

Chemická dynamika tavenin a krystalů

- Jak ovlivňují kinetické faktory na atomové úrovni změnu stavu tavenin.
- Co to je viskozita, které faktory kontrolují viskozitu a jak ovlivňuje viskozita dynamické chování tavenin.
- Jak dochází k nukleaci krystalů, jak krystaly rostou, jak mění svůj tvar a velikost.
- Jak dochází k nukleaci a růstu odmišřených bublin.

Chemická dynamika tavenin a krystalů

- Obecně je rychlost poklesu T větší, než jak může pokračovat kineticky kontrolovaná krystalizace – zonální krystaly, reakční lemy, frakcionované magma.
- Nízká rychlost zabraňuje homogenizaci krystalů a vyrovnávání složení s taveninou.
- Většinou není nikdy dosaženo dokonalé rovnováhy.
- Hlavní rysy kinetické historie – kinetická cesta – kterou prošla tavenina v průběhu krystalizace a odplynění je zaznamenána ve stavbě horniny.

Transportní jevy

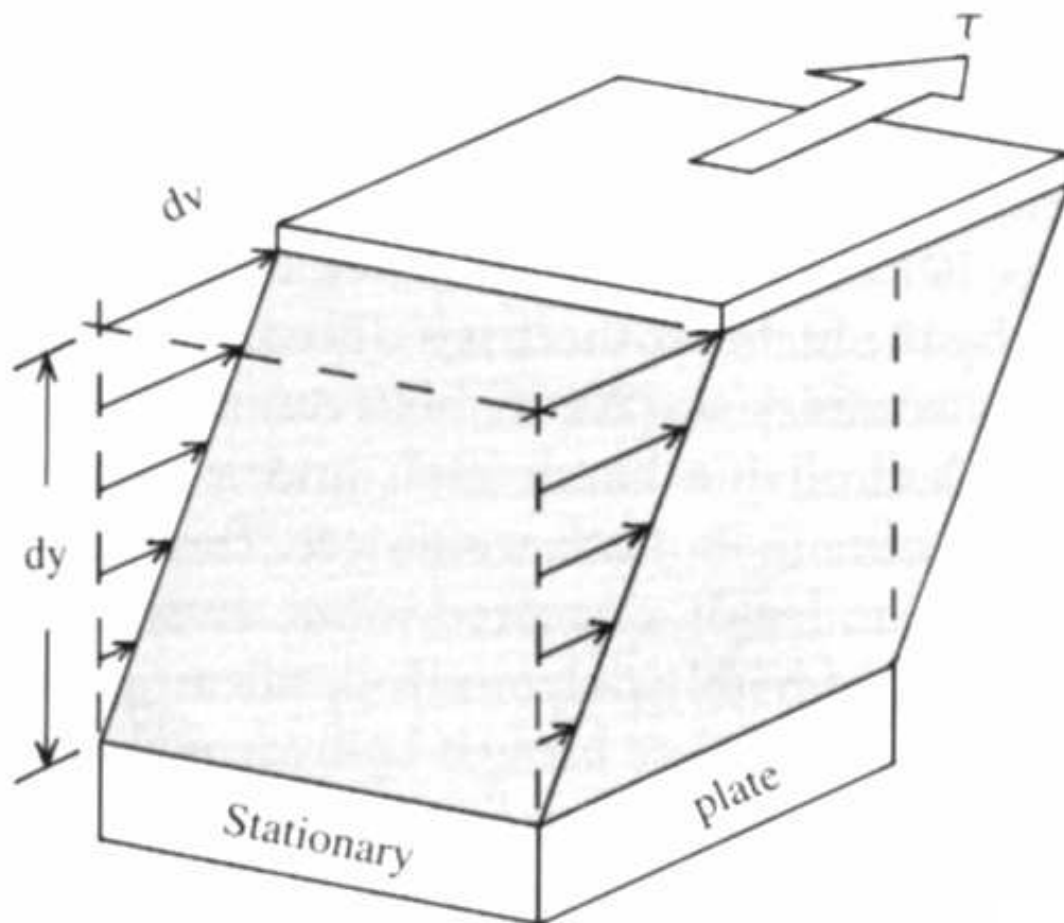
- Transport viskozního materiálu (transport momentu, moment = hmotnost × rychlost)
- Transport atomů – chemická difuze
- Transport tepla vedením

Každý z těchto procesů má hnací sílu a konstantu úměrnosti, která je vázána na vnitřní vlastnosti materiálu.

Viskozita

- Na atomové úrovni je viskozita měřítkem mobility atomů – jak rychle se mohou vazby mezi atomy „natahovat“, ohýbat a přerušovat. Obtížnost, s jakou se atomy pohybují se pak na makroskopické úrovni projevuje v jejich odporu vůči tečení nebo deformaci.
- Viskozita je nejdůležitější vlastností, která kontroluje dynamické chování tavenin (segregace parciálních tavenin, výstup magmatu, intruze a extruze lávy).

Viskozita



Formální definice:

Síla působící paralelně k ploše vyvolává orientovaný tlak τ (orientovaný tlak = síla / plocha), který deformuje viskozní těleso.

Deformaci je možné měřit v podobě rychlostního gradientu dv / dy nebo jako rychlost změny tvaru – rychlost deformace $d\varepsilon / dt$. Konstantou úměrnosti vztahu mezi orientovaným tlakem (hnací síla) a výsledným tokem je koeficient Newtonovské viskozity η

$$\frac{dv}{dy} = \frac{1}{\eta} \tau$$

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Viskozita

Jednotky viskozity: Pa × s

Vzduch	10^{-5}
Voda	10^{-3}
Med	10^1
Chladný asfalt	10^8
Silikátové sklo	10^{12}
Pevný plášť	10^{20} (tok několik cm za rok)

Viskozitu určují dva základní faktory

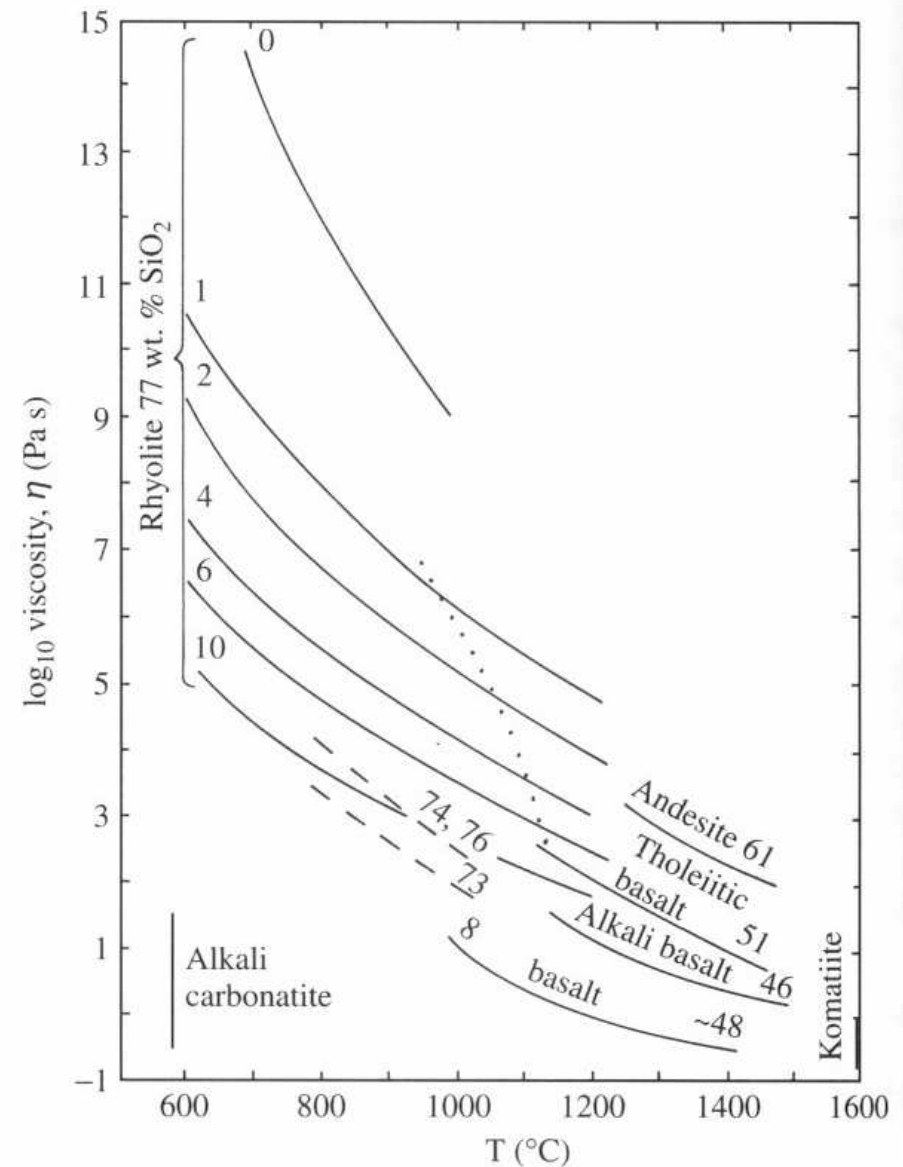
Složení (vysoký obsah SiO_2 – vysoká viskozita)

Teplota (vyšší T – nižší viskozita)

Viskozita málo závisí na P, zvýšení tlaku mírně snižuje viskozitu.

Při pomalé deformaci se tavenina stačí přizpůsobit.

Při rychlé deformaci tavenina překročí limit mezi chováním tavenin a pevných látek – skelný přechod – teplota při které je viskozita rovna 10^{12} Pa s. Při vyšších viskozitách se tavenina nestačí přizpůsobit – překročila svůj „relaxační“ čas: láme se jako pevná látka.

