбции.

Рассмотрим решения уравнения (7.62) для ряда случаев, имеющих практический интерес. При этом учтено следующее. Уравнение (7.62) аналогично уравнению нестационарной теплопроводности; поэтому при рассмотрении диффузии можно воспользоваться соответствующими решениями теории теплопроводности [18].

Диффузия из бесконечной залежи при наличии линейного диффузионного потока. Примем для простоты, что поверхность залежи параллельна дневной поверхности и отстоит от нее на расстоянии l . Будем считать эти поверхности плоскими и бесконечно протяженными. В этом случае концентрация диффундирующего вещества в любой точке, перпендикулярной оси x (направления осей остаются прежними), одинакова, так что имеет место линейный диффузионный поток вещества из залежи вдоль оси x . Пусть залежь велика, тогда концентрация вещества, поступающего из рудной залежи в раствор, на границе $x = l$ с рудной залежью не меняется с течением времени. Если диффундирует нелетучее вещество, то поток его в атмосферу отсутствует, граница $x = 0$ (поверхность эрозийного среза) является отражающей. В соответствии с этим начальные и граничные условия для рассматриваемой задачи запишутся в виде:

$$\begin{aligned} t=0, \quad 0 < x < l, \quad C &= 0, \\ t > 0, \quad x=0, \quad \frac{\partial C}{\partial x} &= 0, \\ t > 0, \quad x=l, \quad C &= C_0, \end{aligned} \quad (7.63)$$

где C_0 — концентрация вещества, поступающего из рудной залежи в раствор.

Уравнение (7.62) при условиях (7.63) определяет закон распределения вещества в среде в любой момент времени. Решение уравнения (7.62) с учетом условий (7.63) может быть получено преобразованием Лапласа [19]; оно имеет вид:

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n+1} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2}{4l^2} \frac{\pi^2 D t}{1+K} \right] \cos \left(\frac{2n+1}{2l} \pi l x \right). \quad (7.64)$$

Численные расчеты распределения диффундирующего вещества в поровых растворах могут быть проведены путем исследования сходимости ряда (7.64) и суммирования членов ряда.

Оценим для рассматриваемого случая масштаб диффузии. Средняя концентрация $\bar{C}$ вещества в поровых растворах, как показывают вычисления, исходя из уравнения (7.64), равна:

$$\frac{\bar{C}(t)}{C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2}{l^2} \frac{\pi^2 D t}{1+K} \right]. \quad (7.65)$$

Асимптотическое исследование формулы (7.65) показывает, что для значений $\frac{\bar{C}}{C_0} < 0,5$ распределение диффундирующего вещества в среде может быть приближенно представлено в виде:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \sqrt{\frac{\pi^2 l t}{l^2 (1+K)}}. \quad (7.66)$$

Из формулы (7.66) следует, что за геологические сроки средняя концентрация $\bar{C}$ вещества в поровых растворах достигает значительной величины даже при толщине покровных пород порядка сотни метров. Так, если положить $t = 10^4$ лет, $D = 10^{-8}$ см²/сек, $l = 10^4$ см и предположить, что сорбция мала ($K \ll 1$), то из выражения (7.66) следует, что $\frac{\bar{C}}{C_0} \approx 0,2$. Дальность миграции определяется тем максимальным расстоянием от рудной залежи, на котором диффундирующее вещество еще может быть обнаружено методами анализа. Можно считать, что C_0 совпадает с концентрацией насыщенного раствора, образующегося при растворении в воде продукта химического разрушения рудной залежи. Тогда концентрация $\bar{C}$ диффундирующего вещества, равная $0,2 C_0$, без труда может быть зафиксирована методами анализа. Следовательно, дальность миграции для рассматриваемого случая достигает сотни метров.

Проведенные расчеты справедливы, если считать, что коэффициент диффузии не меняется со временем, а сорбция мала. Если сорбция велика ($K \gg 1$), то дальность миграции, в соответствии с зависимостью (7.66), уменьшается.

