

火成碳酸岩的实验岩石学研究及对地球深部 碳循环的意义

宋文磊¹⁾, 许成¹⁾, 刘琼¹⁾, 王林均^{2,3)}, 吴敏^{2,3)}, 曾亮¹⁾

1) 北京大学地球与空间科学学院, 北京, 100871;

2) 中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用地球化学研究室, 贵阳, 550002;

3) 中国科学院研究生院, 北京, 100049

内容提要:火成碳酸岩是地表出露较少的幔源岩石之一。实验岩石学研究表明碳酸盐化的橄榄岩和循环的地壳物质(如碳酸盐化榴辉岩或泥质岩)的低程度($<1\%$)部分熔融均可以产生碳酸岩质的熔体,其中碳酸盐化泥质岩具有最低的熔融温度且更加富碱质、 CO_2 和不相容元素;富 CO_2 的霞石质等硅酸盐岩浆也可以通过不混溶或分离结晶作用产生碳酸岩,用于解释碳酸岩在空间中常与碱性硅酸岩的共生关系。由于碳酸岩熔体具有极低的粘度和高的活性,形成后在上升过程中会将二辉橄榄岩转变为异剥橄榄岩,是引起地幔交代作用和地幔地球化学不均一性的重要介质之一。实验表明在俯冲作用过程中,大多数的碳酸盐在位于岛弧之下的含水熔融并不分解而是被带入到深部地幔并且稳定存在,含碳地幔的熔融又会形成碳酸岩质的熔体,这说明俯冲循环物质可能对碳酸岩的成因也起着重要的作用。然而,对于碳酸岩的初始熔体成分、岩浆演化、地幔交代作用、成矿特征以及碳从地球深部返回到地表的途径和过程等都存在着很大的争议。我国火成碳酸岩出露相对较多,分布广泛,因此,加强我国碳酸岩以及伴生硅酸岩的成因研究,同时开展与碳酸岩相关的实验岩石学工作,不仅可以检验现有的成因理论,而且有助于提高我国对火成碳酸岩的研究水平;由于其特殊的成因背景,还可为许多存在很大争议的重大地质事件提供新的科学依据。

关键词:火成碳酸岩;部分熔融;液态不混溶;分离结晶;地幔交代;碳循环

火成碳酸岩是指含碳酸盐矿物(如方解石、白云石、菱铁矿等)体积大于50%,二氧化硅重量小于20%的火成岩石(Le Maitre, 2002),其地质地球化学特征与常见的沉积成因的碳酸盐岩(如石灰岩和白云岩)明显不同,通常将沉积成因的主要由碳酸盐矿物组成的岩石称为碳酸盐岩(carbonate rock),而将由岩浆形成的主要由碳酸盐矿物组成的岩石称为火成碳酸岩或碳酸岩(carbonatite)。碳酸岩是地球表面出露很少的幔源岩石之一,目前全球仅发现527处,其中喷出岩49处(表1及图1, Woolley et al., 2008)。碳酸岩多呈小的岩脉、岩株、岩墙、岩锥等出露,与橄榄岩、煌斑岩、金伯利岩、辉石岩、辉长岩、霞石岩、霓霞岩、响岩、粗面岩、黄长岩和正长岩等碱性硅酸岩构成环状杂岩体,其中碳酸岩的体积相对较小,仅占杂岩体10%左右。碳酸岩通常产于大陆裂谷区域(Woolley, 1989),在大洋背景,如非洲西部的Cape Verde和Canary岛屿(Hoernle et

al., 2002),在造山带,如与喜马拉雅运动相联系的巴基斯坦西北部(Tilton et al., 1998)和我国攀西地区(许成等, 2002; Hou Zengqian et al., 2006),以及秦岭造山带(Xu Cheng et al., 2007),也可见呈透镜体、脉状、条带状和似层状产出的碳酸岩。绝大多数碳酸岩最明显的特征就是在其岩浆通过的围岩中发生霓长岩化作用(Le Bas, 1981)。

经过半个多世纪的研究,人们意识到对碳酸岩的认识具有非常重要的意义:碳酸岩形成于地下至少 $>75\text{km}$ 处的低程度部分熔融(如Wyllie et al., 1975),在所有火成岩中具有最高的不相容元素如Rb、Sr、U、Th、Ba、Nb、REE(Sr和Nd的平均含量分别为 $7000\mu\text{g/g}$ 和 $250\mu\text{g/g}$)含量,可以缓冲地壳混染,是研究地幔的“探针”岩石(Bell, 1998);碳酸岩在大陆地壳中普遍存在,从太古宙(格陵兰西部Tupertalik碳酸岩的年龄约为3.0 Ga,是目前最老的碳酸岩, Bizzarro et al., 2002)到现今(坦桑尼亚

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号40973040, 41173033)的成果。

收稿日期:2011-12-02;改回日期:2012-04-11;责任编辑:章雨旭。

作者简介:宋文磊,男,1984年生。博士研究生。矿物、岩石、矿床学专业。Email: wlsong99@163.com。通讯作者:许成,研究员,1976年生。主要从事岩石地球化学研究。Email: xucheng1999@hotmail.com。

Oldoinyo Lengai 碳酸岩火山最近一次喷发是 1993 年 6 月, Bell et al. , 1995) 均有产出, 可以研究地幔源区的长期演化; 碳酸岩在空间中常与碱性硅酸岩共生, 许多产于大陆溢流玄武岩省中(如 Deccan、Siberia 大火成岩省), 也与地幔柱形成密切相关(Bell et al. , 2010); 碳酸岩熔体还是引起地幔交代作用和地幔地球化学不均一性的重要介质之一(Tilton et al. , 1990; Dasgupta et al. , 2009); 大规模地从地幔中提取碳, 是研究地球内部长期碳循环的重要岩石(Dasgupta et al. , 2006a, 2010)。

表 1 碳酸岩在全球各地的产出分布表
(引自 Woolley 等, 2008)

Table 1 Carbonatite occurrences by region
(Cited from Woolley et al. , 2008)

地区	总数	喷出岩	地区	总数	喷出岩
北美洲及格陵兰	112	3	亚洲	160	7
南美洲	29	2	澳洲	11	0
欧洲	35	9	南极洲	1	0
非洲	171	23	洋岛	8	2
共计				527	46

此外, 碳酸岩与许多金属(REE、Nb—Ta、U—Th、Cu、Au 等)、非金属(磷灰石、萤石、蛭石、金刚石等)矿产的成矿作用密切相关(Mariano, 1989)。美国的 Mountain Pass (Castor, 2008), 马拉维的