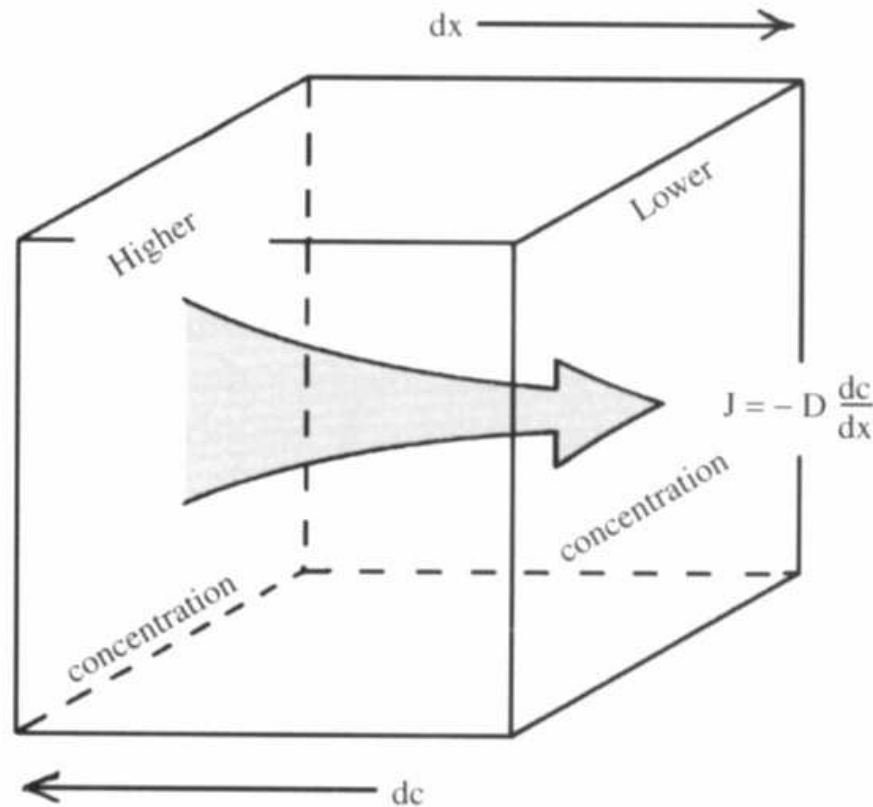


Číslo: obsah SiO_2 , H_2O ; čárkované 1,5 % F, 6 % H_2O ; tečkované Makaopuhi bazalt 0,5 % H_2O

Chemická difuze

- Pohyb jednotlivých atomů nebo jejich skupin skupinami ostatních atomů. Hnací silou je koncentrační gradient.
- Difuze je rychlá v plynech, mnohem pomalejší v kapalinách, silně závisí na jejich viskozitě a T , nejpomalejší je v pevných látkách.
- Určuje: růst krystalů, odměšení těkavých látek, rychlost reakce mezi taveninou a krystaly, dosažení rovnováhy, distribuci stopových prvků, rychlost izotopické výměny atd.
- Při určité teplotě se stává difuze zanedbatelná nebo dokonce nulová (systém „zamrzne“).

Chemická difuze



Typy difuze:

Povrchová difuze – po povrchu minerálních zrn ve statické kapalně fázi

Intergranulární difuze – povrchy obou minerálů mají brzdící účinek, difuze je pomalejší

Objemová difuze - objemem taveniny nebo krystalu.

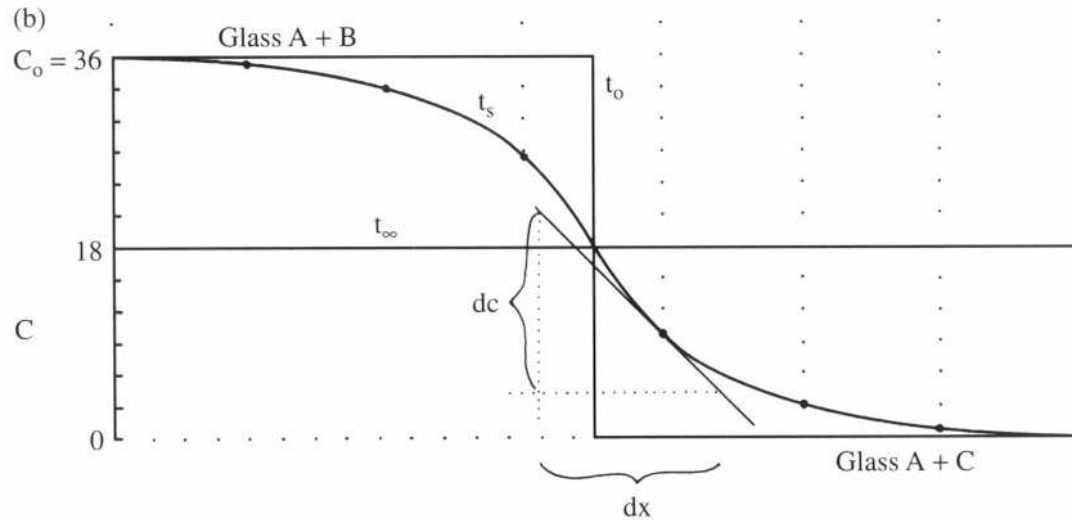
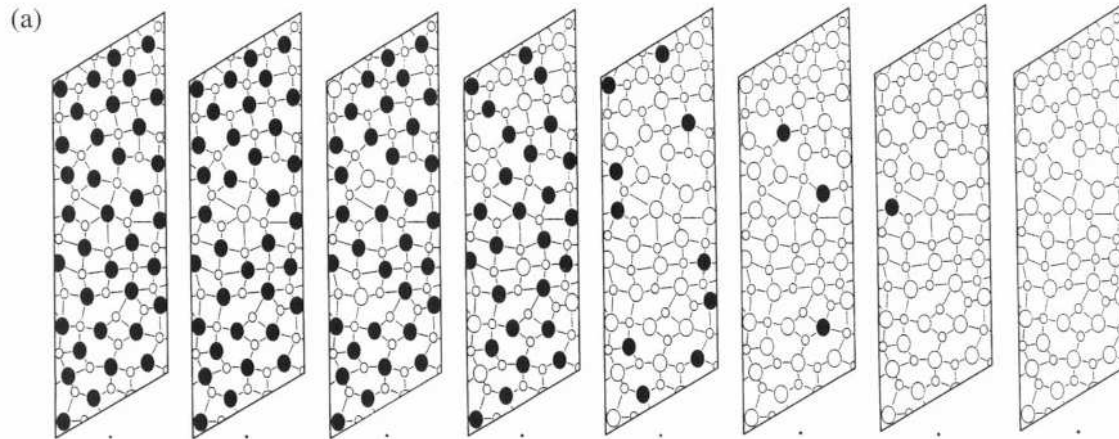
Matematické vyjádření

První Fickův zákon

$$J_A = -D_A \frac{d c_A}{d x}$$

Difuzní koeficient: jednotky m^2/s , ukazuje frekvenci a vzdálenost „skoků“ atomu v důsledku milionů kolizí.

Chemická difuze



Faktory ovlivňující difuzní koeficient

D je nepřímo úměrný poloměru částice a viskozitě prostředí, přímo úměrný teplotě

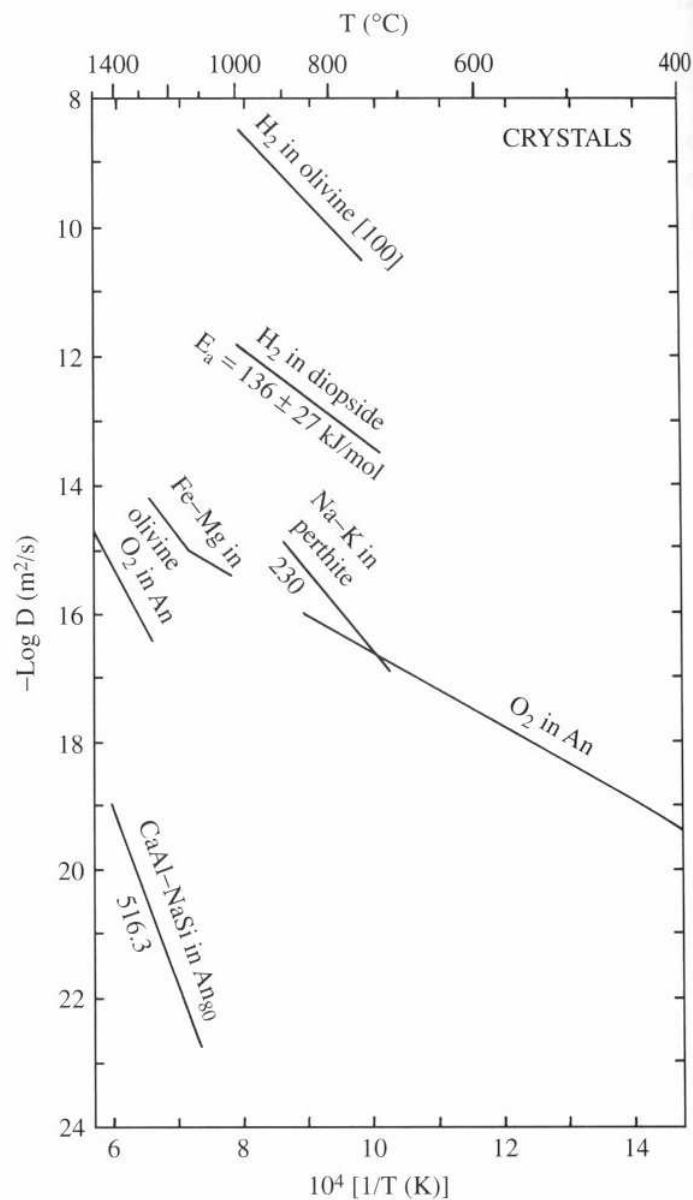
Stokesova-Einsteinova rovnice

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Závislost difuzního koeficientu na teplotě – Arrheniova rovnice

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{RT}\right)$$

Chemická difuze

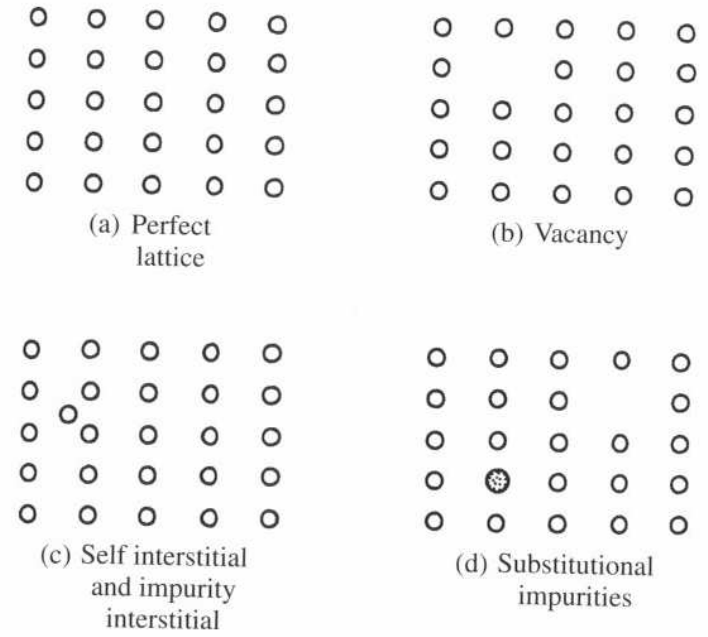


Josef Zeman

Difuze v krystalech

$$D = 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s} - 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

Difuze se uskutečňuje prostřednictvím bodových defektů.



