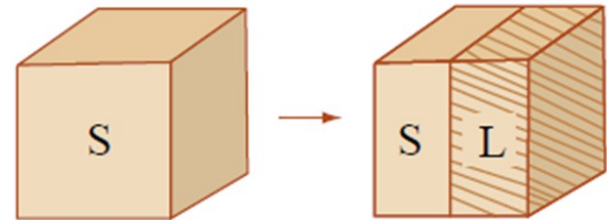


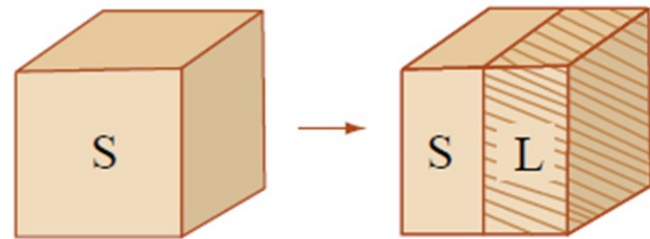
# Masno ravnotežje

- Zamislimo si kos kamnine s koncentracijo sledne prvine  $i$  (nadpis 0 pomeni začetno koncentracijo) in  $D_i^{\text{mineral/talina}} = 0$  (popolnoma nezdružljiva prvina).
- $C_i^0$  je koncentracija prvine “ $i$ ” v začetni trdni snovi (S, kamnina, mineral) – leva kocka,  $C_i^{\text{kamnina}}$  in  $C_i^{\text{talina}}$  koncentraciji “ $i$ ” v preostali (rezidualni) trdni snovi in nastali talini (L), v delno staljenem ali kristaliziranem sistemu – desna kocka.
- Razmerje (frakcionacija) med staljeno in trdno snovjo je  $F = L/S$ .



Če je  $C_i^0 = 1$ ,  $D = 0$  in  $F = 0.5$ ,  
potem je  $C_i^{\text{talina}} = 2$  in  $C_i^{\text{kamnina}} = 1$

- Kakšna bo koncentracija “i” v talini -  $C_i^{talina}$ , če stalimo 50% kamnine?
- Ker je prvina nezdružljiva, bo v celoti prešla v talino -  $100/50 = 2$ , kar je enako razmerju  $C_i^{talina} / C_i^0$ .
- Če bi stalili le 10% kamnine bi se v nastali talini skoncentriralo vseh 100% začetne vsebnosti in razmerje  $C_i^{talina} / C_i^0$  bi bilo 10.
- Vsebnost visoko nezdružljive prvine v talini je inverzna funkcija deleža (frakcije F) taline.



Če je  $C_i^0 = 1$ ,  $D = 0$  in  $F = 0.5$ ,  
potem je  $C_i^{talina} = 2$  in  $C_i^{kamnina} = 1$

# Popolno taljenje

- Celoten sistem je vsota posameznih delov.
- Prvotna kamnina = delna talina + preostala kamnina.
- Zapišemo lahko enačbo masnega ravnotežja:

$$C_i^0 = C_i^{\text{talina}} F + C_i^{\text{kamnina}} (1 - F)$$

- Vključimo definicijo porazdelitvenega koeficienta

$$D_i^{\text{kamnina/talina}} = C_i^{\text{kamnina}} / C_i^{\text{talina}}$$

- In izpeljemo enačbo:

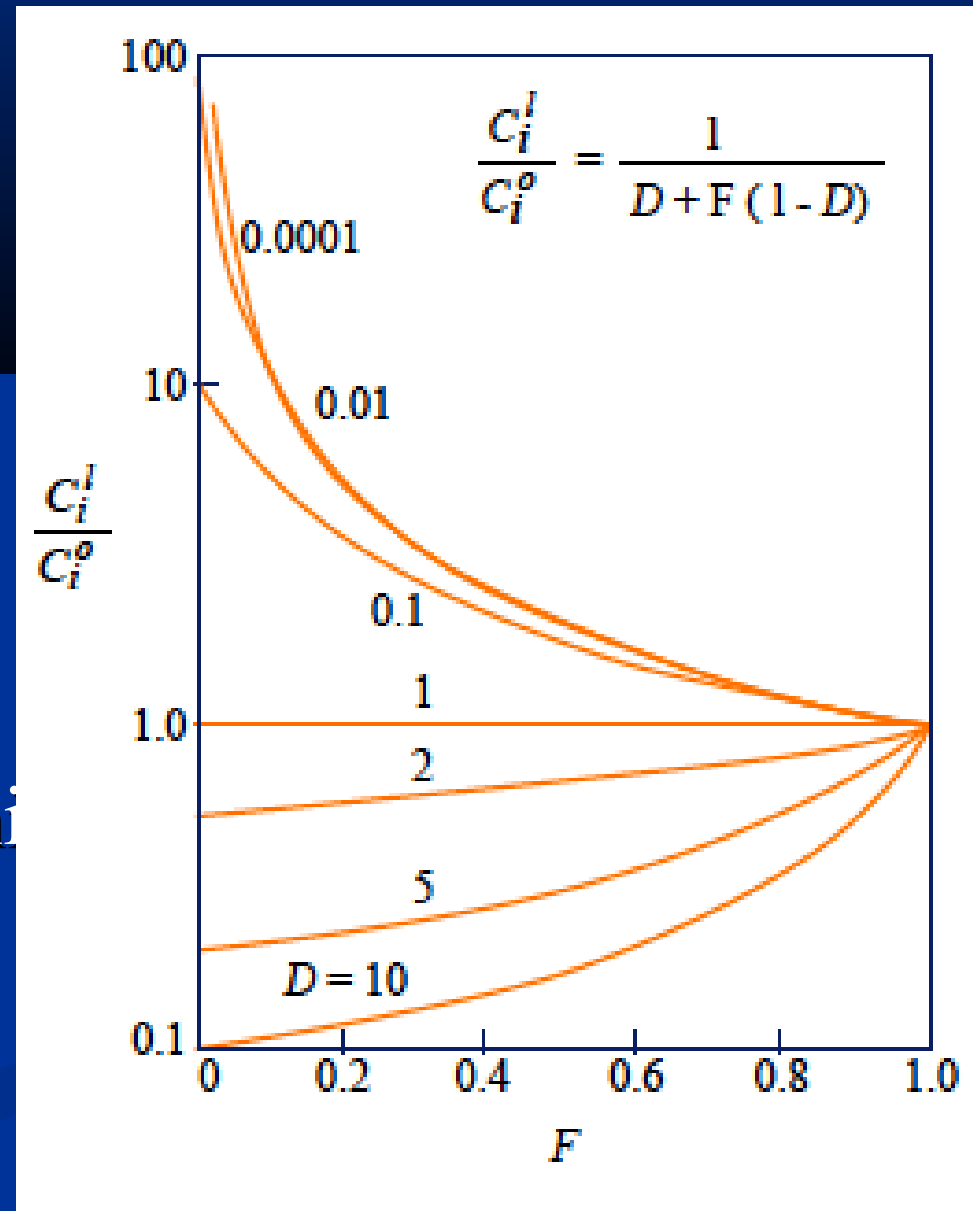
$$\frac{C_i^{\text{talina}}}{C_i^0} = \frac{1}{F + D_i^{s/l} - D_i^{s/l} F} = \frac{1}{F + D_i^{s/l} (1 - F)} = \frac{1}{D_i^{s/l} + F(1 - D_i^{s/l})}$$

