

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

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ
NaAlSi₃O₈-Na₂CO₃-H₂O И KAlSi₃O₈-K₂CO₃-H₂O
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 800—600 °С И ДАВЛЕНИИ 1 КБАР**

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

PHASE RELATIONS IN THE SYSTEMS NaAlSi₃O₈-Na₂CO₃-H₂O AND
KAlSi₃O₈-K₂CO₃-H₂O AT 600 — 800 °C AND 1000 BARS PRESSURE

The results of the experimental investigation of the phase relations in the systems NaAlSi₃O₈-Na₂CO₃-H₂O and KAlSi₃O₈-K₂CO₃-H₂O at 600—800 °C and 1000 bars pressure are shown. There is no immiscibility of silicate and carbonate melts in these systems.

Система NaAlSi₃O₈-Na₂CO₃-H₂O является моделью для изучения щелочных магматических процессов и фазовые отношения в ней должны быть изучены с особой надежностью. Экспериментальные исследования в этой системе были выполнены Костером ван Гроосом и П. Уилли [7], и опубликованные ими в 1968 г. данные до сих пор используются как основа для построения различных моделей генезиса щелочных магматических пород и карбонатитов [2, 6]. Наиболее важной особенностью фазовых отношений, установленных Костером ван Гроосом и П. Уилли, является наличие широкой области несместимости расплавов, которая наблюдается не только в системе NaAlSi₃O₈-Na₂CO₃-H₂O, но и в ее частном сечении NaAlSi₃O₈-Na₂CO₃. Эти результаты полностью расходятся с экспериментальными данными по другим силикатно-карбонатным системам [1, 4], в которых критические явления выше температуры ликвидуса не обнаружены. Ниже температуры солидуса карбонаты и силикаты образуют смешанные соединения типа канкринита и твердые растворы, что свидетельствует о структурной совместимости силикатных и карбонатных компонентов в твердом состоянии и, в связи с этим, у нас нет оснований полагать, что они окажутся несовместимыми в жидком состоянии. Неубедительными являются и петрографические доказательства несмесимости природных карбонатно-силикатных расплавов. Текстурные особенности пород, которые рассматриваются как критерии расслаивания, легко можно объ-

яснить эволюцией карбонатно-силикатного расплава в процессе его охлаждения и кристаллизации.

Все это послужило основанием для постановки дополнительных экспериментальных исследований, приведенных в настоящей работе. При изучении фазовых равновесий возникают сложности в определениях следующих фазовых границ: 1. Области существования карбонатных расплавов. Карбонатное вещество до и после проведения опытов находится в кристаллическом состоянии и оценки области его плавления по таким косвенным признакам как «спекаемость» колонки карбоната натрия и степени ее кристалличности не являются достаточными для определения фазового перехода кристалл—расплав. 2. Предела растворимости карбонатного компонента в силикатном расплаве. При проведении опытов по традиционной методике с тщательным перемешиванием тонкоизмельченных силикатного и карбонатного компонентов содержание кристаллического карбоната натрия в стеклах достигает 50 %, что уже противоречит концепции об ограниченной растворимости его в силикатном расплаве. Однако в этом случае не исключен частичный механический захват карбонатного вещества расплавом. 3. Предела растворимости силикатного компонента в карбонатном расплаве, так как морфология обособлений карбонатного вещества от силикатного стекла четко зависит от соотношений карбонатного и силикатного компонента в исходных системах и режима закалки.

Методика и техника эксперимента

В качестве исходных веществ использовали синтетическое стекло альбитового состава (в мас. %): $\text{SiO}_2 = 69.28$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19.26$, $\text{Na}_2\text{O} = 11.46$, $\Sigma = 100.0$; микроклин — $\text{SiO}_2 = 64.6$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 18.5$, $\text{K}_2\text{O} = 15.7$, $\text{Na}_2\text{O} = 1.1$, $\text{CaO} = 0.0$, $\text{FeO} = 0.0$, $\Sigma = 99.9$ и предварительно прокаленные при температуре 200°C реактивы Na_2CO_3 и K_2CO_3 марки х. ч.