Д и ф ф у з и я и з к о н е ч н о й з а л е ж и. Рассмотрим диффузию из залежи, представляющей собой пласт толщиной h , параллельный дневной поверхности и бесконечно протяженный в направлении осей y и z , т. е. протяженность залежи значительно больше h . Так как толщина залежи конечна, то для любой области, образованной плоскостями параллельными координатным ($x, 0, t$) и ($x, 0, z$), запас вещества залежи, диффундирующего в нее, ограничен. Следовательно, концентрация вещества, поступающего из рудной залежи в раствор, на границе с залежью становится зависящей от времени величиной. Начальные и граничные условия для такой задачи запишутся в виде

$$\begin{aligned} t=0, \quad & 0 < x < l-h, \quad C=0, \\ & l-h < x < l, \quad C=C_0, \\ t>0, \quad & x=0, \quad \frac{\partial C}{\partial x}=0. \end{aligned} \quad (7.67)$$

Решение уравнения (7.62) при условиях (7.67) имеет вид:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{h}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp \left[- \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \frac{Dt}{1+K} \right] \sin \frac{n\pi h}{l} \cos \frac{n\pi (l-x)}{l}. \quad (7.68)$$

Метод расчета по формуле (7.68) для любого значения $\left(\frac{h}{l}\right)$ описан в ряде работ [20].

Полученные уравнения (7.64), (7.65), (7.66), (7.68) могут быть использованы при обработке результатов геохимических съемок по вторичным ореолам рассеяния рудных месторождений, если расстояние от залежи до дневной поверхности много меньше протяженности залежи. В этом случае будет наблюдаться одномерное распределение диффундирующего из залежи вещества — по вертикали от дневной поверхности, — что соответствует решенным задачам.

Диффузия из постоянного линейного источника. Если расстояние от поверхности земли до рудной залежи велико по сравнению с поперечными размерами залежи, а протяженность залежи много больше ее поперечных размеров, то залежь (жильное тело) можно рассматривать как линейный источник диффундирующего вещества. Пусть единица длины источника, параллельного оси z и проходящего через точку (x', y') , выделяет в породу $C'_0 = \text{const}$ вещества в единицу времени. Решение уравнения (7.62) при условии, что поток вещества в атмосферу ($x = 0$) отсутствует и в среде в начальный момент времени нет диффундирующего вещества, находится методом источников и стоков [18]. Решение уравнения имеет вид:

$$C = -\frac{C'_0}{4\pi D} (1 + K) \left[E_i \left\{ -\frac{r^2 (1 + K)}{4Dt} \right\} + E_i \left\{ -\frac{r_1^2 (1 - K)}{4Dt} \right\} \right], \quad (7.69)$$

где

$$-E_i(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \quad (7.70)$$

— интегральная показательная функция (21);

$$r^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 \quad \text{и} \quad r_1^2 = (x + x')^2 + (y - y')^2$$

— расстояния от точки (x', y') до линейного источника и до его зеркального изображения относительно дневной поверхности соответственно.

Численные расчеты по формуле (7.69) можно проводить, воспользовавшись таблицами интегральной показательной функции [21]. Для частного случая, когда пробы берутся на дневной поверхности, $x = 0$ и $r = r_1$, и вместо уравнения (7.69) будем иметь:

$$C = -\frac{C'_0}{2\pi D} (1 + K) E_i \left\{ -\frac{r^2 (1 + K)}{4Dt} \right\}, \quad (7.71)$$

где

$$r^2 = x'^2 + (y - y')^2.$$

Для больших времен, используя два первых члена разложения функции $E_i(-x)$ в ряд по x , получим более простое решение:

$$C = \frac{C'_0}{4\pi D} (1 + K) \left[\ln \frac{4Dt}{(1 + K) r r_1} - \alpha \right], \quad (7.72)$$

где $\alpha = 0.5772 \dots$ — постоянная Эйлера.

