

ПЕТРОЛОГИЯ,

часть 2. Магматизм

Лекция 7. Реконструкция физико-химических условий протекания магматических процессов

Нуклеация и рост кристаллов, закон Стокса, кумулятивные и порфировые структуры, последовательность кристаллизации, Распределение кристаллов по размерам (CSD), зональность кристаллов, расплавные включения и использование ликвидусных геотермометров, признаки реакционных взаимоотношений кристаллов с расплавом, использование реакций для определения условий кристаллизации.

каф.петрологии

Геологический факультет МГУ

2013

Рост кристаллов

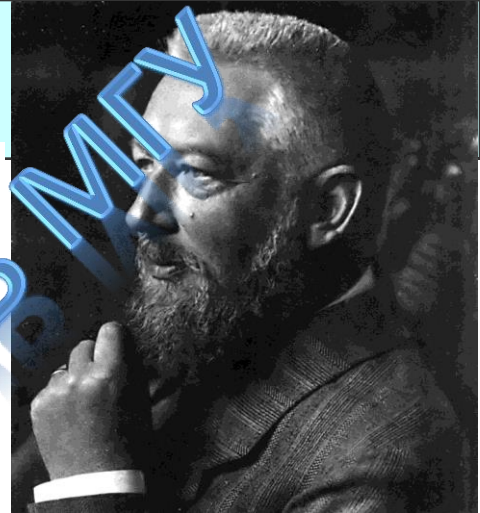
HEW LYSOZYME CRYSTALS (1sec-30sec)
IGOR MONTEZE, EMERSON MACHI and ANDRE AMBROSIO



ТОЛЬКО
ДЛЯ ГРУПП
ГЕОХИМИКОВ
МГУ

Нуклеация кристаллов

переохлаждение (ΔT) – разница температуры между температурой термодинамического равновесия и реальной температурой системы



W.Ostwald, 1897

Для образования зародыша кристалла необходима дополнительная энергия – энергия нуклеации.

$$\Delta G = G_c - G_l = \frac{4}{3} * \frac{\pi r^3 (g_c - g_l)}{V} + 4\pi r^2 \cdot E_a$$

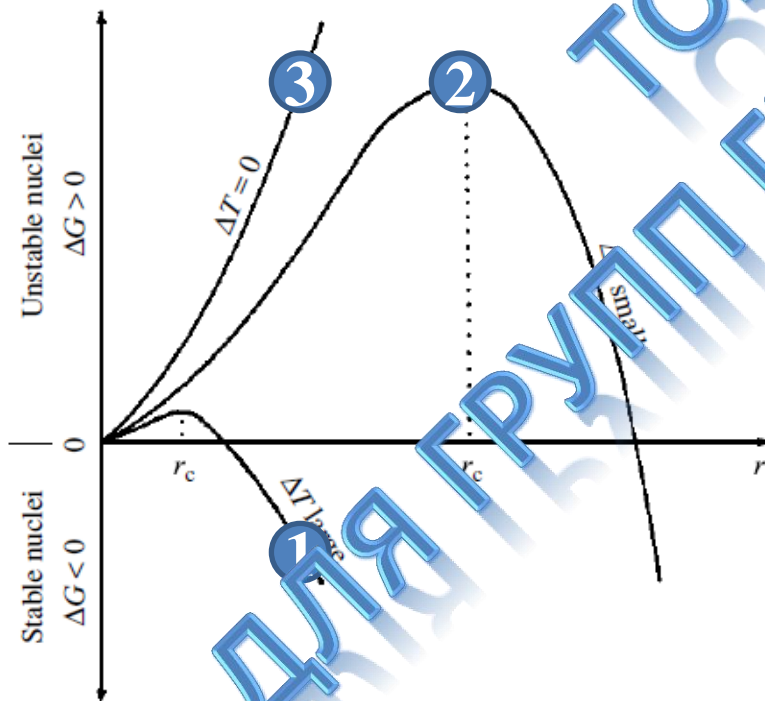
Уравнение гомогенной нуклеации

Скорость гомогенной нуклеации

- 1) При большом переохлаждении размер зародыша меньше
- 2) При малом переохлаждении размер зародыша больше
- 3) При нулевом переохлаждении зародыши не образуются



I. Carmichael, 1974



Способность к нуклеации конкретного минерала пропорциональна корню из энтропии плавления

Рейтинг способности к нуклеации:

- 1) Оксиды
- 2) Fe-Mg силикаты
- 3) Каркасные силикаты и кварц

Гетерогенная нуклеация

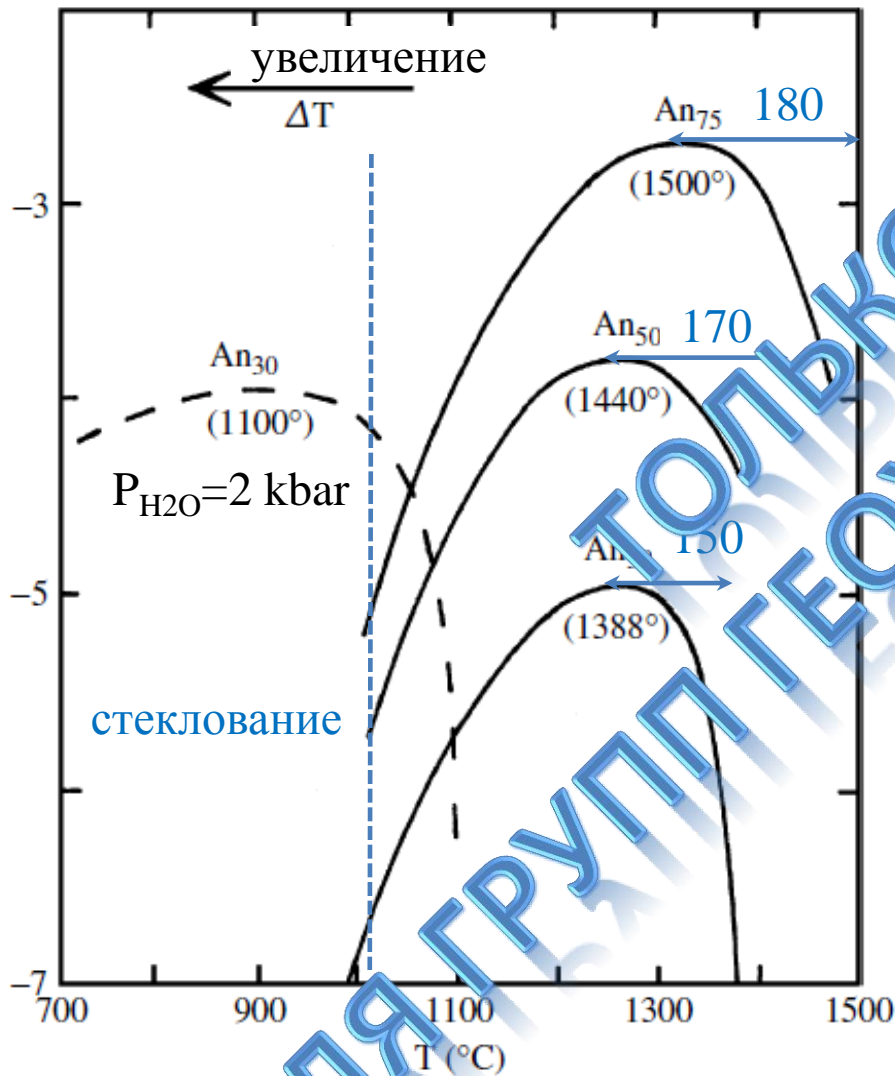


Гетерогенная нуклеация (образование зародышей на уже имеющейся фазовой границе) требует значительно меньшей энергии, чем гомогенная нуклеация. Роль гетерогенной нуклеации в природе до сих пор неясна.

