



Преразпределение на химичните компоненти в базалтови стопилки под действието на постоянно електрическо поле

Н. Зидаров, Й. Муховски, М. Тарасов

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София;
e-mail: nzidarov@clmc.bas.com, jmouhovski@clmc.bas.bg, mptarassov@clmc.bas.bg

Широко разпространено е мнението, че конвективните потоци в магмените камери и многокомпонентната химична дифузия водят до хомогенизация на стопилките (Мюллер, Саксена, 1980), а различията в състава на скалите се дължат на смесване на магми, което може да бъде механично (mingling) или химично (mixing), както и на тяхната контаминация. Предполага се съществуването на механизми на фракциониране по време на кристализационната диференциация, които обясняват различията в химичните състави на последователно образуващи се наставки на плутоните или последователното изливане на лави с различен състав. Трудно обясними обаче остават напр. химичните нееднородности в съставите на базичните дайкови скали, в които напречните профили показват неравномерно разпределение на петрогенните елементи, както и различията в химичния състав на приконтактните части на магмените тела с този от вътрешността им. За обяснение на това явление по-рано беше предложена хипотеза (Zidarov *et al.*, 2001), според която горещите магмени камери (независимо от размера и формата им) и вместиците ги по-студени скали представляват термоградиентна система, в която може да възникне термоелектродвижеща сила. Съществуването на природни електрически полета, свързани очевидно именно със значителни термични градиенти, е доказано в районите на някои действащи вулкани (Хайретдинов, 1990). Различията в електричните потенциали са предпоставка за протичане на масотранспортни процеси с електрохимичен характер и формиране на химични нееднородности в стопилката, което може да окаже съществено влияние и върху последващата кристализационна диференциация. Оценката на влиянието на електрическите полета и предизвиканата от тях йонна миграция върху преразпределението на химичните компоненти в природни

магмени стопилки е трудна задача. Едно възможно решение на проблема е изследването в лабораторни условия на масотранспортните процеси в силикатни стопилки при вариращи температура и интензитет на постоянното електрическо поле, на което е посветена и настоящата работа.

Материал и експериментална техника

Изходен материал за изследванията е базалт от находище Буково със състав (в wt.%): SiO₂ – 41.45, TiO₂ - 2.61, Al₂O₃ - 11.87, Fe₂O₃ - 5.18, FeO - 7.84, MnO - 0.16, MgO - 11.3, CaO - 11.25, Na₂O - 3.22, K₂O - 1.63, P₂O₅ - 0.85 и H₂O - 0.56. Съдържание на тривалентното желязо спрямо общото количество (Fe³⁺/ΣFe = 0.41) бе определено с прилагането на Мьосбаурова спектроскопия. То бе стабилизирано на около 0.94 след фино смилане на базалтовите проби, разтопяване на получената прахообразна маса в платинен тигел и поставяне на стопилката в равновесие с въздуха достатъчно време, за да се фиксира начална летливост на кислорода, обезпечаваща стабилни окислителни условия за желязото. По този начин съдържанието на вода в изходния материал бе сведено под 0.4 wt.%, т.е. до “сух” (обезводнен) базалт.

Експериментите бяха проведени във въздушна среда в специално конструирана апаратура, включваща пещ, обезпечаваща в средната си част практически хомогенно термично поле, при стъпково нагряване до 1770 К, керамични (корундови) и платинени тигли, устройство за манипулиране с тиглите и измерителни прибори. Хомогенността на термичното поле в средата на нагревателната зона бе установена при измерването на аксиалния и радиалния температурни профили на пещта. Незначителните температурни градиенти в тази част от пещта (съответно 0.5 К/см и 0.2 К/см) предопределиха