Tundulu 和 Kangankunde (Wall et al. , 1996), 巴西的 Araxú (REE—Nb) 和 Catalao I (Oliveira et al. , 1998)、俄罗斯的 Tomtor (Kavchenko, 1995), 澳大利亚的 Mt Weld (Lottermoser, 1990), 我国攀西牦牛坪和大陆乡 (Xu Cheng et al. , 2008; Hou Zengqian et al. , 2006, 2009)、山东微山 (李建康等, 2008, 2009) 和湖北庙垭 (Xu Cheng et al. , 2010a) 等都是与碳酸岩有关的超大型或大型稀土矿床; 还有来自欧洲、巴西和南非的与(碱性)超基性—碳酸岩相关的磷灰石矿床(东野脉兴等, 1997), 我国新疆的且干布拉克是产于超基性—碳酸岩杂岩体中的超大型蛭石—磷灰石矿床(孙宝生等, 2008); 巴西的 Phalaborwa (Cu) 和我国陕西黄龙铺 (Mo) 是罕见的与碳酸岩相关的硫化物矿床 (Mariano, 1989; Xu Cheng et al. , 2010b)。特别值得一提的是, 我国内蒙古白云鄂博世界级的 Fe—REE—Nb 矿床的成因从该矿发现以来一直备受争议(刘淑春等, 1999; 章雨旭等, 2009), 主要包括正常沉积型(魏菊英等, 1994)、热水沉积微晶丘(陈辉和邵济安, 1987; 陈辉, 1993; 乔秀夫等, 1997; 章雨旭等, 1998, 2005, 2009)、海底火山喷溢沉积型(白鸽等, 1983, 1996; 高计元等, 1999)、岩浆碳酸岩型(周振玲等, 1980; Le Bas et al. , 1997; 王希斌等, 2002; Yang Xueming et al. , 2004; 李建康等, 2008)、碳酸岩岩浆—沉积交代型 (Smith et al. , 2000; Yang Xiaoyong et al. , 2009) 等, 这也表明其与碳酸岩岩浆的活动很可能有着密切的成因联系。

综上所述, 通过对碳酸岩的研究, 在探讨地幔物质成分, 地幔动力学以及有关矿产的成矿作用等方面具有重要的理论意义和实际价值, 对于这类岩石的研究也已经成为最新的国际热点之一。近些年来, 碳酸岩成因的研究迅速发展, 特别是在同位素和实验岩石学方面取得了重要进展和新的认识。碳酸岩的同位素特征研究, 国内外已经有了较多的报道(许成等, 2002; Hou Zengqian et al. , 2006; Bell et al. , 2010), 这对于探讨碳酸岩是来自于岩石圈、下地幔还是岩石圈与下地幔的混合源区起到了极大的作用。然而, 不同于同位素的研究, 实验岩石学在研究碳酸岩的岩浆生成及演化规律方面做出了重要的贡献, 与碳酸岩相关的一些关键的理论问题最后能得以解决, 几乎都离不开成岩模拟实验。因此, 本文通过总结关于碳酸岩岩浆起源、岩浆性质和演化的实验岩石学研究以及运用这些成果在解释地幔交代作用、地球深部碳循环等重大问题所起的关

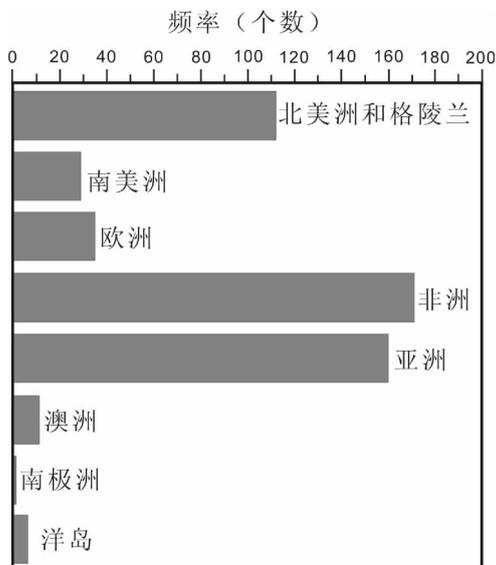


图 1 碳酸岩在各地区的分布频率直方图
Fig. 1 Histogram of all carbonatite occurrences worldwide subdivided by geographic region

引自 Woolley 等, 2008
Cited from Woolley et al. , 2008)

键作用,以期人们能够更加深入的了解碳酸岩的成岩特点,并加强国内碳酸岩的研究。

1 碳酸岩的成因

关于碳酸岩岩浆成因的大多数信息都是从实验岩石学中获取的。目前,碳酸岩的成因观点主要有三种:直接来源于地幔源区的低程度部分熔融作用(Wyllie et al., 1975; Wallace et al., 1988; Dalton et al., 1998a);富CO₂的碱性硅酸岩岩浆液态不混溶(Koster van Groos, 1975; Freestone et al., 1980; Kjarsgaard et al., 1988, 1989; Brooker et al., 2011)或分离结晶的产物(Watkinson et al., 1971; Lee et al., 1994a, 1998)。

地球化学证据表明碳酸岩岩浆可以形成于地幔物质的部分熔融,由于它们高度富集不相容元素,因而被认为其形成于极低程度(通常小于<1%)的部分熔融(Nelson et al., 1988)。早期的研究用实验测定地幔物质初熔的相平衡关系在技术上是困难的:由于很少量熔体的存在,很难维持化学平衡;碳酸岩熔体具有高度的活性,所得到的熔体经常都是淬火的晶体而不是玻璃(Genge et al., 1995);同时熔体并不聚积而是形成非常小的碎片遍布于整个样品中,导致对部分熔融产生的熔体很难进行定量的成分分析。近些年来,一些新的实验方法和技术被用于确定少量部分熔融熔体(<10%)的组成,包括改进的“三明治”实验(Hirschmann et al., 2007)、金刚石或石墨“陷阱”(Wasylenki et al., 2003; Laporte et al., 2004)、热分离等高温高压实验方法(Ghosh et al., 2009)和激光拉曼光谱、激光剥蚀等离子质谱(LA-ICPMS)及同步辐射分析(王雁宾, 2005)等测试手段的应用使得人们对碳酸岩的熔体的获取及其物理和化学性质的研究均取得了极大的进展。