Уравнения (7.69), (7.71), (7.72) могут быть в ряде случаев использованы при обработке результатов геохимических съемок по солевым ореолам рассеяния, например, если рудное тело представляет собой залегающую на некоторой глубине жилу.

Диффузия из постоянного точечного источника. Если линейные размеры рудного тела малы по сравнению с расстоянием до поверхности земли, то оно может рассматриваться как точечный источник диффундирующего вещества. Если залежь находится в точке $(x'y'z')$ и из нее выделяется в породу $C'_0 = \text{const}$ вещества в единицу времени, то решение уравнения (7.62) для тех же начальных и граничных условий, что и в рассмотренной выше задаче диффузии из линейного источника, находится методом источников и стоков [18]. Решение имеет вид:

$$C = \frac{C'_0}{\left(4\pi \frac{Dt}{1+K}\right)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[e^{-\frac{r^2(1+K)}{4Dt}} + e^{-\frac{r_1^2(1+K)}{4Dt}} \right] dx' dy' dz', \quad (7.73)$$

где

$$r^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2;$$

$$r_1^2 = (x + x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2.$$

Полученные решения (7.69), (7.71)–(7.73) могут быть обобщены, когда интенсивность источников диффундирующего вещества меняется со временем [18].

Таким образом, развитая теория диффузионной миграции веществ учитывает обратимую сорбцию диффундирующих веществ, а также ионный обмен с окружающими породами. Из тех процессов, которые не учтены теорией, наиболее существенны химические реакции мигрирующих веществ с породами. Если эти процессы учесть, то, очевидно, дальность миграции веществ залежи будет меньше, чем рассчитанная выше. Следует также отметить, что теория не учитывает испарение воды на поверхности земли. Этот эффект, приводящий к большему концентрированию диффундирующих веществ у поверхности и выпадению их в осадок, нуждается в специальном рассмотрении.

3. Вторичные ореолы рассеяния газовых месторождений

Вопросы теории формирования вторичных ореолов газовых месторождений рассматривались П. Л. Антоновым [3, 22], в частности для обоснования геохимических методов поисков нефти и газа (газовая съемка). П. Л. Антонов рассматривал в основном случай, когда в поверхностных слоях земли установилось стационарное состояние диффузионного потока углеводородного газа (гл. III). Время установления стационарного состояния рассчитано П. Л. Антоновым для случая одномерной диффузии газа и приведено в табл. 7.

Распределение стационарных концентраций газа над залежью находится путем решения уравнения (2.9) стационарной диффузии

Таблица 7

Время установления почти стационарного состояния
потока в поверхностных слоях

$D, \text{см}^2/\text{сек}$	Время, млн. лет, при мощности покровной толщи, м		
	1000	2000	3000
$5 \cdot 10^{-5}$	2,44	9,76	22
$1 \cdot 10^{-5}$	12,2	48,8	110
$5 \cdot 10^{-6}$	24,4	97,6	220
$1 \cdot 10^{-6}$	122	488	1100
$5 \cdot 10^{-7}$	244	976	2200
$1 \cdot 10^{-7}$	1220	4880	11000
$5 \cdot 10^{-8}$	2440	9760	22000
$1 \cdot 10^{-8}$	12200	48800	110000
$5 \cdot 10^{-9}$	24400	97600	220000

при определенных граничных условиях. Характерным граничным условием для задачи диффузии газа в земной коре является равенство нулю концентрации газа на дневной поверхности:

$$x=0, \quad C=0. \quad (7.74)$$

Рассмотрим решения уравнения (2.9) при условиях (7.74) для ряда случаев, имеющих практический интерес [3.22].