пренебрежими температурни вариации в тиглите от по 0.2 K – във вертикално, и 0.1 K – в хоризонтално направление. Като електроди в правоъгълните керамични тигли с размери 5.6x5x6 mm и 5.6x5x40 mm бяха използвани еднакви по големина платинени пластинки, прикрепени към срещуположните стени на тигела. В платинените тигли цилиндричният корпус с диаметър 14 и височина 15 mm играеше ролята на анод, а за катод бе използвана платинена нишка, фиксирана по аксиалната ос. Такава конфигурация осигуряваше минимална поляризация на анода поради много по-голямата му активна повърхност в сравнение с тази на катода. Референтните проби бяха получавани в корундови тигли без електроди. Потенциалът на приложеното електрично поле бе задаван и фиксиран чрез чувствителен потенциометър. “Вътрешното” напрежение на електродите бе измервано с помощта на високоомен волтметър. Протеклият през стопилката ток бе измерван чрез нискоомен мултиметър Thurlby 1905, позволяващо регистрирането и съхраняването на до 100 стойности на тока във времето при минимален период от 0.33 s. Извеждането на масивния керамичен носач с тиглите от нагревателната зона бе осъществявано ръчно с помощта на специално задвижващо устройство за време по-малко от секунда. Два мощни вентилатора обдухваха интензивно токозахранващите пещта щини и носача с тиглите след изтеглянето му от нагревателната зона. Температурата по време на охлаждането бе контролирана с две отделни термодвойки. Измерителният край на първата бе позициониран да контактува с дъното на ладите, докато този на втората бе фиксиран с помощта на специално приспособление на 12 mm над тиглите. Напрежението на електродите бе изключвано след охлаждане на материала до 35°C. Поляризацията на платинените електроди бе предварително определена при потенциостатични условия в зависимост от температурата на стопилката и при изотермични условия – при вариране на прилагания върху клетката потенциал. Съпротивлението на захранващите клетката платинени жици бе пренебрежимо в сравнение с това на базалтовата стопилка.

След завършване на експериментите охладените тигли бяха разрязвани на сегменти, в които, след тяхното полиране, бе изследвано разпределението на елементите по площ и профили с помощта на електронносондов микроанализ.

Поляризация на електрохимичната клетка

Необходимо условие за изграждането на коректен математичен модел на масотранспортните процеси е изследването на общата поляризация на електрохимичната клетка (тигел) и връзката ѝ с интензитета на приложеното електрично поле и температурата на стопилката. Известно е, че концентрационната поляризация има определящо значение при електролизата на йонни силикатни стопилки (Делимарский, 1986). По правило тя доминира над останалите видове поляриза-

ции (активационната, омическата и реакционната), характерни за различните стадии на електрохимичните реакции, но в някои случаи (при ниска скорост на предхождащи или последващи ги химически реакции) може да се окаже съизмерима и дори с по-малък принос от този на реакционната поляризация в общата поляризация на електрохимичната клетка. Делимарский (1986) подчертава освен това, че в повечето случаи поляризацията на катода съществено превишава тази на анода. На базата на тези факти бе прието, че концентрационната поляризация на платинения катод практически обуславя общата поляризация на клетката с базалтовата стопилка.

За правоъгълните керамични тигли тя бе определена от зависимостта:

$$\Delta\zeta_i = RT/z_i F \ln(C_{is}/C_{i0}) \quad (1),$$

където z_i е броят на обменените електрони върху електрода за дадения вид йони, R е универсалната газова константа, F - числото на Фарадей, а отношението C_{is}/C_{i0} представя относителното изменение на парциалните концентрации в прикатодното пространство. Оказа се, че при действие на електрично поле със “слаб” до “умерен” интензитет ($E \leq 0.41$ V/cm) миграцията на йоните предизвиква забележими концентрационни промени в прикатодното пространство единствено за Fe и Mg (Zidarov *et al.*, 2001). В тези случаи от надлъжните профили на “замразени” базалтови образци бе определено: $C_{Fes}/C_{Fe0} \leq 0.85$ и $C_{Mgs}/C_{Mg0} \leq 0.944$, така че: $\Delta\zeta_{Fe}^{3+} \leq 7.4$ mV и $\Delta\zeta_{Mg}^{2+} \leq 4$ mV, при което за общата поляризация на клетката $\Delta\zeta$ ($T = 1604$ K) се получава: $\Delta\zeta = \Delta\zeta_{Fe}^{3+} + \Delta\zeta_{Mg}^{2+} \leq 11.4$ mV. Тази стойност на поляризацията е 20 пъти по-ниска от приложеното външно напрежение $U = E \cdot L_{cell} \leq 222$ mV ($L_{cell} = 0.542$ cm), което дава основание да се приеме постоянство на интензитета на електричното поле по дължината z на клетката $(\partial\phi/\partial z) = E = \text{const}$. На тази база бе изграден математичния апарат, с помощта на който са изследвани масотранспортните процеси в базалтовата стопилка.