1.1 部分熔融

1.1.1 碳酸盐化橄榄岩的部分熔融

碳酸岩的部分熔融实验大多数都采用活塞—圆筒以及多面压砧等高温高压实验设置,生成的熔体因其形成于非常低程度的部分熔融在一般意义上都可以被认为是近固相线的液相。Wyllie等(1975)用CaO—MgO—SiO₂—CO₂(CMS—CO₂)体系研究地幔橄榄岩的部分熔融时,获得了CO₂含量大于45%的碳酸岩质液相,并认为富碳酸盐的岩浆可以在深度>70 km处由含碳酸盐矿物的橄榄岩部分熔融产生。随后一些实验也陆续验证了CMS—CO₂体系的部分熔融的确能产生可以结晶成碳酸盐的液相组

成,但这些研究缺乏Na、K、Al、P、Fe等形成碳酸岩中硅酸盐矿物(云母、辉石、角闪石)、磷酸盐和氧化物矿物所必需的元素。Wallace等(1988)在1.6~3.2 GPa的压力下发现含0.3%的H₂O和0.5%~2.5% CO₂的角闪石橄榄岩(二辉橄榄岩)通过部分熔融产生的液体含3% SiO₂、2% Al₂O₃、5% Na₂O、0.4% K₂O、4% FeO和3.5% P₂O₅,这些组分使上述非碳酸盐矿物的结晶成为可能。

Dalton等(1998a)在复式压砧装置中模拟了CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂—CO₂(CMAS—CO₂)体系中碳酸盐化二辉橄榄岩在3~7GPa压力下的熔化关系,实验产物包括橄榄石、斜方辉石、石榴子石、碳酸盐集合体与熔体,并确定了有关的等压不变点,证明了3~7GPa压力下的固相线熔体是富CO₂(>40%)、贫SiO₂(<6%)的,其成分相当于碳酸岩。值得注意的是,实验中的碳酸岩矿物在5~7GPa是菱镁矿,在4GPa是白云石,在3GPa和3.5GPa是镁质方解石。菱镁矿是含相当量Ca的固溶体,压力从5GPa增加到7GPa时,菱镁矿的Ca含量呈直线降低(Dalton et al., 1998a)。近些年的实验工作检验了以前合成的碳酸盐化橄榄岩在地幔压力下近固相线熔融产生的碳酸岩的成分,并且将CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂—CO₂(CMAS—CO₂)体系中碳酸盐化橄榄岩的研究扩展到了更高的压力条件下(Dasgupta et al., 2006a; Ghosh et al., 2009; Litasov et al., 2009)。如Dasgupta等(2006a)报道了天然碳酸盐化橄榄岩样品(含2.5% CO₂)在3~10 GPa下熔融的固相线及熔化相关系,并在高压下观测到了急速上升的固相线,即在10 GPa下熔融温度超过了1500℃,这是由于菱镁矿是相应温压下唯一稳定的碳酸盐矿物,这条固相线在更大压力下的外推表明在深部地幔中菱镁矿可以稳定存在。Litasov等(2009)对含5% CO₂的碳酸盐化橄榄岩在10.5~32GPa、1300~1850℃下的研究表明在10~32 GPa下的固相线相对于较低压下平缓了许多,菱镁矿在这个压力区间里确实是唯一存在的碳酸盐矿物,形成了富碱(高Na₂O)的镁质碳酸岩熔体。

1.1.2 循环物质的部分熔融

循环的地壳物质进入地幔要经历如下过程:俯冲的洋壳至少部分脱挥发份并产生流动的相(可能为流体、熔体或超临界流体)丢失其部分的主量和微量元素到地幔楔中(Kessel et al., 2005)。经历过这种过程后剩余的物质可以循环入更大的深度并最终加入到地幔中。在弧前或弧下背景下,H₂O是主

要的挥发份组成(Nichols et al., 1994),然而在超过大约9GPa,硬柱石和多硅白云母脱水,只有很少量的含水相矿物仍然稳定(Schmidt et al., 1998; Ono, 1998),随着深度的增加,俯冲板片中大部分的H₂O最终储存到了名义上的无水矿物中,如橄榄石和石榴子石。对于洋壳中的碳酸盐矿物,却是另一种情况,只有少量的碳酸盐矿物在弧下分解,大多数的CO₂赋存于俯冲的碳酸盐中并被带入到更深的地区(Kerrick et al., 2001)。

同位素及地幔深部来源包体的研究表明,俯冲循环的地壳物质对碳酸岩的成因起着重要作用(Nelson et al., 1988; Walter et al., 2008; Bell et al., 2010)。在相对低压(3~5 GPa)的条件下获得的含碳酸盐的榴辉岩体系的实验研究(Hammouda, 2003; Yaxley et al., 2004; Dasgupta et al., 2004)表明,随着压力的升高,稳定的碳酸盐矿物依次为方解石—白云石—文石—菱镁矿。然而,形成于10~20 GPa的碳酸岩熔体与3~5 GPa形成的熔体具有相似的Ca[#] $\left[\text{Ca}^{\#} = \frac{n(\text{Ca})}{n(\text{Ca}) + n(\text{Mg}) + n(\text{Fe}_T)} \times 100 \right]$,但Na₂O的含量明显随着深度而增加,这可能是由于在15GPa以上含钠单斜辉石的消失,石榴子石中并不能容纳的太多的Na₂O,这些Na就强烈地进入到了熔体中。Litasov等(2010)最近在10.5~32GPa、1300~1850℃条件下模拟碳酸盐化榴辉岩(含5% CO₂)的熔体相关系,与部分熔融熔体共存的硅酸盐矿物集合体随着压力而变化,从10GPa下的石榴子石—绿辉石—蓝晶石—斯石英到27~32GPa下的Mg-钙钛矿→Ca-钙钛矿→CF相(富Na—Al相),在实验温压范围内菱镁矿是榴辉岩中唯一稳定的碳酸盐矿物,这说明碳酸岩及类似岩浆可以形成于地幔转换带,这也是目前已知的最深的岩浆源区之一。

最近几年来,碳酸盐化泥质岩(变质的泥质岩)的部分熔融也获得了碳酸岩熔体。然而,相对于碳酸盐化橄榄岩和榴辉岩,仅有为数不多的实验是关于碳酸盐化泥质岩的(Thomsen et al., 2008; Grassi et al., 2010, 2011)。碳酸盐化变质沉积物由于其独特的成分组成:高的主量(K₂O, CO₂)、微量和同位素组成(如Ba、Sr、Th、Pb和Nd),相对于橄榄岩和榴辉岩体系是最富集的。同时其熔融实验结果也表明碳酸盐化的泥质岩相对于碳酸盐化橄榄岩或榴辉岩形成的碳酸岩质熔体更加富集CO₂、碱质及不相容元素,并在所有主要的俯冲岩石类型中具有最

