



Doctoral Thesis

The system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$: experiments and thermodynamic modeling of the trigonal and orthorhombic solid solutions at high pressure and teperature

Author(s):

Buob, Alessandra

Publication Date:

2003

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004494471> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 14953

**The System $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$:
Experiments and Thermodynamic Modeling of
the Trigonal and Orthorhombic Solid Solutions
at High Pressure and Temperature**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCE

presented by
Alessandra Buob
Dipl. Natw. ETH

born July 16th 1973
citizen of Rorschacherberg (SG)

accepted on the recommendation of :

| | | |
|--------------------------|-------------------------------|-------------|
| Prof. Dr. M. W. Schmidt | ETH Zurich | examiner |
| Prof. Dr. V. Trommsdorff | ETH Zurich | co-examiner |
| PD. Dr. P. Ulmer | ETH Zurich | co-examiner |
| Prof. Dr. R. W. Luth | University of Alberta, Canada | co-examiner |

2003

Abstract

A series of multi-anvil experiments have been performed in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ at pressures between 5.0 and 7.0 GPa and temperatures between 800 and 1600°C. The starting materials consist of various mixtures of the trigonal carbonates, i.e. pure ordered dolomite (natural), magnesite (natural), and calcite (synthetic) that cover the entire compositional range. Under the applied experimental conditions, CaCO_3 exists in its orthorhombic high-pressure form, aragonite. With increasing temperature Ca-Mg-disorder in dolomite increases and above 1150°C (Goldsmith and Heard 1961; Reeder and Wenk 1983) the Ca and Mg cations are randomly distributed in a phase known as Mg-calcite.

The results of these experiments show that dolomite reacts to a fine symplectitic intergrowth of aragonite and magnesite between 750 and 800°C at 5.0 GPa, between 900 and 1000°C at 6.0 GPa, and between 1000 and 1100°C at 7.0 GPa. At pressure around 5.5 GPa and 950 °C, the reaction boundary is strongly curved and becomes much steeper. The increased stability field of dolomite is attributed to the increasing disorder.

In addition to the determination of the reaction boundary, the composition-temperature relationships in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ have been studied in detail at 6.0 GPa. The system can be represented as two sub-binaries, one on the Ca-rich side, where a two-phase field occurs (aragonite + dolomite/Mg-calcite), and one on the Mg-rich side, where a solvus between dolomite/Mg-calcite and magnesite occurs. On the Ca-rich side, the difference in the crystal structures between orthorhombic aragonite and trigonal dolomite/Mg-calcite does not allow complete solid solution. Aragonite maintains near end-member composition with increasing temperature, whereas dolomite increases the solution of CaCO_3 with increasing temperature, until disorder occurs with a continuous transformation in Mg-calcite. The solid solution in dolomite is facilitated by the increasing disorder. At 1220°C, aragonite transforms to disordered trigonal carbonate (Suito et al. 2001), so that complete miscibility between the two trigonal carbonates becomes possible. Pure CaCO_3 melts congruently at 1730 °C at 6.0 GPa (Suito et al. 2001). On the Mg-rich side, dolomite and magnesite coexist on a solvus. At 6.0 GPa, the solubility of MgCO_3 in dolomite increases up to 8 mol% (with respect to stoichiometric $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$ composition) at about 1200°C, whereas, at the same temperature, the solubility of CaCO_3 in magnesite increases up to 13 mol%. The solidus cuts the solvus at about 1350°C, where dolomite ($\text{Ca}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{CO}_3$) melts incongruently to magnesite ($\text{Mg}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{CO}_3$) and a Ca-rich liquid ($\text{Ca}_{0.39}\text{Mg}_{0.61}\text{CO}_3$). Pure MgCO_3 melts congruently at 1650 °C (extrapolated at 6.0 GPa from Irving and Wyllie 1975; Mirwald 1976).

The experiments at 6.0 GPa have been fit to constrain trigonal and orthorhombic carbonate solid solution models. The trigonal carbonate model defines the solution as a mixture of three trigonal species: calcite, magnesite, and ordered dolomite. The solution model is formulated to constrain the abundances of the species as function of bulk composition of the binary system. To reproduce the observed phase relations the model assigns to the reaction $\frac{1}{2} \text{CaCO}_3 + \frac{1}{2} \text{MgCO}_3 = (\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{CO}_3$ among the pure species a ΔG_{R1}^0 of -21.8 kJ/mol. Because the optimization procedure shows that this term has no significant temperature dependence, it is equivalent to the enthalpy of ordered dolomite formation from the pure trigonal end-members, and thus provides an upper limit for the enthalpie of ordering in trigonal carbonate. The excess Gibbs energy of the trigonal carbonate solution is expressed using a Redlich-Kister first order expansion with two interaction parameters: $I_{\text{ccdol}} = -1.2$ kJ/mol and $I_{\text{dolmag}} = 62.79$ kJ/mol - $T 0.0215$ kJ/mol-K. In the model the restricted solid solution occurring in orthorhombic aragonite is described as a mixture of a stoichiometric aragonite end-member and a fictive orthorhombic MgCO_3 end-member.

