

В. Н. Анфилов, В. К. Пуртов, Л. Г. Егорова

СПЕЦИФИКА ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ В СИЛИКАТНО-КАРБОНАТНЫХ СИСТЕМАХ

V. N. Anfilogov, V. K. Purtoov, L. G. Egorova

THE PECULIARITY OF THE PHASE RELATIONS IN THE SILICATE - CARBONATE SYSTEMS

The carbonate are the main components which take aktive participant in the process of the alkaline melts and rock formig. This is the reason ot many experimental investigation of the phase relations in the silikate-carbonate systems, but many experimental results are not correct because the authors do not take in acount the peculiarity of these systems, which are discussed in this paper. There are several important peculiarityes. 1. The carbonate and silicate components are able to form homogeneous melts upper temperature of liquidus and silikate-carbonate compounds and solid solution lower the temperature of solidus. 2. The solubility of some carbonates in H₂O decrease at high temperature and aspires to 0 at temperature more than 500 °C. 3. The special importance have the process of hydroliris and acid-base interaction between differents oxide components in the silikate-carbonate systems.

Карбонаты являются одним из главных компонентов при формировании щелочных магматических расплавов и пород. В последние годы петрологические модели учитывают возможность погружения в мантию в зонах субдукции больших объемов карбонатных пород и участие их в процессах плавления и мантийного метасоматоза [7, 14]. В связи с этим возрос интерес к экспериментальным исследованиям фазовых равновесий в силикатно-карбонатных системах, о чем свидетельствует большое число работ, опубликованных по этой проблеме [15, 18, 20]. К сожалению, во многих случаях авторы данных работ не учитывают особенности фазовых отношений в этих системах, связанные со спецификой взаимодействия карбонатов с силикатами, а также с процессами гидролиза карбонатов, протекающих в системах с водой. Большие проблемы возникают при интерпретации результатов экспериментов при работе закалочным методом. Это связано с тем, что карбонатные расплавы при закалке полностью

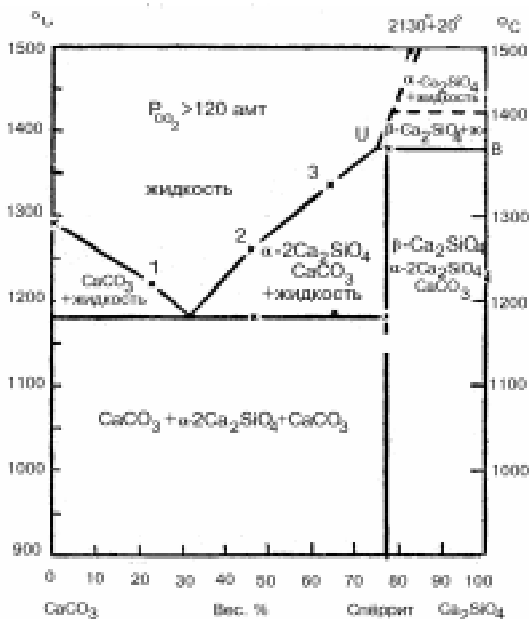


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе $\text{CaCO}_3\text{--Ca}_2\text{SiO}_4$ [13]

раскристаллизовываются, что приводит к неоднозначному толкованию фазовых отношений в продуктах закалки. В настоящей работе мы попытались обобщить экспериментальные данные по фазовым равновесиям в силикатно-карбонатных системах, сравнить термодинамические константы силикатов и карбонатов и, таким образом, наметить общие закономерности взаимодействия карбонатов с силикатами, которые контролируют фазовые равновесия.

Анализ фазовых равновесий в силикатно-карбонатных системах уместно начать с простейшей системы $\text{CaCO}_3\text{—CaSiO}_4$ (рис. 1). В этой системе образуется неустойчивое соединение — спелрит ($2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$), которое плавится инконгруэнтно. В области ликвидуса наблюдается полная взаимная растворимость компонентов. В системе имеется эвтектика состава 32 мас. % Ca_2SiO_4 — 68 мас. % CaCO_3 .