低的熔点。如在8GPa下无流体和干的碳酸盐化泥质岩的固相线分别位于950℃和1075℃,分别低于碳酸盐化榴辉岩和地幔等温线约100℃和150~300℃(Thomsen et al., 2008; Grassi et al., 2010, 2011)。Grassi等(2010, 2011)通过碳酸盐化泥质岩的固相线与典型的俯冲P—T轨迹的对比确定出两个不同深度范围的熔融:第一个熔融出现在6~9GPa,固相线温度极大地降低,形成富钾的Ca—Fe—Mg碳酸岩,具极高的K₂O/Na₂O值(如在8GPa下K₂O/Na₂O可达到42),这是由于钾的不相容性增大而Na相容于硬玉和单斜辉石的结果。熔体的K₂O/Na₂O随着温度和熔融程度的增加轻微降低,但当K-锰钡矿的稳定区扩大时,K₂O/Na₂O值随压力从8GPa(26~41)到16GPa(1.2)而急剧的降低。第二个熔融区位于转换带的底部,其熔体高度富Na,熔融可能是由板片沿着不连续面转向形成的热松弛引起的。在16GPa的亚固相线矿物包括石榴子石、单斜辉石、柯石英或斯石英、蓝晶石或刚玉、多硅白云母或钾长石,然后在更高的压力下是K-锰钡矿,一个含Ti相和铁白云石/镁质方解石或文石+铁菱镁矿。大于>16 GPa单斜辉石的分解导致形成富Na和Ca的碳酸盐熔体(含11% Na₂O)。在更高的压力下形成了典型的地幔转换带矿物如CAS相和一种或两种钙钛矿(Grassi et al., 2011)。

1.1.3 影响部分熔融的因素

在地壳压力下,H₂O对岩浆的生成上比CO₂具有更大的影响。然而,在地幔条件下由于CO₂与橄榄岩作用形成了稳定的钙质白云石,从而使CO₂的溶解度大大增加(Wyllie, 1977)。同时H₂O在俯冲作用中由于脱水和熔融使其在地幔楔附近就与板片脱离,贫水的碳酸盐化榴辉岩却将碳酸盐矿物带入到深部地幔。因而,在更深部的条件下(>3GPa),CO₂的作用则更加明显一些,它能够极大降低地幔橄榄岩以及榴辉岩固相线温度(可达300℃)并改变其熔化阶段关系和熔体组成。同时,少量的H₂O、铁、及钾加入到碳酸盐化橄榄岩或榴辉岩中也可以使其熔化温度降低到平均的地幔地热梯度以下(Dasgupta et al., 2004; Yaxley et al., 2004; Thomsen et al., 2008)。

实验表明碳酸盐化橄榄岩和贫K的榴辉岩在2~7GPa的熔融曲线与简单的CaCO₃—MgCO₃±FeCO₃体系(Irving et al., 1975; Buob et al., 2006)出人意料地相似,这是由于Na₂O在大约3.5GPa时进入到单斜辉石中,在一定程度上简化了熔体组成,

此时硅酸盐矿物是难熔的,因而导致形成的初始熔体以碳酸盐熔体为主,只有少量的 SiO_2 (Dasgupta et al., 2004)。Dasgupta 等(2005)对在 3 GPa 下影响碳酸盐化榴辉岩的固相线的不同参数(如 Ca、 CO_2 和 Na_2O 含量等)研究认为初始成分的不同造成了相对较低压力下固相曲线的差异(表 2)。具体来说,固相线温度随着总成分 Ca 的增大而升高; Na_2O 和 H_2O 的加入又会使温度有所下降;总体 CO_2 的含量也会对温度产生影响:当起始物质中加入 CaCO_3 时,总体 CO_2 含量对固相线起着重要的影响,然而当 CO_2 以复杂碳酸盐混合物加入用于维持全岩的阳离子比值时并没有大的影响 (Dasgupta et al., 2005)。

总之,含挥发份体系的熔融温度比无挥发份的要低很多,如含 5% CO_2 碳酸盐化榴辉岩的固相线在 10GPa 下要位于无挥发份体系的 400~500℃ 之下(图 2)。碳酸盐化泥质岩的熔融关系由在固相线的碳酸盐和富碱相控制。Na 在大约 3.5GPa 时相容于单斜辉石中,使得 K 明显地

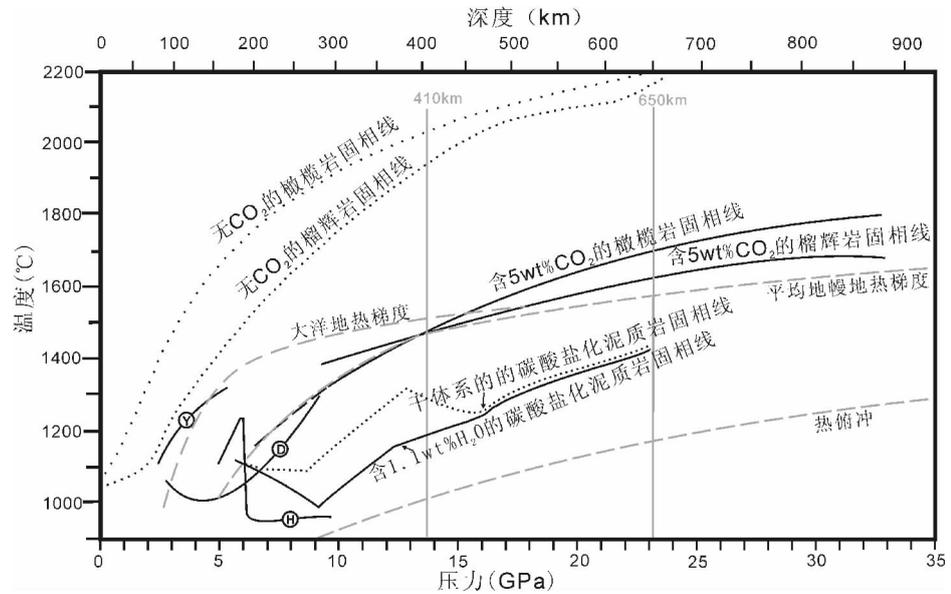


图 2 碳酸盐化橄榄岩、榴辉岩及泥质岩 ($\pm \text{H}_2\text{O}$) 简化固相线图

Fig. 2 Simplified solidus of carbonated peridotite, eclogite and pelites

综合简化自 Ghosh 等, 2009; Litasov 等, 2009, 2010; Grassi 等, 2011; 其中带字母的实线表示在相对较低压力下不同学者给出的碳酸盐化榴辉岩的固相线: H—Hammouda (2003); Y—Yaxley 等 (2004); D—Dasgupta 等 (2004) Synthesized and Simplified from Ghosh et al., 2009b; Litasov et al., 2010, 2010; Grassi et al., 2011; Solidus of CO_2 -bearing eclogite from previous studies by different authors are shown by curves: H—Hammouda (2003), Y—Yaxley et al. (2004), D—Dasgupta et al. (2004)