Riassunto

Questa tesi ha comportato l'esecuzione di una serie di esperimenti Multi-Anvil nel sistema CaCO_3 - MgCO_3 a pressioni variabili tra 5.0 e 7.0 GPa e temperature comprese tra 800 e 1600 °C. I materiali di partenza consistono di misture di carbonati trigonali puri: dolomite (naturale), magnesite (naturale) e calcite (sintetica), i quali riproducono tutto lo spettro di composizione del sistema CaCO_3 - MgCO_3 . Alle condizioni di pressione-temperatura sopra citate, la CaCO_3 è presente nella sua forma ortorombica di alta pressione: aragonite. Con l'aumentare della temperatura, aumenta il disordine di Ca-Mg nella dolomite; a 1150°C (Goldsmith and Heard 1961; Reeder and Wenk 1983), questo disordine prende una configurazione casuale, e la fase il nome di Mg-calcite. A circa 1220°C e 6.0 GPa, l'aragonite si trasforma in carbonato trigonale disordinato (Mg-calcite) (Suito et al. 2001).

I risultati di questi esperimenti dimostrano che la dolomite reagisce trasformandosi in aragonite + magnesite, e che queste ultime fasi creano in una fine tessitura simplectitica. La reazione avviene tra 750 e 800°C a 5.0 GPa, tra 900 e 1000°C a 6.0 GPa, e tra 1000 e 1100°C a 7.0 GPa. La curva di reazione si presenta molto più pendente, in particolare a partire da 950°C e 5.5 GPa. L'aumento relativo della stabilità della dolomite è dovuto, in particolare, all'aumento del disordine all'interno della struttura cristallina (Luth 2001).

Oltre a determinare la curva di reazione, Sono state inoltre studiate le variazioni di composizione del sistema CaCO_3 - MgCO_3 in funzione della temperatura a pressione costante (6.0 GPa). Il sistema può essere rappresentato da due sistemi binari, uno nella porzione ricca in Ca, dove aragonite + dolomite/Mg-calcite formano un campo a due fasi, e uno nella porzione ricca in Mg dove è presente una lacuna di miscibilità tra dolomite e magnesite.

Nella porzione del sistema ricca in Ca, la differenza tra le strutture cristalline di aragonite (ortorombica) e dolomite (trigonale) non permette una soluzione solida completa. Con l'aumento della temperatura, l'aragonite mantiene una composizione quasi pura; la dolomite aumenta la sua solubilità di CaCO_3 , il disordine strutturale e tramite un processo continuo si trasforma in Mg-calcite. A 1220°C, l'aragonite si trasforma in carbonato trigonale disordinato (Mg-calcite) (Suito et al. 2001), rendendo possibile una miscibilità completa tra i due carbonati trigonali. CaCO_3 fonde in modo congruente a 1730 °C e 6.0 GPa (Suito et al. 2001).

Nella porzione del sistema ricca in Mg, dolomite e magnesite coesistono in un solvus. A 1200°C la solubilità di MgCO_3 nella dolomite raggiunge le 8 mol% (rispetto alla composizione stechiometrica $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$), mentre, alla medesima temperatura, la solubilità di CaCO_3 nella magnesite raggiunge le 13 mol%. Il solvus è interrotto dal solidus a una temperatura di circa 1350°C. A questa temperatura la dolomite ($\text{Ca}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{CO}_3$) fonde incongruente in magnesite ($\text{Mg}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{CO}_3$) e un liquido ricco in calcio ($\text{Ca}_{0.39}\text{Mg}_{0.61}\text{CO}_3$). La pura MgCO_3 fonde congruente a 1650 °C (estrapolato a 6.0 GPa da Irving and Wyllie 1975; Mirwald 1976).

La modellazione dei risultati degli esperimenti a 6.0 GPa è stata condotta sulla base di un modello di soluzione solida per carbonati trigonali-ortorombici. Il modello trigonale definisce la soluzione tramite una miscela di tre specie trigonali: calcite, magnesite e dolomite-ordinata. Il modello di soluzione è formulato in maniera da riprodurre l'abbondanza delle specie in funzione della composizione nel sistema binario. Al fine di riprodurre le relazioni tra le fasi, alla reazione $\frac{1}{2} \text{CaCO}_3 + \frac{1}{2} \text{MgCO}_3 =$

$(\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{CO}_3$, è stato attribuito un ΔG_{R1}^0 di -21.8 kJ/mol. Il procedimento di ottimizzazione dei parametri ha dimostrato che questo termine non è dipendente dalla temperatura ed è dunque equivalente all'entalpia di formazione di dolomite ordinata a partire dai componenti puri. L'eccesso dell'energia di Gibbs per i carbonati trigonali è espresso tramite un'espansione di primo grado di Redlich-Kister usando due parametri $I_{\text{ccdol}} = -1.2$ kJ/mol e $I_{\text{dolmag}} = 62.79$ kJ/mol - 70.0215 kJ/(mol*K). Nel modello la soluzione solida coinvolgente l'aragonite ortorombica è ristretta ed è stata descritta come miscela tra l'end-member aragonite e un fittizio end-member ortorombico MgCO_3 .