- Enačba ima nekaj pomembnih omejitev:

a)  $F \rightarrow 0$

$$C_i^{\text{talina}} / C_i^0 = 1/D$$

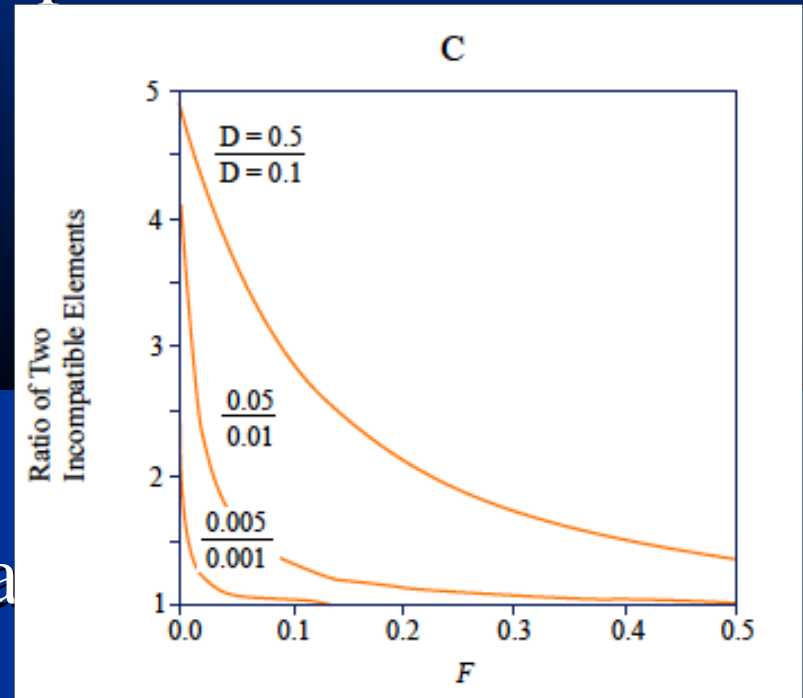
- Če je  $D < 1$ , obstaja maksimalna meja koncentracije “i” v talini in če je  $D > 1$ , obstaja omejitev izločenja “i” v talino.





c) Za dve prvini A in B spremembo razmerja vsebnosti v prvotni kamnini in talini zapišemo:

$$\frac{\left(\frac{C_A}{C_B}\right)^{talina}}{\left(\frac{C_A}{C_B}\right)^0} = \frac{F + D_B^{s/l} (1-F)}{F + D_A^{s/l} (1-F)}$$



■ Tako, da je za  $F = 0$  največja

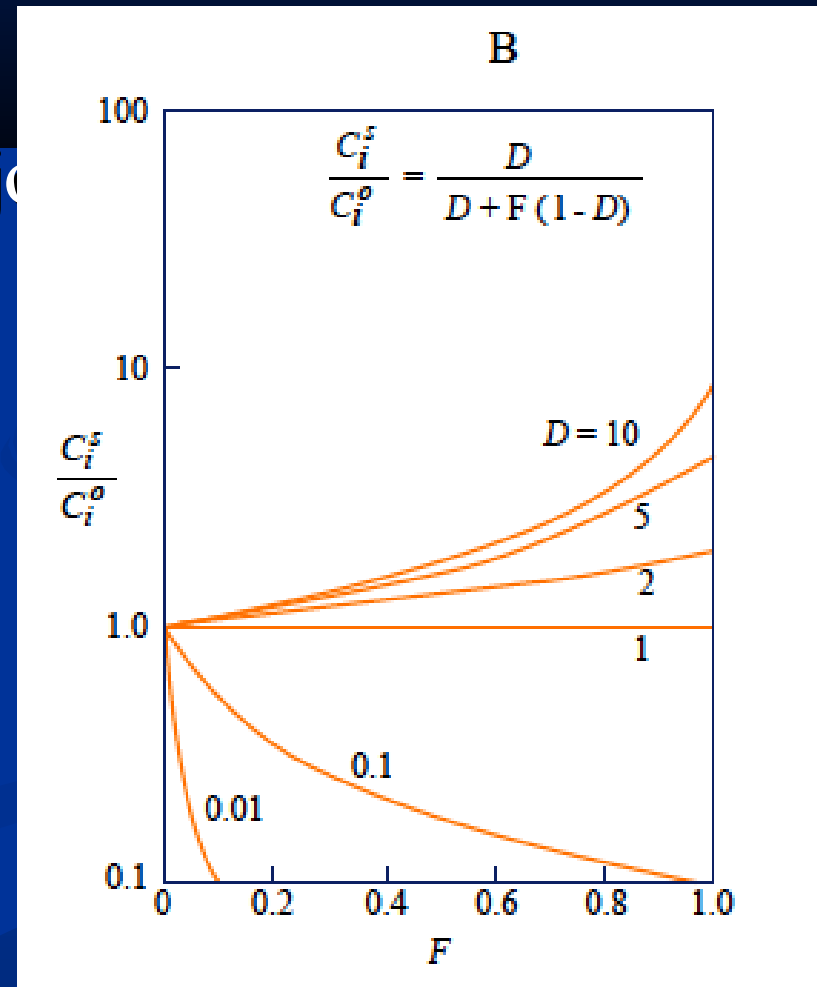
sprememba  $\frac{\left(\frac{C_A}{C_B}\right)^{talina}}{\left(\frac{C_A}{C_B}\right)^0}$  podana z  $\frac{D_B^{s/l}}{D_A^{s/l}}$ ; pri  $D_B = 0,5$