Скорость роста



A.Lasaga, 1998

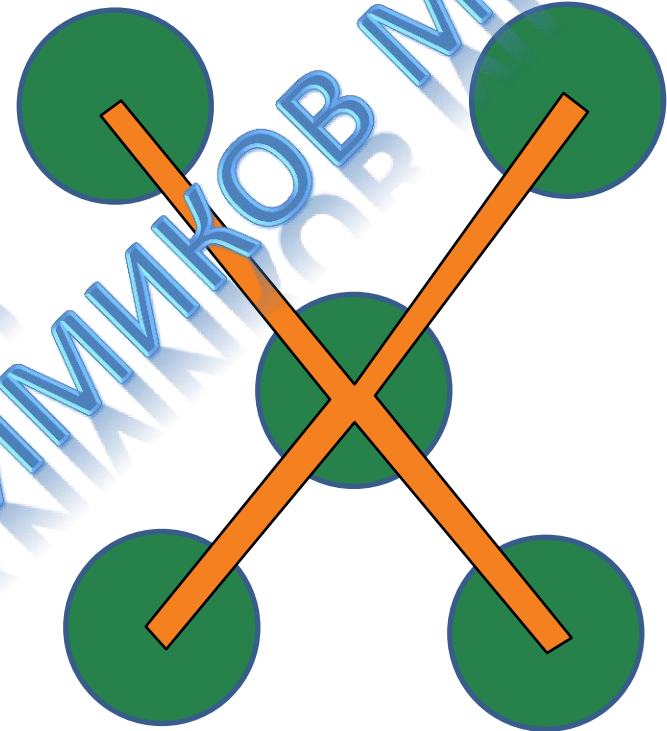
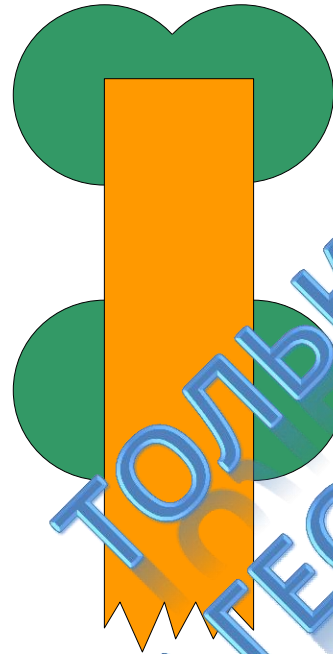
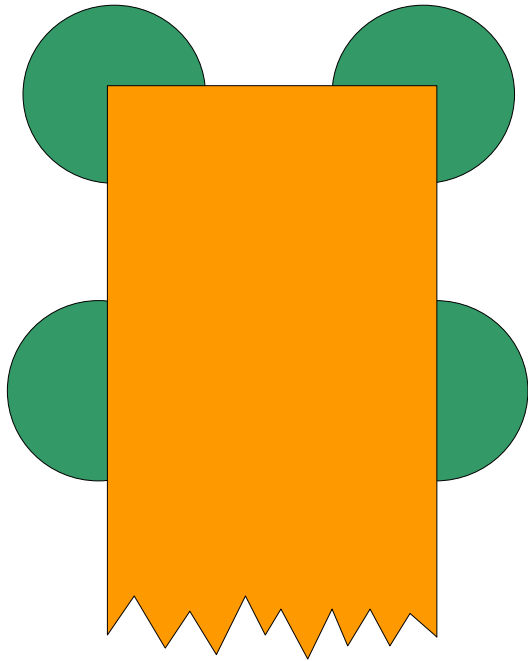


Скорость роста нелинейно зависит от переохлаждения системы.

При слишком большом переохлаждении рост замедляется из-за увеличения вязкости расплавов и замедления миграции компонентов к растущим граням. В водосодержащих расплавах скорость роста выше.

ТОЛЬКО ДЛЯ ГРУПП ГЕОХИМИКОВ МГУ

Зависимость формы кристаллов от скорости роста



При быстром росте кристаллов важен объем расплава, из которого вычерпывается компоненты.

