

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ В МОДЕЛИРОВАНИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ.

В.М.Агошков
ГЕОХИ РАН
Agoshkov@geokhi.ru

В термодинамике существует два типа процессов: обратимые равновесные процессы, не зависящие от направления времени, и необратимые неравновесные процессы, протекание которых определяется стрелой времени. Возникает вопрос, охватывает ли понятие равновесия различные явления и типы распределения вещества, которые наблюдаются в природе? В первую очередь, это относится к мозаичным локальным равновесиям кристаллы-расплавы (Воробьев 1990). Следует подчеркнуть, что глобальное распределение вещества, в грандиозных объёмах магматических тел требует принципиально нового подхода, основанного на термодинамике неравновесных процессов. Магматическая кристаллизация обусловлена непрерывным и необратимым во времени снижением температуры расплава и представляет собой термодинамически необратимый неравновесный процесс в открытой многокомпонентной системе, которая обменивается веществом и энергией с окружающей средой (Agoshkov 2002). Очевидно, что при магматической кристаллизации равновесие принципиально неосуществимо, и термин «равновесная кристаллизация», используемый в петрологии, представляется некорректным. Равновесная кристаллизация реализуется только в обратимом процессе, если в системе происходит непрерывное и бесконечно малое изменение параметров состояния, находящихся по обе стороны положения равновесия (Жуховицкий 2001). В неравновесных системах допустимы лишь стационарные процессы, когда определённые характеристики системы (концентрация компонентов в различных фазах, температура, плотность и др.) остаются постоянными в течение длительного времени. Моделирование кристаллизации магматических тел, основанное на опытных данных и на равновесной термодинамике, обязательно должно учитывать масштабный фактор. Различие в объёмах и массах вещества в эксперименте и в магматических камерах составляет 15-18 порядков, что при кристаллизации огромных масс магмы приводит к новому классу явлений концентрации и рассеяния вещества, которые не всегда удаётся наблюдать и воспроизводить в ограниченных объёмах опыта (Пригожин 2003). Рассмотрим примеры неравновесности магматических процессов на микро и макро уровнях: **1.** в локальных процессах кристаллизации на границе кристалл – расплав; **2.** при кристаллизации ритмически расслоенных комплексов магматических пород.

Рост кристаллов происходит с конечной ограниченной скоростью только при конечном отклонении от равновесия (Kirkpatrick 1981). Скорость роста минералов зависит от интенсивности массо и теплообмена на поверхности раздела фаз, что определяется движением кристаллов в магме, различием составов жидкой и кристаллических фаз, а также коэффициентами диффузии ионов, вязкостью и температуропроводностью расплава. Основной этап магматической кристаллизации протекает при стационарных условиях, когда переохлаждение, скорость остывания магмы или скорость роста кристаллов постоянны в течение длительного времени.

Оценки и расчёты линейных скоростей роста минералов u_g из магматического расплава изменяется от $\sim n \cdot 10^{-3}$ см/сек при затвердевании базальтовых излияний на поверхности до $\sim n \cdot 10^{-10}$ см/сек при кристаллизации внутренних частей крупных батолитов (Kashman 1990). Скорость роста кристаллов из расплава зависит от переохлаждения ΔT , которое равно разнице между температурой равновесного ликвидуса для данной жидкости T_0 и её действительной температурой T , т.е. $\Delta T = T_0 - T \geq 0$ (рис.1). Уравнения скорости могут быть