in  $D_A = 0,1$ , je to 5, kar je največja možna sprememba.

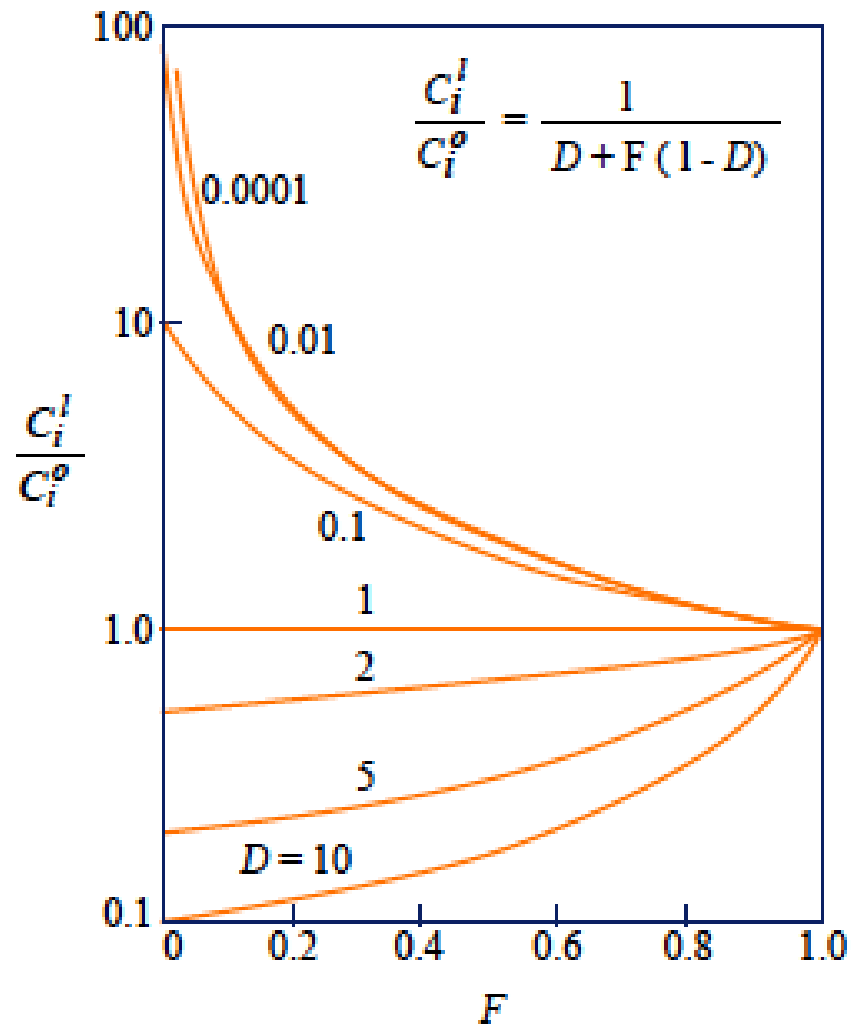
- d) Vedno kadar uporabimo enačbo masnega ravnotežja predpostavimo, da sta trdna in tekoča faza homogeni in v ravnotežju.
- e) Enačba masnega ravnotežja in vse iz nje izpeljane enačbe veljajo tudi za delno taljenje in delno kristalizacijo

- d) Tudi za trdno snov je ustrezna enačba:

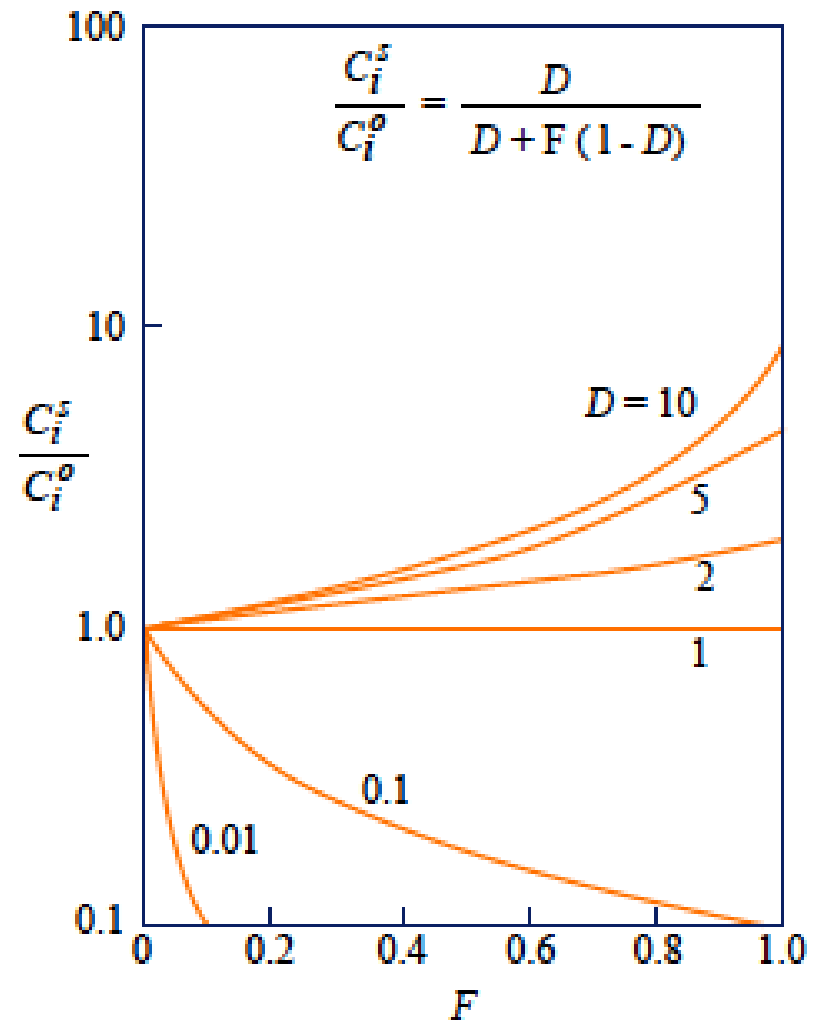
$$\frac{C_i^{kamnina}}{C_i^0} = \frac{D_i^{s/l}}{F + D_i^{s/l} (1 - F)}$$



A



B





- V naravi je redko (ali nikoli) trdna snov ena sama faza (mineral) z določenim D, temveč je sestavljena iz različnih deležev mineralov z različnimi D.
- Spomnimo se na celotni porazdelitveni koeficient:

$$D_i^{\text{celotni/talina}} = D_i^{\alpha/\text{talina}} x_{\alpha} + D_i^{\beta/\text{talina}} x_{\beta} + D_i^{\gamma/\text{talina}} x_{\gamma}$$

- Enačba masnega ravnotežja je tako:

$$\frac{C_i^{\text{kamnina}}}{C_i^0} = \frac{1}{F + D_i^{\text{celotni / talina}} (1 - F)}$$

- Za realen opis spreminjanja  $C_i^1 / C_i^0$  z  $F$ , moramo upoštevati še:
  - a) Porazdelitveni koeficienti so funkcija sestave taline in mineralov ter tlaka in temperature.
  - b)  $D^{\text{celotni/talina}}$  se bo spreminjala s spremembo razmerij med minerali v trdni snovi.
    - Zamislimo si kamnino iz prvotnih utežnih delov  $x_0^\alpha$ ,  $x_0^\beta$ ,  $x_0^\gamma$ , s celotno vsoto vseh deležev  $\Sigma = x_0^i = 1$ .
    - Po delnem taljenju bodo utežni deleži vsake od faz, ki je prispevala k talini  $Y^\alpha + Y^\beta + Y^\gamma = \Delta Y$ , enaki celotni količini taline.

- Prvotni celotni porazdelitveni koeficient

$$D_0^{\text{celotni/talina}} = D^{\alpha/\text{talina}} x_0^\alpha + D^{\beta/\text{talina}} x_0^\beta + D^{\gamma/\text{talina}} x_0^\gamma$$

- se med taljenjem spremeni v

$$D^{\text{celotni / talina}} = \frac{D^{\alpha/l} (x_0^\alpha - Y^\alpha) + D^{\beta/l} (x_0^\beta - Y^\beta) + D^{\gamma/l} (x_0^\gamma - Y^\gamma)}{1 - \Delta Y}$$

- Pomen postane jasnejši ob primerjavi nekaj možnosti:

1.  $x_0^\alpha = x_0^\beta = 0.5,$

$$\Delta Y = 0.06 \text{ z } Y^\alpha = Y^\beta = 0.03,$$

$$D^{\alpha/l} = 0.01 \text{ in } D^{\beta/l} = 0.1$$

$$D^{\text{celotni/talina}} = 0.01(0.5 - 0.03) + 0.1(0.5 - 0.03) = 0.0517$$

2. Če se tali le faza  $\beta$ , je  $Y^\beta = 0.06$  in

$$D^{\text{celotni/talina}} = 0.01(0.5) + 0.1(0.5 - 0.06) = 0.049$$

- V prvem primeru je mineralna sestava mešanica 50:50 dveh glavnih prvin, v drugem primeru je le iz faze  $\beta$ .
- Vsebnost glavnih prvin v nastalih talinah bo različna.
- Izračunani D za sledno prvino pa je podoben in bo njegova količina v obeh talinah zato podobna.
- Vsebnosti glavne in sledne prvine se med procesom delnega taljenja različno spreminjata.
- Kaj pa občutljivost vsebnosti sledne prvine na majhno količino rezidualne (preostale) faze, ki raje vključuje sledno prvino (ta je v njej kompatibilna)?

3.  $x_0^\alpha = x_0^\beta = 0.495$ ,  $x_0^\gamma = 0.01$ ,

$\Delta Y = 0.06$  z  $Y^\beta = 0.06$  (edina faza, ki se tali),

$D^{\alpha/l} = 0.01$  in  $D^{\beta/l} = 0.1$ ,  $D^{\gamma/l} = 10$

$$D^{\text{celotni/talina}} = 0.01(0.495) + 0.1(0.495 - 0.06) + 10(0.01) \\ = 0.148$$

- Vrednost porazdelitvenega koeficienta je v tem primeru 3x višja kot v prvih dveh!

