

Тема занятий (лекции № 6–8):

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМ

лекция № 7:

**Закономерности фракционирования
микроэлементов и твердых растворов
породообразующих минералов**

Вывод уравнения идеального фракционирования для микроэлементов (в дифференциальной форме)



Приращение массы кристаллов равняется убыли массы расплава. Соответственно, масса элемента, поступившего в твердую фазу, равняется массе, покинувшей расплав. Эти соотношения можно выразить в дифференциальной форме:

$$dM_i^s = -dM_i^l \quad (1)$$

Вывод уравнения идеального фракционирования



Левая часть уравнения определяется концентрацией x_i^s и массой выделившихся кристаллов, правая - содержанием этого элемента в жидкости и ее убылью:

$$d(x_i^s M_s) = - d(x_i^l M_l) \quad (2)$$

Раскроем дифференциалы этих произведений:

$$x_i^s dM_s + M_s dx_i^s = - x_i^l dM_l - M_l dx_i^l \quad (3)$$

Приращение $dx_i^s=0$, поскольку мы постулировали постоянный состав кристаллов на бесконечно малом отрезке кристаллизации, т.е.:

$$x_i^s dM_s = - x_i^l dM_l - M_l dx_i^l \quad (4)$$

Масса остаточного расплава равна количеству кристаллов $M_l = M_0 - M_s$, а приращения $dM_s = -dM_l$, тогда:

$$x_i^s dM_s = x_i^l dM_s - (M_0 - M_s) dx_i^l \quad (5)$$

Вывод уравнения идеального фракционирования



Разделим все части уравнения на разницу $M_0 - M_s$ и проведем перестановку:

$$dx_i^l = (x_i^l - x_i^s) dM_s / (M_0 - M_s) \quad (6)$$

В результате получено уравнение связи изменения состава расплава с количеством и составом выделенных кристаллов.

Разделим теперь числитель и знаменатель в правой части на массу исходного расплава M_0 :

$$dx_i^l = (x_i^l - x_i^s) d(M_s / M_0) / (1 - M_s / M_0) \quad (7)$$

**ГЛАВНОЕ УРАВНЕНИЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
В ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ФОРМЕ**

$$dx_i^l = \frac{x_i^l - x_i^s}{1 - \varphi} d\varphi$$

φ - степень
фракционирования
системы

Анализ уравнения идеального фракционирования

СХЕМА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ

Кристаллы + Жидкая фаза = M_0



ГЛАВНОЕ УРАВНЕНИЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ В ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ФОРМЕ

$$dx_i^l = \frac{x_i^l - x_i^s}{1 - \varphi} d\varphi$$

Разделим левую и правую части на $d\varphi$:

$$dx_i^l / d\varphi = (x_i^l - x_i^s) / (1 - \varphi)$$

Левую часть можно определить как **скорость фракционирования**, которая прямо пропорциональна разности между составом жидкой фазы и составом выделяющихся кристаллов.

$dx_i^l / d\varphi < 0$ - расплав обедняется данным компонентом,

$dx_i^l / d\varphi > 0$ - расплав обогащается данным компонентом

Уравнение идеального фракционирования для микроэлементов (в интегральной форме)

ГЛАВНОЕ УРАВНЕНИЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
В ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ФОРМЕ

$$dx_i^l = \frac{x_i^l - x_i^s}{1 - \varphi} d\varphi$$

Надо проинтегрировать данное уравнение в заданных пределах – с учетом концентрации компонента в исходном расплаве

Обычно постулируют $x_i^s = k_i^s x_i^l$



Уравнение Релея-Макфи

Или с учетом $k_i^s = D$
(коэффициенты распределения
“твердая фаза - расплав”):

$$x_i^l = x_i^{l(0)} (1 - \varphi)^{D-1}$$

УРАВНЕНИЕ В ИНТЕГРАЛЬНОЙ ФОРМЕ

$$x_i^l = x_i^{l(0)} (1 - \varphi)^{k_i^s - 1}$$

$x_i^{l(0)}$ — содержание элемента
в исходной жидкости

Источники данных о коэффициентах распределения

- (1) Данные специализированных экспериментальных исследований
- (2) Данные по составам пар “фенокристалл – основная масса”
- (3) Расчетные методы с использованием кристаллохимических свойств элементов и термохимических данных для разных минералов