Д и ф ф у з и я и з п о с т о я н н о г о т о ч е ч н о г о и с т о ч н и к а

Направим координатную ось x по перпендикуляру от поверхности, а оси y и z по дневной поверхности, так что координаты источника газа $x = H, y = z = 0$. Будем считать, что линейные размеры источника настолько малы по сравнению с глубиной залегания, что площадь проекции на дневную поверхность бесконечно мала и равна $ds \cdot dl$. Решение задачи может быть записано в виде [22]:

$$C(x, r) = \frac{A dl ds}{h} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left\{ \frac{1}{\sqrt{\frac{r^2}{H^2} + \left[(2n+1) - \frac{x}{H} \right]^2}} - \frac{1}{\sqrt{\frac{r^2}{H^2} + \left[(2n-1) + \frac{x}{H} \right]^2}} \right\}, \quad (7.75)$$

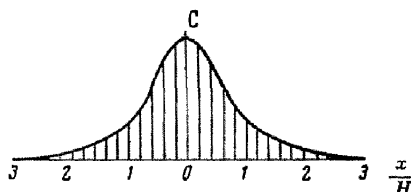
где $r = \sqrt{y^2 + z^2}$ — полярная координата точек среды;

A — множитель, зависящий от коэффициента диффузии рассматриваемого газа в горных породах и давления, под которым газ находится в источнике.

Если $x \ll h$ (при распределении концентраций газа вблизи дневной поверхности) вместо формулы (7.75) будем иметь:

$$C(x, r) = \frac{A dS dl}{H^2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n+1)}{\frac{r^2}{H^2} + (2n+1)^2}. \quad (7.76)$$

Рис. 42. Распределение концентраций газа над точечным источником



Ряд (7.76) сходится, так что расчеты по формуле (7.76) не представляют затруднений. Графически распределение концентраций газа над точечным источником представлено на рис. 42.

Д и ф ф у з и я из п о с т о я н н о г о л и н е й н о г о и с т о ч н и к а

Пусть линейный источник газа длиной $2l$ и шириной dS направлен по оси z и залегает на глубине H . Распределение концентраций газа в среде горных пород может быть представлено в виде [22]:

$$C(x, y) = \frac{Ax}{H} dS \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{2 \frac{l}{H} (2n+1)}{\left[\frac{y^2}{H^2} + (2n+1)^2 \right] \left[\frac{y^2}{H^2} + \frac{l^2}{H^2} + (2n-1)^2 \right]}. \quad (7.77)$$

Ряд (7.77) сходится. Если $\frac{l}{h} \gg 1$ [практически $\frac{l}{h} \gtrsim (2-3)l$], то вместо уравнения (7.77) будем иметь:

$$C(x, y) = \frac{Ax}{H} dS \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n+1)}{\frac{y^2}{H^2} + (2n+1)^2} = \frac{Ax}{H} \frac{\pi}{2} \frac{dS}{\operatorname{ch} \left(\frac{\pi}{2} \frac{y}{H} \right)}. \quad (7.78)$$

Д и ф ф у з и я из б е с к о н е ч н о й з а л е ж и при н а л и ч и и л и н е й н о г о д и ф ф у з и о н н о г о п о т о к а

Распределение концентраций находится путем решения уравнения (2.10) одномерной диффузии при граничном условии (7.74) и, как легко видеть, имеет вид:

$$C(x) = Ax. \quad (7.79)$$

П. Л. Антоновым рассмотрена также задача стационарной диффузии газа из пластов различных конфигураций (симметрично и несимметрично изогнутые, наклонные). Им показано (см. гл. II), что полученные выше решения могут быть обобщены в случае диффузии газа через пачку пластов с различной диффузионной проницаемостью, если в этих решениях заменить фактическую глубину залегания H на эффективную, определяемую формулой (2.69).