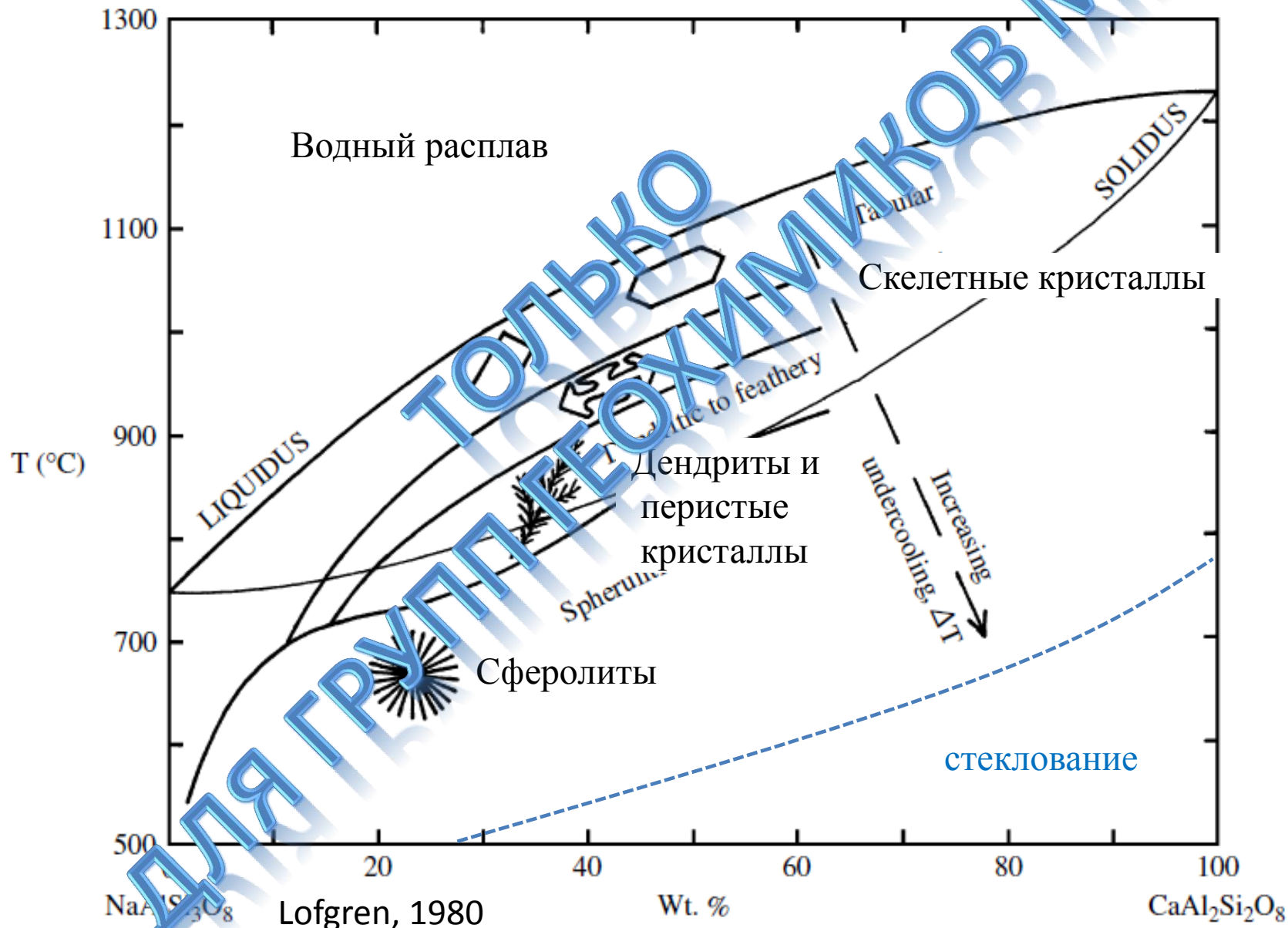
Для точки на грани: $\frac{1}{2}$ шара

Для точки на ребре: $\frac{3}{4}$ шара

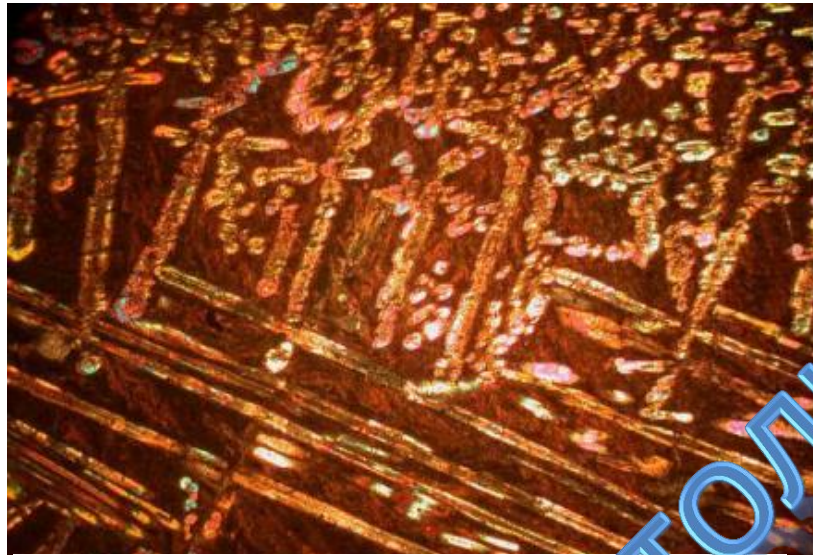
Для вершины: $\frac{7}{8}$ шара



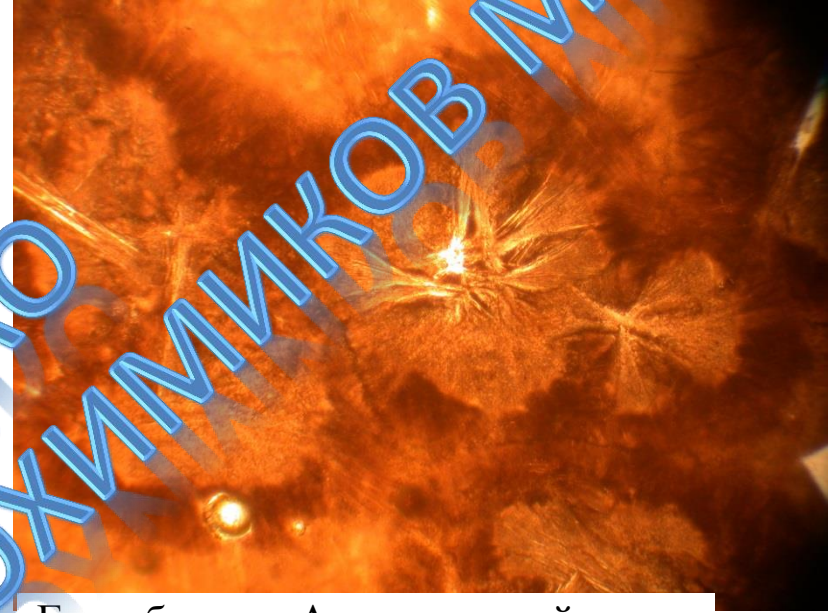
Зависимость формы кристаллов от скорости роста



Примеры структур быстрого роста



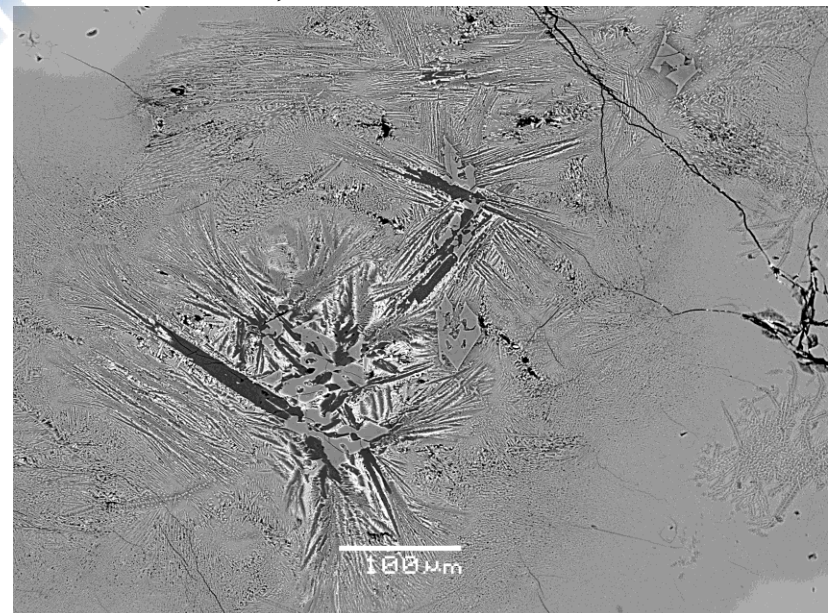
Коматиитовый базальт, Ветренный пояс



Гиалобазальт, Атлантический океан

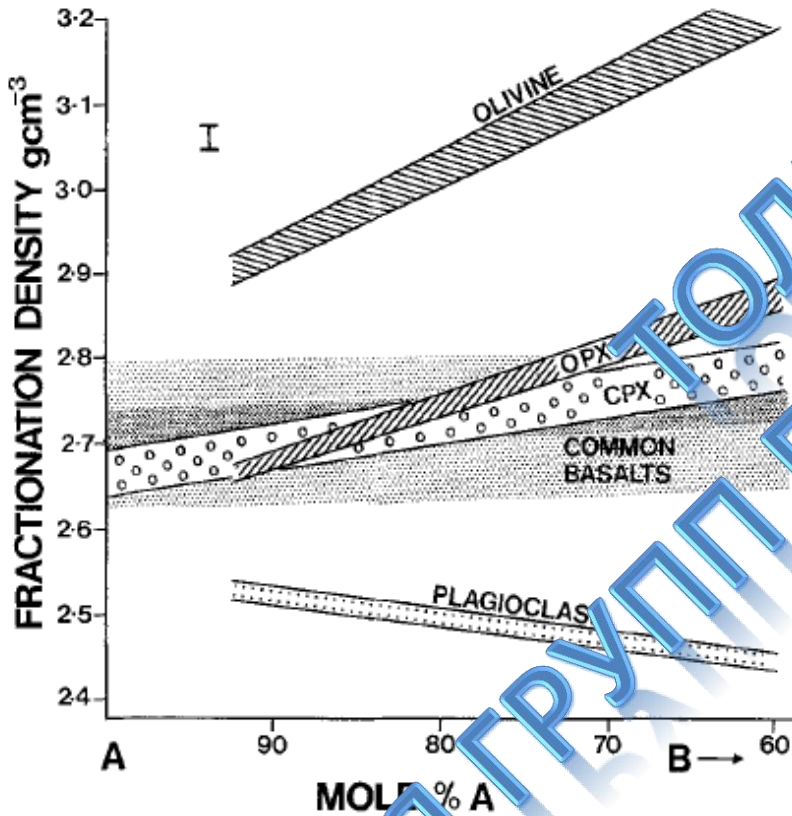


Обсидиан



Закон Стокса

$$V = \frac{2gr^2(\rho_s - \rho_l)}{9\eta}$$



Sparks, Huppert, 1984

- V = скорость осаждения (см/с)
- g = ускорение свободного падения (980 см/с²)
- r = радиус кристалла (см)
- ρ_s = плотность кристалла (г/см³)
- ρ_l = плотность жидкости (г/см³)
- η = вязкость жидкости (пуазы)

Оливин в базальтовом расплаве

С какой скоростью будет тонуть в базальтовом расплаве кристалл оливина (Fo_{80}) диаметром 1 мм?