Аналогичный характер фазовых отношений наблюдается в системе $\text{CaCO}_3\text{—NaAlSiO}_4$ (рис. 2). Здесь также существует неустойчивое силикатно-карбонатное соединение $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{CaCO}_3$. Эвтектика в системе кальцит — нефелин сдвинута в сто-

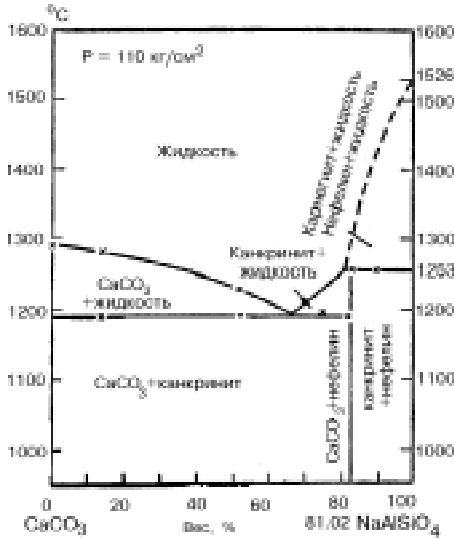


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе $\text{CaCO}_3 - \text{NaAlSiO}_4$ [13]

рону силикатного компонента и имеет состав 35 мас. % CaCO_3 , 65 мас. % NaAlSiO_4 . Выше ликвидуса критические явления в системе отсутствуют.

Более сложный характер имеют фазовые отношения в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. На рис. 3 приведена проекция поверхности ликвидуса на плоскость

$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Здесь также, как и в предыдущих двух системах, наблюдаются эвтектические фазовые отношения между компонентами, но в областях, примыкающих к вершинам Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 , они осложнены образованием твердых растворов $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SiO}_3$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

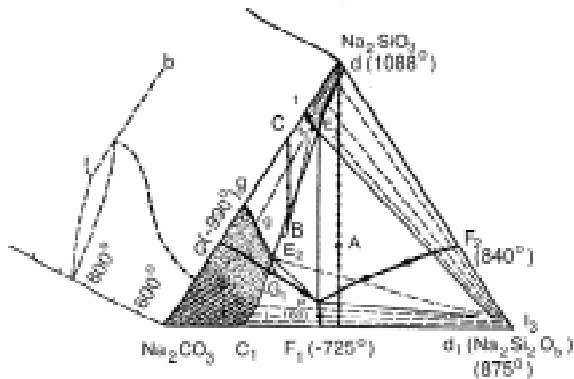


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [13]

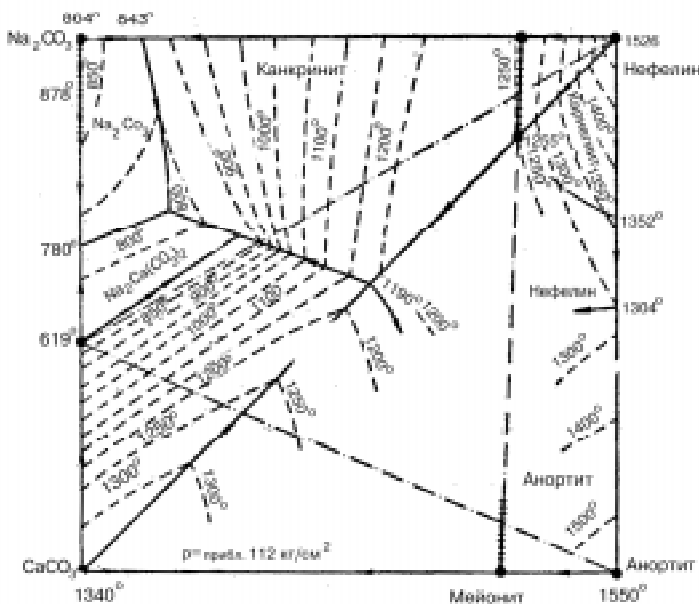


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса в системе $\text{CaCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaAlSiO}_4\text{--CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [13]