# Pomembne posplošitve

- Razen v malo verjetnem slučaju, da bi se faze talile v modalnih razmerjih, se bo vrednost  $D^{\text{celotni/talina}}$  spreminjala glede na stopnjo (količino) taljenja, tudi če vrednosti  $D^{\text{mineral/talina}}$  ostanejo nespremenjene, kar je prav tako malo verjetno.
- Dokler je delež (frakcija) faze, ki vstopa v talino majhen, glede na začetni delež te faze v nestaljeni kamnini, bo količina sledne prvine v talini neodvisna od tega, katere faze se talijo. Ker je količina glavnih prvin v talini občutljiva na to, katere faze se talijo, se bodo glavne in sledne prvine med procesom verjetno različno obnašale.

- Na količino sledne prvine v talini vpliva že majhna količina faze z visokim  $D^{\text{mineral/talina}}$ .
  - Pri taljenju zgornjega plašča granat kontrolira vsebnost HREE.
  - Pri taljenju kamnin skorje imajo podobno vlogo akcesorni minerali kot npr. cirkon in apatit.
    - V otočnih lokih rutil kontrolira vsebnost Ti, Nb in Ta.
- Spremenljivost celotnega porazdelitvenega koeficienta med taljenjem lahko izrazimo z

$$D_i^{s/l} = \frac{D_i^0 - PF}{1 - F}$$



- $D_i^{s/l}$  je celotni kamnina/talina porazdelitveni koeficient,  $D_i^0$  celotni porazdelitveni koeficient na začetku taljenja in  $P = D^{\alpha/talina} p^\alpha + D^{\beta/talina} p^\beta + \dots$ , kjer je  $p^j$  razmerje faze  $j$  v talini in razmerje vseh faz  $\sum P_j = 1$  (oz.  $Y_j/\Delta Y$ ).

- Če se kamnina tali v ne-modalnih razmerjih, enačbi za  $C_i^{talina}$  in rezidualno trdno snov dobita obliko:

$$\frac{C_i^{talina}}{C_i^0} = \frac{1}{D_i^0 + F(1-P)}$$

$$\frac{C_i^{kamnina}}{C_i^0} = \frac{D_i^0 - PF}{1-F} \left( \frac{1}{D_i^0 + F(1-P)} \right)$$

# Frakcionirana kristalizacija

- Če je rast kristalov hitrejša od difuzije prvin skozi trdno snov, ti niso v ravnotežju s homogeno rezidualno talino.
- Ob hitri ohladitvi nastanejo conarni kristali.
- Proces imenujemo tudi površinsko, Rayleighovo in logaritmično ravnotežje.
- Enačbe izvajamo iz predpostavke

$$C_{\text{površina kristala}} = DC_{\text{talina}}$$



- $C_l, C_s, C_0$  koncentracije prvine v talini, trdni snovi in začetnem sistemu
- $X_l, X_s, X_0$  mase prvine v talini, trdni snovi in začetnem sistemu
- $M_l, M_s, M_0$  skupne mase taline, trdne snovi in začetnega sistema

$$C_l = \frac{X_l}{M_l} = \frac{X_0 - X_s}{M_0 - M_s}$$

- Osnovna domneva frakcionirane kristalizacije je, da je koncentracija na površini kristala:

$$\frac{dX_s}{dM_s} = DC_l = D \frac{X_0 - X_s}{M_0 - M_s}$$

## ■ Kar je z integriranjem

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

## ■ Na začetku ( $t = 0$ ) velja $X_s = 0$ in $M_s = 0$ , kar da:

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

$$\ln \frac{X_0 - X_s}{X_0} = D \ln \frac{M_0 - M_s}{M_0}$$

$$X_s = X_0 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{M_s}{M_0} \right)^D \right]$$

- Enačbo frakcionacije torej lahko zapišemo

$$\frac{C_1}{C_0} = F^{D-1}$$

- In obogatitev sledne prvine  $v$  na površini minerala  $C_R$ , glede na začetno talino

$$\frac{C_R}{C_0} = DF^{D-1}$$

- Njena povprečna koncentracija v kristalu pa je:

$$\frac{\bar{C}_s}{C_0} = \frac{1 - F^D}{1 - F}$$

$$D \rightarrow 0$$

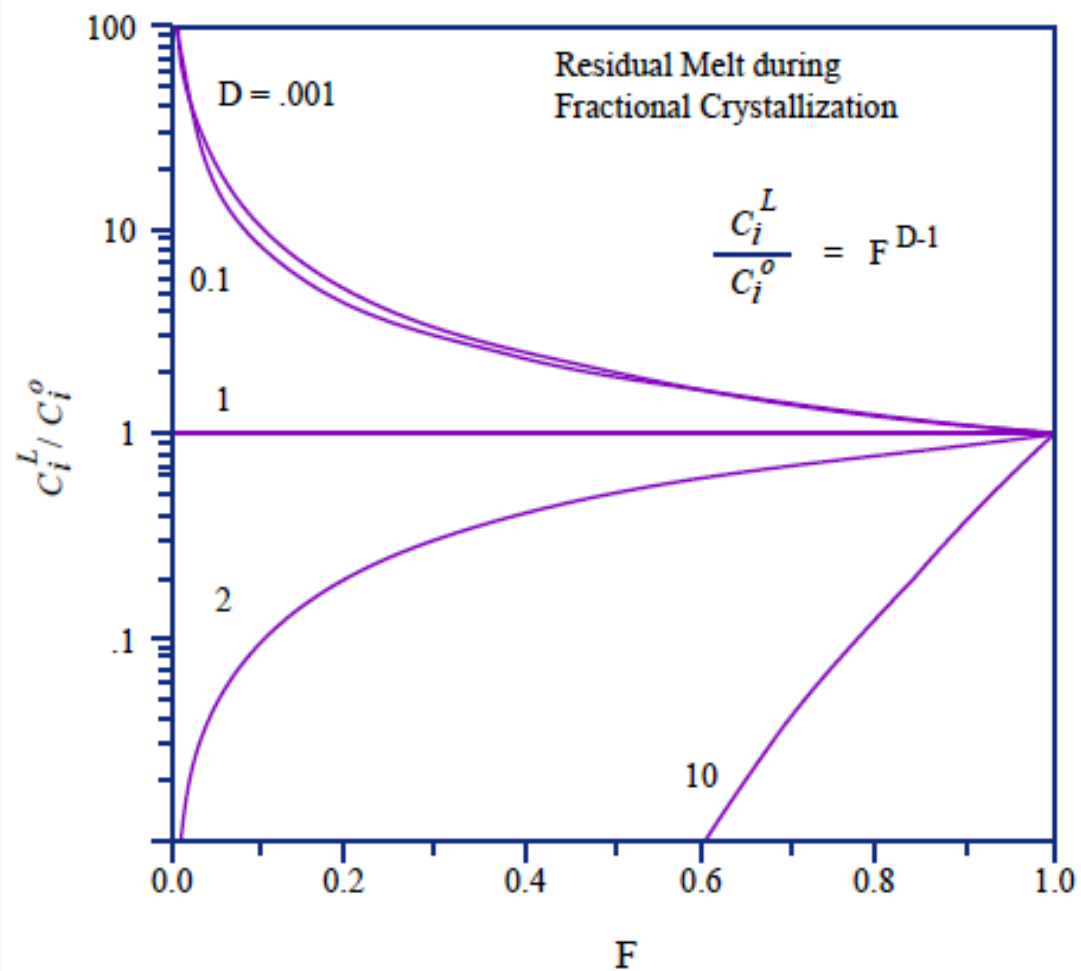
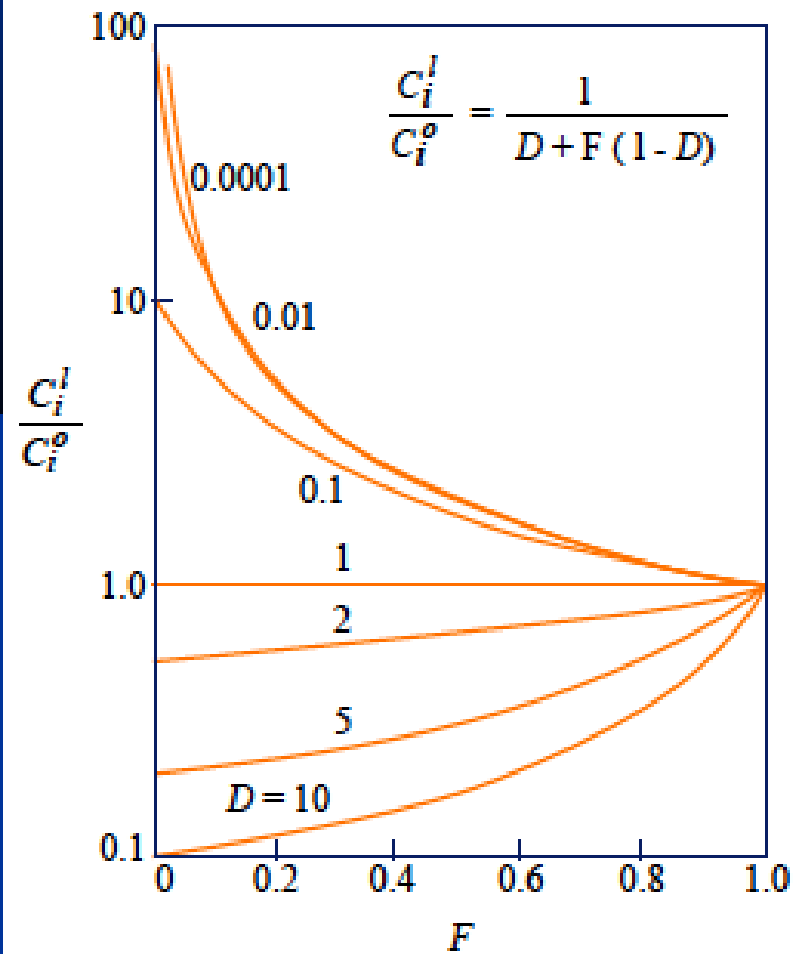
$$C_1/C_0 \rightarrow 1/F$$

$$F \rightarrow 0$$

$$C_1/C_0 \rightarrow \infty$$

# Učinek frakcionirane kristalizacije na rezidualno talino

- Primerjava enačb površinskega in popolnega ravnotežja:
  - Za nezdužljive prvine ( $D = 0$ ) je za 10x dvig  $C_1/C_0$  potrebna 90% kristalizacija ali 10% taljenja ( $F = 0.1$ ).
  - Za združljive prvine ( $D = 10$ ) med frakcionirano kristalizacijo se  $C_1/C_0$  hitro zmanjšuje, ko  $F$  pade iz 1 na 0.8, medtem ko se pri delnem taljenju koncentracija združljive prvine spreminja za manj kot faktor 2 v območju od 0 do 20% taljenja ( $F = 0$  do 0.2).