Эксперименты проводили в платиновых ампулах $7 \times 0.2 \times 80$ мм — с общей массой навесок исходных компонентов 1.0 г и $5 \times 0.1 \times 60$ мм — с навесками 0.2 г. Содержание карбонатного компонента в опытах варьировало от 10 до 100 мас. %. Содержание дистиллированной воды во всех опытах составляло 20 мас. %. Поставлено два варианта опытов: 1) перемешанная смесь силикатного и карбонатного компонентов помещалась на дне ампулы; 2) силикатный компонент помещали на дно ампулы, а карбонатный — в отдельную открытую для раствора корзинку.

Контейнер с заваренными ампулами помещали в реактор, изготовленный из жаропрочного сплава ЭИ-437БУ, который с помощью капилляра подключался к гидротермальной установке с блоком внешней поддержки давления, позволяющим вести закалку в изобарических условиях. Нагрев реактора осуществлялся в вертикальных печах с двумя нагревательными секциями. Регулировка температуры производилась с помощью ВРТ-3, а ее измерения — потенциометром КСП-4. Давление измерялось манометрами СВ-2500. Температуру и давление в процессе опыта поддерживали постоянными с точностью ± 5 °С и ± 2.5 МПа. Парциальное давление кислорода в платиновых ампулах задавалось наружным буфером NB, роль которого выполняли стенки реактора, изготовленного из никелевого сплава. Продолжительность всех опытов была одинаковой и составляла 72 часа. Закалку реактора производили проточной водой со средней скоростью 2—3 °С/сек. В большинстве опытов охлаждение реактора до температуры 400 °С производилось при постоянном давлении и лишь при температурах ниже 400 °С осуществлялся его плавный сброс. Для определения влияния режима закалки на особенности разделения силикатного и карбонатного компонентов в ряде опытов охлаждение реактора производилось при плавном снижении давления на 50—100 атм. или при резком сбросе давления на 500 атм. Герметичность ампул контролировали взвешиванием их до и после опытов.

Фазовый состав продуктов опытов определяли оптическим и рентгеновским (ДРОН-2.0) методами. Химический состав стекол определяли микрозондовым методом на растровом электронном микроскопе РЭММА-202М, оборудованном энергодисперсионным и волновым анализаторами.

Результаты эксперимента

Система $NaAlSi_3O_8$ – Na_2CO_3 – H_2O

Результаты опытов приведены в табл. 1, 2 и 3. Установлено, что в опытах, проведенных при температурах 800—650 °С, в продуктах закалки присутствуют стекло и кристаллические силикатные и карбонатные фазы. При температуре 600 °С образование стекла не зафиксировано.

Содержание летучих компонентов (H_2O , CO_2) в стеклах достигает 10—12 мас. % и зависит от режима закалки. В опытах, проведенных при температуре 800 °С, даже небольшие наруше-

ния режима закалки со снижением давления на 50 атм. приводят к дегазации расплавов, что фиксируется по снижению содержания летучих компонентов в стеклах и появлению в них газовых пузырей. При резком снижении давления на 500 атм. происходит практически полная дегазация расплавов и сумма основных компонентов стекол — SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O по данным микрозондового анализа достигает 99.9 мас. %.

По нормативному составу стекла соответствуют смеси альбитового и нефелинового компонентов и дисиликата натрия. В области ликвидуса системы ($T = 800^\circ\text{C}$) содержание альбитового компонента в стеклах пониженное и не превышает 35 мас. %. В над-солидусной области ($T = 700^\circ\text{C}$) содержание альбитового компонента в стеклах не опускается ниже 62 мас. %.

Кристаллические силикатные фазы в стеклах при низких содержаниях карбоната натрия в исходных навесках представлены альбитом и нефелином, а при повышенных и высоких содержаниях — канкринитом ($3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) или смесью канкринита с карбонат-содалитом ($6\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$). При температуре 800°C и содержаниях Na_2CO_3 выше 35 мас. % эти кристаллические фазы в стеклах отсутствуют, что свидетельствует о полном плавлении силикатного компонента системы. В опытах, проведенных при температурах 750, 700 и 650°C , силикатные минералы сохраняются во всем диапазоне составов и их

Таблица 1

Результаты экспериментов в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{CO}_3 + 20\% \text{H}_2\text{O}$
(опыты со смесью альбитового и карбонатного компонентов)

№ опыта	T, °C	Состав шихты, мас. %		Фазовый состав продуктов закалки
		Ab	NC	
49-8	800	60	40	Gl, NC, (Sod)
49-9	800	60	40	Gl, NC
49-5	800	30	70	Gl, NC, (Sod)
49-6	800	30	70	Gl, NC
48-1	750	90	10	Gl, Ab, NC
48-2	750	80	20	Gl, Ab, Ne, NC
48-3	750	70	30	Gl, Can, Sod, NC
48-4	750	50	50	Gl, NC, Can, Sod
48-5	750	25	75	NC, Gl, Can, Sod

Примечание: Ab — альбит, NC — карбонат натрия, Ne — нефелин, Can — канкринит, Sod — карбонат-содалит, Gl — стекло.