降低了俯冲沉积物的固相线温度,并导致在 4~15GPa 压力范围内形成了超钾的交代作用,这被认为很可能是高钾金伯利岩的源区。当压力 > 16 GPa 时,Na 在一些相之间又重新分配,如同 < 3 GPa 时一样开始变得不相容,导致形成了富 Na 的碳酸盐熔体,其 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 值远小于 1 (Grassi et al.,

表 2 碳酸盐化的橄榄岩、榴辉岩及泥质岩的高温高压实验初始组成

Table 2 Compositions of starting material (%) used in high-T and high-P experiments in carbonated peridotite, eclogite and pelites systems

岩性	P (GPa)	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	CO_2	资料来源
碳酸盐化橄榄岩	3~7	46.85	0	2.97			42.60	2.78				4.80	Dalton et al., 1998a
	3~10	40.05	0.19	3.33	0.2	8.07	39.22	3.51	0.29			5.00	Dasgupta et al., 2006a
	6~10	45.4	0.19	4.10	0.42	7.69	37.60	3.86	0.38	0.03		5.0	Brey et al., 2008
	10~20	42.4	0.3	4.2	0.4	7.6	35.6	3.6	0.5	0.4		5.0	Ghosh et al., 2009
	10~32	44.76		4.72			41.78	3.44	0.3			5.0	Litasov et al., 2009
碳酸盐化榴辉岩	2.5~5.5	30.11		11.74		10.05	12.44	19.41	0.87			15.38	Yaxley et al., 2004
	2.0~8.5	41.21	2.16	10.89		12.83	12.87	13.09	1.63	0.11		5.00	Dasgupta et al., 2004
	5~10	47.23		15.35		8.93	6.24	14.77	2.91	0.02		4.43	Hammouda et al., 2003
	10~32	50.02		16.59			14.82	11.49	2.08			5.00	Litasov et al., 2010
碳酸盐化泥质岩	2.5~5.0	47.60		22.80		9.20	2.00	6.80	2.40	3.60	1.10	4.80	Thomsen et al., 2008
	8~13	54.63	0.63	20.23		4.86	2.92	5.88	3.20	2.21		4.50	Grassi et al., 2010

2011)。

1.2 与富 CO₂ 硅酸岩的不混溶作用

1.2.1 硅酸盐与碳酸盐不混溶

早在1963年, Koster van Groos 等在100MPa 下750℃时含水(10% H₂O)的钠长石—碳酸钠熔融体系中发现了硅酸盐与碳酸盐两液相共存的现象(Koster van Groos et al., 1963)。Rankin 等(1974)在肯尼亚西部的 Wasaki 碳酸岩—碱性杂岩体中的磷灰石包裹体中发现了呈不混溶存在的碳酸盐和硅酸盐熔体相,提出了碳酸岩的液态不混溶模式,用于解释碳酸岩与其共生的(碱性)硅酸岩之间的成因联系。随后碳酸岩的不混溶成因得到了许多合成及天然体系实验的证实。

不混溶作用早期的研究主要集中在富碱体系上,初始 SiO₂—Na₂O—Al₂O₃—CaO (SNAC)—CO₂ (±H₂O) 组成具有中到高含量的碱质,样品模拟或来源于 Oldoinyo Lengai 喷出的钠质碳酸岩(Koster van Groos, 1975; Freestone et al., 1980),并认为不混溶作用只发生于高碱组分中,然而这并不能代表天然的富钙碳酸岩,而且实验也局限在地壳范围内(<1.0 GPa)。之后的实验扩展了碳酸盐和硅酸盐液相不混溶的成分和压力范围,解释一些钙质碳酸岩的成因,并证实碳酸岩的不混溶成因可存在于地幔压力条件下。

Kjarsgaard 等(1988, 1989)在 SNAC—CO₂ 体系将实验中发现的一个非常纯的 CaCO₃ 相解释为液相,获得了一个更大的两液区,将不混溶作用在0.2和0.5GPa 扩展到不含碱的体系中。Brooker 等(1990)用相同体系在1.5GPa 下实验发现了不混溶的三个液相:硅酸盐液相、Ca—Na 碳酸盐液相和一个几乎纯的 CaCO₃ 液体,以上实验结果使得在实验中获得了与许多天然的低碱无硅钙质碳酸岩相似的组分。碳酸盐化橄榄岩和榴辉岩在地幔压力下的(2~3 GPa) 熔融实验也观察到了不混溶的两液区(Brooker, 1998; Hammouda, 2003; Dasgupta et al., 2006b),这表明不混溶作用不只限于浅部水平,然而最新研究认为在更高压力下对高 CO₂ 含量的要求也使得不混溶作用在地幔条件下并不是普遍存在的(Brooker et al., 2011)。另外, Dasgupta 等(2006b)指出榴辉岩体系中的不混溶硅酸盐熔体与橄榄岩体系中相比,具有较低的熔融温度和 CO₂ 溶解度以及高含量的碱质。

1.2.2 影响不混溶区间大小的因素

不混溶区随着压力和 CO₂ 的不饱和程度表现出

复杂的行为(扩张和缩小),碱质的含量也控制着不混溶区的大小(Lee et al., 1997; Brooker, 1998; Brooker et al., 2011)。

在中等的温压条件下(低于3 GPa 和1673 K),不混溶区间的大小随着压力的增大和温度的降低而增加。然而,在更高的压力(如10.5 GPa)下在,碳酸盐化榴辉岩体系中没有观察到不混溶现象,这是由于 CO₂ 在硅酸盐熔体中溶解度增大,液态不混溶区会随着压力的增大最终消失(Litasov et al., 2010)。Lee 等(1997)对合成的霞石岩—碳酸盐体系的研究认为在更高压力下两液区减小是由于 MgO 含量的增加,然而 Brooker(1998)对 Lee 等(1997)实验的再次检验认为两液区减小是因为实验初始组成中低的总体 CO₂ 含量造成实验过程中 CO₂ 不饱和引起的。