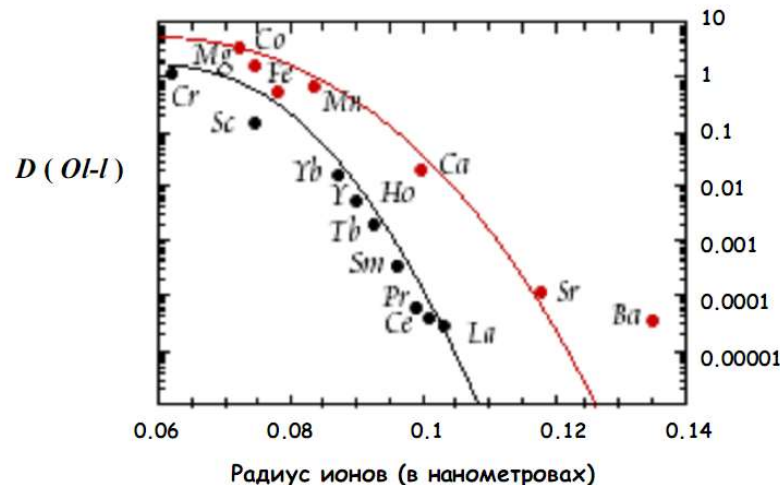
КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛ - РАСТПЛАВ
В БАЗАЛЬТОВОЙ СИСТЕМЕ

	Olivine	Opx	Cpx	Garnet	Plag	Amph	Magnetite
Rb	0,010	0,022	0,031	0,042	0,071	0,29	
Sr	0,014	0,040	0,060	0,012	1,830	0,46	
Ba	0,010	0,013	0,026	0,023	0,23	0,42	
Ni	14	5	7	0,955	0,01	6,8	29
Cr	0,70	10	34	1,345	0,01	2,00	7,4
La	0,007	0,03	0,056	0,001	0,148	0,544	2
Ce	0,006	0,02	0,092	0,007	0,082	0,843	2
Nd	0,006	0,03	0,230	0,026	0,055	1,340	2
Sm	0,007	0,05	0,445	0,102	0,039	1,804	1
Eu	0,007	0,05	0,474	0,243	0,1/1.5*	1,557	1
Dy	0,013	0,15	0,582	1,940	0,023	2,024	1
Er	0,026	0,23	0,583	4,700	0,020	1,740	1,5
Yb	0,049	0,34	0,542	6,167	0,023	1,642	1,4
Lu	0,045	0,42	0,506	6,950	0,019	1,563	

Data from Rollinson (1993).

* Eu^{3+}/Eu^{2+} Italics are estimated

ПРИМЕРЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ КОЭФФИЦИЕНТОВ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ОЛИВИН - РАСТПЛАВ



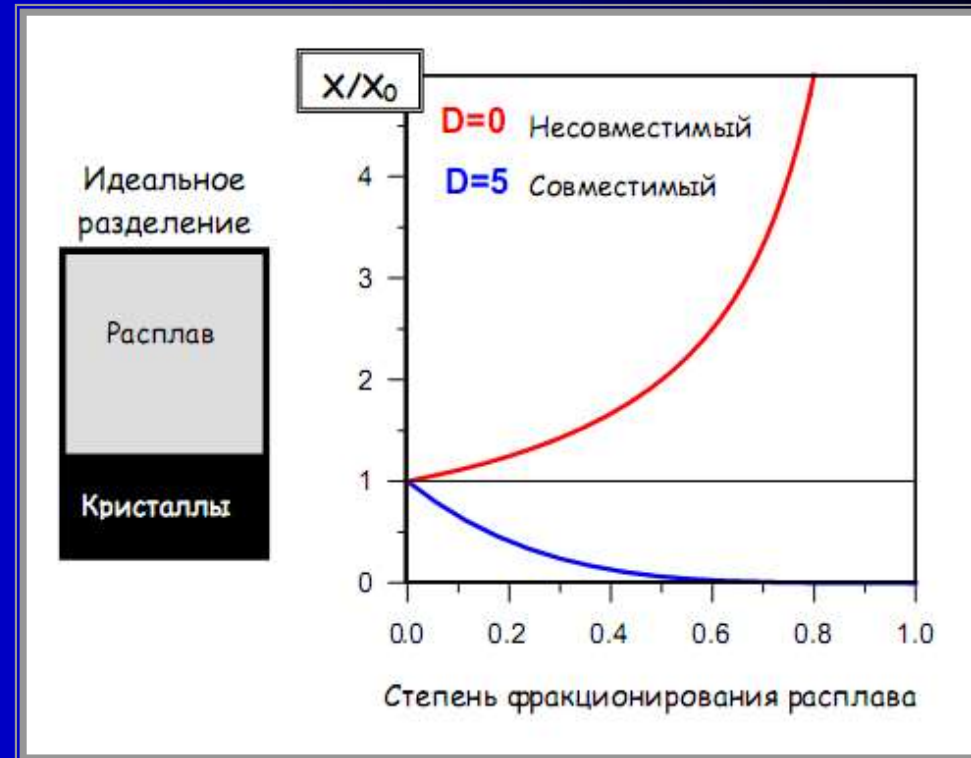
- (4) Решение обратных задач для магматических серий и интрузивных комплексов (которые формировались по механизму фракционной кристаллизации)
- (5) Данные по составам пар “минерал-хозяин – расплавное включение”

Зависимость состава расплава от степени фракционирования (идеальная фракционная кристаллизация)

$$x_i^l = x_i^{l(o)} (1 - \varphi)^{D-1}$$

Расчеты моделируют поведение сильно несовместимого ($D=0$) и совместимого с твердой фазой ($D=5$) элемента.