Таблица 2

Результаты экспериментов в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{CO}_3 + 20\% \text{H}_2\text{O}$

(опыты с пространственно разобщенными компонентами)

№ опыта	Т, °С	Состав шихты, мас. %		Фазовый состав продуктов заковки	
		Ab	NC	Ампула с Ab	Корзинка с NC
229-6	800	90	10	Gl, Ab, NC	-
229-5	800	80	20	Gl, Ab, Ne, NC	-
229-4	800	70	30	Gl, NC, Can	Gl, NC
49-7	800	60	40	Gl, NC	Gl, NC
229-3	800	50	50	Gl, NC	NC, Gl
49-2	800	30	70	Gl, NC	NC, Gl
229-2	800	20	80	Gl, NC	NC, Gl
229-1	800	-	100	-	NC
230-6	700	90	10	Gl, Ab, NC	-
230-5	700	80	20	Gl, Ab, Ne, Can, NC	-
230-4	700	70	30	Gl, Can, NC	NC, Gl
230-3	700	50	50	Gl, Can, NC	NC, Gl
230-2	700	20	80	Gl, Can, NC	NC, Gl
230-1	700	-	100	-	NC
231-1	650	90	10	Ab	-
231-2	650	80	20	Ab, Can	-
231-3	650	50	50	Ab, Can, Gl	NC, Gl, Can
231-4	650	20	80	Gl, Can	NC, Gl, Can
232-1	600	90	10	Ab	-
232-2	600	80	20	Ab, Can	-
232-3	600	50	50	Can, NC	NC, Can
232-4	600	20	80	Can, NC	NC, Can

Таблица 3

Химический и нормативный состав стекол системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{CO}_3 + 20\% \text{H}_2\text{O}$
(в пересчете на 100% проанализированных элементов)

№ опыта	Т, °С	Состав шихты, мас. %		Химический состав, мас. %			Нормативный состав, мас. %		
		Ab	NC	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Ab	Ne	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
49-7	800	60	40	60.0	15.7	24.3	28.2	28.5	43.3
49.9	800	60	40	60.8	15.8	23.4	35.0	25.0	40.0
49.2	800	30	70	57.5	15.4	27.1	11.2	36.5	52.3
49.2	800	30	70	58.1	15.2	26.7	13.6	35.1	51.3
320-6	700	90	10	66.8	19.2	14.0	86.5	6.5	7.0
230-5	700	80	20	62.9	19.8	17.3	64.0	20.0	16.0
230-4	700	70	30	62.8	19.6	17.6	62.4	20.7	16.9
230-2	700	20	80	63.5	19.8	16.7	68.2	18.2	13.6

содержание в закалочных фазах с понижением температуры возрастает.

Карбонатные фазы в продуктах закалки представлены нахколитом (NaHCO_3) и смесью троны ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с термонатритом ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). В опытах со смесью силикатного и карбонатного компонентов, проведенных при температурах 800 и 750 °С, установлено, что при содержаниях Na_2CO_3 от 10 до 50 мас. % основная масса карбонатного материала в продуктах закалки присутствует в виде включений кристаллов нахколита в стеклах и в меньшей степени в форме присыпки смеси нахколита, троны и термонатрита на поверхности столбика стекла и на стенках ампулы. В опытах с 60—90 мас. % Na_2CO_3 при закалке образуется смесь из скелетных форм силикатного стекла, термонатрита и троны, а нахколит в виде мелких кристаллов и их сростков наблюдается, главным образом, в верхних частях столбика.