利用 Oldoinyo Lengai 天然样品在较低压力下(<1GPa) 发现不混溶区在低碱组分就消失了(Freestone et al., 1980)。然而, Kjarsgaard 等(1988, 1989)在低碱或无碱的 SNAC—CO₂ 实验中两液相与共轭的 CaCO₃ 液体小球表明在低压下(0.2 和0.5GPa) 不混溶区并没有闭合(图3a 和图3b)。需要强调的是,两液区的真实大小的确定经常被纯 CaCO₃ 球粒(液滴)的解释变得复杂,许多学者认为无碱实验中获得 CaCO₃ 小球(圆的方解石颗粒)是一个固相,只是具有类似液相的结构,并不代表淬火碳酸质流体,因而认为在贫碱体系中,液态不混溶不可能发生(Lee et al., 1994a, 1994b; Brooker et al., 2011)。

1.3 富 CO₂ 硅酸岩岩浆分离结晶产物

Lee 等(1998)根据以往实验模拟了初始的富 CO₂ 硅酸盐液相不同的结晶分异轨迹,如图3c 所示。需要指出的是,图示中的三角形图并不是真正的三元系,其目的只是为了示意结晶的液相可能遇到的不同相区域的顺序。

轨迹(1)表明初始的硅酸盐液相达到终点沉淀硅酸盐矿物并释放出气相;轨迹(2)达到硅酸盐—碳酸盐液相边界,伴随着方解石(或白云石)的沉淀沿液相边界向更加富碱的方向演化;轨迹(3)达到不混溶边界,在共结线的另一边出溶富碳酸盐的液相,两液相分别沿着不混区边界改变各自组成,并有硅酸盐矿物的形成。其中,只有当富碳酸盐的岩浆达到硅酸盐—碳酸盐的液相边界时才会转变为碳酸岩岩浆(开始沉淀碳酸盐矿物),这可以通过轨迹(2)显示的分离结晶或轨迹(3)的不混溶过程来实

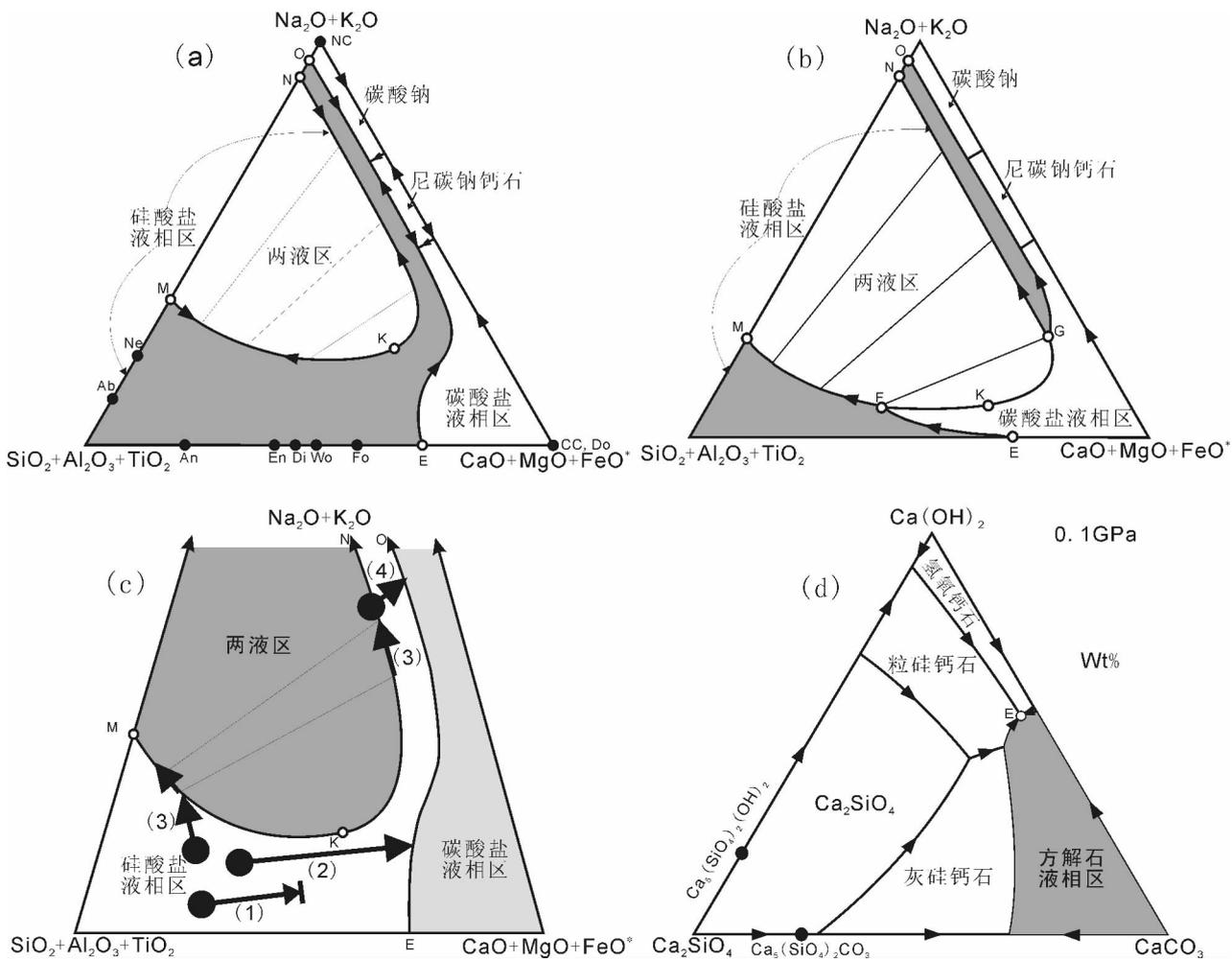


图3 碳酸岩与富 CO₂ 硅酸岩的不混溶及分离结晶作用相关系图(引自 Wyllie 等, 1965; Lee 等, 1998)

Fig. 3 Phase relationship of carbonatite formation by liquid immiscibility and crystallization differentiation from CO₂-rich silicate liquid (Cited from Wyllie et al. , 1965 and Lee et al. , 1998)