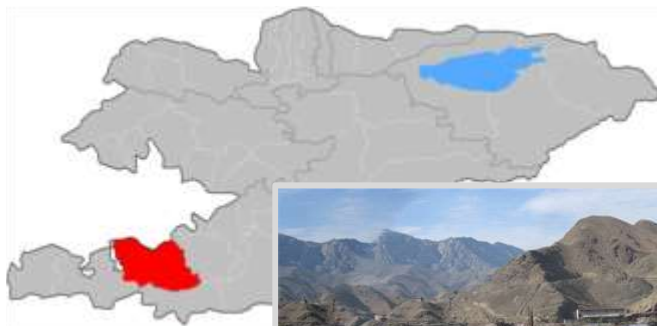
Концентрации в расплавах нормированы на содержание элемента в исходной жидкости X_0



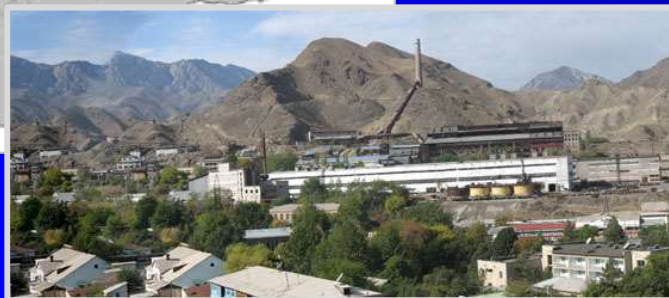
Для “идеально несовместимого элемента” ($D=0$) уравнение Релея-Макфи, преобразуется в простое гиперболическое уравнение:

$$x_i^l / x_i^{l(o)} = (1 - \varphi)^{D-1} = 1 / (1 - \varphi)$$

Между прочим, метод фракционный кристаллизации – один из главных технологических приемов при получении особо чистых веществ, свободных от примесей...



Кадамжайское месторождение антимонита и сурьмяный комбинат



Месторождение Кадамжай было открыто в 1914 году сотрудниками московской экспедиции проф. А.А. Черновым и С.П. Александровым, обнаружившим обломки джаспероидных брекчий с антимонитом у подножия известнякового гребня, позднее названного "Сурьмяным".

Джаспероид (от англ. *jasper* - яшма) - кремнистая порода гидротермально-метасоматического происхождения

В настоящее время под месторождение понимается группа сближенных промышленных участков: Сурьмяный гребень, Западный фланг, Промежуточный, Юго-Западный фланг и Левобережный.

Систематическая эксплуатация месторождения началась с 1934 года и велась до 2004 г. (2008).

Это был крупнейший комбинат СССР по производству металлической сурьмы и один из крупнейших в мире: до 1991 года выпуск продукции достигал **17 тыс. тонн в год (10% мирового производства)**.

За 70 лет эксплуатации на месторождении добыто 133 тыс. тонн металлической сурьмы.

С открытием Кадамжайского сурьмяного комбината СССР отказался от импорта сурьмы и полностью перешел на свою собственную. При этом, начиная с 1964 года, производительность собственного рудника снижалась, уступая привозным концентратам из Якутии, Китая, Таджикистана, ХРК.

На 01.01.2007 г на госбалансе по месторождению Кадамжай числились **запасы металла 77 тыс. тонн.**



Антимонит – “против монахов...” (франц.)

В последние годы комбинат простаивал из-за нехватки сырья и финансовых проблем. В 2004 году госпакет акций Кадамжайского сурьмяного комбината был выставлен на продажу



Электролиз

Сурьмяный комбинат: *Многостадийное производство высокоочищенной сурьмы*



Плавка



$T_{\text{плав}}$ антимонита 546°C

$T_{\text{плав}}$ сурьмы 904°C

**Продукция включала 14 видов металлической сурьмы и ее соединений
— эталон чистоты - 99.999% (СУ-0000)!**

1957 г. — освоено производство сурьмы высокой чистоты марок **СУ-000** и **СУ-0000**.

1959 г. — освоено производство тимоантимоната натрия (Соль Шлиппе).