Полученные решения (7.75)–(7.79) описывают стационарное состояние газового потока, при котором концентрация вещества в любой точке не меняется со временем. Однако время установления стационарного состояния велико (см. табл. 7); так что стационарное состояние при диффузии газов из глубинных залежей ($h \approx 2$ км, если $D \approx 5 \cdot 10^{-6}$ см²/сек) не достигается. Следовательно, формулы (7.75)–(7.79) не описывают газовые аномалии над глубинными залежами; для такого описания необходимо решить уравнение (2.6) нестационарной диффузии при определенных начальных и граничных условиях. Эти решения для ряда случаев получены ранее [формулы (7.39), (7.40), (7.43), (7.44)–(7.48) для однородной среды и (2.76), (2.77), (2.79), (2.80) для неоднородной] и могут быть использованы для расчета аномальных распределений газа над глубинными залежами. Глубины залежей, доступных геохимическому исследованию, как следует из изложенного в предыдущих главах, определяются чувствительностью газоанализаторов. Дальность диффузионной миграции, вычисленная Антоновым с учетом чувствительности современных газоанализаторов, приведена в табл. 8 для разных коэффициентов диффузии газа в горных породах.

Развитые представления о диффузии газов имеют, вероятно, ограниченное применение для разведки нефтяных месторождений в силу различных причин (возникновений, углеводородных газов в осадочных породах при отсутствии месторождений, малые концентрации газов в приповерхностных слоях и т. п.).

Таблица 8

Дальность диффузионного проникновения газов из залежей

$D, \text{ см}^2/\text{сек}$	Дальность диффузии, м, при продолжительности миграции, млн. лет						
	10	25	50	100	200	300	400
$5 \cdot 10^{-5}$	8400	13 300	18 800	26 700	37 700	46 200	53 300
$1 \cdot 10^{-5}$	3750	5 950	8 400	11 900	16 800	20 800	23 800
$5 \cdot 10^{-6}$	2680	4 200	5 940	8 430	11 850	14 500	16 800
$1 \cdot 10^{-6}$	1200	1 880	2 650	3 760	5 300	6 500	7 520
$5 \cdot 10^{-7}$	840	1 330	1 880	2 670	3 770	4 620	5 330
$1 \cdot 10^{-7}$	375	595	840	1 190	1 680	2 080	2 380
$5 \cdot 10^{-8}$	268	422	594	843	1 185	1 450	1 680
$1 \cdot 10^{-8}$	120	188	265	376	530	650	752
$5 \cdot 10^{-9}$	84	133	188	267	377	462	583
$1 \cdot 10^{-9}$	38	60	84	119	168	206	238

§ 56. К вопросу об образовании нефти.

Развитые в предыдущих главах представления могут быть использованы для характеристики процессов образования нефти. Это обусловлено тем, что образование нефти (как и минералов) можно представить как гетерогенный процесс, протекающий при миграции растворенных веществ и приводящий к образованию новой фазы (нефть).

Обсудим литературные данные, касающиеся процесса синтеза воднонерастворимых органических веществ из воднорастворимых, который имеет отношение к вопросу о происхождении нефти. На возможность такого синтеза указывают опыты В. В. Вебера [23] и Г. П. Колпенского. В опытах Вебера на дно стеклянных цилиндров, заполненных водой, помещались глина, песок или алевролит с малым содержанием органических веществ. В воду над раствором помещались водоросли, которые были подвержены процессам бактериального разложения. На протяжении длительного времени, исчисляемого месяцами, наблюдалось постепенное потемнение осадков. Анализ бензольных вытяжек из осадков показал, что количество воднонерастворимых веществ в осадке за время опытов существенно увеличилось. Одно из возможных объяснений наблюдавшихся явлений состоит в том, что органические вещества, образующиеся при разложении водорослей, диффундировали в осадки. Не исключено, что эти органические вещества были воднорастворимыми (так как в этом случае диффузия могла протекать с заметной скоростью): тогда образование их в осадке происходило благодаря химическим реакциям между продуктами разложения водорослей.