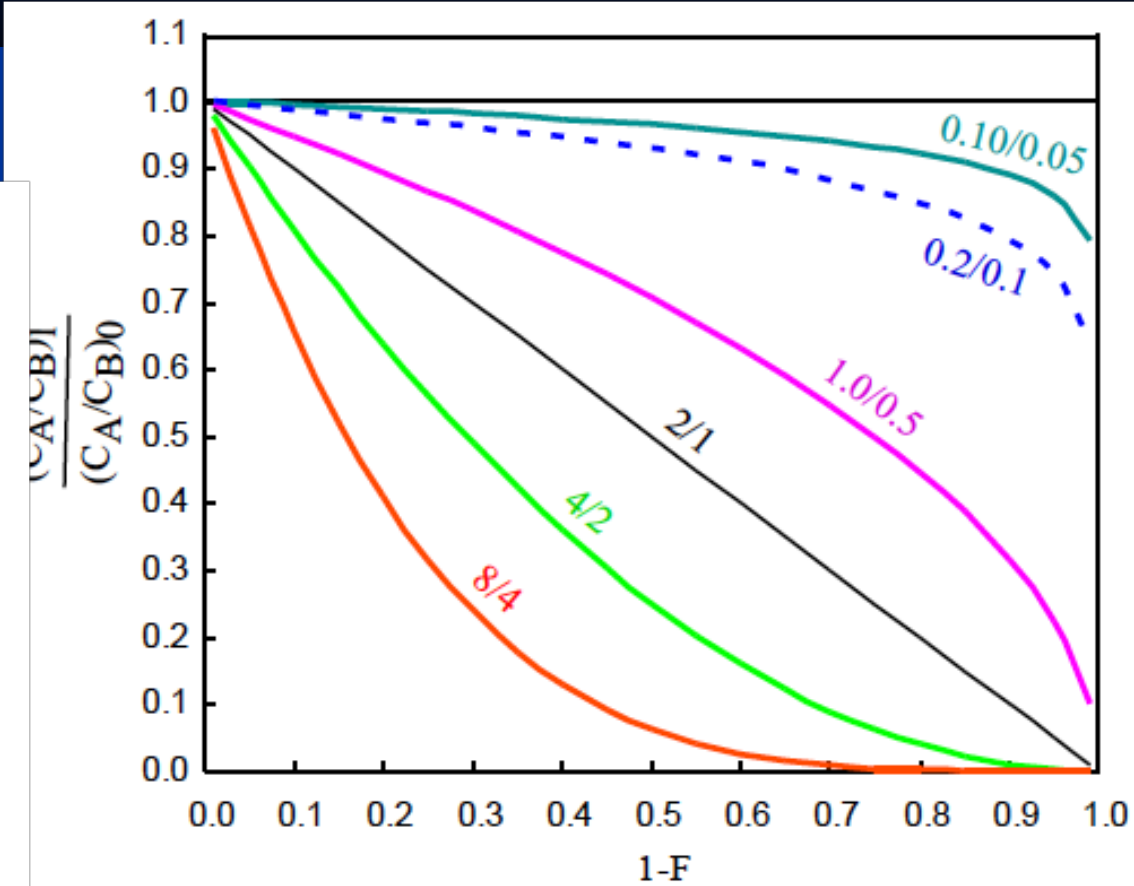
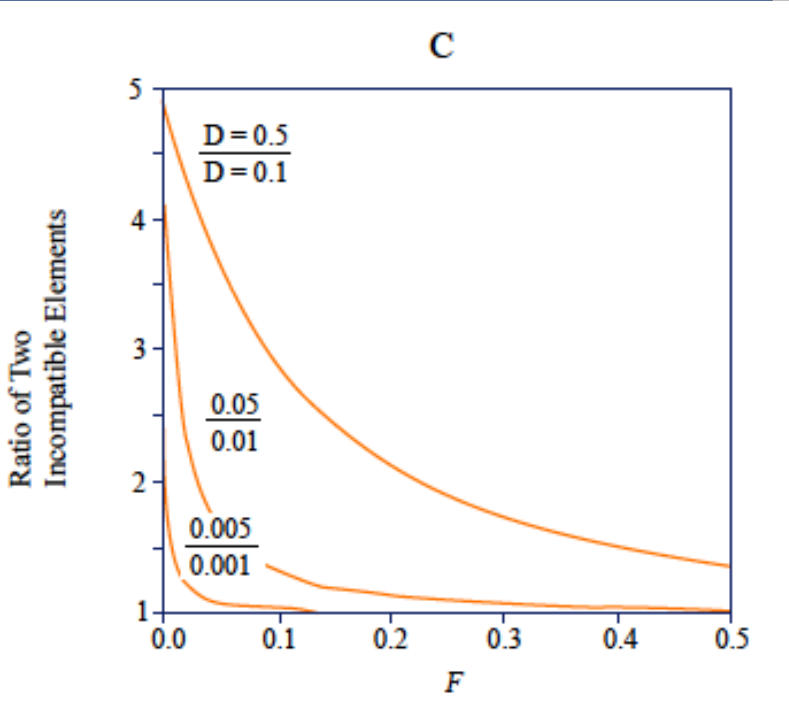
- Razmerje med koncentracijami prvin A in B v talini ) in začetni snovi  $((C^A/C^B)_l/(C^A/C^B)_0)$  je bolj občutljivo na absolutne vrednosti njunih porazdelitvenih koeficientov kot pa na velikost razmerja med njima.
- Za dve inkompatibilni prvini v talini med frakcionirano kristalizacijo velja