На рис. 4 приведена диаграмма фазовых равновесий в четверной системе $\text{CaCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaAlSiO}_4\text{--CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. И в этой сложной системе имеется тройная эвтектика с содержанием 17.3 мас. % NaAlSiO_4 , 32.3 мас. % CaCO_3 и 50.4 мас. % Na_2SiO_3 . В частных разрезах $\text{CaCO}_3\text{--CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--NaAlSi}_3\text{O}_8$ присутствуют химические соединения алюмосиликатов с карбонатами: $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$, которые образуют между собой две области ограниченных твердых растворов.

На рис. 5 приведена диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{CO}_3$, взятая из работы [17], которая вызывает большие сомнения. Не ясно, почему на диаграмме не фиксируется нефелин, который должен появляться в результате реакции



Появление нефелина должно привести к снижению температуры плавления силикатного компонента за счет образования

эвтектической смеси NaAlSiO_4 — Na_2CO_3 . В результате этого температура солидуса должна понизиться минимум до 843°C , а учитывая, что в системе появляется компонент $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, температура солидуса может понизиться до 725°C (рис. 3). Полным диссонансом в сравнении с приведенными на рис. 1—4 фазовыми равновесиями в силикатно-карбонатных системах является наличие широкой области несмесимости силикатного и карбонатного расплавов. Закалочный метод не пригоден для изучения фазовых равновесий в системах, где один из компонентов не способен переходить в стеклообразное состояние и при закалке полностью раскристаллизовывается. В этих условиях расплав, состоящий из силикатного и карбонатного компонентов, при закалке образует силикатное стекло, насыщенное кристаллами карбоната натрия и поле $\text{Ab} + \text{NC} + \text{L}_1 + \text{V}$ в действительности может иметь следующий состав: $\text{Ab} + \text{L}_1 + \text{V}$. Мы уже сталкивались с подобной ситуацией при ревизии экспериментальных данных Костера Ван Грооса и П. Уилли в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — NaF [16], где авторами была допущена обратная ошибка и продукты расщепления рассматривались как результат кристаллизации фторидного расплава [2].

Очень важной особенностью взаимоотношений между силикатным и карбонатным компонентами является их способность образовывать двойные соединения типа канкринита и твердые

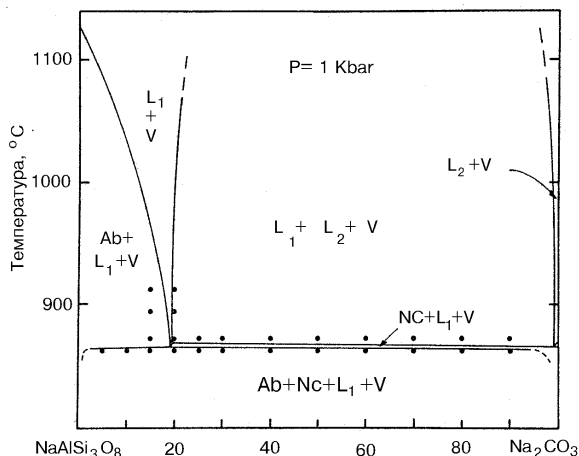


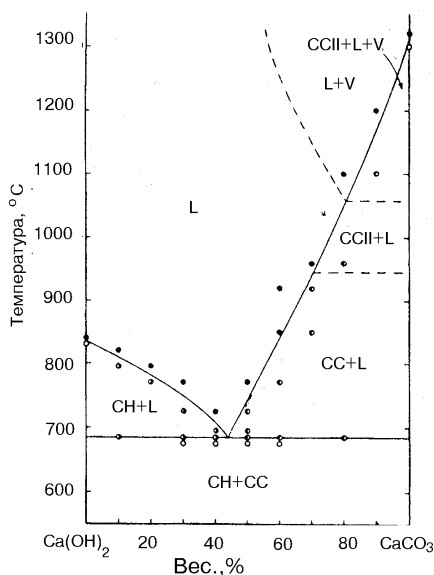
Рис. 5. Фазовые равновесия в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – Na_2CO_3 при давлении 1 кбар. По данным [17].