Рис. 1

также выражены через пересыщение расплава одним из компонентов $-\Delta C_B^d \geq 0$ (рис. 1). Пересыщение определяется как разница между концентрацией компонента B в расплаве C_B^d при температуре T и концентрацией этого компонента C_{0B}^d на линии ликвидуса при температуре T_0 : $\Delta C_B^d = C_{0B}^d - C_B^d$. В состоянии термодинамического равновесия в неподвижной жидкости $\Delta T=0$ и $\Delta C_B^d=0$, тогда и скорость роста кристалла равна нулю. Существование в магме макроскопического движения (течения), изменения температуры и концентраций компонентов от точки к точке означает нарушение термодинамического равновесия (Левич 1959). Неравновесность при конечной скорости кристаллизации, т.е. фазового перехода I рода, приводит к возникновению в жидкости перед фронтом кристаллизации градиента температуры и градиента концентраций. Эти градиенты вызывают перенос в расплаве тепла и компонентов в обоих направлениях от поверхности раздела фаз (Жуховицкий 2001). Локальное мозаичное равновесие кристалл \leftrightarrow жидкость существует только в некотором весьма узком пограничном слое жидкости (interface) на границе раздела фаз. Теория массо и теплопереноса описывает процессы, происходящие в таком слое, с помощью критериев подобия (Лыков 1969). Такие критерии или числа – безразмерные соотношения габаритов тела и физических характеристик процесса (скорости перемещения, вязкости, теплопроводности, коэффициентов диффузии), они позволяют определить характер и величину массо и теплопереноса. Критерии подобия показывают (Agoshkov 2002), что в многокомпонентном расплаве из i компонентов (ионов) можно выделить две области: **а.** область постоянной концентрации иона i в расплаве – C_{0i}^d вдали от поверхности кристаллизации, **б.** область, где в тонком слое жидкости у поверхности раздела доминирует диффузионный поток, и происходит изменение концентрации иона i от C_{0i}^d до C_i^d на фронте кристаллизации (рис 2).

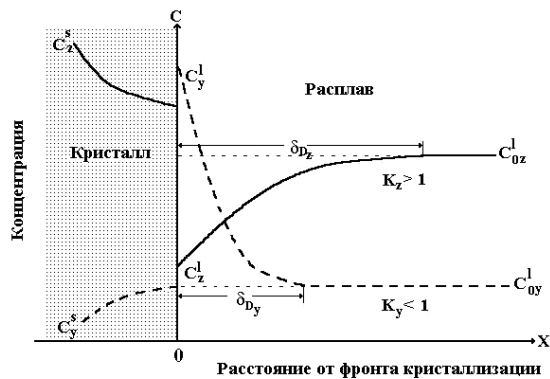


Рис. 2

Область расплава, где преобладает диффузионный перенос иона i , называется диффузионным, или концентрационным, пограничным слоем δ_{Di} . Поскольку коэффициенты диффузии – D_i^l различных ионов в расплаве не одинаковы, то размеры диффузионных погранслоев отличаются на 1-2 порядка. Коэффициент диффузии иона в кристалле D_i^s меньше такого в расплаве в 10^4 - 10^6 раз, поэтому перенос в твёрдой фазе практически не влияет на ширину δ_{Di} . Существование диффузионного пограничного слоя, т.е. «кристаллизационного дворика», вокруг растущих кристаллов минералов широко известно. В многокомпонентном расплаве состав кристаллизующейся твердой фазы по компоненту (иону) i – C_i^s не совпадает по i с составом жидкой фазы – C_i^l , т.к. коэффициент распределения i не равен единице: $K_i = C_i^s / C_i^l \neq 1$. На рис. 2 показаны профили концентраций ионов y и z в расплаве и кристалле, растущем в направлении X . Если $K_y < 1$ (рис. 2), то в диффузионном погранслое δ_{Dy} происходит накопление ионов y и $C_y^l > C_{0y}^l$. Если же $K_z > 1$, то погранслоем δ_{Dz} обедняется ионами z , и $C_z^l < C_{0z}^l$. Ширина диффузионного погранслоя δ_{Di} : $\delta_{Di} = D_i^l / C_{0i}^l - C_i^l / j_i$, где D_i^l коэффициент диффузии иона i , а j_i – плотность диффузионного потока иона i в расплаве к поверхности кристалла (Lasaga 1982). Расчёты показывают, что при линейной скорости кристаллизации u_g $10^{-4} - 10^{-7}$ см/сек ширина $\delta_{Di} \sim 10^2 - 10^0 \mu$. Движение кристаллов в расплаве по закону Стокса незначительно изменяет величину δ_{Di} (Agoshkov 2002). В диффузионном погранслое магмы происходит значительное (до 1000 раз) увеличение концентрации некогерентных элементов с коэффициентами распределения $K \ll 1$ (Lasaga 1988), а также кристаллизуются аксессуарные минералы, и происходит многократное возрастание