Difuze v taveninách

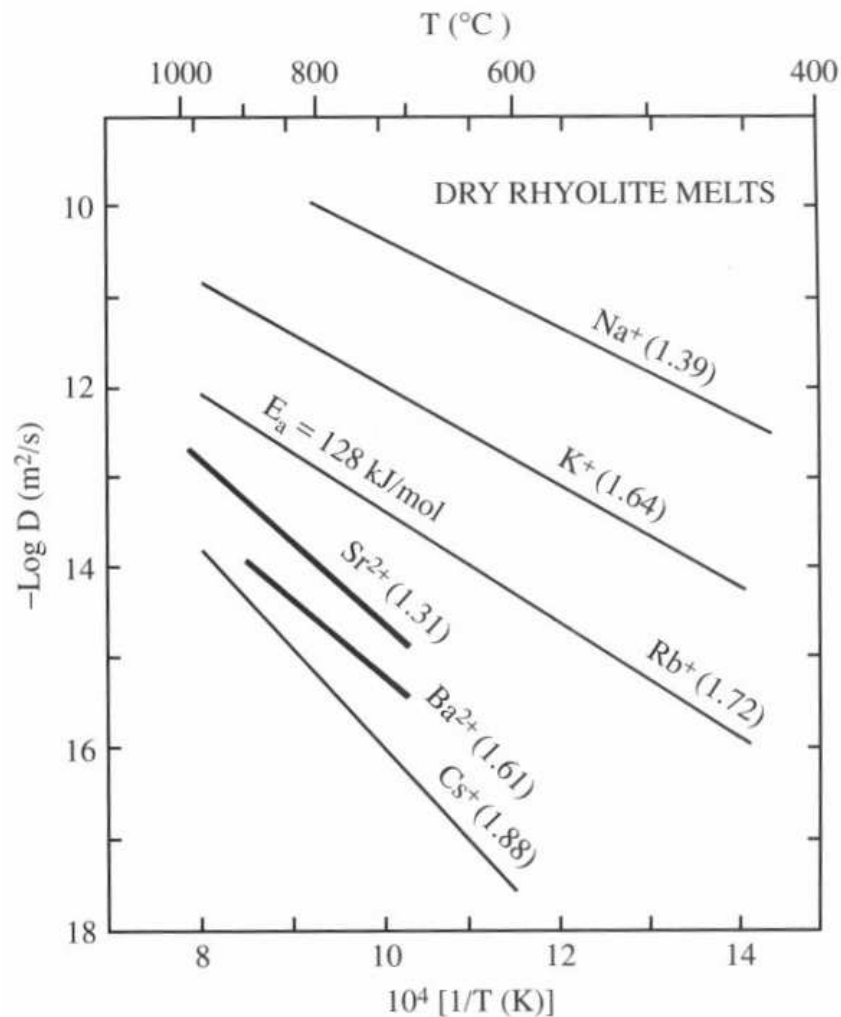
$$D = 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s} - 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

Průměrná vzdálenost difuze

Einsteinova rovnice

$$x = \sqrt{Dt} \qquad t = \frac{x^2}{D}$$

Chemická difuze

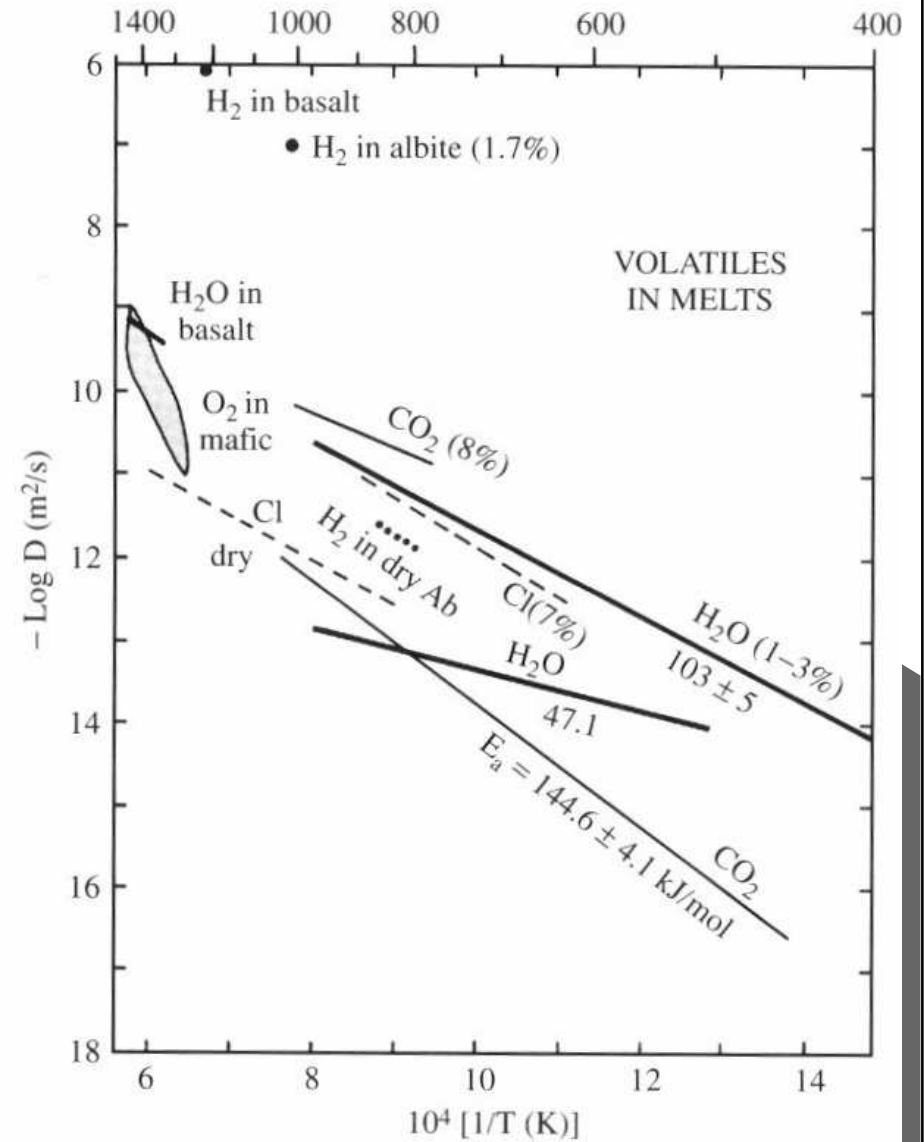
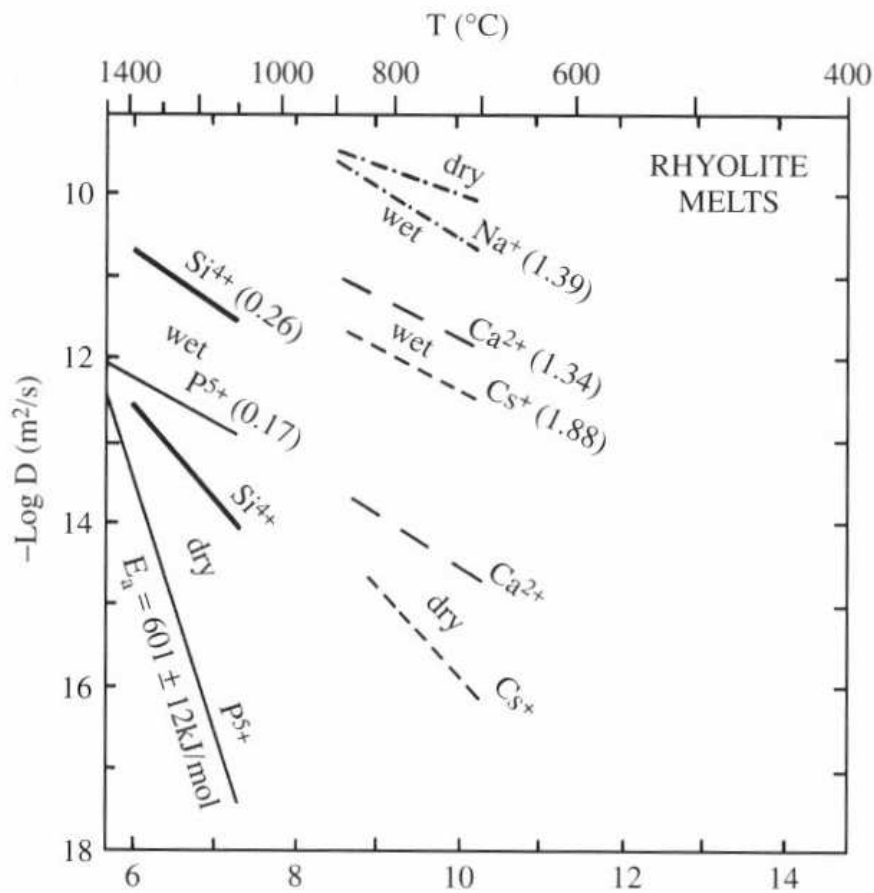


Prostředí	D	x
molekula v plynu	10^{-2}	0,1 m/s
silikátová tavenina	10^{-12}	6 m/milion let
krystaly	10^{-20}	1 mm / 3,2 milionu let

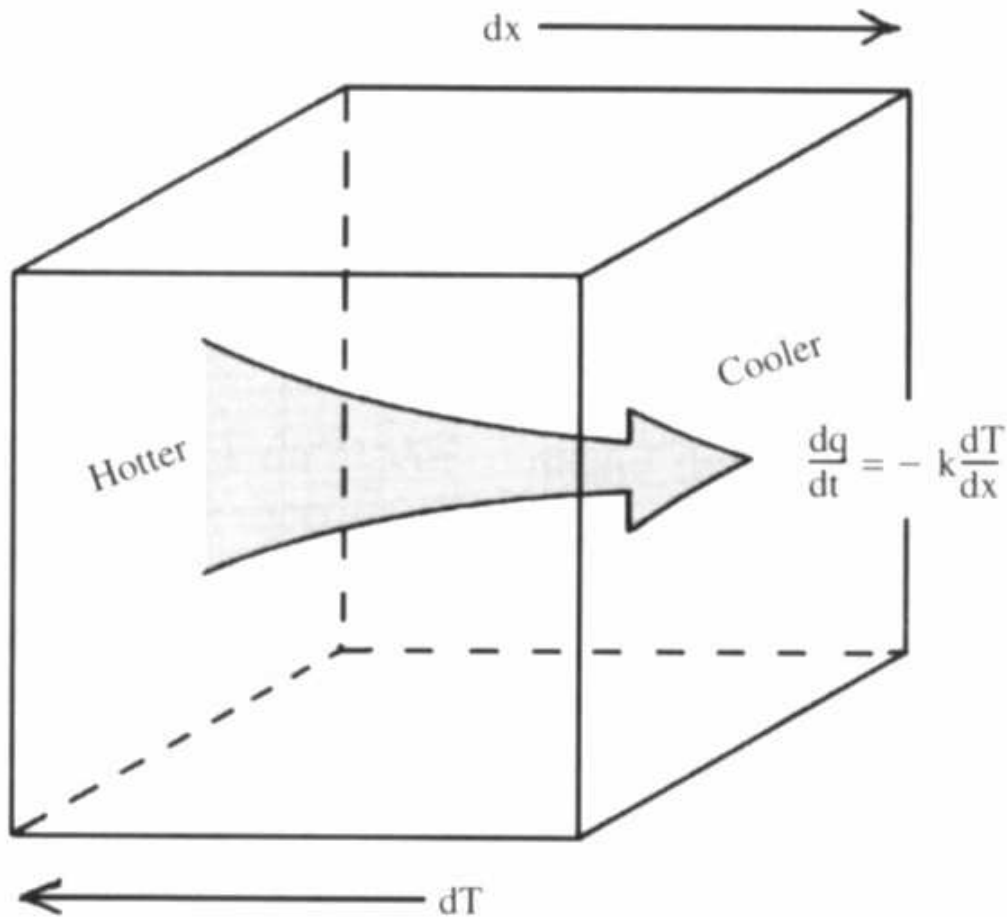
Soretova difuze

Přesně řečeno, hnací silou není rozdíl koncentrací, ale rozdíl chemických potenciálů. Chemický potenciál je závislý na teplotě. V homogenním tělese, jehož různé části mají různou teplotu mají stejné složky různý chemický potenciál – difuzí různé složení.