Ab — альбит, NC — карбонат натрия, L_1 — силикатный расплав, L_2 — карбонатный расплав, V — газовая фаза

растворы, как это имеет место в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. Это свидетельствует о структурной совместимости карбонатных и силикатных компонентов в твердом состоянии и вызывает большие сомнения о их взаимной антипатии в жидком состоянии, которая по данным [17] приводит к расслаиванию расплава.

Обратимся теперь к силикатно-карбонатным системам с водой. На рис. 6 и 7 приведены диаграммы фазовых равновесий в системах $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{CaCO}_3$ и $\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$. В области температур до 1000°C в первой системе наблюдаются простые эвтектические отношения с конгруэнтно плавящимися соединениями. Взаимная растворимость компонентов в эвтектической точке составляет приблизительно 45 мас. % CaCO_3 в расплаве $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Во второй системе эвтектика $\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ находится ниже 0°C и ее состав определяется растворимостью CaCO_3 в воде при низких температурах. Выше температуры ликвидуса CaCO_3 и H_2O смешиваются в любых пропорциях.

Более сложные фазовые отношения наблюдаются в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8). Эта система относится к системам 2-ого рQ типа, в которых присутствуют две критические точки P и Q. Растворимость Na_2CO_3 в воде в этой системе имеет сложную зависимость от давления и выше второй критической точки в ней реализуется 3-х фазное равновесие: кристаллы Na_2CO_3 и две флюидные фазы, одна из которых обогащена H_2O , другая — Na_2CO_3 . Важно отметить, что растворимость Na_2CO_3 в воде при давлении ниже 150 МПа с повышением температуры падает и при температуре

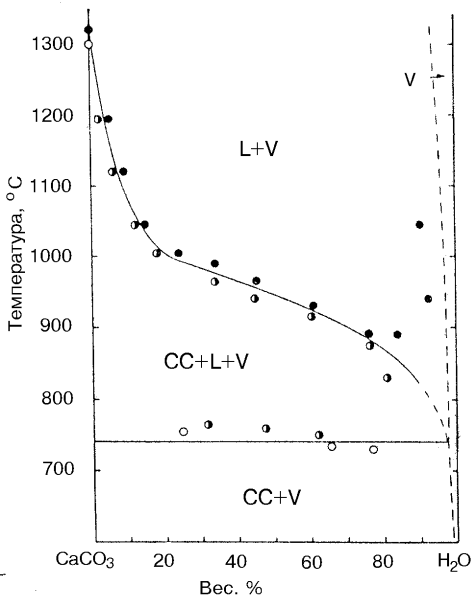


реализуется 3-х фазное равновесие: кристаллы Na_2CO_3 и две флюидные фазы, одна из которых обогащена H_2O , другая — Na_2CO_3 . Важно отметить, что растворимость Na_2CO_3 в воде при давлении ниже 150 МПа с повышением температуры падает и при температуре

Рис. 6. Фазовые равновесия в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{CaCO}_3$ [11].

CH — гидроксид кальция, CC — карбонат кальция, L — расплав, V — газовая фаза

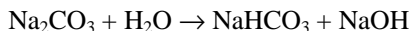
Рис. 7. Фазовые равновесия в системе $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при давлении 1000 бар [11]



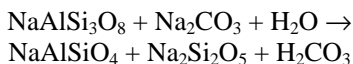
выше 500°C стремится к 0 [9]. Соответственно незначительным будет и влияние H_2O на температуру плавления Na_2CO_3 . В связи с этим диаграмма фазовых отношений в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, приведенная в работе [17], также является некор-

ректной. Более того, нам представляется, что закалочный метод для изучения фазовых равновесий в системах с обратной зависимостью растворимости от температуры вообще не пригоден. Эти же замечания можно высказать и по отношению к системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ [17].