Плотность оливина : $\rho_s = 3.1 \text{ г/см}^3$

$r = 0.1 \text{ см}$

Плотность расплава $\rho_f = 2.65 \text{ г/см}^3$

$\eta = 1000 \text{ пуаз}$

$$V = 2 \cdot 980 \cdot 0.1^2 (3.1 - 2.65) / (9 \cdot 1000) = 0.001 \text{ см/сек} \approx 300 \text{ м/год}$$



Плагиоклаз и амфибол в риолитовом расплаве

С какой скоростью будет тонуть в базальтовом расплаве кристалл плагиоклаза и роговой обманки диаметром 1 мм?

Плотность плагиоклаза: $\rho_s = 2.45 \text{ г/см}^3$

Плотность амфибола: $\rho_s = 3.0 \text{ г/см}^3$

$r = 0.1 \text{ см}$

Плотность расплава $\rho_l = 2.3 \text{ г/см}^3$

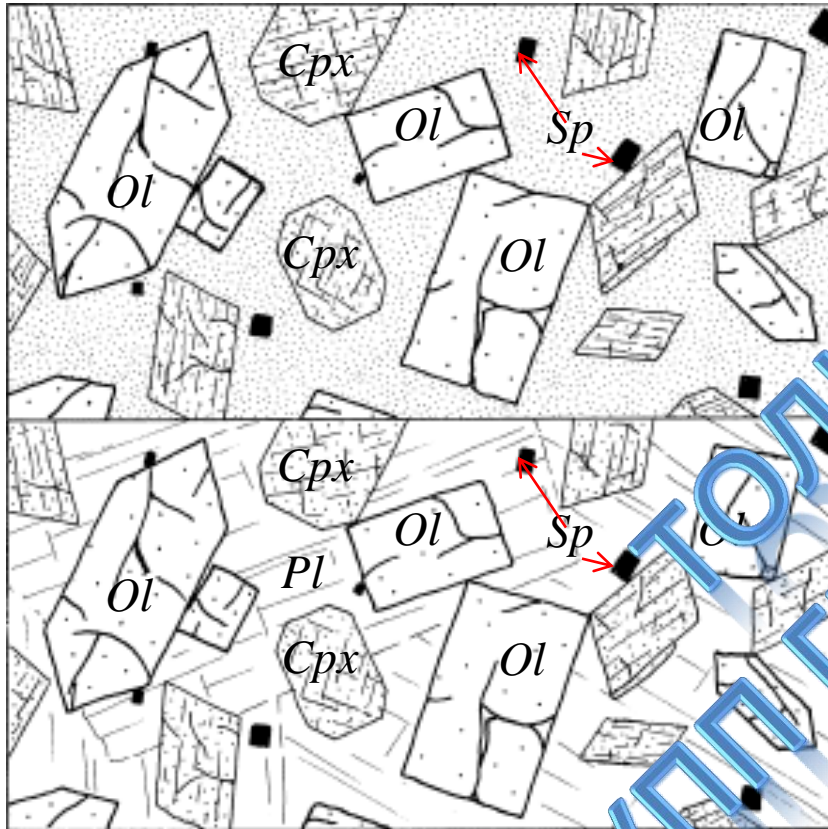
$\eta = 10^7 \text{ пуаз}$

$$V(\text{Plg}) = 2 \cdot 980 \cdot 0.1^2 (2.45 - 2.3) / (9 \cdot 10^7) \approx 1 \text{ см/год}$$

$$V(\text{Amf}) = 2 \cdot 980 \cdot 0.1^2 (3.0 - 2.3) / (9 \cdot 10^7) \approx 4.8 \text{ см/год}$$

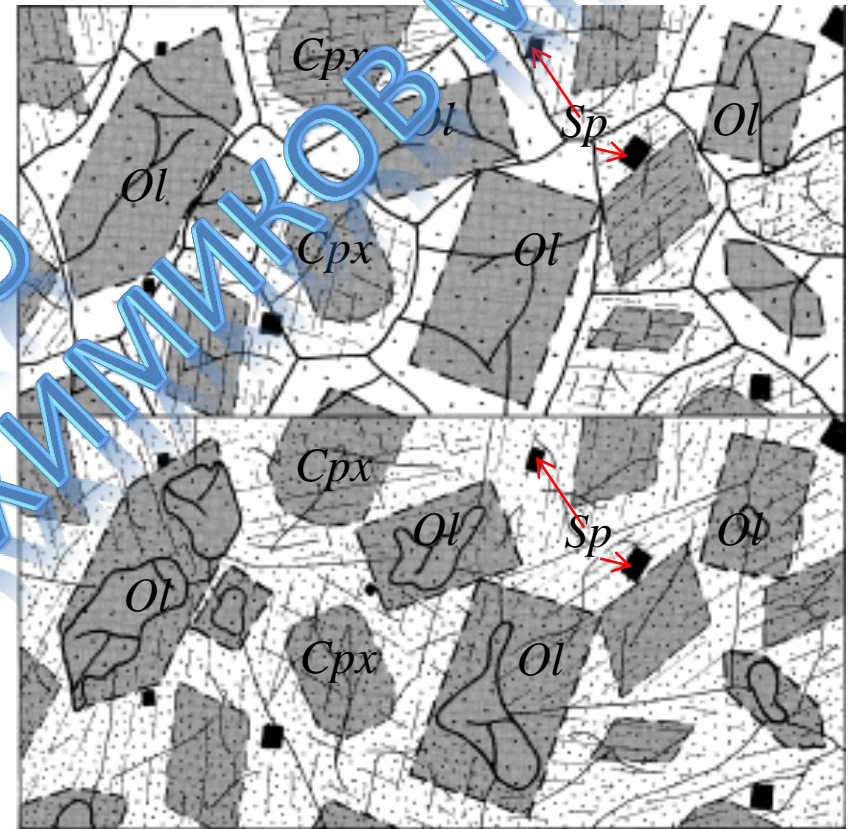


Кумулятивные структуры



а) Кумулятивная структура магмы. В интеркумулусе – расплав.

б) Кумулятивная структура породы. Интеркумулусное пространство занято плагиоклазом



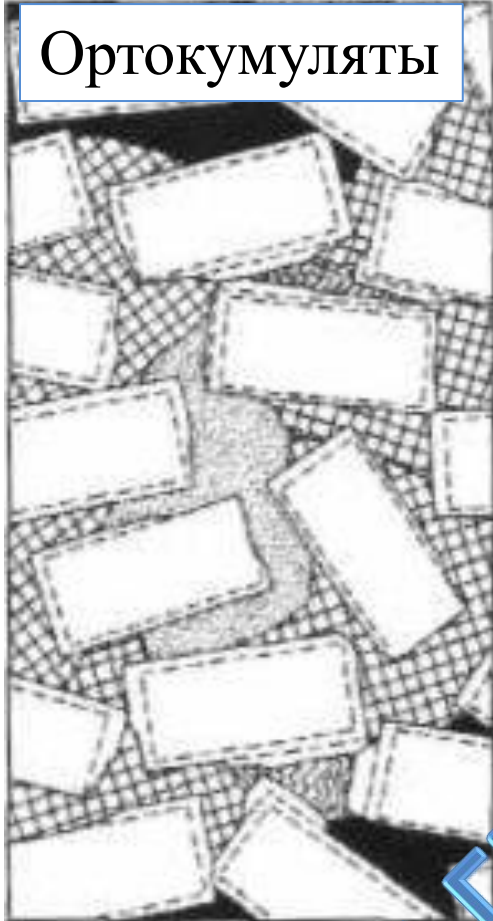
в) Кумулятивная структура породы. Кумулятивные кристаллы дорастают, заполняя пространство.