$$\frac{(C^A/C^B)_l}{(C^A/C^B)_0} = F^{D_A - D_B}$$

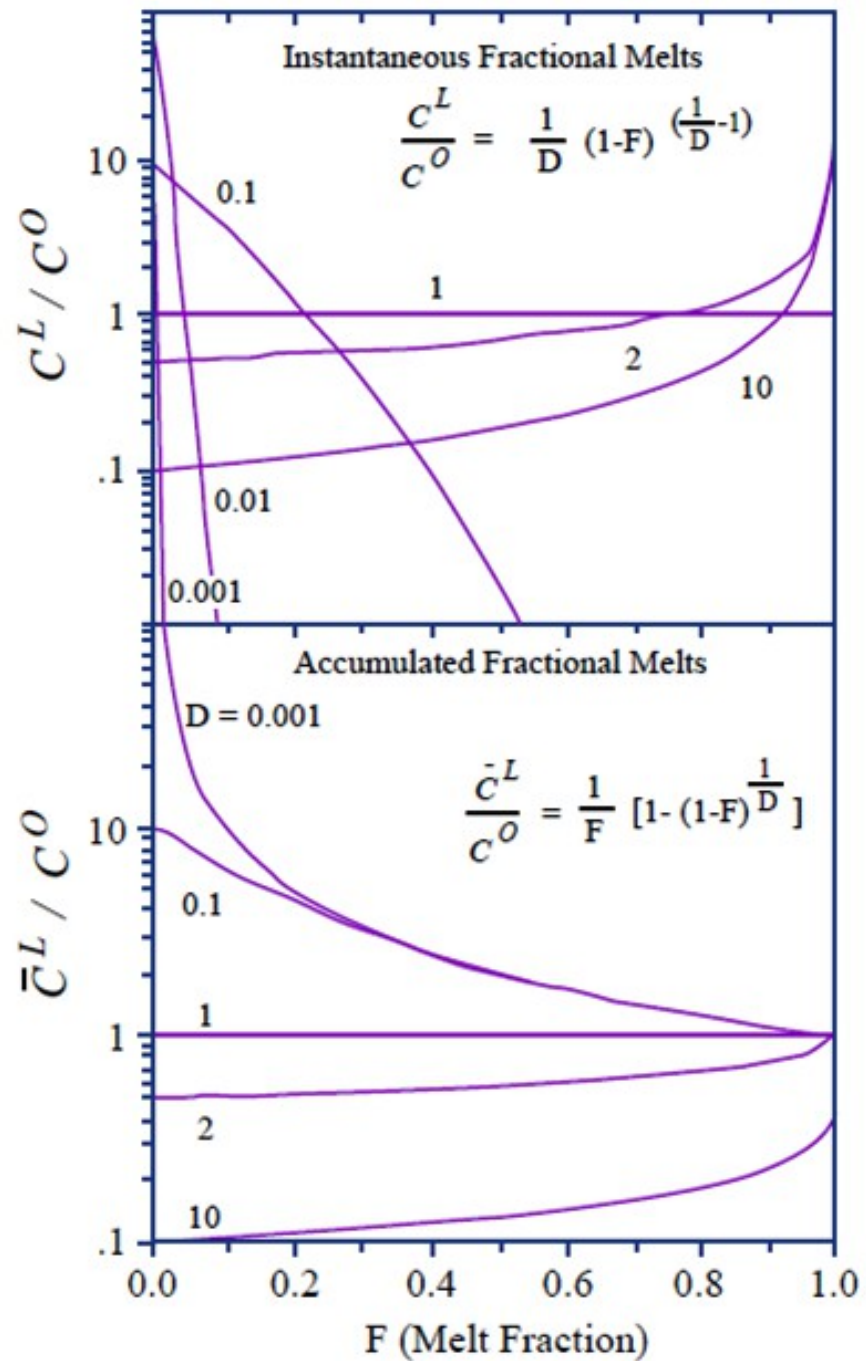
- Pomembna je razlika med  $D_A$  in  $D_B$ , ki bo za nezdružljive prvine vedno majhna, tako da tudi sprememba njunega razmerja v rezidualni talini med frakcionirano kristalizacijo ne more biti velika.



- Primerjaj to z veliko spremembo razmerja pri nizkih F za ravnotežni model.
- Za kompatibilne prvine (D = 4 in 8) je razmerje zelo občutljivo na stopnjo frakcionacije.



# Delno (frakcionirano) taljenje



## ■ Kontaminacija

- AFC – akumulacija frakcionirana kristalizacija
- Conarno prečiščevanje

## ■ Dinamični modeli

- Dinamično taljenje
- RTF magmatska komora (Replenished, periodically Tapped, continuously Fractionated – zaporedni cikli frakcionacije, izbruha magme, kontaminacije z okolno kamnino in ponovne napolnitve)

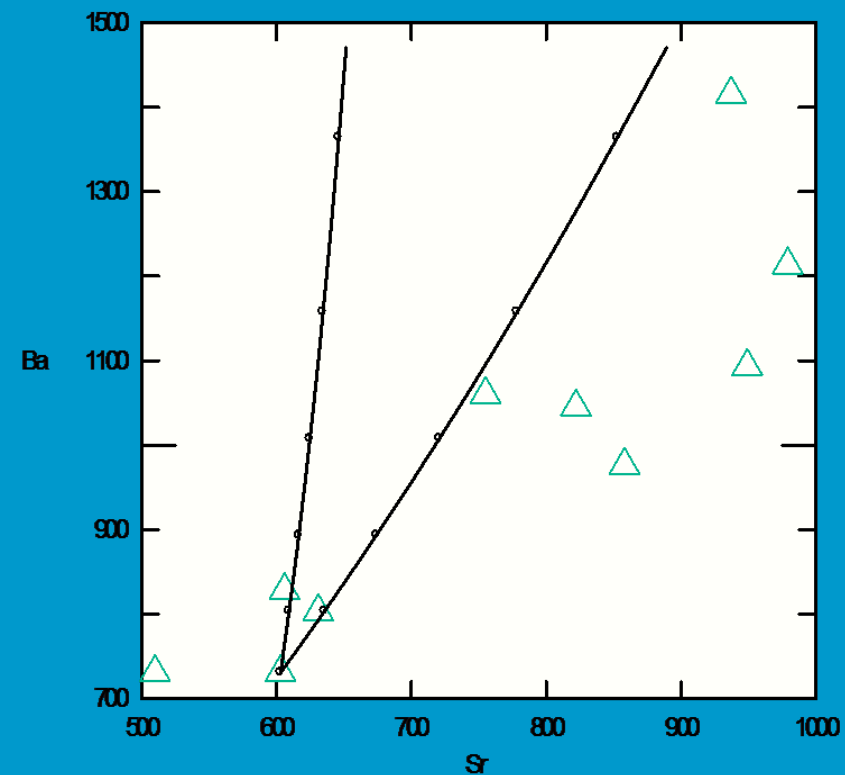
# FC

$$D_{Sr} = 0,9$$

$$D_{Ba} = 0,1$$

$$D_{Sr} = 0,5$$

$$D_{Ba} = 0,1$$



# AFC

$$D_{Sr} = 0,1$$

$$D_{Ba} = 0,01$$