Важной особенностью силикатно-карбонатных систем с водой является гидролиз карбонатов, который сопровождается образованием гидроксидов щелочных и щелочноземельных элементов



Гидролиз приводит к созданию щелочной среды, в которой алюмосиликатные минералы разлагаются с образованием щелочных силикатов.



Эта особенность карбонатов используется при синтезе кварца в гидротермальных карбонатных растворах, где перенос кремнезема осуществляется в виде растворимых карбонатов. При избытке щелочей в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ из раствора может

конденсироваться тяжелая жидкая фаза, обогащенная Na_2O и SiO_2 [4]. При температуре 700°C содержание H_2O в ней падает до 28.5 мас. % и она приобретает облик силикатного расплава [1]. В силикатно-карбонатных системах с водой появление этой фазы можно рассматривать как расслаивание. Область несместимости с участием щелочных флюидов была обнаружена нами в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [3]. Расслаивание в щелочно-карбонатно-силикатных системах с водой следует ожидать при давлениях больше 1600 МПа когда в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ возникают две фазы: водно-карбонатный флюид и карбонатно-водная жидкость (рис. 8).

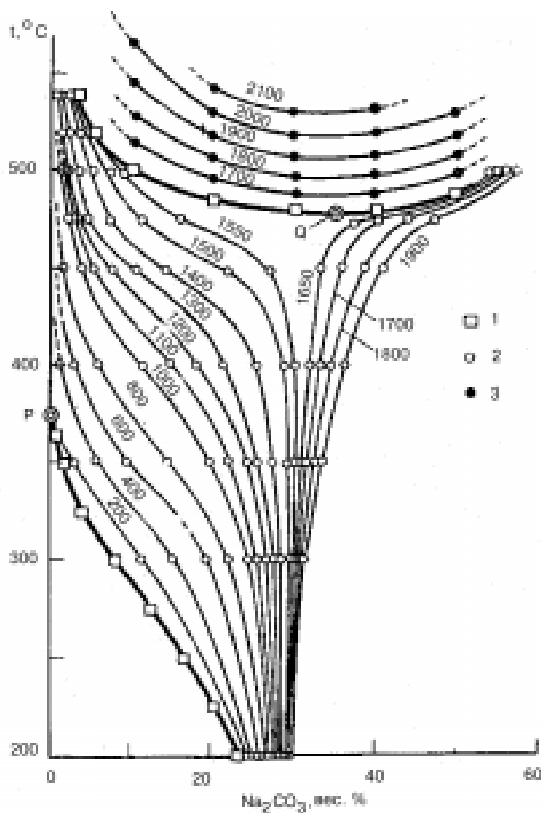
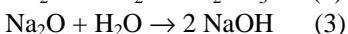
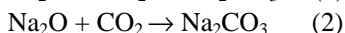
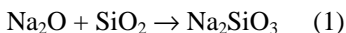


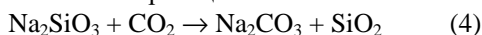
Рис. 8. Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$, проекция трехмерной модели на координатную плоскость $t-x$.

1 — трехфазное равновесие; 2 — двухфазное равновесие (кристаллы Na_2CO_3 + раствор); 3 — двухфазное равновесие (два раствора); числа у кривых — давление, kg/cm^2 . По данным [9]

Важную роль в магматических процессах с участием углекислоты и карбонатов играет кислотно-основное взаимодействие. Силикатные и силикатно-карбонатные расплавы являются оксидными системами и к ним в полной мере применимо определение кислот и оснований, предложенное Г. Люксом [12]. Согласно этому определению, в оксидных системах основаниями являются оксиды, способные отдавать ион кислорода, а кислотами оксиды, способные присоединить ион кислорода. Типичными примерами кислотно-основного взаимодействия в оксидных системах являются реакции:



Относительную кислотность оксидов SiO_2 , CO_2 и H_2O можно оценить по величине изменения свободной энергии в этих реакциях в стандартных условиях. На рис. 9 приведены изменения свободных энергий образования гидрооксидов, титанатов, карбонатов и фосфатов из оксидов, отнесенные к изменениям свободной энергии образования соответствующих силикатов. Значения ΔG для гидрооксидов, силикатов, титанатов, карбонатов и фосфатов взяты из справочника [8] и из работ [19]. Из рисунка следует, что вода по отношению к SiO_2 является слабым основанием: так как $\Delta G^{\text{гидрооксид}} / \Delta G^{\text{силикат}} < 1$. Кислотно-основные свойства TiO_2 и SiO_2 очень близки $\Delta G^{\text{титан}} / \Delta G^{\text{силикат}} \sim 1$. CO_2 и P_2O_5 выступают по отношению к SiO_2 как кислоты. Исходя из этого равновесия в изокатионных реакциях типа:



будут смещены вправо. Естественно, что это условие будет выполняться только при низких температурах или при высоком парциальном давлении CO_2 , достаточном, чтобы подавить термическую диссоциацию карбоната. Явления низкотемпературной карбонатизации силикатов широко развиты в природе, особенно в ультраосновных породах, где по оливину развиваются карбонаты и происходит образование кварца. Аналогичный процесс наблюдается в волластонитовых скарнах Дальнегорского месторождения, где по волластониту развивается кальцит и кварц.

В реакциях с разными катионами процесс будет направлен таким образом, чтобы CO_2 был связан с сильным основанием, а SiO_2 с более слабым:



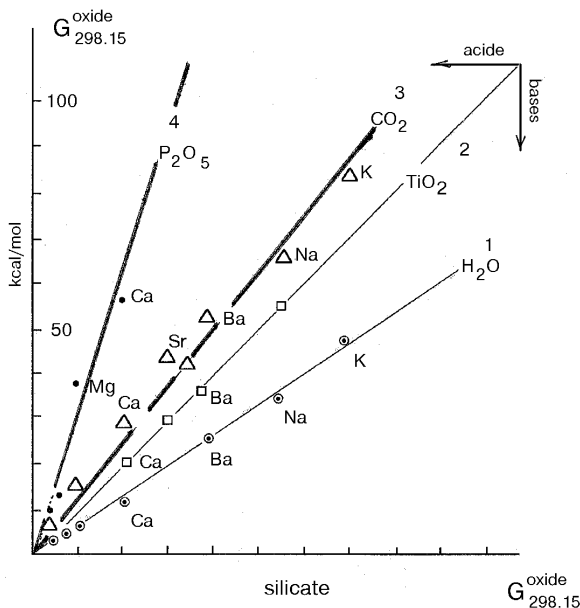


Рис. 9. Соотношения между стандартными свободными энергиями образования оксидных соединений.

При растворении CO_2 в силикатном расплаве часть кислорода от оксидов металлов переходит к CO_2 с образованием карбонатных комплексов, например:



В результате этого степень полимеризации силикатного расплава возрастает. Аналогичное явление наблюдалось нами при взаимодействии с силикатным расплавом P_2O_5 [5]. В кислых алюмосиликатных расплавах этот процесс может привести к смещению состава расплава в плюмазитовую область и даже к кристаллизации корунда. В расплавах основного состава при растворении CO_2 образуются карбонатно-силикатный расплав, в котором силикатная часть более полимеризована чем исходный расплав и, во всяком случае, свободная углекислота не в состоянии изменить состав силикатного расплава таким образом, чтобы из него кристаллизовались парагенезисы щелочных пород. Полимеризация расплава основного состава при растворении CO_2 прекрасно иллюстрируется фазовыми отношениями в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ –

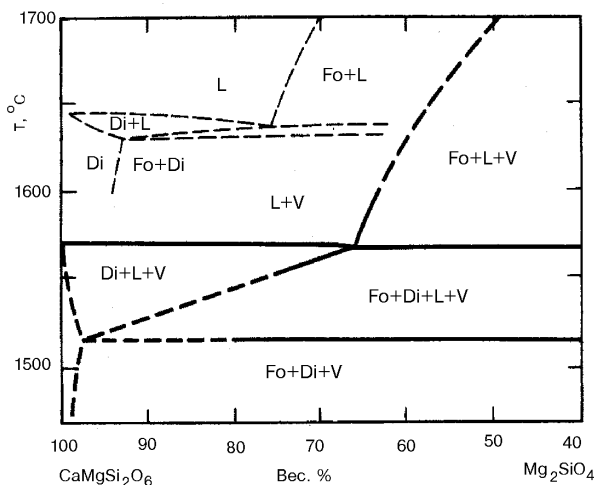
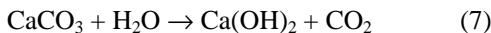


Рис. 10. Фазовые равновесия в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ [6].

Система с избытком CO_2 (сплошные и жирные пунктирные линии) сопоставляются с отношениями плавкости в отсутствие летучих (тонкий пунктир). Di — диопсид, Fo — форстерит, L — расплав, V — паровая фаза

MgSiO_4 , где растворение CO_2 приводит к расширению поля кристаллизации диопсида в область составов богатых Mg_2SiO_4 (рис. 10).

Особую роль карбонаты играют в процессах образования щелочных пород. Проблема генезиса щелочных пород заключается в необходимости перевода кварцсодержащих минеральных ассоциаций в бескварцевые фельдшпатоидные парагенезисы. Это возможно только в том случае, если в паре с карбонатами в процессах кислотно-основного взаимодействия участвует вода. Наиболее наглядно переход к фельдшпатоидным парагенезисам иллюстрируется фазовыми равновесиями в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (рис. 11). При взаимодействии CaCO_3 с водой в системе протекают реакции :



При увеличении содержания CaCO_3 в системе происходит замена Na на Ca в плагиоклазе:



гидролиз карбоната натрия:



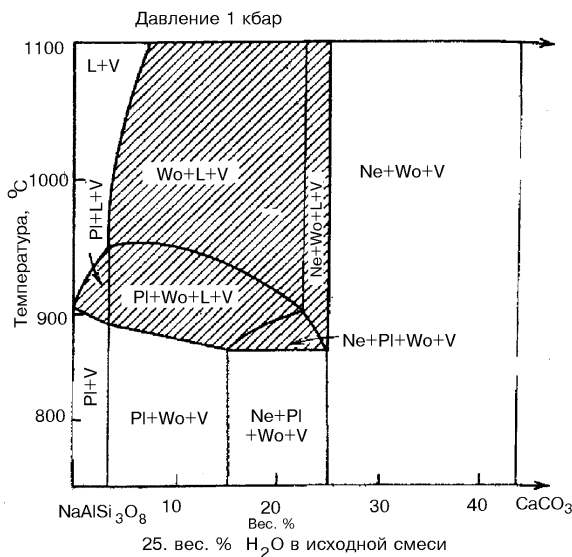


Рис. 11. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – CaCO_3 – H_2O при давлении 1 кбар. [10].

Pl — плагиоклаз, Wo — волластонит, Ne — нефелин, L — расплав, V — паровая фаза

и образование нефелина:



Избыточный кремнезем альбита связывается в волластонит или дисиликат натрия. Последний имеет высокую растворимость в водном флюиде и собственной фазы не образует. Таким образом, щелочные парагенезисы образуются в результате окислотно-основного взаимодействия между силикатами, карбонатами и водой. Щелочной фон среды задается гидролизом карбонатов и переходом избыточного кремнезема из силикатного расплава во флюидную фазу.

Выводы

1. Карбонаты и силикаты являются структурно совместимыми компонентами. В твердом состоянии они образуют двойные соединения типа канкринита, в жидком состоянии они способны образовывать гомогенные расплавы, устойчивые в широком диапазоне составов.