Опыты с пространственно разобщенными компонентами, показали, что в навесках с содержанием 10 и 20 мас. % Na_2CO_3 карбонатное вещество полностью выносится из корзинок, а на дне ампул с силикатным компонентом образуется стекло с включениями кристаллов нахколита. В опытах с 30—50 мас. % Na_2CO_3 образование замутненных стекол происходит как на дне ампулы с силикатным компонентом, так и в корзинках с карбонатным веществом. В опытах с 70 и 80 мас. % Na_2CO_3 на дне ампул образуется небольшое количество мутного стекла с большим количеством карбоната натрия, а в корзинках наблюдаются столбики спекшегося карбонатного вещества со скелетными выделениями силикатного стекла.

В опытах, проведенных с карбонатом натрия без добавления альбитового компонента, при закалке образуются спекшиеся столбики тонкозернистого агрегата термонатрита и троны с более крупными (до 50 мкм) кристаллами нахколита по периферии столбика. На основании этих данных трудно дать однозначный ответ об агрегатном состоянии карбонатного вещества при РТ-условиях проведения опытов. Дополнительную информацию дали опыты, проведенные при температурах 800 °С с последующим резким снижением как температуры, так и давления в процессе закалки. В этом случае тонкодисперсный карбонат натрия образует многочисленные мелкие гранулы со стеклянным блеском, разделенные газовыми пустотами. Это дает основание считать, что при РТ-условиях опыта карбонатное вещество находилось в форме водно-солевой жидкости.

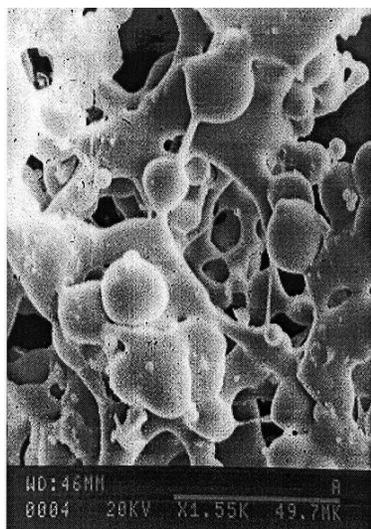


Рис. 1. Силикатное стекло с включениями кристаллов нахколита.

Оп. 49-7, 60Ab40NC, T = 800 °C

Распределение карбоната натрия в стеклах неравномерно и зависит не только от режима закалки, но и от общей массы исходных навесок и от доли силикатного компонента в составе силикатно-карбонатного расплава. Опыты показали, что в процессе закалки отделение карбонатного компонента происходит не только

в объеме расплава, но и с периферии, в результате чего краевые части столбика стекла шириной до 100—200 мкм не содержат включений карбоната натрия и отделившееся карбонатное вещество имеет вид присыпки на поверхности стекол. Вследствие этого, в опытах с навесками 0.2 г степень «очистки» стекол от карбоната натрия выше, чем в опытах с навесками 1.0 г. В последних случаях основная масса отделившегося карбонатного вещества находится в виде розеток нахколита внутри стекол (рис. 1). Это дает основание считать, что гидрокарбонат натрия первоначально был растворен в силикатном расплаве и выделился из него в процессе закалки. При температуре 800 °C содержание карбонатного компонента в расплавах и отделившегося при закалке в виде включений в стекле достигает 50 %. При содержаниях Na_2CO_3 выше 50—60 мас. %, содержание силикатного компонента в расплаве снижается, и при закалке он образует скелетные образования с высокой удельной поверхностью. При этом в поверхностном слое происходит «очистка» стекол от карбонатного вещества (рис. 2), что создает иллюзию существования несмешивающихся жидкостей: карбонатной — практически не содержащей силикатного вещества и силикатной — с низким содержанием карбонатного вещества.

Аналогичные явления наблюдаются и в опытах с большими массами силикатного компонента в исходных навесках при нарушении режима закалки и отделении из расплава летучих

Рис. 2. Скелет силикатного стекла после растворения водой карбоната натрия.

Оп. 49-2, 30Аб70NC, T = 800 °C

компонентов. В этих случаях в стеклах наблюдаются сферические стяжения карбонатной фазы размером до 100 мкм (рис. 3), которые внешне напоминают картину, характерную для закаленных несмешивающихся жидкостей. Однако, в действительности, образование этих стяжений обусловлено заполнением газовых пузырей карбонатным материалом при закалке гомогенного силикатно-карбонатного расплава. В пользу этого предположения свидетельствует то, что силикатная матрица в окружении пузырей не содержит кристаллов нахколита, и отделение карбоната натрия из расплава в газо-вые пустоты приводит к возникновению микротрещин «усадки» в стеклах. Особенно наглядно этот механизм проявляется в опытах, где закалка производится с резким снижением



температуры, так и давления. В продуктах закалки в этом случае наблюдается «вспененное» стекло, практически не содержащее карбонатных включений, и весь карбонатный материал расплавов сбрасывается во многочисленные газовые пузыри.