Chemická difuze



Vedení tepla



$$\frac{d q}{d t} = -k \left(\frac{d T}{d x} \right)$$

k – koeficient tepelné vodivosti, horniny 2–3 W/s

$$K = \frac{k}{\rho C}$$

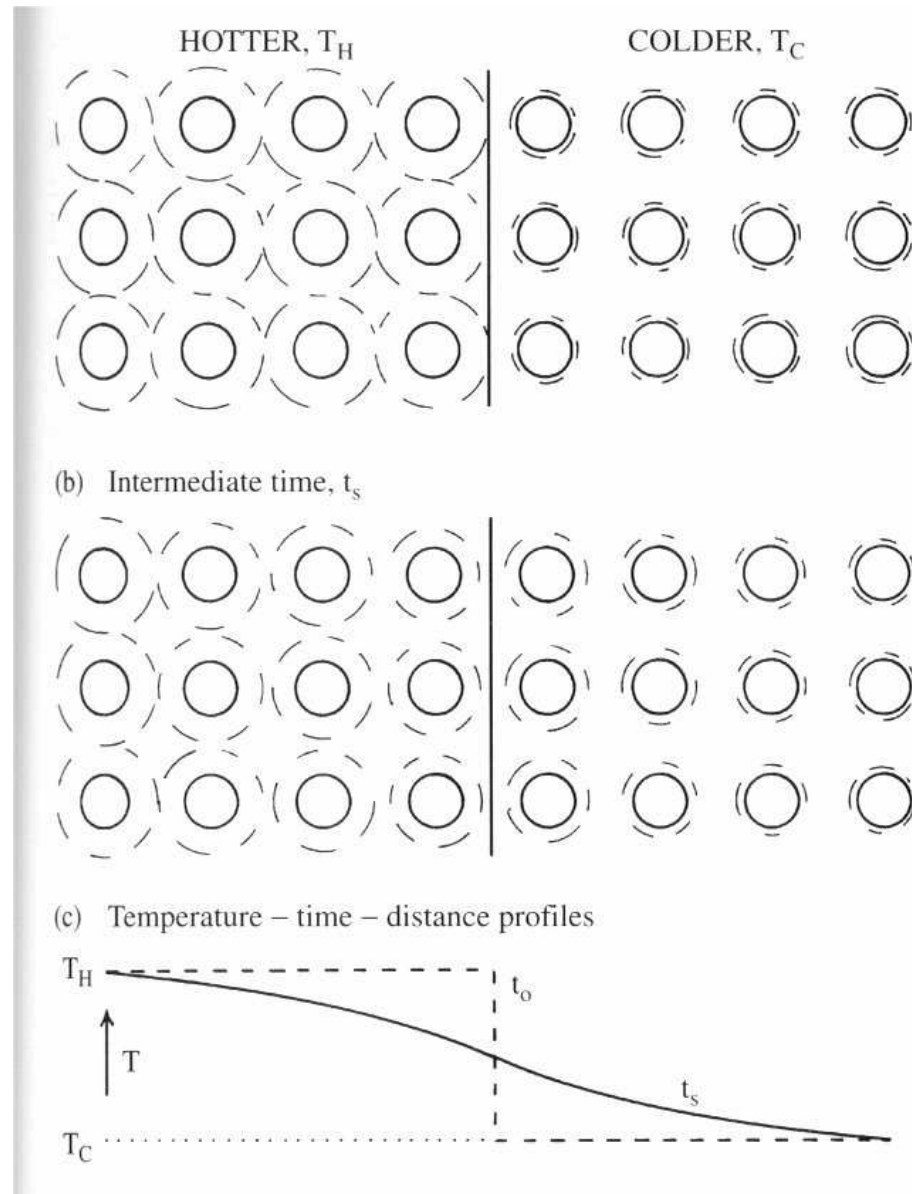
tepelná vodivost je poměrem schopnosti látky vést teplo a její schopnosti teplo akumulovat. Jednotky m^2/s , můžeme porovnat s chemickou difuzí.

Suché horniny $5 \times 10^{-7} m^2/s$

Taveniny $10^{-6} - 10^{-7} m^2/s$

O jedenáct řádů vyšší než chemická difuze = solidifikace mnohem rychlejší, než schopnost vyrovnávat rozdíly ve složení.

Vedení tepla



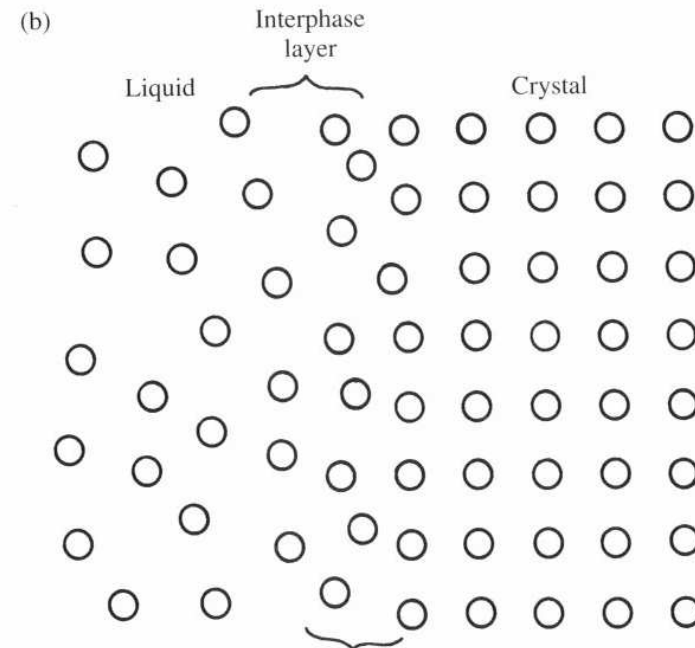
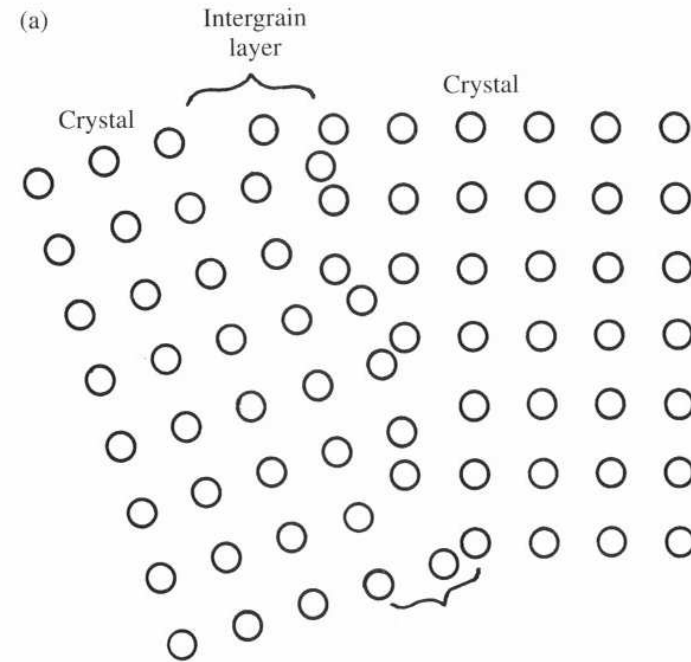
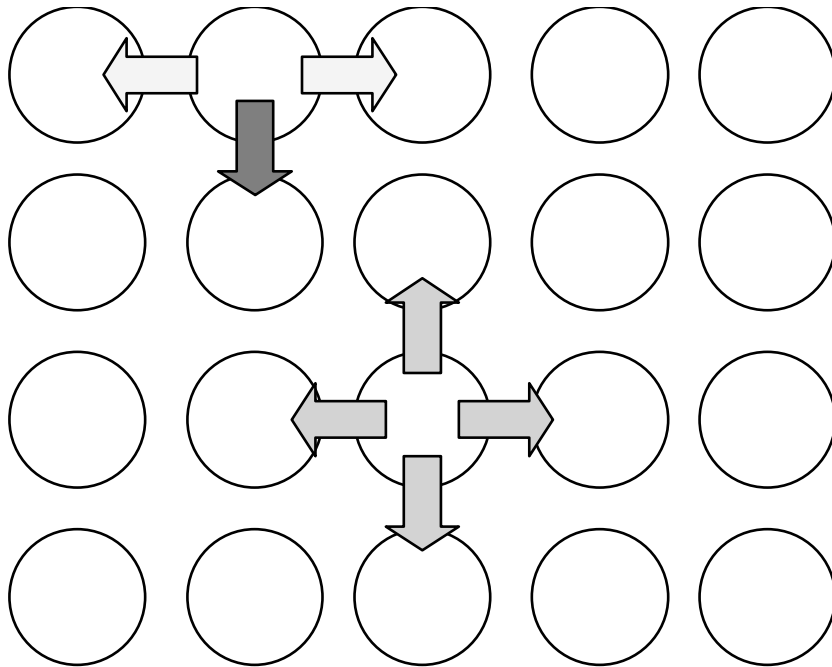
Čas přenosu tepla

$$t = \frac{x^2}{K}$$

**Vliv tvaru tělesa na rychlost
chladnutí:
Velký povrch a malý objem –
rychlé chladnutí.**

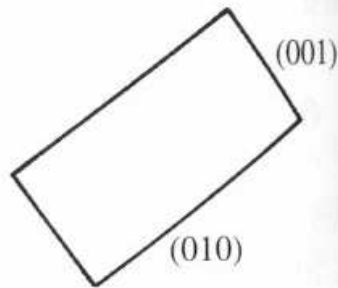
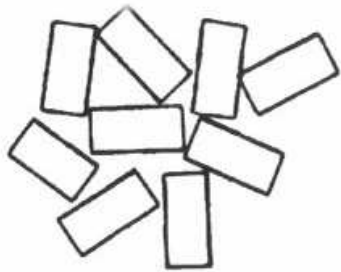
Povrchové napětí