2. Фазовые равновесия в силикатно-карбонатных системах с водой определяются двумя факторами: растворимостью карбоната в воде и направленностью процесса гидролиза карбоната.

3. В ряду кислотности карбонаты занимают положение между кислотным оксидом P_2O_5 и нейтральным по отношению к SiO_2 диоксидом титана TiO_2 .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 99-05-65408.

Литература

1. Анфилов В. Н., Абрамов В. А., Коваленко В. Н., Огородова В. Я. Фазовые отношения в агпаитовой области системы $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при давлении 1000 кг/см^2 // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 4. С. 944—947.

2. Анфилов В. Н., Бобылев Н. Б., Анфилова Г. И., Зюзева Н. А. Строение и свойства силикатно-галогенидных расплавов. М.: Наука, 1990. 109 с.

3. Анфилов В. Н., Волков А. Ю., Быков В. Н., Эрлих Э. Н. Ликвация в системе $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ // Уральский минералогический сборник № 5. Миасс: ИМин, 1995. С. 270—278.

4. Бутузов В. П., Брятов Л. В. Исследование фазовых равновесий части системы $H_2O-SiO_2-Na_2CO_3$ при высоких температурах и давлениях // Кристаллография. 1957. Т. 2. № 5. С. 670—675.

5. Быков В. Н., Анфилов В. Н., Хохряков Н. А., Березикова О. А. Высокотемпературное взаимодействие метафосфатов щелочных металлов с силикатами и солевыми расплавами // Расплавы. 1991. № 2. С. 114—117.

6. Гиттинс Дж. Фельдшпатоидные щелочные породы // Эволюция изверженных пород. М.: Мир, 1983. С. 344—380.

7. Козарко Л. Н. Щелочной магматизм в ранней истории Земли // Петрология. 1998. № 3. С. 251—258.

8. Наумов Г. В., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М.: Изд-во АН СССР. 1974. 239 с.

9. Равич М. И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974. 152 с.

10. Уилли П. Дж. Ассимиляция известняков // Щелочные породы. М.: Мир, 1976. С. 330—347.

11. Уилли П. Дж., Таттл О. Ф. Система $CaO-CO_2-H_2O$ и происхождение карбонатитов // Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М.: ИЛ, 1963. С. 66—125.

12. Шварцман Л. А., Томилин И. А. Кислотно-основные свойства металлургических шлаков // Успехи химии. 1957. Т. 26. № 5. С. 554—567.

13. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: ИЛ, 1962. 1055 с.

14. *Barker D. C.* Consequences of recircled carbon in carbonatites // *Canad. Mineralogist*. 1996. V. 36. P. 373—388.
15. *Dalton J. A., Wood B. J.* The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 1993. V. 119. P. 511—525.
16. *Koster van Groos A. F., Wyllie P. J.* Melting relation in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--NaF--H}_2\text{O}$ // *J. Geol.* 1968. V. 6. № 1. P. 50—70.
17. *Koster van Groos A. F., Wyllie P. J.* Liquid immiscibility in the join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ and its bearing on the genesis of carbonatites // *Amer. J. Sci.* 1968. V. 266. № 12. P. 932—967.
18. *Otto J. W., Wyllie P. J.* Relationships between silicate melts and carbonate-precipitating melts in $\text{CaO--MgO--SiO}_2\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ at 2 kbar // *Mineral. and Petrol.* 1993. V. 48. P. 343—365.
19. *Tardy Y., Garrels R. M.* Prediction of Gibbenergies of formation of compounds from elements — II Moxovalent and divalent metal silicates // *Geochemica et cosmochemica Acta*, 1977. V. 41. № 1. P. 87—92.
20. *Wyllie P. J., Lee W. J.* Model system controls on conditions for formation of magnesiocarbonatite and calciocarbonatite magmas from the mantle // *Journal of petrology*. 1998. V. 39. № 11—12. P. 1885—1893.