Математични модели, описващи масотранспорта в базалтовите стопилки

Геометрията на керамичните тигли с два плоски успоредни електрода с активна площ около 0.4 cm² позволи да бъде използвано приближението на едномерен масотранспорт в направление, нормално към електродите, извършващ се под действието на концентрационни градиенти и градиент в потенциала на приложено външно електрично поле. Използван бе моделът на ефективните бинарни дифузионни коефициенти (ЕБДК), съгласно който всеки компонент и всеки от останалите компоненти образуват дифундираща двойка. Граничните условия се отнасят за полу-безкрайна дифузия и краевите ефекти на полето са пренебрегнати. Изменението на парциалната концентрация $C_i(z, t)$ във времето t по направлението z е

получено в удобна за изследване аналитична форма от М. Маринов, работил активно по темата през периода 1998–2000 г. (Zidarov *et al.*, 2001). Намереният израз е използван за аналитично представяне на парциалните токове в електрохимичната клетка съгласно зависимостта:

$$J_i = z_i F D_{i,eff} [\partial C_i / \partial z] + (z_i F / RT) E C_i \quad (2),$$

а връзката им с общия ток J , измерен в електрохимичната верига, бе определена чрез релацията:

$$J_i = \tau_i J \quad (3),$$

където τ_i е електрическото число на пренос за съответния вид йони, пресмятано съгласно модела на Jakada, Schmalzried (вж. Zidarov *et al.*, 2001).

Математичните представяния (2) и (3) са използвани за моделиране на масотранспортните процеси в изследваната базалтова стопилка.

Нестационарен масотранспорт в базалтовата стопилка

В началния момент на електролизата, дори при нисък интензитет на приложеното електрично поле, миграцията на йоните предизвиква поява на нарастващи концентрационни градиенти в прикатодното пространство, обусловени от бързата обмяна на електрони върху катода. Тези градиенти имат противоположно въздействие върху мигриращите йони, така че резултатният ток намалява във времето до установяване на равновесие между миграционната и дифузионната му компоненти. Продължителността на процеса зависи преди всичко от величината на приложеното външно напрежение, като през този начален период масотранспортът се изменя с времето, т. е. има нестационарен характер. Беше установено, че нестационарният характер на масотранспорта в изследваната базалтова стопилка се запазва в продължение на няколко часа при интензитет на електричното поле $E \leq 2.5 \text{ V/cm}$. При това положение, чрез фитване на измерените стойности на тока в математичния модел, представящ неговото изменение във времето, бе определен ЕБДК $D_{i,eff}$ за Fe и Mg. Тези два елемента бяха единствените компоненти на стопилката от т.н. “замразени” профили, на които бе установено наличие на значими отрицателни концентрационни градиенти в прикатодното пространство (Zidarov *et al.*, 2001). Като допълнителен параметър на фита бе включена концентрацията на йоните C_{is} в близост до повърхността на катода, тъй като може да се предположи, че увеличаващата се разлика в скоростите на миграция v_i и дифузия D_i при охлаждането на материала, съгласно уравнението на Нернст – Айнщайн:

$$v_i / D_i = (z_i F / RT) \cdot E \quad (4),$$

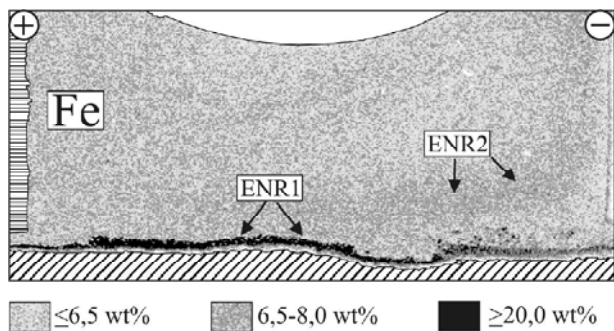
ще доведе евентуално до “замразен” профил, несъответстващ на този, установил се в течната фаза.