Nevyrovnané vazebné interakce na povrchu



Povrchové napětí

Celková hodnota Gibbsovy funkce krystalu
 G krystalu = G látka + G povrch



Plyny

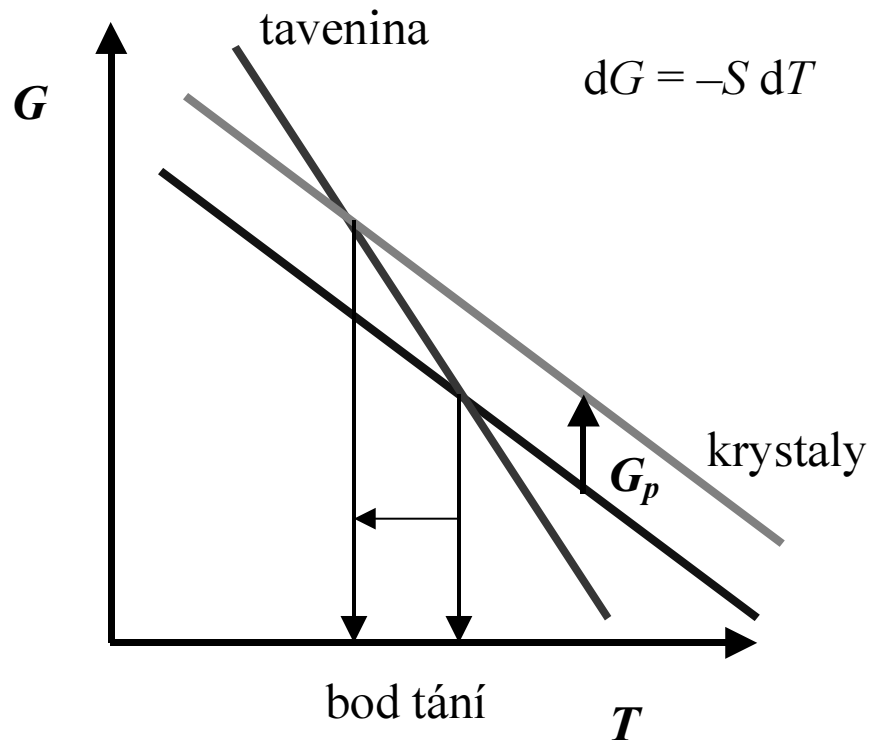
Kapaliny - koule

Krystaly – různé plochy, různé hodnoty G povrchu

Krystalizace

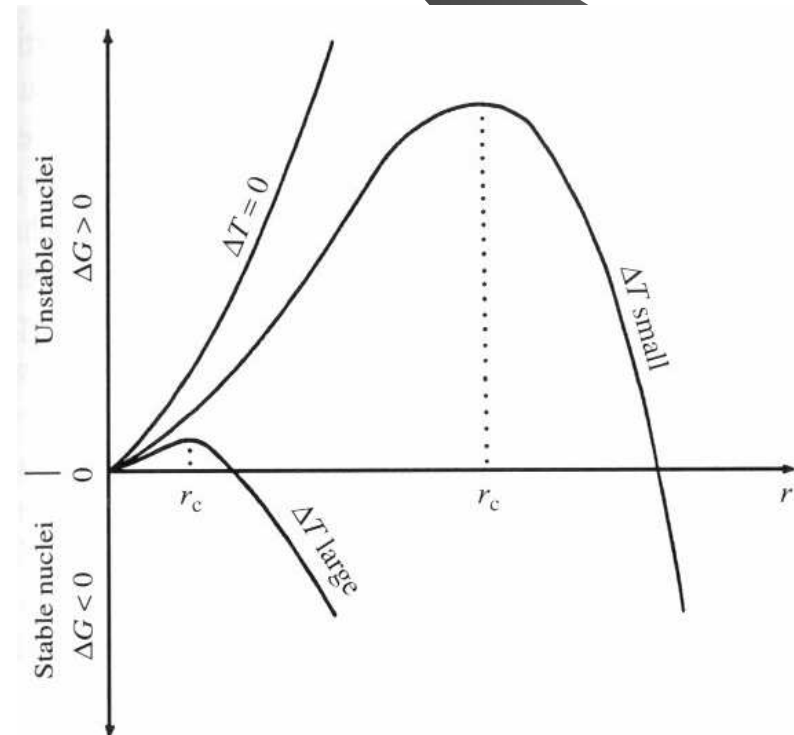
Velikost krystalů?

$$\Delta G = G_s - G_l = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 (\bar{G}_s - \bar{G}_l)}{V} + 4\pi r^2 G_{sp}$$