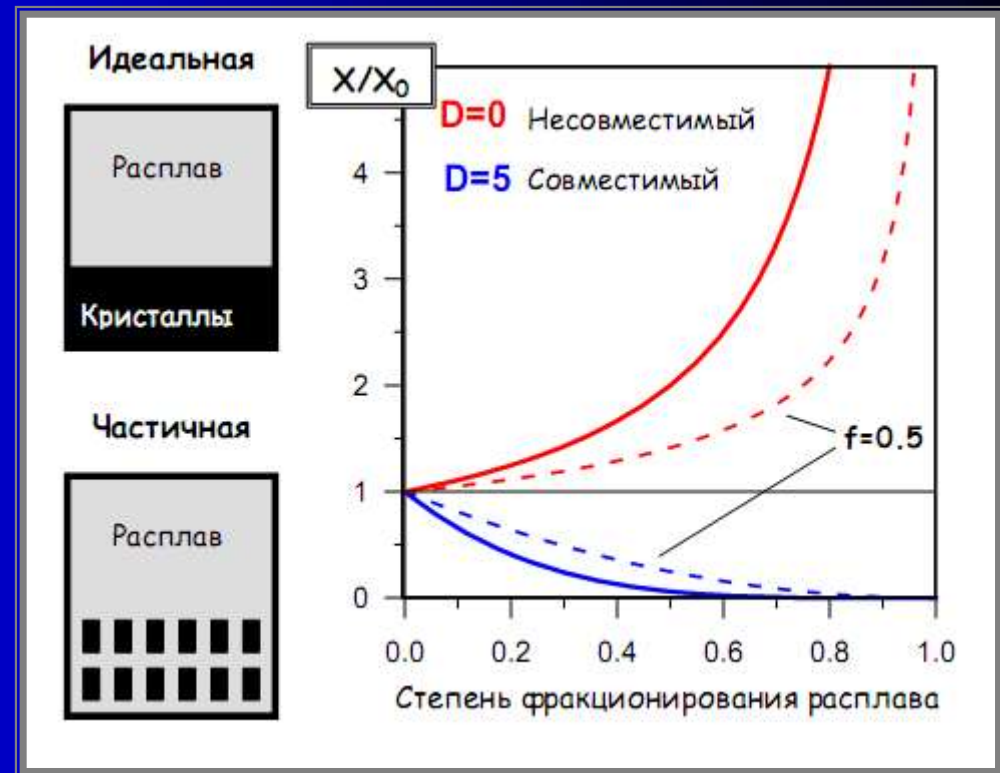
1967 — 1991 гг. — произведена реконструкция и расширение производственных мощностей комбината, а также внедрение новых эффективных технологий

Зависимость состава расплава от степени фракционирования (идеальная и частичная фракционная кристаллизация)

$$x_i^l = x_i^{l(o)} (1 - \varphi)^{D-1}$$

Расчеты моделируют поведение сильно несовместимого ($D=0$) и совместимого с твердой фазой ($D=5$) элемента.

Концентрации в расплавах нормированы на содержание элемента в исходной жидкости X_0