г) Кумулятивно-реакционная структура породы. Оливин растворяется, а Sp занимает его место.

Кумулятивные структуры

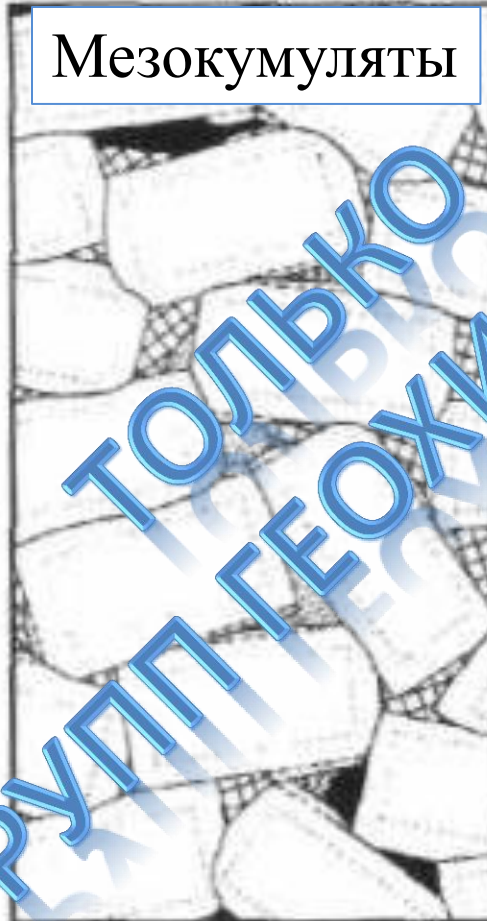
по Wager et al., 1960

Ортокумуляты



интеркумулус сложен несколькими минералами, а кумулятивные кристаллы имеют незначительную кайму, сохраняя форму.

Мезокумуляты



Каймы дорастания шире, интеркумулусное пространство не соединяется между собой

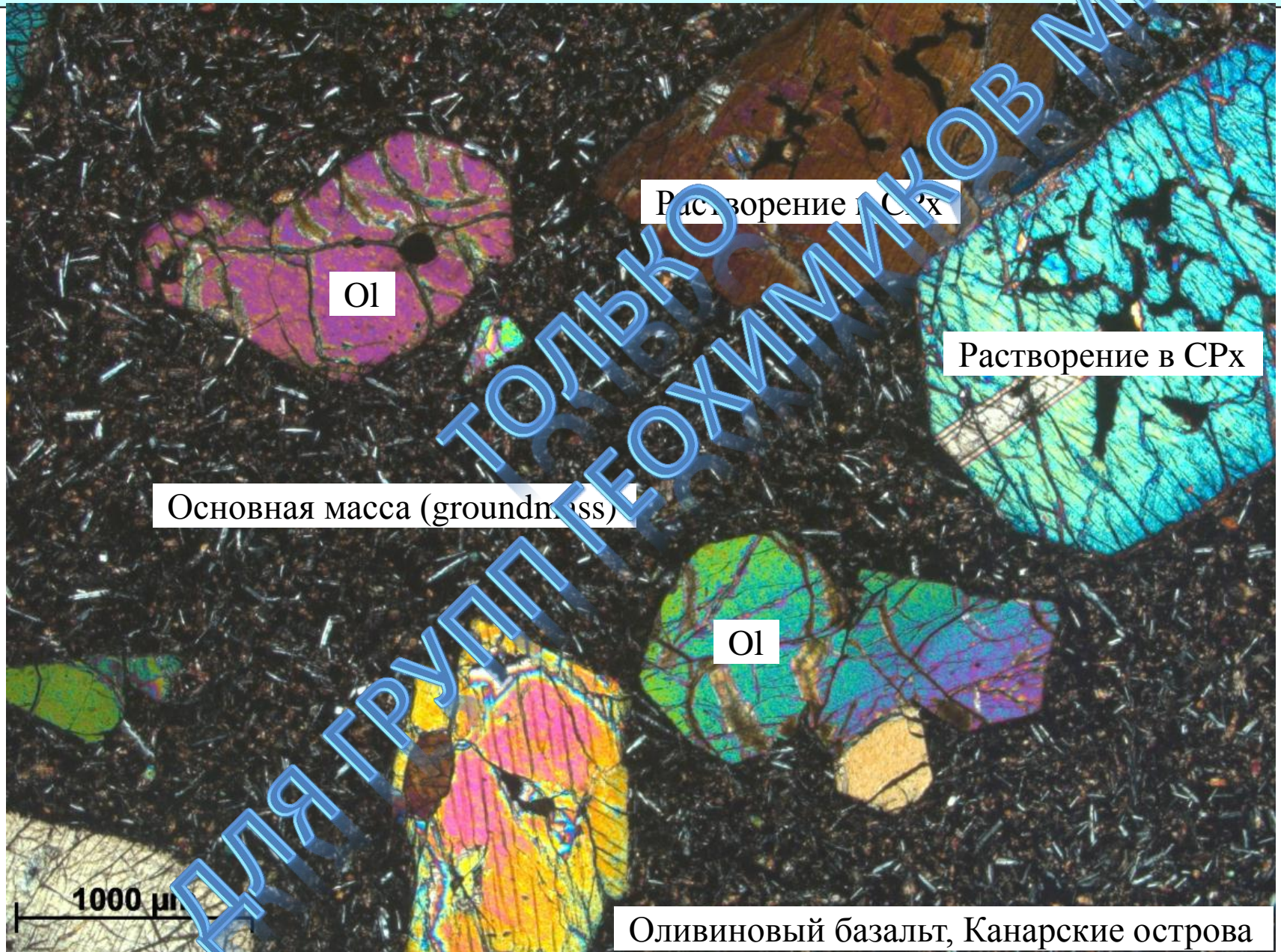
Аркумуляты



Интеркумулусное пространство почти полностью дорастает за счет кумулированного минерала