Рис. 3. Силикатное стекло со сферическими выделениями карбоната натрия.

Оп. 49-9, 60Аб40NC, T = 800 °C

На рис. 4 представлена фазовая диаграмма системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{CO}_3$ с 20 мас. % H_2O , построенная на основании вышеизложенных экспериментальных данных. Она принципиально отличается от диаграммы [7] тем, что согласно нашим данным выше линии ликвидуса системы находится область полной взаимной смесимости карбонатного и силикатного компонентов.

Система $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Система $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ изучена нами лишь в области высоких содержаний силикатного компонента (табл. 4). В отличие от Na_2CO_3 растворимость карбоната калия в воде с ростом температуры возрастает [3], в результате чего во всех экспериментах корзинки с навесками K_2CO_3 после окончания опытов оказались практически пустыми. В опытах с 20 и 30 мас. % K_2CO_3 на стенках корзинок были зафиксированы лишь тонкие пленки стекла. В опытах с 50 мас. % K_2CO_3 на дне корзинок было дополнительно отмечено небольшое количество гелеобразной жидкости, которая может быть отнесена к продуктам закалки флюидной фазы.

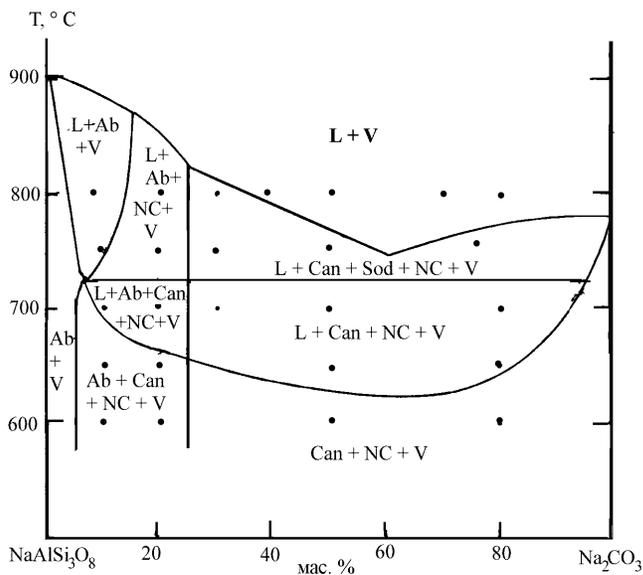


Рис. 4. Диаграмма фазовых соотношений в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--Na}_2\text{CO}_3$ с 20 мас. % H_2O при давлении 1 кбар.

**Результаты экспериментов в системе $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-K}_2\text{CO}_3\text{+20 \% H}_2\text{O}$
(опыты с пространственно разобщенными компонентами)**

№ опыта	T, °C	Состав шихты, мас.%		Фазовый состав продуктов закалки в ампуле с силикатным компонентом
		Kps	KC	
229-10	800	80	20	Gl, Lc
51-1	800	70	30	Gl, Lc
229-9	800	50	50	Gl, Lc, Ks
230-10	700	80	20	Gl, Kps, Lc
51-2	700	70	30	Gl, Lc
230-9	700	50	50	Gl, Lc, Ks
231-5	650	80	20	Kps, Lc, Gl
53-1	650	70	30	Kps, Lc, Gl
231-6	650	50	50	Kps, Lc, Gl
232-5	600	80	20	Kps, Lc
232-6	600	50	50	Kps, Lc

Примечание: Kps — калиевый полевой шпат, KC — карбонат калия, Lc — лейцит, Ks — кальсилит, Gl — стекло.