количества растворённой в магме флюидной фазы, которая может обособиться в виде газового пузырька на поверхности кристалла. Осцилляционная зональность состава плагиоклазов и других минералов связана с концентрационным переохлаждением диффузионного погранслоя, поэтому линейный размер осцилляций по порядку величины совпадает с δ_{Di} (Allegre 1981). Кроме диффузионного вокруг растущих кристаллов в магме образуются термический (тепловой) δ_T и вязкий δ_v погранслои, причём $\delta_v > \delta_T > \delta_D$ (Асхабов 1998). В вязком погранслое – δ_v на расстоянии от поверхности кристалла $\sim 10\mu$ вязкость силикатного расплава возрастает до 10^5 - 10^6 стоксов (Левич 1959), что препятствует движению кристаллов относительно этой тонкой плёнки расплава. Расчёты и эксперименты по кристаллизации базальтового расплава при ускорении 10000 g на высокотемпературной ультрацентрифуге (Agoshkov 2002, Лебедев 1999) показывают, что в смеси кристаллов оливина и пироксена остается не менее 10-14% захваченного кристаллами остаточного расплава.

Несомненный интерес с точки зрения неравновесности магматической кристаллизации представляет ритмическая зональность в расслоенных интрузивах. Подобный закономерный повторяющийся порядок кристаллизации породообразующих минералов может быть объяснён только на основе принципов неравновесной термодинамики (Пригожин 2003). Всякий колебательный процесс, в том числе и ритмическая кристаллизация, обусловлен взаимодействием противоположно направленных явлений. С одной стороны, поток тепла в окружающие породы вызывает охлаждение магматического расплава и уменьшение его температуры; с другой – кристаллизация обеспечивает выделение скрытой теплоты кристаллизации. Магмы в отличие от несиликатных расплавов имеют весьма высокое отношение удельной теплоты кристаллизации фаз к удельной теплоёмкости жидкой фазы – от 160° - 180° для полевых шпатов до 507° для диопсида (Stebbins 1984), что обеспечивает поддержание стабильной температуры при затвердевании в случае значительного теплоотвода. Для возникновения ритмических процессов развитие системы термодинамически не должно быть жестко детерминировано. В системе должна существовать точка бифуркации, в которой возникают альтернативные пути эволюции (Пригожин 2003). В обычных условиях кристаллизации магмы нет значительных отклонений от равновесия; тепловой поток за счёт охлаждения всегда компенсирует тепловой поток, генерируемый растущими кристаллами. В таком случае протекает типичная стационарная непрерывная последовательность кристаллизации минералов, в общем, совпадающая с последовательностью по равновесной диаграмме состояния. Бифуркации возникают, если термодинамическая система выходит из стационарного режима и имеется значительное отклонение от равновесия, которое в магматическом расплаве достигается лишь за счёт переохлаждения.