ДЛЯ ГРУПП ТОЛЬКО ГЕОХИМИКОВ В МГУ

Порфировые структуры



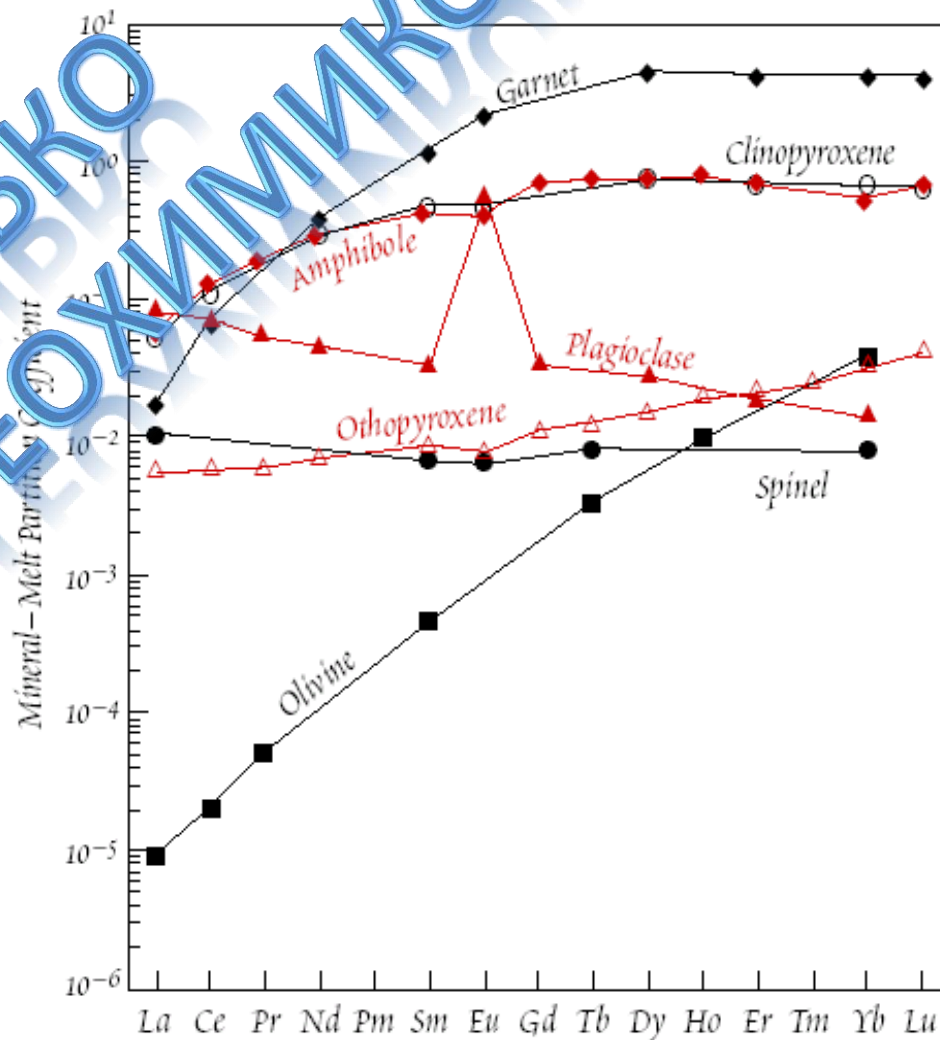
Оценка степени кристаллизации

$$D_i^{\alpha/\beta} = \frac{C_i^{\alpha}}{C_i^{\beta}}$$

где C_i^{α} – концентрация элемента в минерале,
 C_i^{β} – концентрация элемента в расплаве.

- когерентные или совместимые элементы ($K_d \gg 1$)
- умеренно-когерентные ($K_d > 1$)
- умеренно-некогерентные ($K_d < 1$)
- некогерентные или несовместимые элементы ($K_d \ll 1$)

Рассеянным элементом называется такой химический элемент, коэффициенты распределения которого в данной системе не зависят от его концентрации



Применения уравнения масс-баланса для равновесной кристаллизации

$$C_{\text{bulk}} = \sum c_i x_i \quad \text{- общий масс-баланс}$$

$$C_{\text{bulk}} = c_1 x_1 + c_2 (1 - x_1) \quad \text{- масс-баланс для двух компонентов}$$

Для фракционирования в системе минерал-расплав:

$$C_{\text{bulk}} = c_s F + c_L (1 - F), \quad \text{где } F \text{ - доля кристаллов}$$

$$C_s / C_L = Kd = D = \text{const} \quad (\text{для рассеянных элементов})$$

$$C_{\text{bulk}} = c_L DX + c_L (1 - F) \Rightarrow C_L / C_{\text{bulk}} = 1 / (DX + 1 - F)$$

Фракционная кристаллизация рассеянных элементов

$C_{\text{surface}} = D \cdot C_L$ Концентрация элемента на поверхности кристалла

$$C_L = X_L / M_L$$

$$C_L = (X_0 - X_s) / (M_0 - M_s)$$

Концентрация элемента в расплаве

$dX_s / dM_s = D \cdot C_L = D \cdot (X_0 - X_s) / (M_0 - M_s)$ Дифференциальная форма уравнения

$dX_s / (X_0 - X_s) = D \cdot dM_s / (M_0 - M_s)$ Перегруппировка членов уравнения

$\ln (X_0 - X_s) = D \ln (M_0 - M_s) + C$ Интегрирование

Оценим свободный член интегрирования при $t=0$ (до кристаллизации $X_s = M_s = 0$):

$$C = \ln X_0 - D \ln M_0$$

$$\ln [(X_0 - X_s) / X_0] = D \ln [(M_0 - M_s) / M_0]$$

Фракционная кристаллизация рассеянных элементов

$$\ln [(X_o - X_s)/X_o] = D \ln [(M_o - M_s)/M_o]$$

$$X_s = X_o [1 - (1 - M_s/M_o)^D]$$

Дифференцируем по M_s

$$C_{\text{surface}} = dX_s/dM_s = D \cdot X_o/M_o (1 - M_s/M_o)^{D-1}$$

$$C_o = X_o/M_o$$

начальная концентрация

$$F = (M_s/M_o)$$

степень фракционирования (доля кристаллов)

$$C/C_o = D (1-F)^{D-1}$$

Поведение когерентных и некогерентных элементов

Случай равновесной кристаллизации

$$\frac{C_i^L}{C_i^0} = \frac{1}{DX + (1-X)}$$

Если $X=0 \Rightarrow C^L=C^0$

Если $X=1 \Rightarrow C^L/C^0 = 1/D$

Если $D=0 \Rightarrow C^L/C^0 = 1/(1-X)$,

при X стремящемся к 1, C_L стремится к ∞

Случай фракционной кристаллизации

$$\frac{C_i^L}{C_i^0} = (1-X)^{D-1}$$

при X стремящемся к 1 и $D > 1$, C^L/C^0 стремится к 0,

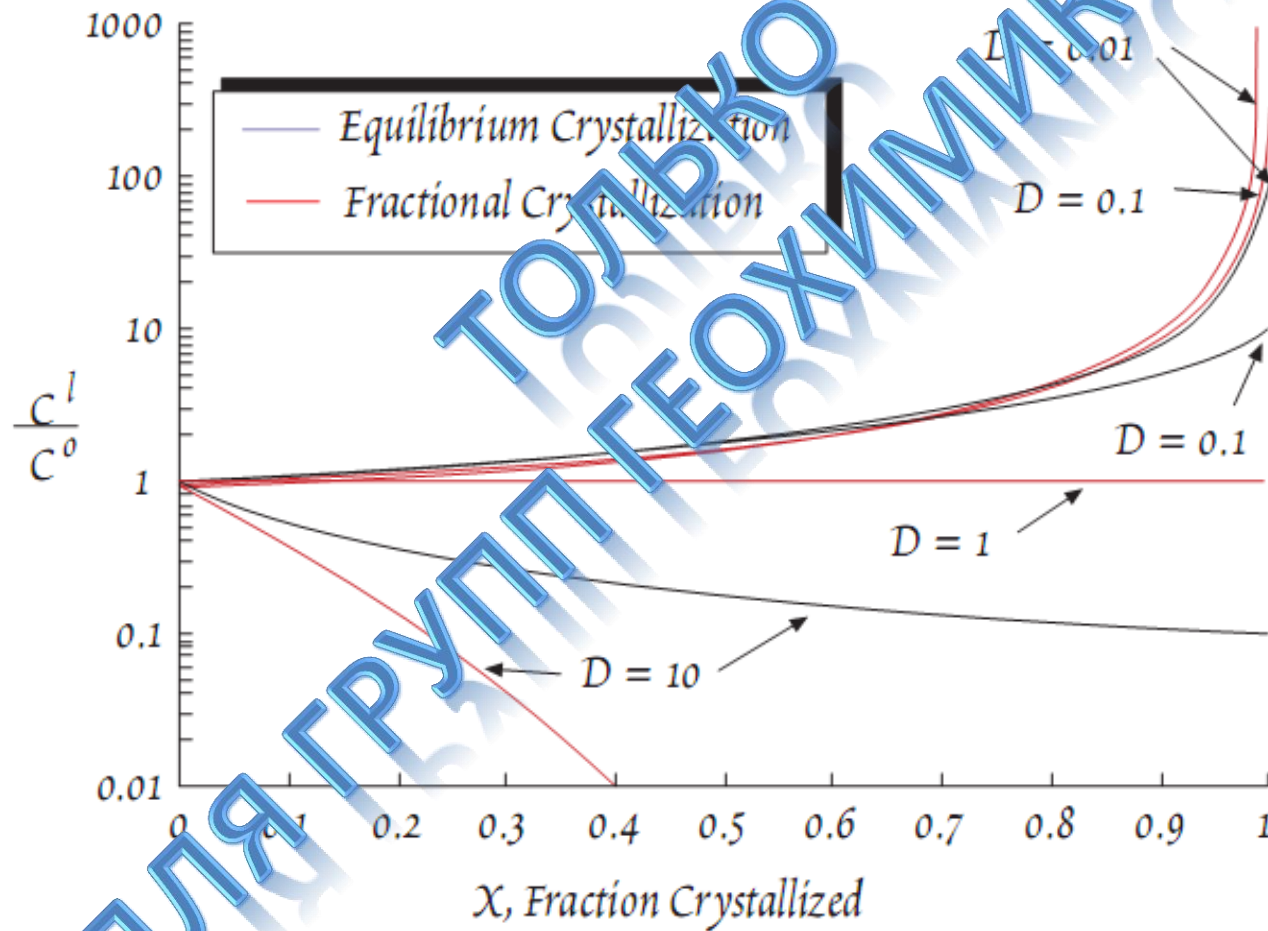
при X стремящемся к 1 и $D < 1$, C^L/C^0 стремится к ∞