图(a)、(b)、(c)为在 Hamilton 投图上的假三角关系图,图示中的三角形图为了说明方便有所扭曲,并不是真正的三元系。图中显示了碳酸盐—硅酸盐的液相区边界(图 a: O—E;图 b: E—F 和 G—O)和不混溶区(两液相共存区)边界(图 a: M—K—N;图 b: M—F—K—G—N);FeO* 代表以氧化物形式表示的全铁。图(a)显示出两液相区(两液相区和共结线)完全由灰色阴影的硅酸盐液相区包围,与碳酸盐液相区分开。图(b)显示出两液相区边界与硅酸盐液相区交于 F 和 G 点,将硅酸盐液相区分成两部分。图(c)为图(a)的右下部分,为了示意结晶的液相可能遇到的不同相区域的顺序,有扭曲和垂向上(约两倍)的夸大,箭头(1)~(4)表明了初始的富 CO₂ 硅酸盐液相不同的结晶分异轨迹。图(d)是 CaO—SiO₂—CO₂—H₂O 简单体系中气相饱和的液相区在 Ca₂SiO₄—CaCO₃—Ca(OH)₂ 平面上的投影(引自 Wyllie 等, 1965),对于初始成分偏 SiO₂ 一边的 Ca₂SiO₄, 存在着一个热障碍阻止其分异到低温的碳酸岩岩浆。但是碳酸盐化的含水硅酸盐液相可以通过分异到达硅酸盐—碳酸盐边界,并沉淀出碳酸盐矿物

Fig. (a), (b), (c) are schematic pseudoternary phase relationships on the Hamilton projection, distorted for purposes of illustration (Lee et al. , 1998), showing the silicate—carbonate liquidus field boundary (fig a: O—E; fig b: E—F and G—O) and the miscibility gap field boundary (fig a: M—K—N; fig b: M—F—K—G—N). FeO*, total iron expressed as oxide. Fig (a) shows the miscibility gap (two-liquid field with tie-lines) is completely surrounded by the shaded silicate liquidus surface, and separated from the carbonate liquidus surface. Fig (b) shows the two field boundaries intersect at F and G, dividing the silicate liquidus surface into two parts. Fig (c) is lower portion of the pseudoternary diagram as in Fig (a), distorted and vertically exaggerated (by two) to show the shaded miscibility gap in purpose of illustrating the sequences of phase fields that crystallizing liquids will encounter. Arrows (1) ~ (4) demonstrate the various crystallization paths of parental silicate CO₂ liquids on the silicate liquidus surface. Fig (d) is vapor-saturated liquidus surface projected onto the join (Wyllie et al. , 1965), showing that for initial liquids on the SiO₂ side of Ca₂SiO₄, there was a thermal barrier preventing differentiation to the low-temperature carbonatite magma. But carbonated, hydrous silicate liquids with less SiO₂ than Ca₂SiO₄ could follow differentiation paths to the silicate—carbonate field boundary and precipitate carbonates

现,不混溶过程如上节所述,在此不再赘述。对于碳酸岩岩浆的分离结晶作用来说,实验表明 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—CaCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 体系在 0.1 GPa 下,含水的高温霞石标准分子硅酸盐液相可以通过分离结晶作用产生低温的方解石质似碳酸岩的液相(Watkinson et al., 1971; Lee et al., 1994a)。Lee 等(1994a)在近硅酸盐—方解石—水溶液气相边界约 833°C 获得的液相成分为 26% CaO 、10% Na_2O 、14% Al_2O_3 、15% SiO_2 、23% CO_2 和 11% H_2O ,相当于 36% 的霞石、43% 的方解石和 9% 的尼碳钠钙石、1% Al_2O_3 和 H_2O 并相对于实验初始组分略微富集 Na_2CO_3 ,液相冷却产物包括尼碳钠钙石、钙霞石和方解石,同时确定了一个结晶反应:1 液相 + 0.2 黄长石(钠质) + 0.2 CO_2 = 0.5 钙霞石 + 0.6 方解石 + 0.1 H_2O 。

早期实验就已经发现在温度 < 800°C、地壳压力、以及有足够 H_2O 条件下,岩浆作用分异出的以 CO_2 为主要成分的流体能够形成方解石的堆积体。图 3d 是 $\text{CaO—SiO}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 简单体系中气相饱和的液相区在 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{—CaCO}_3\text{—Ca(OH)}_2$ 平面上的投影(Wyllie et al., 1965),对于初始成分偏 SiO_2 一边的 Ca_2SiO_4 ,存在着一个热障碍阻止其分异到低温的碳酸岩岩浆。但是碳酸盐化的含水硅酸盐液相可以通过分异到达硅酸盐—碳酸盐边界,并沉淀出碳酸盐矿物。另外,在更加简单的实验体系中($\text{CaO—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$)研究显示单一的含水溶液相在较大的温度范围内具有沉淀方解石的能力,最终可生成纯的粗粒方解石堆晶体体系(Wyllie et al., 1960)。

因而,碳酸岩可以通过上述结晶过程产生。由分离结晶形成的碳酸岩岩浆的组成由硅酸盐—碳酸盐的相边界限制,不混溶及碳酸盐—硅酸盐的相边界都影响着分离结晶过程,以往的实验表明富碳酸盐液相开始沉淀方解石时其成分总是含有 70% ~ 80% CaCO_3 、10% ~ 20% Na_2CO_3 和 5% ~ 10% 硅酸盐,都富碱,并且向更加富碱的组分演化。如在超基性碱性杂岩中的方解石和白云石碳酸岩很可能代表了方解石(±白云石)的堆晶体物(Lee et al., 1997, 1998)。

值得一提的是,除了上述三种主要的成因观点以外,近些年来一些学者开始意识到地球深部的氧化还原熔融反应也可以形成碳酸岩的岩浆(Dasgupta et al., 2010; Rohrbach et al., 2011)。Rohrbach 等(2011)最新的研究认为碳酸盐引起的熔融作用也可以发生在地幔转换带和下地幔近绝热

条件下的深俯冲岩石圈内。在地幔深处产生的碳酸岩熔体是不稳定的,会被还原为稳定的金刚石,形成一个富金刚石的地幔域,此时地幔的氧化还原条件是由铁镍合金相所控制的。在这个过程中,钙钛矿和石榴子石中的 Fe^{2+} 被消耗,但是 Fe^{3+} 会被保留。因而,当这样的富碳地幔成为上升地幔流的一部分时,金刚石将会与 Fe^{3+} 反应,从而导致在大约 660km 和 250km 深度的碳酸岩氧化还原熔融作用,形成地幔中的深层熔体。