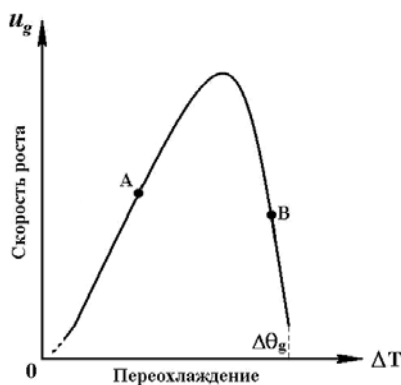


Рис. 3

Колоколообразная зависимость u_g от ΔT (рис.3), исследована в расплавах породообразующих силикатов (Эйтель 1962, Muncill 1988). В левой части кривой, например, в точке А происходит лишь стационарный рост кристаллов, т.к. тепловой поток в результате роста кристаллов, полностью компенсируется тепловым потоком в окружающий расплав. Любое увеличение переохлаждения вызывает возрастание скорости кристаллизации и теплового потока от твёрдой фазы, повышение температуры в термическом погранслое δ_T расплава, а поэтому переохлаждение уменьшается. Если в точке А ΔT падает, то снижается тепловой поток кристаллизации, что приводит к уменьшению температуры δ_T и, следовательно, к увеличению переохлаждения и росту u_g . Таким образом, в любой точке рис. 3 на левой части кривой стационар-

ный процесс обладает свойством саморегулирования скорости, а колебания ΔT могут давать осцилляции состава, о чём было сказано выше.

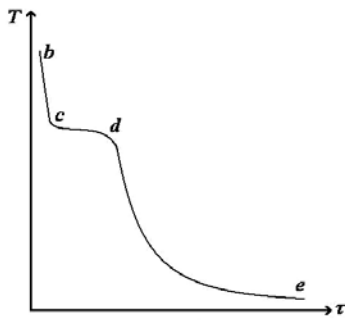


Рис. 4

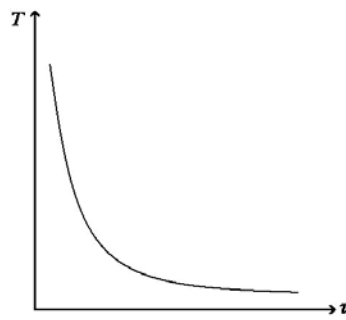


Рис. 5

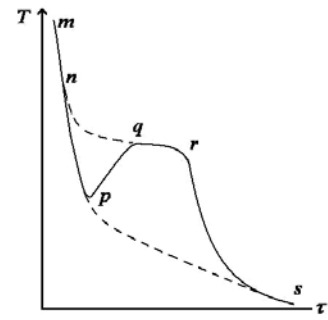


Рис. 6

Стационарный процесс охлаждения показан в координатах температура (T) – время охлаждения (τ) рис. 4. На отрезке bc магматический расплав охлаждается до температуры начала кристаллизации в c ; далее на cd происходит стационарный рост кристаллов, поток тепла кристаллизации компенсируется теплоотводом, и температура остаётся постоянной. Кристаллизация заканчивается в d , далее на de охлаждается кристаллическая фаза – горная порода. Когда точка B находится справа от точки максимума на кривой скорости роста (рис. 3), то возможны два варианта:

1. Если в переохлаждённой магме кристаллизация не наступает при переохлаждении $>\Delta\theta_g$, то расплав перейдет в стеклообразное состояние (рис. 3). На графике $T-\tau$ (рис. 5) в этом случае кривая остывания не имеет экстремальных точек.

2. Когда в переохлаждённой магме в точке B (рис. 3) начнётся рост кристаллов, то тепло кристаллизации повышает температуру термического погранслоя расплава и уменьшает переохлаждение, а это вызывает непрерывно прогрессирующий, самоускоряющийся, нестационарный рост. Дальнейший рост температуры теплового погранслоя расплава, уменьшение переохлаждения и переход ΔT через максимум на левую часть кривой (рис. 3) переводят кристаллизацию магмы в стационарный режим. В координатах $T-\tau$ (рис. 6) на mnp происходит уменьшение температуры расплава до температуры кристаллизации при переохлаждении. В p начинается нестационарный рост твёрдой фазы из магмы, сопровождающийся выделением тепла кристаллизации с резким возрастанием скорости u_g , переохлаждение падает до начала стационарной кристаллизации в точке q . Стационарный процесс роста заканчивается в r , на rs – охлаждение кристаллов. Бифуркация происходит в точке p , где существуют два пути эволюции: 1. нестационарный с возрастающей скоростью u_g процесс роста кристаллов по пути pq или 2. дальнейшее переохлаждение и переход в стеклообразное состояние. Пунктирной линией в точках n и p (рис. 6) показан ход охлаждения по альтернативным вариантам. Существование точки n определяется способностью расплава к переохлаждению и зависит от состава магмы и её термической предыстории.