Возможность синтеза воднонерастворимых органических веществ из воднорастворимых подтверждают также и опыты сотрудника ВНИГНИ Г. П. Колпенского, выполненные в 1957 г. Для своих опытов Колпенский отобрал несколько десятков образцов битуминозных пород различного литологического состава. Каменный материал представлял куски породы объемом в 10—15 см³. Путем длительной экстракции в органических растворителях образцы были полностью очищены от битумов и не люминесцировали в ультрафиолете. Затем образцы были помещены в эксикаторы, в атмосферу легких углеводородов (метана и этана). Через 4—6 месяцев было установлено, что все образцы вновь содержат битуминозные вещества и люминесцируют в ультрафиолете. Источниками синтеза битуминозных веществ могли быть или углеводороды (метан, этан), составляющие атмосферу в эксикаторе, или воднорастворимые органические вещества, которые не могли быть вымыты из пор органическими растворителями в процессе экстракции.

Поскольку первый источник исключается по теоретическим соображениям, то, следовательно, воднонерастворимые тяжелые углеводороды синтезировались из воднорастворимых органических веществ, содержащихся в породе. Путем экстракции из породы были удалены продукты реакции синтеза, образовавшиеся в предшествующее опыту время; в результате реакция протекала дальше. Несмотря

на незавершенность этих исследований, прерванных и неопубликованных из-за преждевременной смерти Колпенского, они представляют значительный интерес, так как указывают на возможность синтеза тяжелых углеводородов в породах из воднорастворимых органических веществ. Наличие воднорастворимых органических веществ в горных породах хорошо известно, и на этом вопросе мы останавливаться не будем.

Синтез и накопление тяжелых углеводородов в породах включает вопрос происхождения нефти. В настоящее время часть геологов разделяет теорию нефтематеринских пород как источников исходного материала нефти, под которым понимают водонерастворимые углеводороды, рассеянные в нефтематеринских породах. Известно, что нерастворимые углеводороды обычно не могут мигрировать из нефтематеринских пород в коллекторы, где образуется нефтяная залежь. Гипотеза образования нефти из водонерастворимых органических веществ (также и гипотеза неорганического происхождения нефти) не может объяснить процесс накопления нефти в коллекторах. Не могут известные гипотезы объяснить также случаи, когда нефть встречается в виде отдельных капелек в порах или целиком заполняет полости ракушек или поры кораллов. Причем это может наблюдаться, когда окружающие горные породы совсем не содержат нефтеподобных веществ.

Указанные затруднения можно частично преодолеть, если предположить, что нефть образуется из водорастворимых органических веществ, содержащихся в нефтематеринских породах. Положим, что вначале в песчаном коллекторе отсутствуют водорастворимые органические вещества или концентрация их меньше, чем в окружающих нефтематеринских породах. Тогда начнется диффузия растворенных органических веществ в коллектор. В коллекторе вещества могут взаимодействовать друг с другом с образованием нерастворимой фазы (газа, нефти или других нерастворимых органических веществ). Следовательно, в коллекторе протекает необратимая химическая реакция, причем убыль растворенных органических веществ в коллекторе за счет протекания реакции будет компенсироваться диффузией их из окружающих пород (гл. IV). В результате установится стационарное состояние процесса, когда скорость химической реакции будет равна скорости подвода реагирующих веществ в коллектор диффузией. Накопившись в отдельных участках коллектора, большие объемы нефти и газа могут объединиться, всплыть и составить известную систему, когда газ, нефть и вода распределены в коллекторе в соответствии с их удельными весами [24]. Процесс формирования залежи будет протекать до полного исчезновения растворенных органических веществ в окружающих нефтематеринских породах.

Таким образом, развитая теория гетерогенных процессов геохимической миграции может быть использована для объяснения процессов рассеяния и накопления не только минеральных, но и органических веществ в земной коре.