Во всех опытах было установлено присутствие в стеклах включений силикатных кристаллических фаз, представленных в зависимости от содержания K_2CO_3 в исходных навесках и температуры калиевым полевым шпатом, лейцитом и кальсилитом. Это свидетельствует об отсутствии полного плавления силикатного компонента при изученных РТ-параметрах, поэтому представленная на рис. 5 диаграмма фазового состояния части системы $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ позволяет определить лишь положение солидуса. Согласно экспериментальным данным Г. Шоу в системе $\text{Og-H}_2\text{O}$ при давлении 1 кбар инконгруэнтное плавление ортоклаза с выделением лейцита происходит при температуре около 1130 °C [5]. Полученные нами экспериментальные данные показывают, что добавление в систему карбоната калия приводит к снижению температуры солидуса до 650 °C.

Вследствие преимущественного перехода K_2CO_3 во флюидную фазу содержание карбонатного компонента в стеклах в виде включений тонкодисперсной фазы небольшое и находится на пределе чувствительности рентгеновского анализа. Из-за низкого содержания карбоната калия в силикатном расплаве не отмечены и явления заполнения газовых пузырей в стеклах карбонатным веществом в опытах, где закалка производилась со снижением давления.

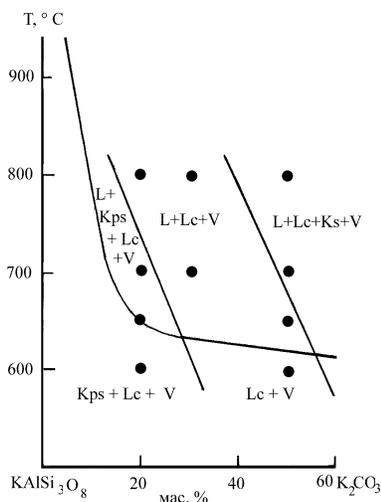


Рис. 5. Диаграмма фазовых соотношений в области солидуса системы $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-K}_2\text{CO}_3$ с 20 мас. % H_2O при давлении 1 кбар

высоких содержаниях K_2CO_3 в исходных навесках.

Результаты анализов показали (табл. 5), что по нормативному составу стекла соответствуют смеси ортоклаза, кальсилита и дисиликата калия — при пониженных содержаниях K_2CO_3 в исходных навесках и смеси кальсилита с дисиликатом калия в области

Таблица 5

Химический и нормативный состав стекол, полученных в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{K}_2\text{CO}_3 - 20\% \text{H}_2\text{O}$ при температуре 800°C (в пересчете на 100 % проанализированных элементов)

№ опыта	Состав шихты, мас. %		Химический состав, мас. %					Нормативный состав		
	Kps	Kc	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	O ₂	Ks	K ₂ Si ₂ O ₅
229-10	80	20	55.8	22.0	21.9	0.3	0.0	64.5	23.9	11.6
229-9	50	50	40.3	27.7	31.6	0.4	0.0	-	65.0	35.0

Выводы

1. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о полной смесимости силикатного и карбонатного компонентов в области ликвидуса системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, что хорошо согласуется со структурной совместимостью карбонатов и силикатов в кристаллическом состоянии и с экспериментальными данными, полученными для безводных силикатно-карбонатных систем. Опыты с пространственно разобщенными компонентами показали, что в результате реакций воды с карбонатом натрия и его гидролиза с образованием NaHCO_3 и NaOH происходит ак-

тивный массообмен между расплавленными фазами, способствующий выравниванию их составов.

2. При температуре 800 °С и давлении 1 кбар полное плавление силикатного компонента в системе $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ не происходит, однако полученные данные по поведению силикатного и карбонатного компонентов в надсолидусной области дают основания считать, что из-за высокой растворимости карбоната калия в воде содержание его в расплавленной фазе должно быть ниже, по сравнению с содержанием карбоната натрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 99-05-65408.

Литература

1. *Анфилов В. Н., Пуртов В. К., Егорова Л. Г.* Специфика фазовых отношений в силикатно-карбонатных системах // Уральский минералогический сборник № 10. Миасс: ИМин УрО РАН. 2000. С. 187—200.
2. *Когарко Л. Н.* Щелочной магматизм в ранней истории Земли // Петрология. 1998. № 3. С. 251—258.
3. *Равич М. И.* Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974. 152 с.
4. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: ИЛ, 1962. 1055 с.
5. *Эпельбаум М. Б.* Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 256 с.
6. *Barker D. C.* Consequences of recircled carbon in carbonatites // Canad. Mineralogist. 1996. V. 39. P. 373—388.
7. *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.