Можно показать, что расслоенные комплексы пород Ловозёрского и Хибинского массивов нефелиновых сиенитов кристаллизовались из переохлаждённой магмы с явлениями бифуркации, поскольку любые модели кристаллизации, основанные на равновесной термодинамике, не могут адекватно описать причины возникновения расслоенности и повторения ритмов.

ВЫВОДЫ

1. Кристаллизация минералов из магматического расплава всегда происходит в открытой неравновесной термодинамической системе в стационарных условиях.

2. На поверхностях раздела фаз вблизи растущих кристаллов в магме неизбежно образуются диффузионный, термический, вязкий и другие погранслои, в пределах которых химический состав и физические свойства расплава отличаются от состава и свойств магмы в целом.
3. Модели роста кристаллов из магмы, которые не учитывают существование пограничных слоёв, не могут считаться научно обоснованными при анализе природных процессов.
4. Наличие вязкого погранслоя предопределяет минимальный объём остаточного расплава (~10-14%), который в поле тяготения Земли не может быть отделён от кристаллической массы.
5. Образование комплексов ритмически расслоенных пород является результатом появления точки бифуркации из-за нелинейности скорости кристаллизации переохлаждённой магмы.

Список литературы

- Асхабов А.М. Пограничный слой в теории роста кристаллов. Тр. Инст. геологии Коми НЦ УрО РАН, 1998, вып.98, с.31-44.*
- Воробьёв Ю.К. Закономерности роста и эволюции кристаллов. М.: Наука, 1990.*
- Жуховицкий А.А и Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 2001.*
- Лебедев Е.Б., Кадик А.А., Дорфман А.М., Кусков О.Л., Луканин О.А. Движение сульфидных фаз в частично расплавленном силикатном веществе: приложение к проблеме образования планетных ядер.//Астрон. Вестн., 1999, т.33, №5, с.395-405.*
- Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд. 2, М.: Физматлит, 1959.*
- Лыков А.В. и Михайлов Ю.А. Теория тепло и массопереноса. М.: Госэнергоиздат, 1963.*
- И. Пригожин, И. Стенгерс. Порядок и хаос. Новый диалог человека с природой. М.:УРСС, 2003.*
- Эйтель В. Физическая химия силикатов. Пер. с англ. М.:ИЛ, 1962.*
- Agoshkov, V.M., Modeling of Crystal Growth from Magmatic melt in an Open System//Geochemistry International, 2002, v.40, Suppl 1, p.882-891.*
- Allegre C.J., Provost A. & Jaupart C. Oscillatory zoning: a pathological case of crystal growth. //Nature, 1981, v.294, p.223-228.*
- Cashman K.V. Textural Constrains of the Kinetics of Crystallization of Igneous Rocks. In: Nicholls J. And Russel J.K. (eds), Reviews in Mineralogy, v. 24, Modern methods of Igneous Petrology: Understanding Magmatic Processes, 1990, p. 259-314*
- Kirkpatrick R.J. Kinetics of crystallization of igneous rocks. In A.C. Lasaga & R.J. Kirkpatrick (eds), Reviews in Mineralogy, v. 8, Kinetics of geochemical processes, 1981, p.321.*
- Lasaga, A.C. Toward a master equation in crystal growth//Amer. J. of Sci., 1982, v.282, N8, p.1264-1288.*
- Muncill G.E., Lasaga A.C. Crystal-growth kinetics of plagioclase in igneous systems.//Amer. Mineral. 1988, v.73, nos.9/10, p.982-992.*
- Stebbins J.F., Carmichael I.S.E., and Moret L.K. Heat capacities and entropies of silicate liquids and glasses. //Contrib. Mineral. Petrol., 1984, v.86, N2, p.131-148.*