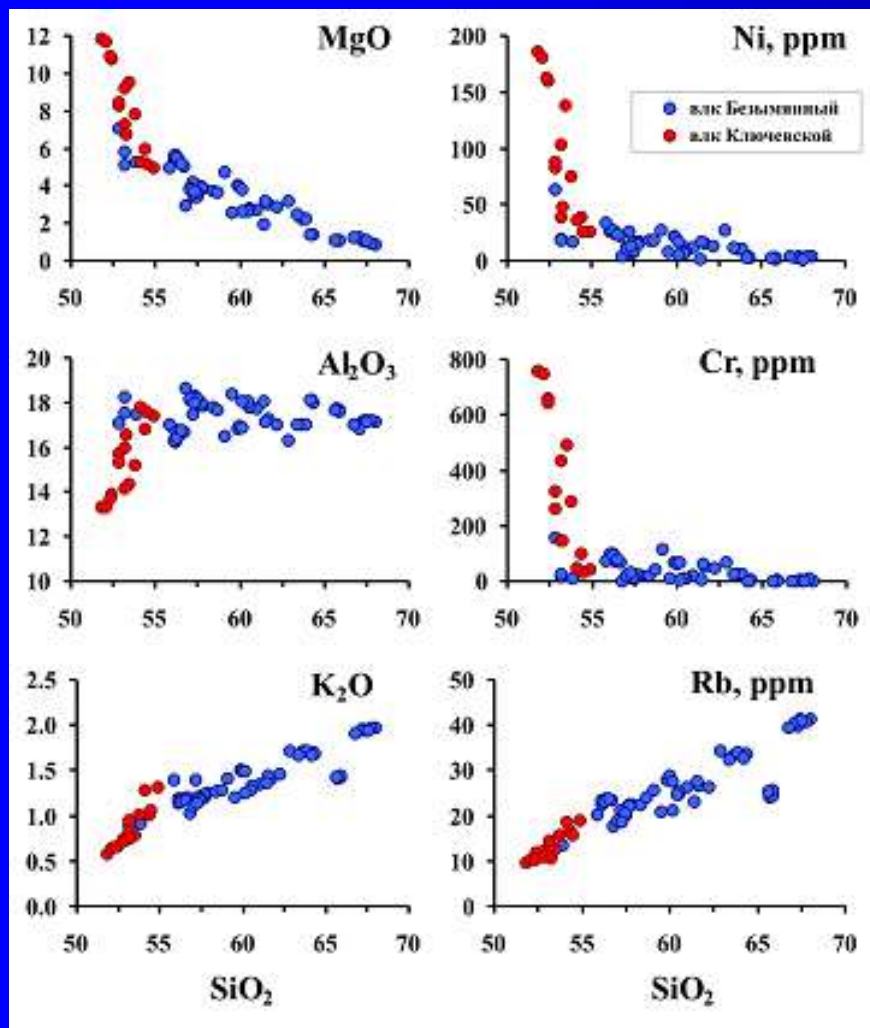


Для случая частичного фракционирования имеем:

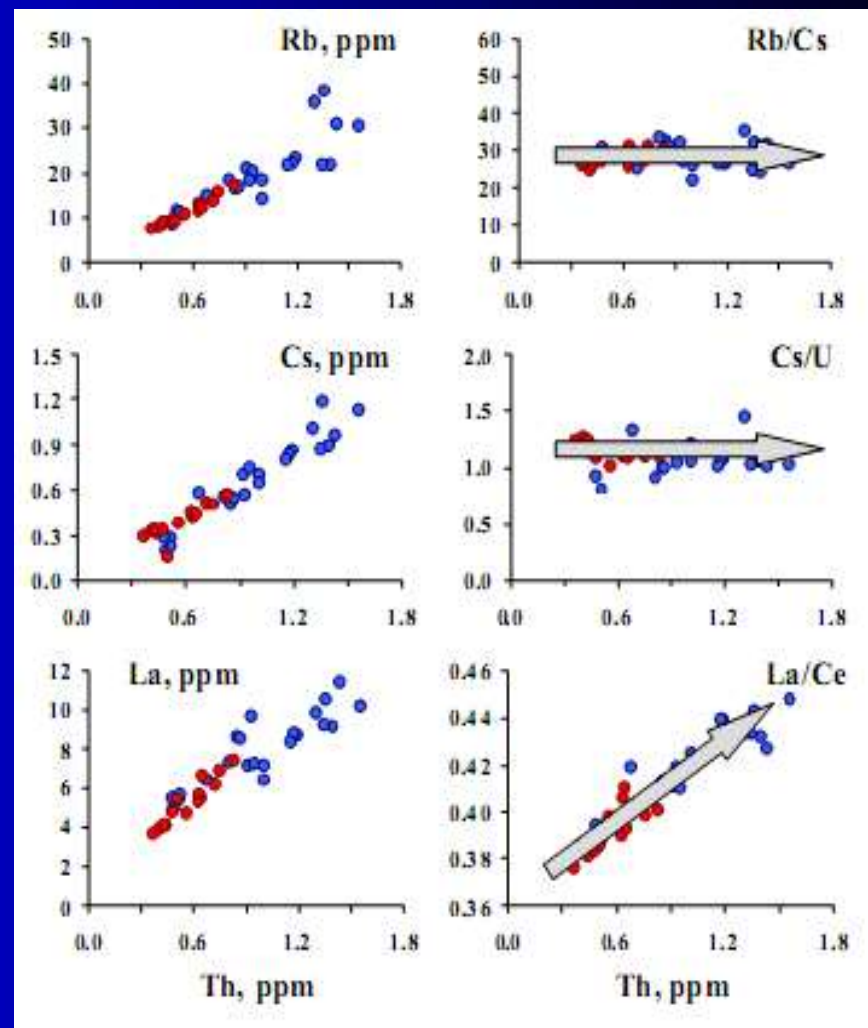
$$x_i^l = x_i^{l(o)} (1 - \varphi)^{f^s (D_i - 1)}$$

$0 \leq f^s \leq 1$ - **фактор фракционирования**,
(доля твердых фаз в смеси кристаллов и расплава).

Примеры трендов фракционирования магм в системе вулканов Ключевской и Безымянный



Соотношения главных и примесных элементов



Несовместимые элементы и их отношения

А как же твердые растворы?