Средната стойност от двата най-добри фита за Fe

даде при $T = 1603 \text{ K}$ $D_{Fe,eff} = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ и за Mg - $D_{Mg,eff} = (2.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, които са близки до тези, посочени от някои автори, използвали класическата техника на Боуен за създаване на концентрационни градиенти в стопилката (Kress, Ghiorso, 1995). По правило най-добрите фитвания отговаряха на стойности за C_{is} , по-ниски от тези, определени от “замразените” профили на елементите. Това наложи прецизиране на математичния апарат чрез добавянето на два нови члена в диференциалните уравнения, отчитащи ламинарния поток на стопилката под действието на градиенти в нейната плътност (вискозен поток) и на обемни превръщания при електрохимичните реакции (Стефановски поток). Получените аналитични представяния за $C_i(z, t)$ и $J_i(t)$ позволиха да бъдат уточнени стойностите на електрическото число на пренос τ_i за Fe и Mg и броя на обменените електрони z_i (за Fe) чрез търсене на най-добрия фит в температурния интервал 1450–1604 K. Експериментите бяха извършени при “висок” интензитет на електричното поле ($E \geq 1.7 \text{ V/cm}$), характеризиращ се с положителни градиенти в прикатодното пространство на Mg и Ca. Установено бе, че τ_{Fe} е близко до 1, а z_{Fe} има стойности около 2.9. Уточнено бе, че молната част $X_{FeS} = C_{FeS} / C$ се променя в тесни граници, оставайки при това забележимо по-висока от тази, определена от “замразените” профили за Fe. Същевременно, най-добрият фит за ЕБДК на Fe-йони даде стойности до 250% по-високи от тези, намерени при слаби полета ($E \leq 0.4 \text{ V/cm}$). Този факт бе обяснен с кооперативното действие на всички концентрационни градиенти върху йонния транспорт на Fe и преди всичко на значителните по стойност положителни градиенти на Mg и Ca. Като причина за положителните градиенти на тези два елемента - структурни модификатори, е посочена възможността те да участват в масотранспорта преди всичко като зарядокомпенсиращи йони при инкорпорирането им в отрицателно заредени алумосиликатни структурни единици, обособили се при частичната деполимеризация на силикатната структура (Mysen, 2003).

Стационарен масотранспорт в базалтовата стопилка

Когато промените на тока с времето станат незначителни спрямо средната му стойност, масотранспортните процеси в стопилката могат да се считат за квазистационарни. Фиксираното в този случай разпределение на елементите показва, че докато в референтните проби нехомогенности има само в една тясна област с ширина 150–200 μm в близост до стените и дъното на ладията, то под въздействието на приложеното електрично поле настъпва преразпределение на компонентите на стопилката в една значителна част от обема ѝ. Характерът на това преразпределение зависи съществено от интензитета E на полето. Така напр. при $E = 1.84 \text{ V/cm}$ в разпре-



Фиг. 1. Разпределение на Fe по надлъжното сечение на проба от базалтово стъкло (експеримент при $E = 1.84 \text{ V/cm}$, 1603 K в керамичен тигел с дължина 0.542 mm).

деленията на Fe (основният структурен модификатор) ясно се различават зони на обогатяване ENR (потъмните) и на обедняване (по-светлите) (фиг. 1). Зоната на обогатяване ENR1 в долната част на тигела е свързана с кристализация на шпинелна фаза – процес, подлежащ на отделно специализирано изследване.

Прианодната част на базалтовото стъкло демонстрира хомогенно разпределение на Fe, чието съдържание съответства на неговото количество в изходната проба. Получената сложна картина на преразпределение му е резултат от кооперативното действие на различни електрохимически и химически реакции и масотранспортни механизми под въздействието на приложеното електрично поле. Стойностите на ЕБДК за Fe, определени от най-добрия фит на разпределението на елемента в прикатодното пространство, съвпадат (в границите на експерименталната грешка) с тези, които бяха намерени от най-добрия фит на зависимостта на тока от времето при интензитет на електричното поле $E \leq 0.4 \text{ V/cm}$.

Оценка на приноса на йонната миграция в преразпределението на химични компоненти (модел)

Изразът за пресмятане на парциалните плътности на тока J_i , който бе уточнен от нас на база на обобщените уравнения на Нернст-Планк за масотранспорта, съдържа параметри, които отчитат различните възможни механизми на масотранспорт в йонни стопилки (концентрационна дифузия, Стефановски поток, йонна миграция и вискозен поток). Той е записан във форма, съответстваща на решение на 1-ия закон на Фик и конкретно за Fe има вида:

$$J_{\text{Fe}} = (C \cdot D_{\text{Fe}}^{\text{eff}} / \delta) \cdot F_{\text{Fe}} \quad (5),$$

където C е средната молна концентрация на стопилката (mol/cm^3), δ - ширината на градиентната зона за елемента, а F_{Fe} - безразмерен фактор на транспорта за Fe, участващ в (5) на мястото на разликата в молните части на елемента в градиентната му зона. Представянето (5) даде възможност да се извърши оценка за приноса на всеки от възможните механизми на масо-

Таблица 1. Стойности на фактора на транспорт за Fe (F_{Fe}) за различни комбинации на масотранспортните процеси в базалтовата стопилка.