Л и т е р а т у р а

1. Соловов А. П. Основы теории и практики металлометрических съемок. Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1953.
2. Сауков А. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Изд. МГУ, 1963.
3. Антонов П. Л. В сб. «Прямые методы поисков нефти и газа», 1964, стр. 5.
4. Дубов Р. И. В сб.: «Избранные лекции по геохимическим методам поисков рудных месторождений». Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1963.
5. Дубов Р. И. В сб. «Геохимия рудных месторождений», 117. Изд-во «Наука», М., 1964.
6. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд. МГУ, 1961.
7. Панченков Г. М. ЖФХ, 38, 1964, № 3.
8. Коржинский Д. С. Зап. Всероссийск. минерал. об-ва. 71. 750, 1942.
9. A. Vosthoid, J. de chim. phys., 10, 624, 1912.
10. Соловов А. П. Геология рудных месторождений, 8, 1966, № 3.
11. Поспелов Г. Л. Изв. Сиб. отд. АН. Геология и геофизика. 28, 1962, № 11, 40, 1962, № 12; 20, 1963, № 10.
12. Поспелов Г. Л. Каушанская П. И., Коллонды. Ж., 25, 215, 1963.
13. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И. Изв. Сиб. отд. АН. Геология и геофизика. 41, 1962, № 9; 35, 1965, № 5.
14. Афанасьев Н. Б., Зельдович Я. Б., Тодес О. М., ЖФХ, 23, 1956, 1949.
15. Зельдович Я. Б., Тодес О. М., ЖФХ, 23, 180, 1949.
16. Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. Госхимиздат, 1963.
17. Гнеденко Б. В. Курс теории вероятностей, 1954.
18. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Изд-во иностр. лит., 1964.
19. Ван дер Поэль, Бреммер. Операционное исчисление на основе двустороннего преобразования Лапласа. Изд-во иностр. лит., 1952.
20. Баррер Р. Диффузия в твердых телах. Изд-во иностр. лит., 1948.
21. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции, 1964.
22. Антонов П. Л. Нефтяное хозяйство, 20, 1934, № 5.
23. Вебер В. В. В сб.: «Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках», 37, 1955.
24. Соколов В. А. Очерки генезиса нефти. Госоптехиздат, М—Л, 1948.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Введение	3
Глава I. Постановка задачи геохимической миграции вмещаемых веществ и методы ее решения	8
§ 1. Постановка задачи геохимической миграции вмещаемых веществ	8
§ 2. Уравнение материального баланса и кинетики процессов взаимодействия вещества с вмещающими породами	9
§ 3. Уравнения гидродинамики	12
§ 4. Упрощение и методы решения задачи	14
§ 5. О геохимической миграции смесей	15
Литература	16
Глава II. Диффузия в горных породах	17
§ 6. Законы диффузии	17
§ 7. Решения уравнения диффузии для стационарного потока	19
§ 8. Решения линейного уравнения нестационарной диффузии для неограниченного тела	21
§ 9. Решения линейного уравнения нестационарной диффузии для полуограниченного тела	24
§ 10. Решения уравнения диффузии для тела конечных размеров	25
§ 11. Факторы, влияющие на скорость диффузии	27
§ 12. Особенности диффузии в горных породах	29
§ 13. Методы определения коэффициентов диффузии в горных породах	34
§ 14. Описание диффузии солей в породах	38
§ 15. Экспериментальные данные по диффузии солей в породах	40
§ 16. Влияние влажности на диффузию солей в породах	44
§ 17. Экспериментальные данные по диффузии газов в породах	47
Литература	53
Глава III. Адсорбция и ионный обмен растворов и газов с породами	55
§ 18. Понятие об адсорбции	55
§ 19. Изотермы адсорбции газов и паров на однородной поверхности	57
§ 20. Адсорбция газов и паров пористыми адсорбентами	59
§ 21. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел	60