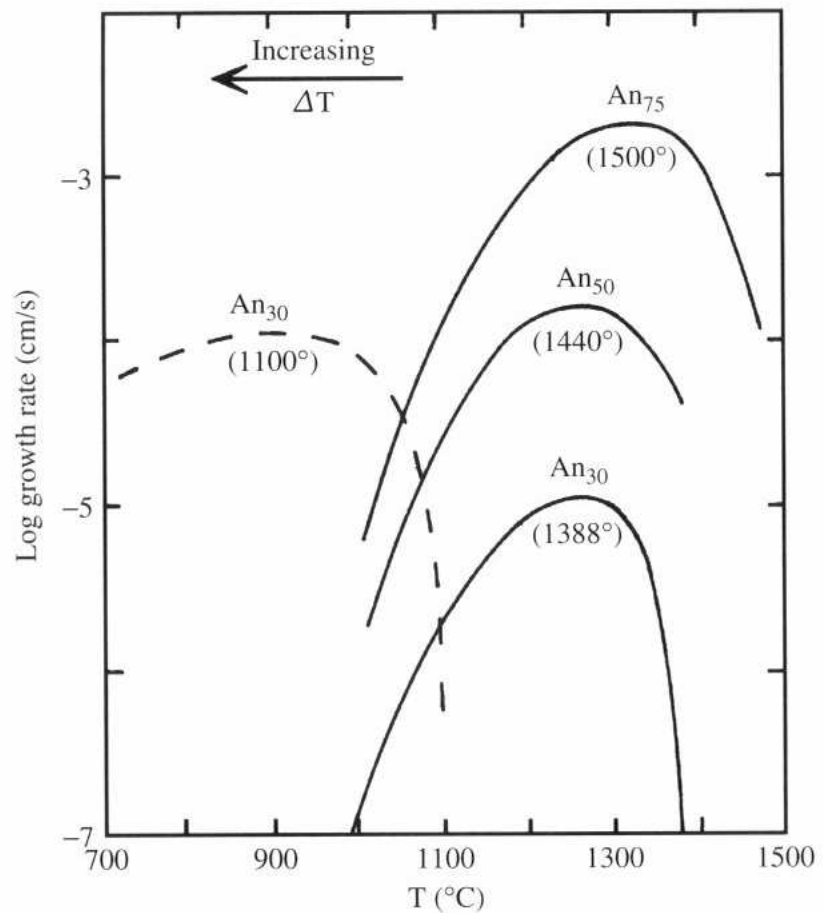
Dvě stádia:
Vznik zárodku
Růst krystalů

Nukleace
Homogenní
Heterogenní



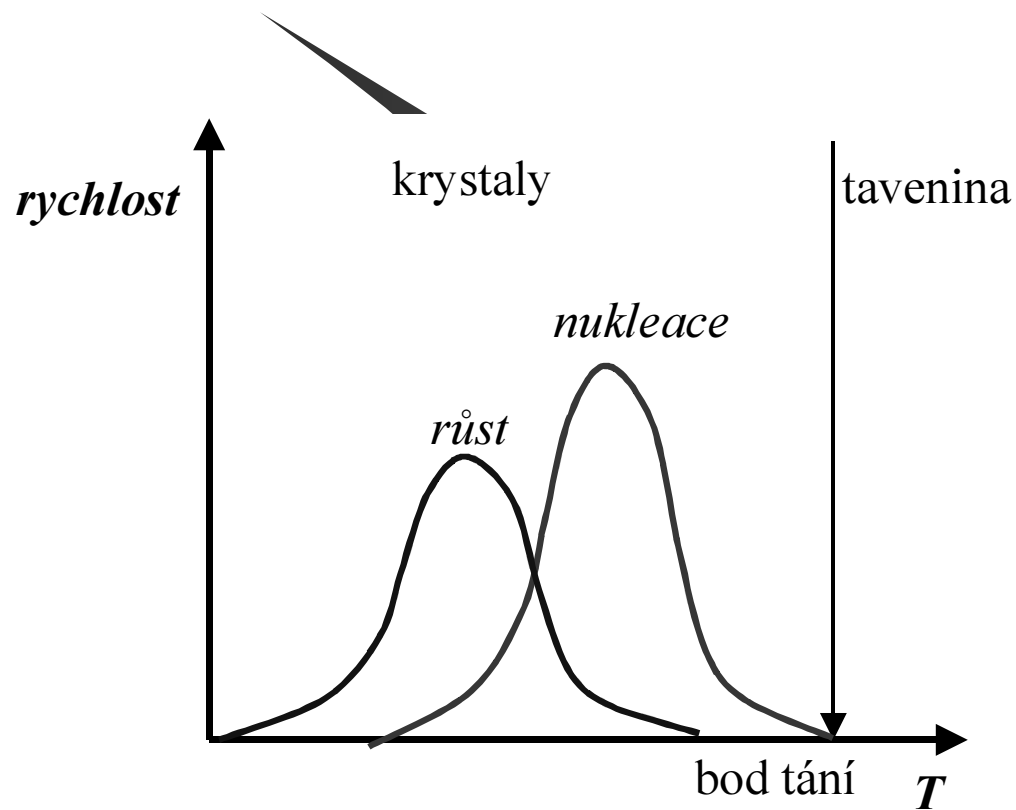
Krystalizace

Růst krystalů



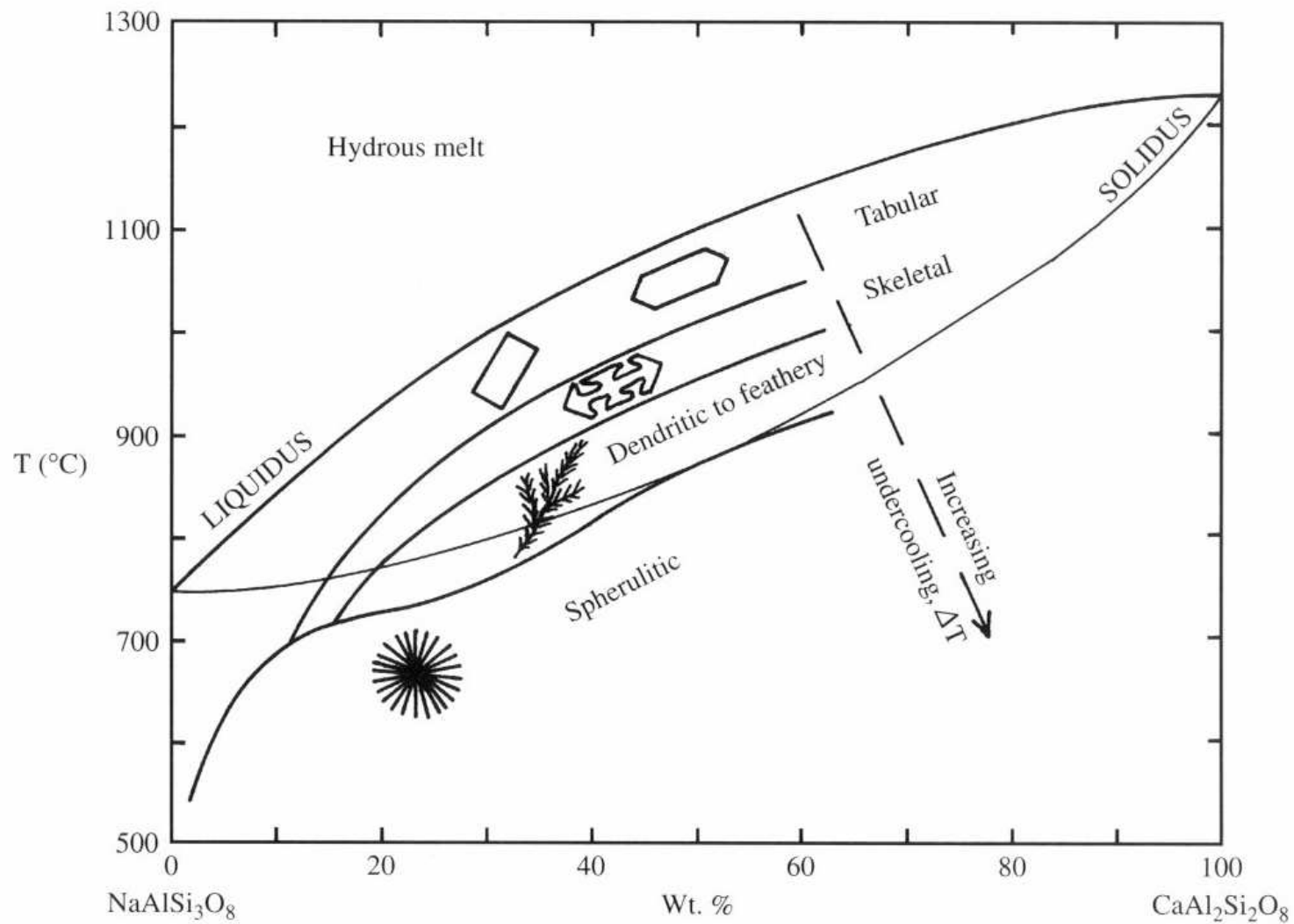
Josef Zeman

Velikost krystalů:
rychlost nukleace - rychlost růstu



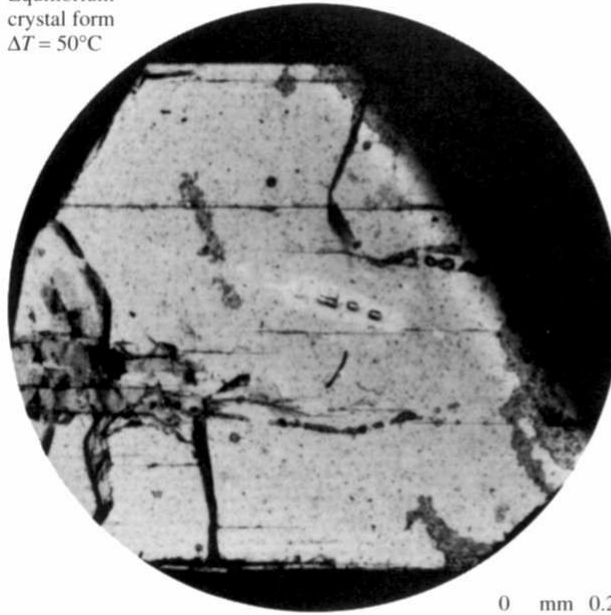
Krystalizace

Vliv podchlazení na tvar krystalů

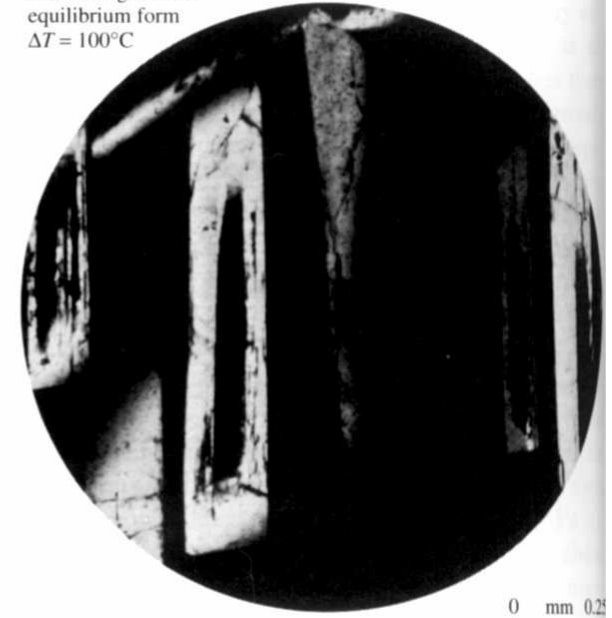


Krystalizace

(a)
Equilibrium
crystal form
 $\Delta T = 50^\circ\text{C}$



(b)
Skeletal crystals,
more elongate than
equilibrium form
 $\Delta T = 100^\circ\text{C}$