№	Конц. дифузия	Стефановски поток	Вискозен поток	Йонна миграция	F_{Fe}
1	+	+	+	+	1.029
2	+	+	+	-	0.022
3	+	+	-	+	1.027
4	+	-	+	+	1.097
5	+	-	+	-	0.022
6	+	+	-	-	0.019
7	+	-	-	+	1.096
8	+	-	-	-	0.018

транспорт в базалтовата стопилка като се използват данни от конкретен експеримент и се осъществи последователно отстраняване на един или няколко параметри, които фигурират в транспортния фактор F_{Fe} и характеризират съответните процеси. Използвайки данни от експеримент, проведен при 1603 K и $E = 1.84 \text{ V/cm}$ в правоъгълен керамичен тигел, бе установено (табл. 1), че в условията на въздействие на постоянно електрично поле с висок интензитет йонната миграция доминира съществено над останалите масотранспортни механизми в базалтовата стопилка. Тази тенденция се запазва и при слаби електрични полета с интензитет дори по-нисък от 0.2 V/cm както за Fe, така и за Mg.

Пресметната съгласно модела средната йонна скорост u_i , дефинирана чрез отношението на парциалния молен поток J_i към средната молна концентрация C_m , варира за Fe от $0.92 \cdot 10^{-3}$ до $4.54 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ при промяна на E от 0.41 до 1.84 V/cm . Близки стойности бяха пресметнати и за Mg-йони ($2.24 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ при $E = 0.41 \text{ V/cm}$).

При такива условия фронтът на движение за двата вида йони ще се премества на около 1 m за период от 24 часа и това би създавало ясно изразена нееднородност в химическия състав на базалтовата стопилка в “прикатодното” пространство, локализирано в периферната зона на магмените камери.

Заклучение

Извършеното експериментално изследване показва съществен принос на йонната миграция в преразпределението на химичните компоненти в базалтовата стопилка.

При слаби електрични полета ($E \leq 0.1 \text{ V/cm}$) скоростта на миграция за Fe и Mg (основните структурни модификатори на базалтовата стопилка) е съизмерима с тази на дифузията и двата процеса ще обуславят кооперативно характера на масотранспорта и преразпределението на съставлящите стопилката компоненти.

При “умерен” интензитет на електричното поле ($E \leq 1.7 \text{ V/cm}$) се проявява многокомпонентният харак-

тер на възникващата дифузия. С понижаване на температурата на стопилката и/или увеличаване на интензитета на електричното поле йонната миграция доминира във все по-голяма степен над останалите масотранспортни механизми. По този начин в условия на съществуване на природни електрически полета йонната миграция може да създаде първоначални химически нееднородности, обуславящи по-нататъшното преразпределение на веществото и хода на кристализацията в стопилката.

Изчислената средна скорост на йоните на желязото и магнезия (около 1 m за 24 часа) позволява да се предположи, че в редица случаи механизмът на йонна миграция в базалтовите стопилки може: (1) да тушира ефекта на конвекционните потоци в граничните области на магмените камери; (2) да се проявява в приконтактните части на лавовите потоци с подложката им или в близост до застиващата им повърхност; (3) да играе значима роля след внедряването по тектонски пукнатини на магми, формиращи дайкови тела.

Благодарности. Авторите са признателни на д-р П. Марчев за предоставената проба от базалт и за пълноценното сътрудничество с д-р М. Маринов и д-р Н. Зотов в началния етап от работата.

Литература

- Арсентьев, П. П., В. В. Яковлев, М. Г. Краченников, Л. А. Пронин. 1988. - *Физикохимические методы изучения металлургических процессов*. Москва, Металлургия, 512 с.
- Делимарский, Ю.К. 1986. - *Теоретические основы электролиза ионных расплавов*. Москва, Металлургия, 223 с.
- Хайретдинов, И. А. 1990. *Основы электрогеохимии магматических и метаморфических процессов*. Москва, Наука, 228 с.
- Chakraborty, S. 1995. Diffusion in silicate melts. - In: Stebbins, J. F., McMillan, P. F., Dingwell, D. B. (Eds.) *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts. Rev. Mineral.*, vol. 32. Miner. Soc. of America, Washington, DC, 411-504.
- Kress, V. C., M. S. Ghiorso. 1995. Multicomponent diffusion in basaltic melts. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 313-324.
- Mysen, B. O. 2003. Physics and chemistry of silicate glasses and melts. - *Eur. J. Mineral.*, 15, 781-802.
- Zidarov, N., J. Muchovski, M. Marinov, M. Tarassov, N. Zotov. 2001. - Ion-mass transport in anhydrous basaltic melts in an electric field. - *Chem. Geol.*, 174, 51-61.