Если $D=0 \Rightarrow C^L/C^0 = 1/(1-X)$,

то есть то же, что и при равновесной кристаллизации

Для оценки степени фракционирования используют наиболее некогерентные элементы, принимая их $K_d=0$. Для базальтов это Zr, Rb и т.д.

Различные способы фракционирования



Условие равновесия системы

Минимум свободной энергии Гиббса

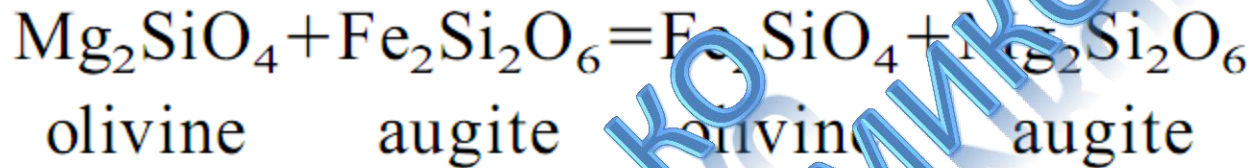
$$G = f(T, p, m_a \dots m_k, \mu_a \dots \mu_k) = \min$$

В дифференциальной форме

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_a^k \mu_a dm_a = 0$$

$$d^2G > 0$$

Обмен Mg и Fe между оливином и клинопироксеном



$$K = \frac{a_{\text{фаялит}} * a_{\text{энстатит}}}{a_{\text{форстерит}} * a_{\text{ферросилит}}} = \frac{\gamma_{\text{fo}} * \text{Fo}}{\gamma_{\text{fa}} * (1-\text{Fo})}$$

Уравнение смещенного равновесия:

$$RT \ln K = RT \ln K_{\text{D Fe/Mg}}^{\text{Ol/Aug}} + \sum_i RT \ln \gamma_i = -\Delta_r H_T^\circ + T \Delta_r S_T^\circ = -\Delta_r G_T^\circ$$

$$\ln K_{\text{D Fe/Mg}}^{\text{Ol/Aug}} + \frac{\Delta_r C_p(T_0)}{RT} (T - T_0) - \frac{\Delta_r C_p(T_0)}{R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = -\frac{\Delta_r H_{T_0}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta_r S_{T_0}}{R}$$

Калибровка по экспериментам

Loucks, 1996

$$\ln K_{D_{Fe/Mg}^{Ol/Aug}} + \frac{\Delta_r C_p^o(T_0)}{RT} (T - T_0) - \frac{\Delta_r C_p^o(T_0)}{R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = 0.2240 (10^4 / T \text{ K}) - 5.5105$$

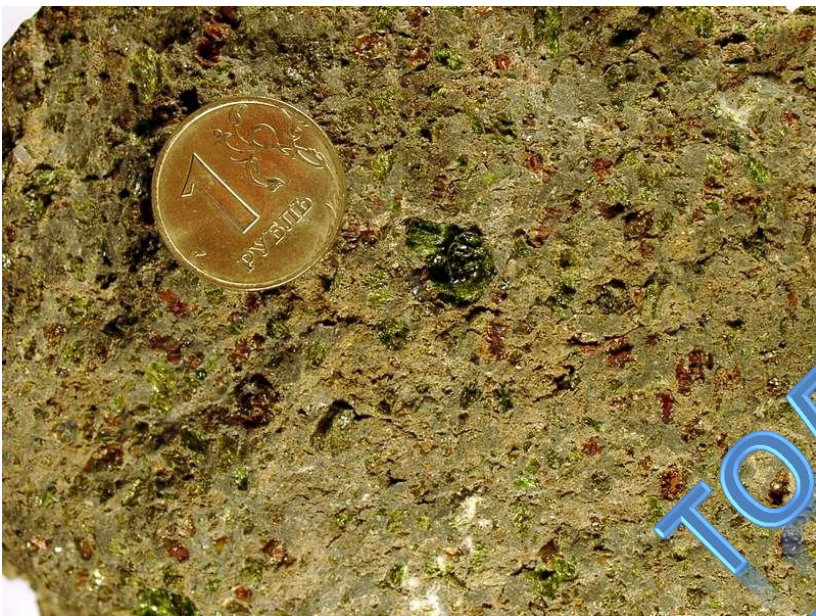
Принимаем $T_0 = 1400 \text{ K}$.

$$\Delta_r C_p^o(1400 \text{ K}) = -0.084 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

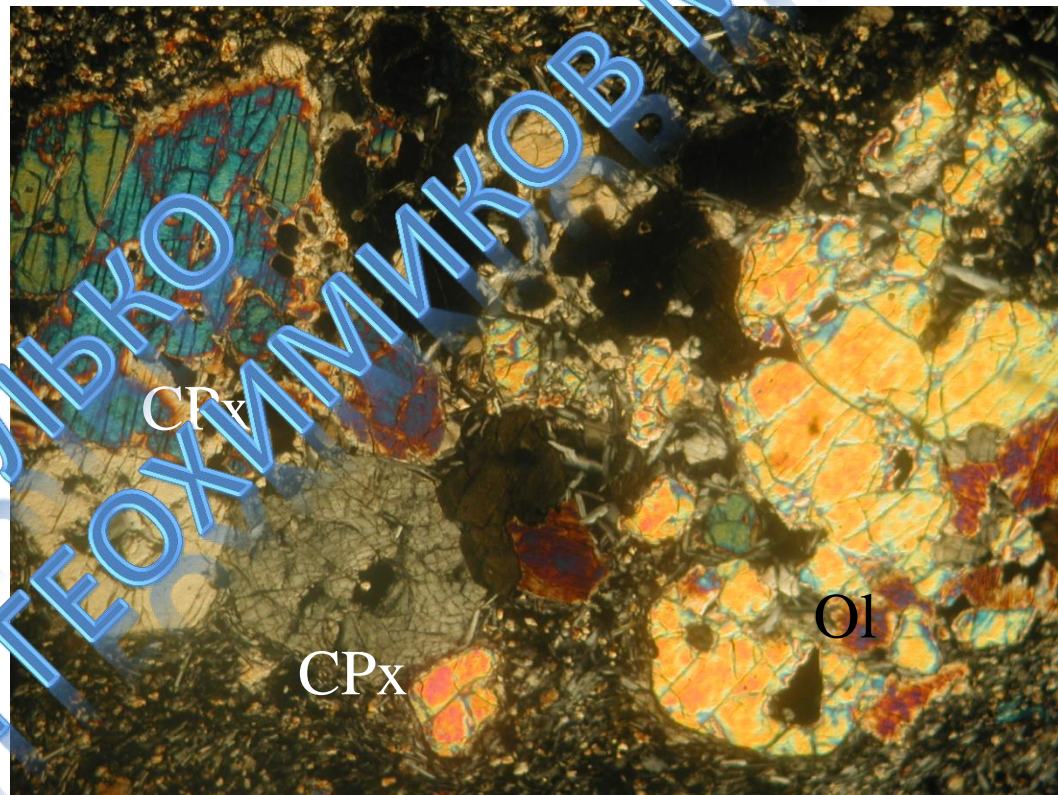
Получаем уравнение оливин-клинопироксенового геотермометра