§ 22. Ионный обмен	61
§ 23. Понятие о хемосорбции	63
§ 24. Равновесие ионного обмена в почвах	64
§ 25. Исследование адсорбции и ионного обмена на горных породах	66
§ 26. Адсорбция газов на породах	70
Литература	73
Глава IV. Кинетика сорбции, ионного обмена и химических реакций растворов и газов с породами	76
§ 27. Основные положения формальной кинетики	76
§ 28. Гетерогенные процессы	79
§ 29. Кинетическая и диффузионная области гетерогенной химической реакции	81
§ 30. Кинетика сорбции и ионного обмена	81
§ 31. Уравнения внутридиффузионной кинетики сорбции и ионного обмена	83
§ 32. Влияние температуры на скорость реакции	87
§ 33. Методы изучения кинетики гетерогенных процессов	89
§ 34. Экспериментальные данные по кинетике гетерогенных процессов на породах	91
Литература	92
Глава V. Кинетика сорбции, ионного обмена и химических реакций в потоке	93
§ 35. Кинетика сорбции и ионного обмена во внешнедиффузионной области	93
§ 36. Кинетика сорбции и ионного обмена во внутريدиффузионной области	97
§ 37. Кинетика сорбции и ионного обмена при одновременном учете внешней и внутренней диффузии	99
§ 38. Кинетика сорбции и ионного обмена, обусловленная потоком	100
§ 39. Определение диффузионного механизма, контролирующего скорость сорбции и ионного обмена	101
§ 40. Кинетика гетерогенных химических реакций в потоке	103
§ 41. Изучение кинетики ионного обмена на породах на потоке	107
Литература	111
Глава VI. Геохимическая миграция, обусловленная фильтрацией и диффузией	113
§ 42. Диффузия в гетерогенной среде с учетом адсорбции и ионного обмена	113
§ 43. Диффузия в гетерогенной среде с учетом химических реакций	120
§ 44. Фильтрация в гетерогенной среде при отсутствии взаимодействия вещества со средой	122
§ 45. Фильтрация однокомпонентного раствора в пористой среде с учетом адсорбции и ионного обмена	127
§ 46. Геохимическая миграция, обусловленная фильтрацией, в слабо сорбирующей среде	133
§ 47. Фильтрация в гетерогенной среде с учетом химических реакций	138
§ 48. О фильтрации смесей веществ	141

	Стр.
§ 49. Динамический метод определения кинетических коэффициентов сорбции и ионного обмена	143
§ 50. Экспериментальные результаты по фильтрации не взаимодействующих с породой растворов	144
§ 51. Изучение диффузии и фильтрации сорбирующихся растворов и газов в горных породах	146
§ 52. О так называемом «фильтрационном эффекте»	149
Литература	153
Глава VII. Теория формирования гидротермальных месторождений и геохимических ореолов рудных и газовых месторождений	156
§ 53. Формирование гидротермальных месторождений и первичных ореолов путем взаимодействия раствора с вмещающими породами	157
§ 54. Формирование месторождений путем реакций между компонентами гидротермальных растворов	171
§ 55. Теория формирования вторичных геохимических ореолов рудных и газовых месторождений	176
§ 56. К вопросу об образовании нефти	186
Литература	188

Владимир Степанович Голубев
Артёмий Арташесович Гарибьянц

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ
МИГРАЦИИ

Научный редактор *Г. И. Россман*
Редактор издательства *Л. Н. Федорова*
Технический редактор *Е. С. Иерусалимская*
Корректор *К. А. Терентьева*
Оформление художника *В. В. Казакевича*

Подписано к набору 6/VI 1968 г.

Подписано к печати 8/X 1968 г.

Бумага № 1. Печ. л. 12. Уч.-изд. л. 12, 13.

Тираж 2200 экз. Т-15106. Заказ 1971/2509—2.

Цена 1 р. 46 к. Индекс 1—4—1

Издательство «Недра». Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19.
Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник»
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР. Московский проспект, 91.