Понятие “коэффициента сокристаллизации”

Формально *коэффициенты сокристаллизации* представляют отношение двух коэффициентов распределения минерал – расплав для двух элементов

$$K_D^{A-B} = k_A^{S-l} / k_B^{S-l}$$

где k_A^{S-l} и k_B^{S-l} - индивидуальные коэффициенты распределения.

Например, для равновесия оливин - расплав можно записать:

$$K_D^{Fe-Mg} = k_{Fe}^{Ol-l} / k_{Mg}^{Ol-l} = (x_{Fe}^{Ol} / x_{Fe}^l) / (x_{Mg}^{Ol} / x_{Mg}^l)$$

Эта запись эквивалентна выражению для мольных количеств:

$$K_D^{Fe-Mg} = [(FeO_{Ol} / FeO_l) / (MgO_{Ol} / MgO_l)]$$

В рамках химической термодинамики такие константы трактуются как **константы равновесия обменных реакций**, например



Уравнение фракционирования для бинарной системы с твердыми растворами

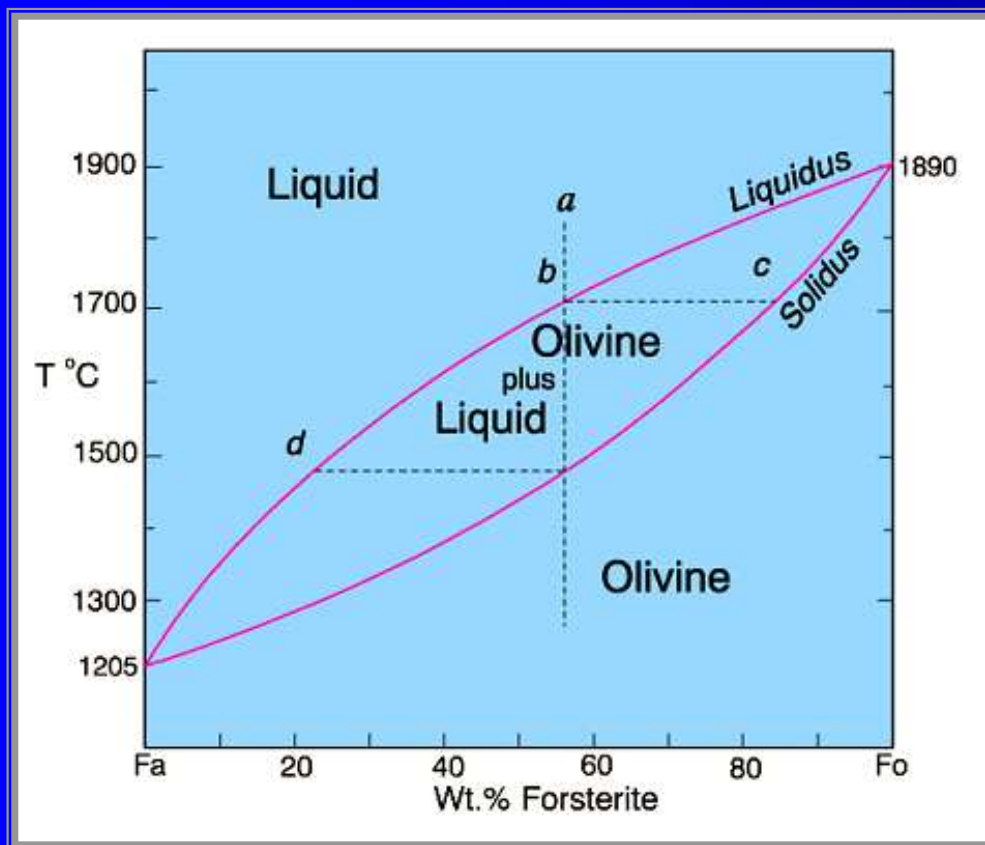


Диаграмма плавкости системы Fa-Fo

Определим коэффициент:

$$K_D = (x_{Fo}^{Ol} / x_{Fo}^l) / (x_{Fa}^{Ol} / x_{Fa}^l)$$

В системе Fa-Fo $K_D=4.5$

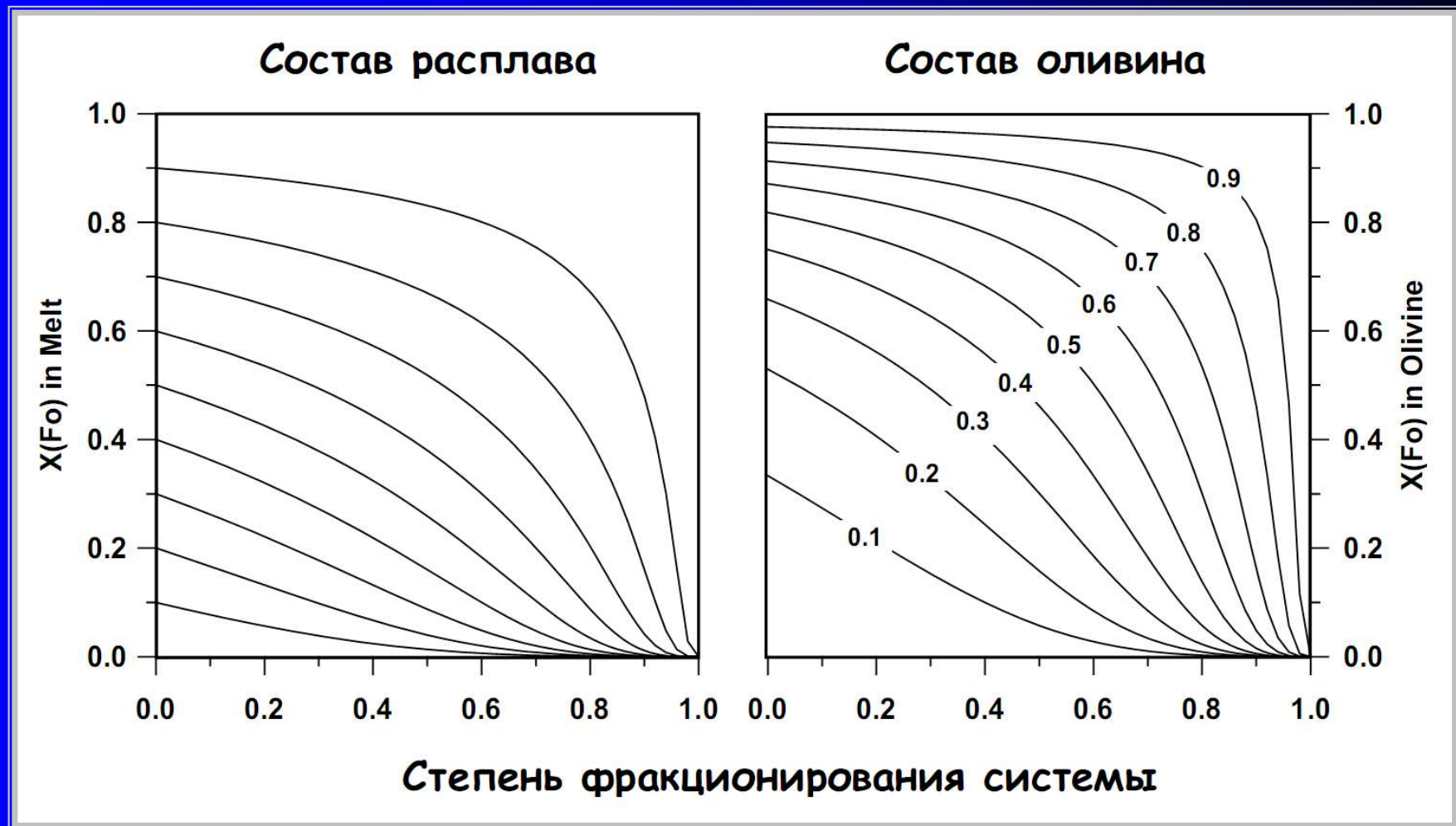
Используя ту же логику вывода уравнения Релея-Макфи приходим к выражению:



$$x_{Fo}^l / (1 - x_{Fo}^l)^{K_D} = [x_{Fo}^{l(o)} / (1 - x_{Fo}^{l(o)})^{K_D}] (1 - \varphi)^{K_D - 1}$$

Особенности фракционирования в бинарной системе с твердыми растворами (Fa-Fo)

$$x_{Fo}^l / (1 - x_{Fo}^l)^{K_D} = [x_{Fo}^{l(o)} / (1 - x_{Fo}^{l(o)})^{K_D}] (1 - \varphi)^{K_D - 1}$$