(c)
Dendritic crystals
 $\Delta T = 200^\circ\text{C}$

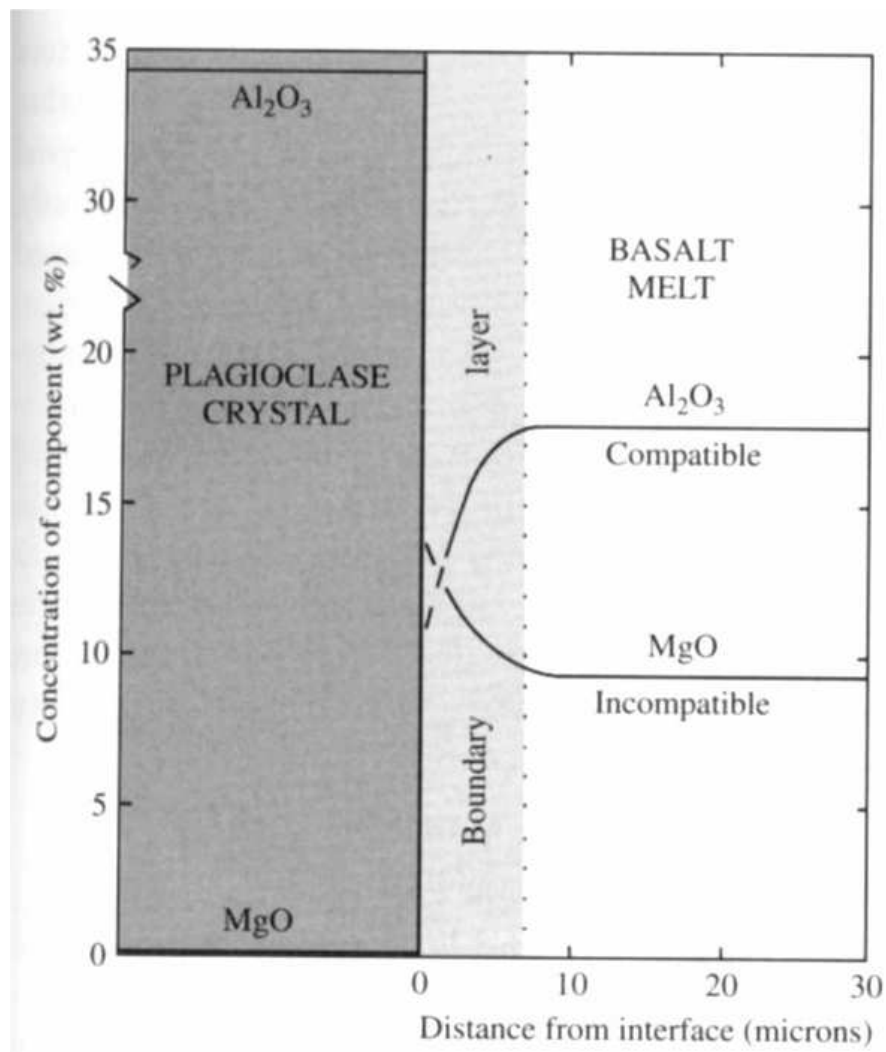


(d)
Spherulites
 $\Delta T = 430^\circ\text{C}$

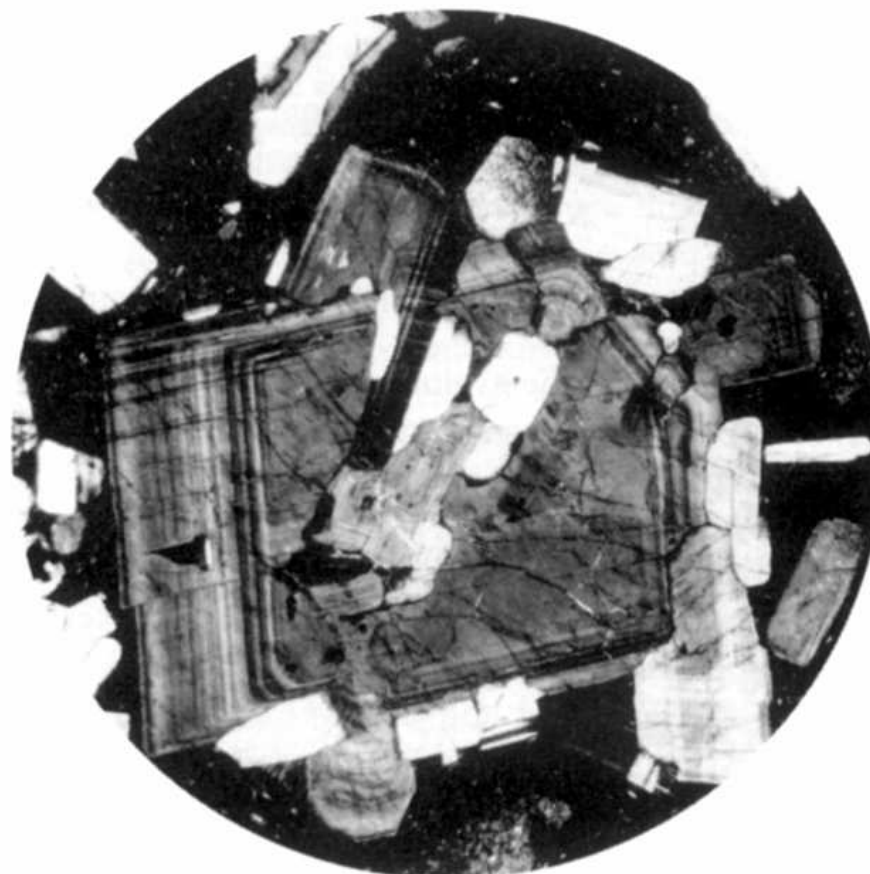


Krystalizace

Gradient složení v povrchové vrstvě



Oscilační zonálnost



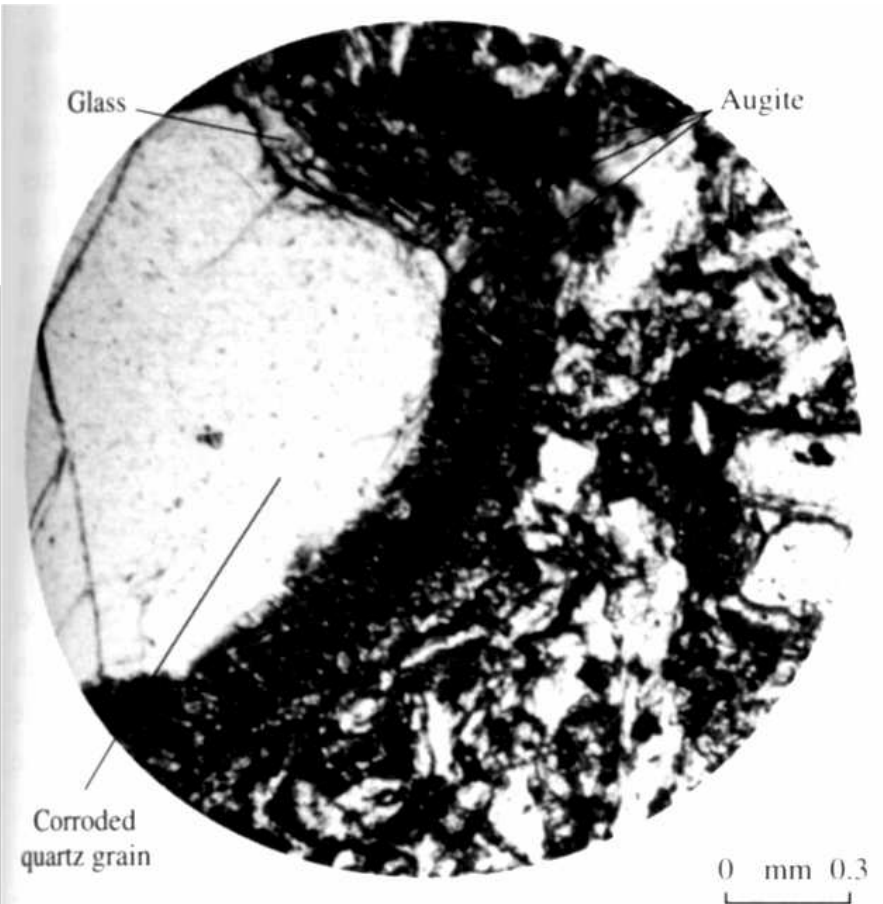
Sekundární procesy vedoucí ke změnám velikosti a tvaru krystalů

Rozpouštění krystalů

Resorpční reakce

Mísení různých magmat

Asimilace

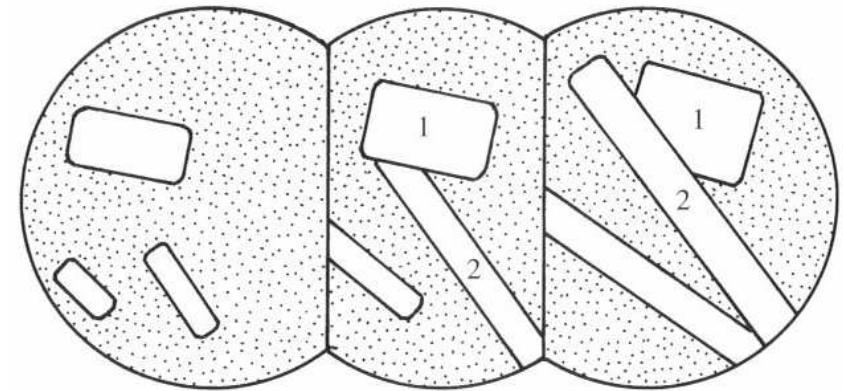
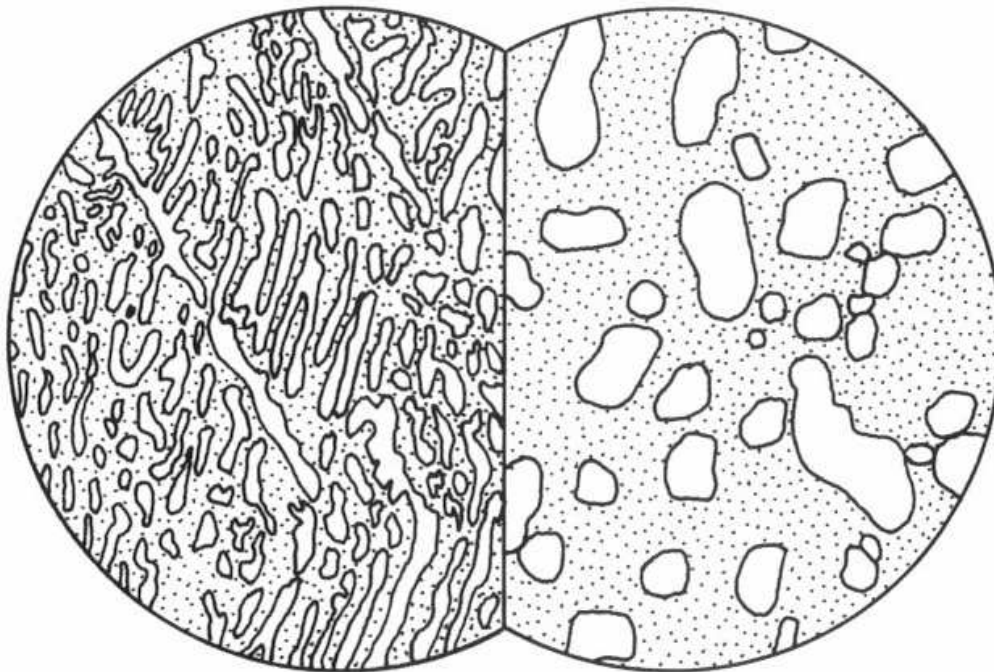


Sekundární procesy vedoucí ke změnám velikosti a tvaru krystalů

Dosažení minimální hodnoty Gibbsovy funkce povrchu

Modifikace velikosti zrn

Ostwaldovo zrání



Pozor na interpretaci!

Amonium thiokyanát – modelový systém krystalizace silikátových tavenin při nízkých teplotách

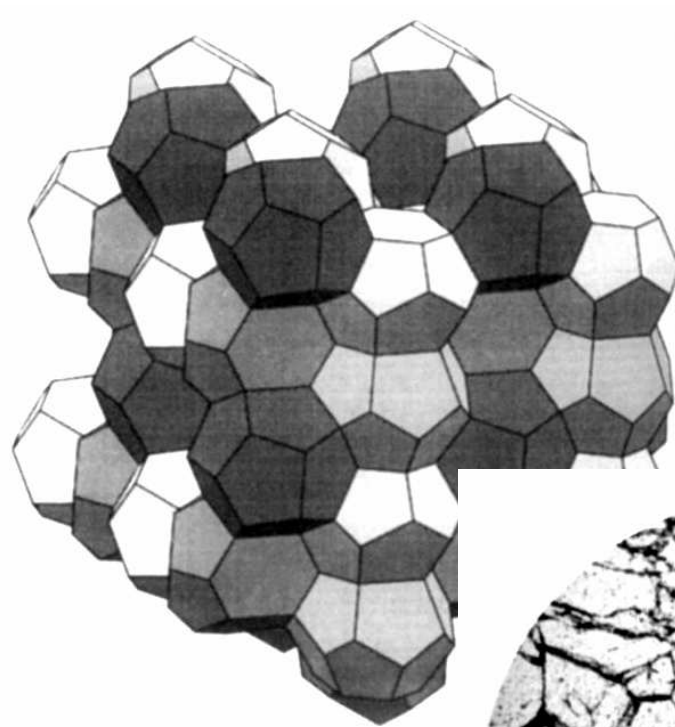
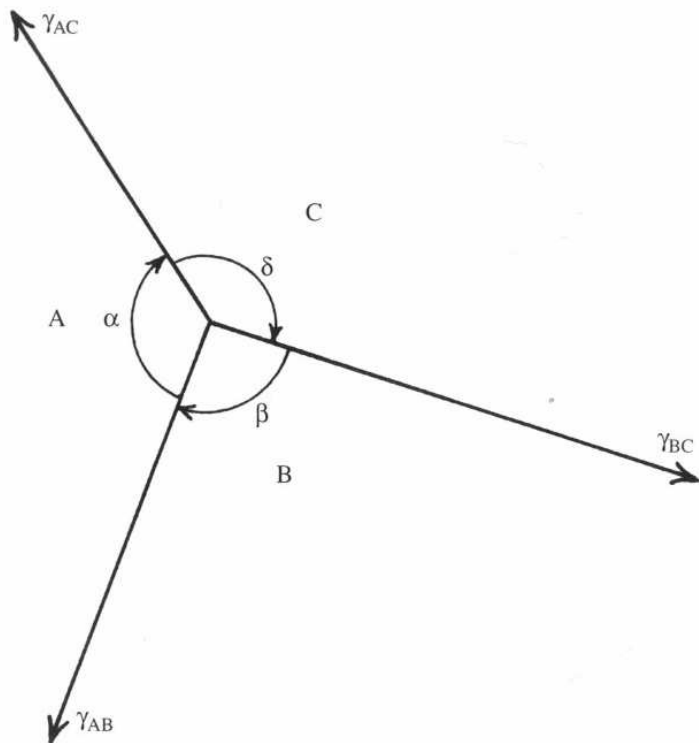
Josef Zeman