$$\ln K_{D_{Fe/Mg}^{Ol/Aug}} - 78.025 = \frac{-5945.96}{T} - 10.1327 \ln T$$

Пример расчета температуры по геотермометру



Авачиты, вулкан Авача
Камчатка.

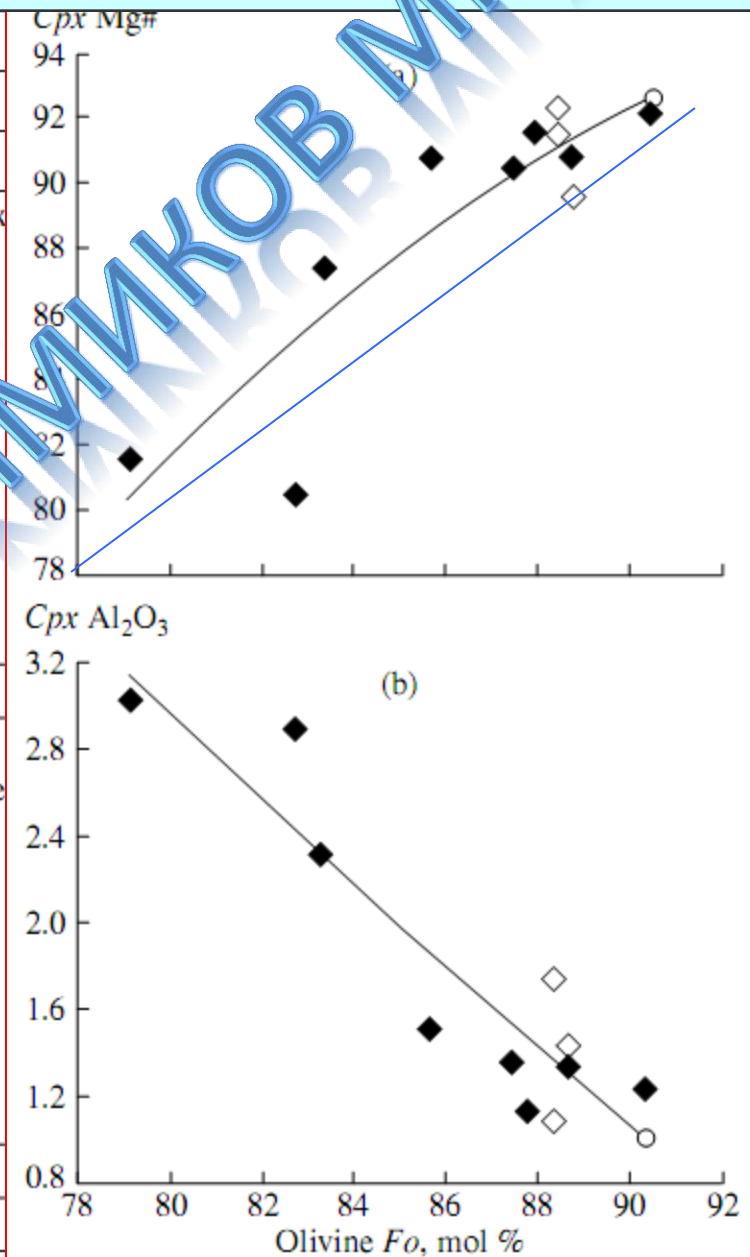


O1

Портнягин М.В., Плечов П.Ю., Матвеев С.В. и др. (2005) Петрология «авачитов» - высокомагнетитовых базальтов Авачинского вулкана (Камчатка): I. Общая характеристика, состав пород и минералов. Петрология, т.13, № 2, с. 115-138.

Сосуществующие клинопироксены и оливины

Component	3/1*	cpx4	3/2	cpx2	cpx6b	cpx6a
	Ol**	Cpx	Ol	Cpx	Cpx	Cpx
	Cpx***	Ol	Cpx	Ol	Ol	Ol
	Clinopyrox					
SiO ₂	54.59	53.23	54.57	53.45	53.43	53.78
TiO ₂	0.10	0.11	0.22	0.11	0.16	0.21
Al ₂ O ₃	1.08	1.23	1.73	1.13	1.23	1.51
FeO	2.69	2.82	2.99	2.97	2.23	3.2
MnO	0.07	0.11	0.05	0.07	0.1	0.07
MgO	18.09	18.28	18.00	18.67	17.85	17.6
CaO	22.38	22.79	22.81	22.65	23.05	22.8
Na ₂ O	0.24	0.19	0.2	0.23	0.19	0.22
Cr ₂ O ₃	0.74	0.71	1.06	0.45	0.55	0.37
Total	99.98	99.47	101.67	99.1	99.89	99.76
Mg#, mol %	92.3	92.0	91.5	91.6	90.8	90.7
	Olivine					
SiO ₂	40.07	40.70	40.07	39.67	39.91	39.74
FeO	11.36	9.37	11.36	11.68	10.88	13.67
MnO	0.12	0.1	0.12	0.25	0.2	0.22
MgO	48.45	47.15	48.45	47.05	47.75	45.86
CaO	0.18	0.2	0.18	0.20	0.17	0.14
NiO	0.1	0.21	0.14	0.17	0.13	0.15
Cr ₂ O ₃		0.04		0.07	0.00	0.00
Total	100.32	99.84	100.32	99.09	99.04	99.78
Fo, mol %	88.4	90.3	88.4	87.8	88.7	85.7



Пример расчета температуры по геотермометру

$$\ln K_{D \text{ Fe/Mg}}^{\text{Ol/Aug}} - 78.025 = \frac{-5945.96}{T} - 10.2327 \ln T$$

Рассчитать температуру равновесия, если $K_d (\text{Ol/CRx}) = 1$

А) перегруппируем уравнение:

$$\ln T = (\ln(K_d) - 78.025 - 5945.96/T) / (-10.2327)$$

Б) зададим стартовую температуру, $T = 1473 \text{ K}$, подставим ее в правую часть уравнения и посчитаем $\ln T$ левой части $\ln T = 7.33209$, откуда получим $T = 1528.6 \text{ K}$.

В) подставим рассчитанную 1528.6 K в уравнение вместо стартовой в правую часть и снова посчитаем температуру, получим $T = 1549 \text{ K}$

Г) сделаем следующую итерацию, получим $T = 1556.4 \text{ K}$

Д) следующую, $T = 1559 \text{ K}$

Е) следующую, $T = 1560 \text{ K}$

Ж) при следующей итерации мы снова получим 1560 K . Это значит, что итерация сошлась в пределах 1 K , что является удовлетворительной точностью.

З) Переведем полученную величину в градусы Цельсия $T = 1560 \text{ K} - 273 = 1287 \text{ }^\circ\text{C}$