**Но мы же имеем дело с
котектиками, где все
минералы – твердые растворы!**

Фракционирование ассоциации минералов

Понятие комбинированного коэффициента распределения

Пусть индивидуальные $D_i^{m-l} = x_i^m / x_i^l$, где минералы $m=1,2,3...$

Тогда валовый (или комбинированный) коэффициент распределения для всей кристаллизующейся ассоциации:

$$K_i^{Bulk} = D_1 f_1 + D_2 f_2 + \dots + D_m f_m = \sum D_i^{m-l} f_m$$

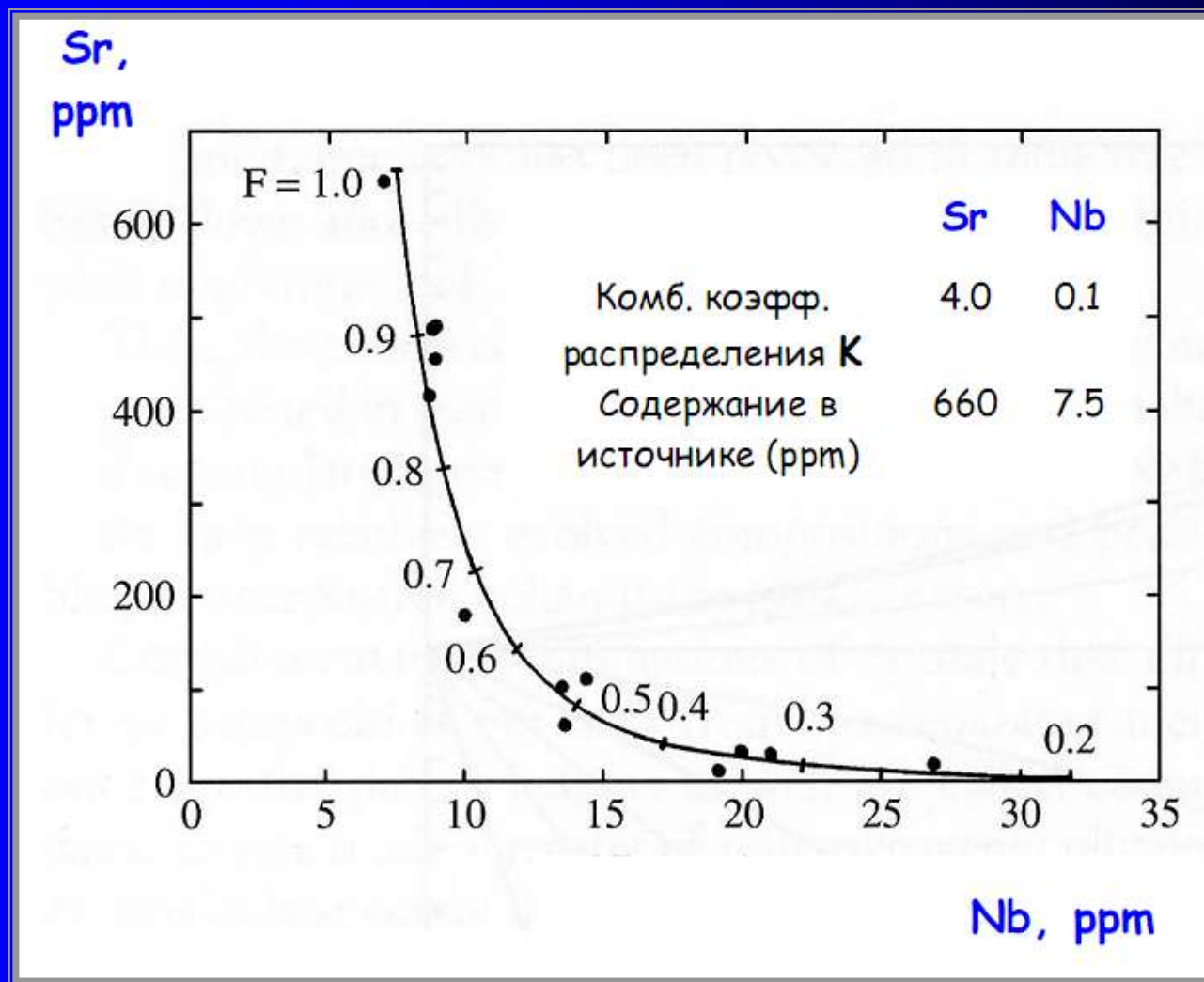
где минералы $f_1, f_2 \dots f_m$ - пропорции кристаллизации минералов для данной котектической ассоциации.

Таким образом, средневзвешенный состав кристаллизующейся котектики:

$$X_i^{Bulk} = K_i^{Bulk} x_i^l$$

Фракционирование ассоциации минералов

Использование комбинированного коэффициента распределения для описания фракционирования в кислых пемзах штата Орегон



Проблемы применения уравнения Релея-Макфи к природным системам (магмам)

- (1) Отсутствие способа расчета комбинированных коэффициентов распределения для главных компонентов (*формируют твердые растворы минералов*)
- (2) Трудности априорного определения набора кристаллизующихся фаз (*на какой стадии происходит смена контекстических парагенезисов?*)
- (3) Отсутствие независимой информации о пропорциях кристаллизации (*которые могут зависеть от состава расплава, т.е. направления "траектории фракционирования"*)