Sekundární procesy vedoucí ke změnám velikosti a tvaru krystalů

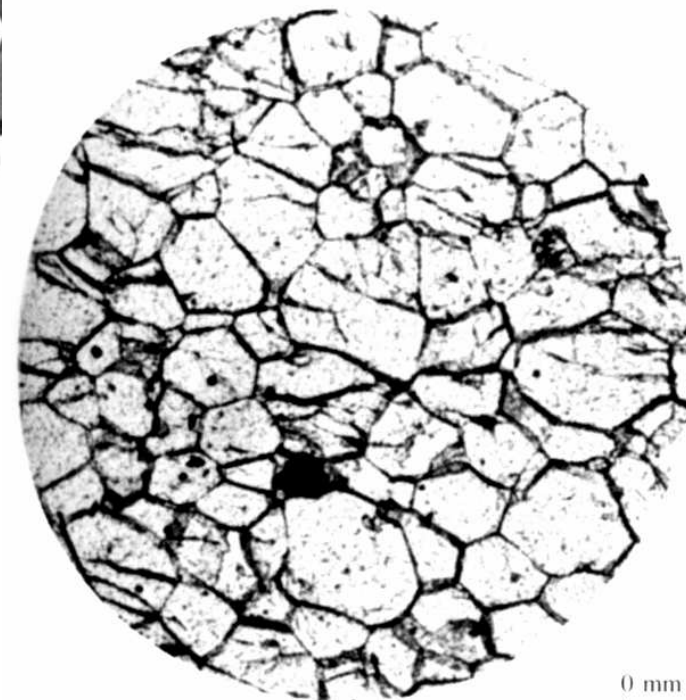
Modifikace hranic zrn

$$\frac{\gamma_{AB}}{\sin \alpha} = \frac{\gamma_{BC}}{\sin \beta} = \frac{\gamma_{AC}}{\sin \gamma}$$

Při stejném povrchovém napětí úhel kolem 120°.



Olivín v dunitu



Odplynění a fragmentace magmatu

Podobné krystalizaci

**Nebyla pozorována homogenní nukleace
bublin**

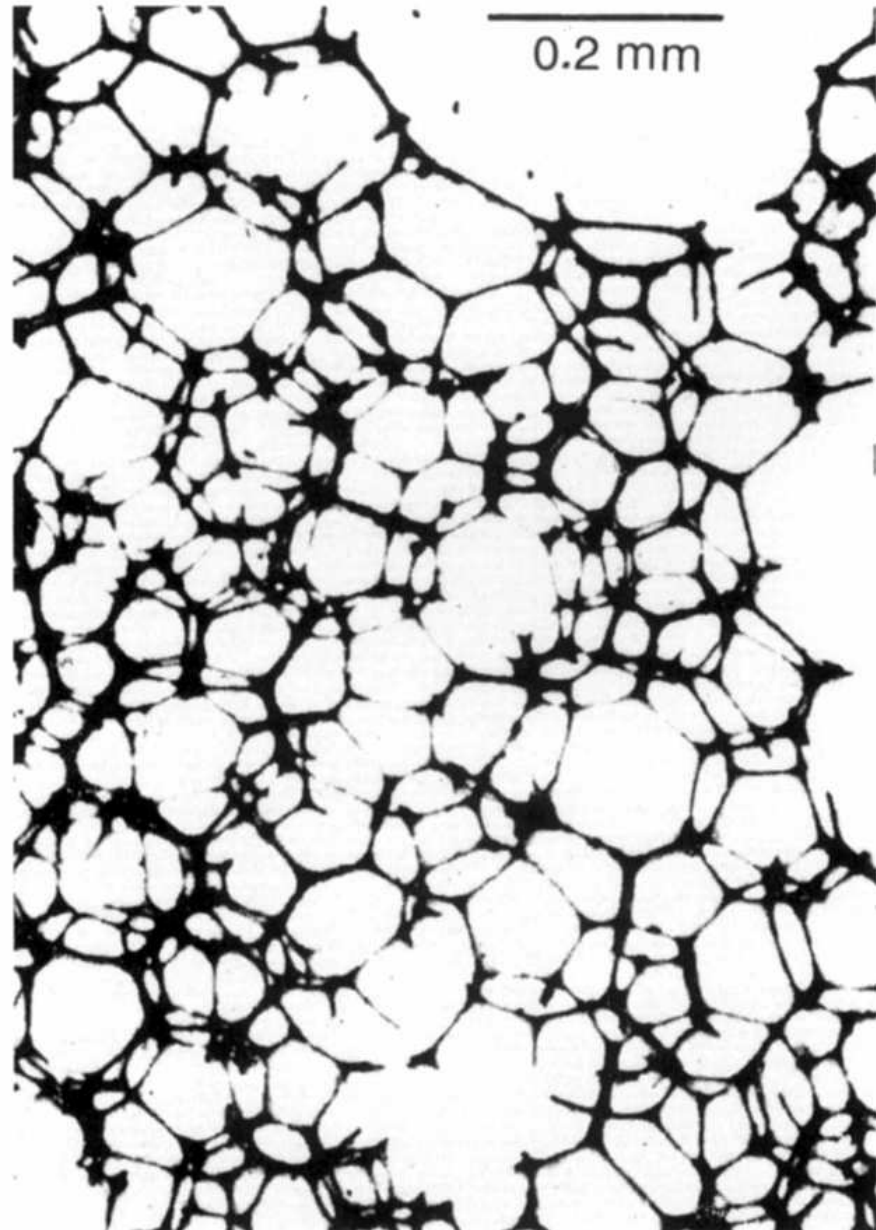
**Heterogenní nukleace – $\Delta P = 1$ MPa,
hustoty 10^6 bublin/cm³**

**Růst – mohou narůst až 10 m
průměru**

**Uniformní kulové – vyplní maximálně
74 % objemu**

Různě velké – 85 %

**Výjimečně – reticulit (v bazaltech) –
98 %**



Odplynění a fragmentace magmatu

Podobné krystalizaci

Nebyla pozorována homogenní nukleace bublin

Heterogenní nukleace – $\Delta P = 1 \text{ MPa}$,
hustoty 10^6 bublin/cm^3

Běžný povrch pum kolem $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ –
skleněná tabule o povrchu 1 m^2 a tloušťce
 $0,87 \text{ um}$.

Růst bublin závisí na:

Viskozitě taveniny –
odpor vůči objemové
expanzi.

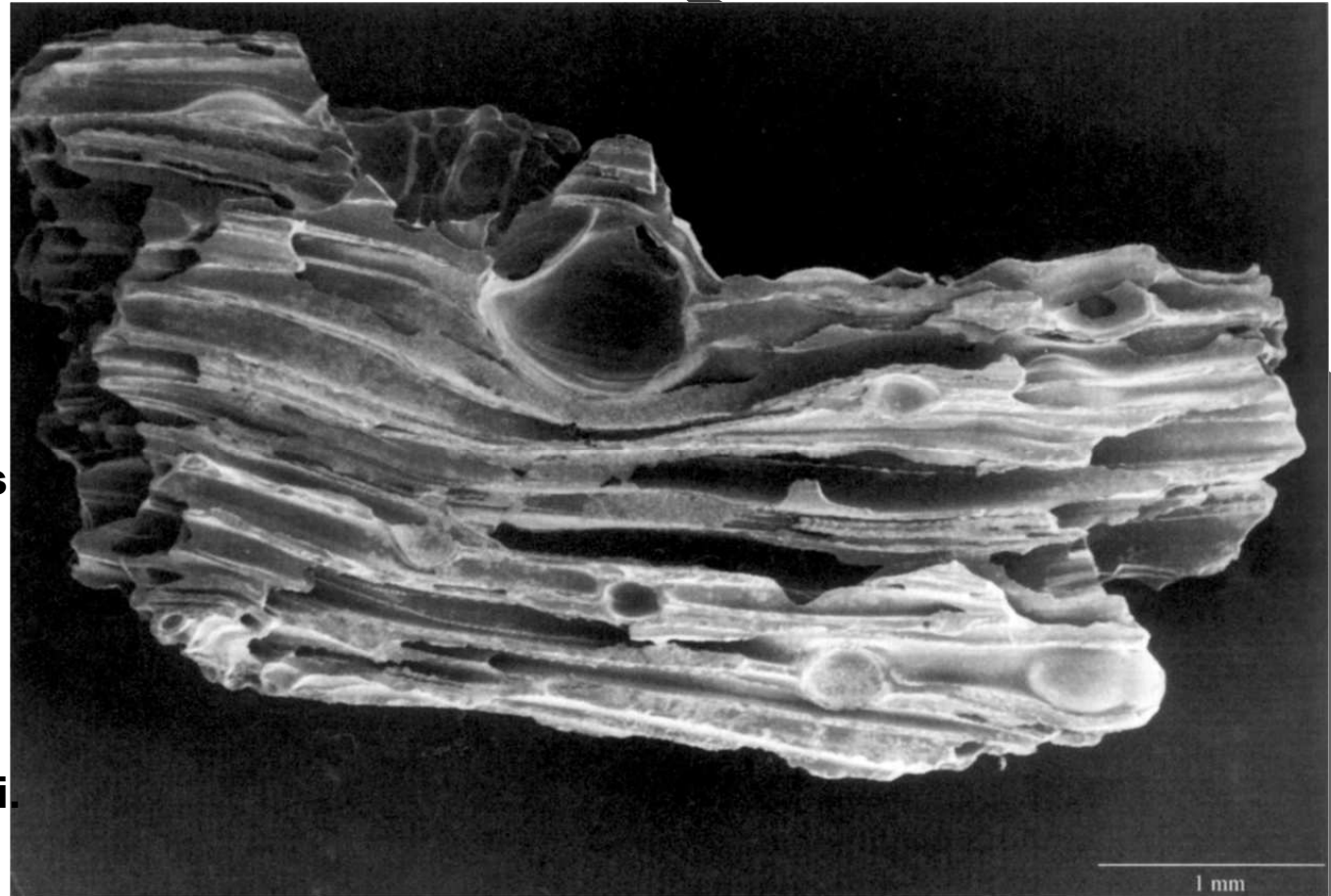
Koalescenci (splynutí)
více bublin.

Difuzi těkavých látek přes
stěny bublin.

Ostwaldově zrání.

Rychlosti výstupu
magmatu.

Koncentraci těkavých
látek a jejich rozpustnosti.



Nepravidelný tvar bublin důsledkem viskozity a toku.