2 与相关岩石的成因联系

碳酸岩与共生的碱性硅酸岩如霞石岩或响岩的成因关系已经有了许多不混溶以及分离结晶的实验解释(Lee et al., 1994a; Brooker et al., 2011)。碳酸岩与其它相关岩石,如金伯利岩和黄长石岩等幔源岩石的成因联系也备受关注。碳酸岩和金伯利岩岩浆的成因联系由来已久,南非 Kaapval 克拉通 Pilaansberg 省(Dawson, 1980)以及我国辽宁复县(郑建平,1987)等地的碳酸岩在时空上与金伯利岩密切相关,我国西秦岭礼县的喷发碳酸岩产于钾霞橄黄长岩中(喻学惠,2003),且碳酸岩与这些岩石在同位素组成上也有许多相似(Nelson et al., 1988),暗示它们可能具有相似的源区。

在早期的 CMAS—CO_2 体系实验研究显示碳酸岩和金伯利岩都可以由含 CO_2 的石榴子石二辉橄榄岩熔融形成,只是形成的温度和熔融程度不同(Wyllie et al., 1975; Dalton et al., 1998b)。Gudfinnsson 等(2005)对该体系在 3 ~ 8 GPa, 1340 ~ 1800°C 下的详细研究表明与石榴子石二辉橄榄岩相集合体平衡的含 CO_2 熔体在低温一侧显示从镁质碳酸岩(>40% CO_2 和 <10% SiO_2)转变为具金伯利岩质(10% ~ 15% CO_2 和 >25% SiO_2)和黄长石岩质组成,再到高温一侧转变为科马提岩或苦橄玄武岩,并且 CO_2 含量降低(图 4)。实验得出的镁质碳酸岩的 $\text{CaO}/(\text{CaO} + \text{MgO}) = 0.5 \sim 0.7$,与天然的镁质碳酸岩相似。黄长岩熔体只在压力 < 4 GPa 时生成,也类似于天然黄长岩的组成并在更高的温度和压力下逐渐转变为金伯利岩质熔体。Brey 等(2008)通过研究含菱镁矿的橄榄岩在 6 ~ 10 GPa 和 1300 ~ 1700°C 下相关系表明随着压力的增大沿着固相线熔体的 CO_2 含量降低而 SiO_2 含量增加,进一步证实了上述实验结果。模拟实验同时还表明碳酸岩形成于 <0.5% 的低程度部分熔融,而金伯利岩和黄长岩形成于 <1% 的熔融,这表明碳酸岩熔体与金伯利岩熔

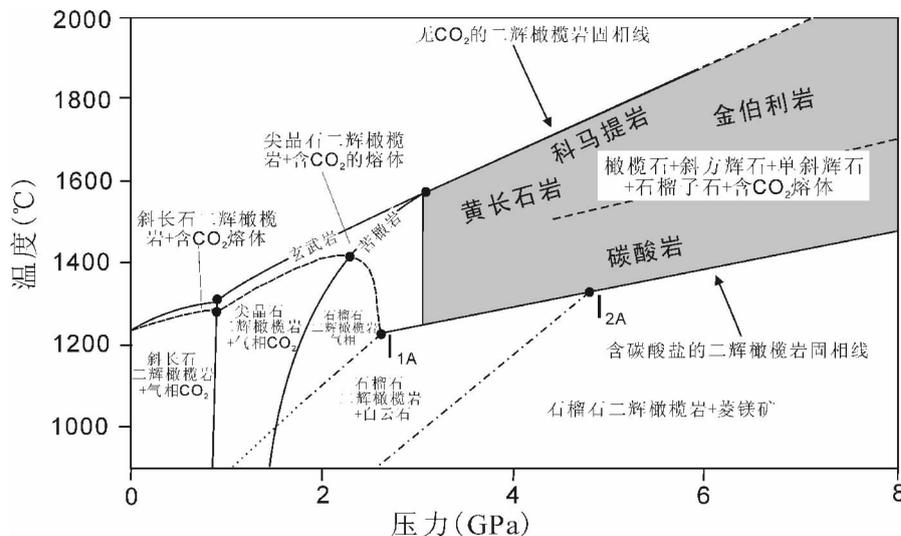


图4 CMAS—CO₂体系中斜长石、尖晶石和石榴子石二辉橄榄岩在无CO₂和含CO₂条件下的温压相图(据 Gudfinnsson et al., 2005)

Fig. 4 Pressure—temperature diagram showing the solidus of plagioclase, spinel and garnet lherzolite in the CMAS—CO₂ system under CO₂-free and CO₂-bearing conditions (Cited from Gudfinnsson et al., 2005)

在位于在含CO₂固相线上约2.6和4.8 GPa上的两个点(I_{1A}和I_{2A}, Dalton等1998a)分别表明了含CO₂气相向含白云石石榴子石二辉橄榄岩和含白云石到含菱镁矿石榴子石二辉橄榄岩的转变点。与这些点相连的亚固相单变线也在图上显示。阴影区中的虚线是对生成熔体成分的近似划分,下边是碳酸岩质熔体,上边为金伯利岩质和黄长岩质熔体

The points on the CO₂-bearing solidus curve at about 2.6 and 4.8 GPa (marked I_{1A} and I_{2A}; Dalton et al., 1998a) denote the transitions on the solidus from CO₂ vapor-bearing to dolomite-bearing garnet lherzolite and dolomite-bearing to magnesite-bearing garnet lherzolite, respectively. The subsolidus univariant lines emanating from these points are also shown. The dashed line on the divariant surface indicates the approximate division in the system between carbonatitic melts, on the one hand, and kimberlitic and melilititic melts, on the other

体之间存在着渐变的关系,而并不是分离结晶和不混溶关系。

3 碳酸岩岩浆的性质

3.1 初始岩浆的组成

原始碳酸岩熔体的组成主要是通过碳酸岩以及其它幔源岩石中的熔体包体的成分及实验岩石学结果确定的,其熔体的初始化学组成一直以来也存在着争议:焦点在于初始熔体是方解石质,如同大多数侵入和喷出的碳酸岩(Woolley et al., 1989);还是白云石质,如赞比亚 Rufunsa valley 镁质碳酸岩侵入体(Bailey, 1990)、或是富钠的,如 Oldoinyo Lengai 活火山(Bell et al., 1995)。

对天然及合成的碳酸盐化橄榄岩体系在地幔压力下(6~10GPa)获得的碳酸岩熔体成分上更接近镁质(Sweeney, 1994; Lee et al., 1998; Dalton et

al., 1998a; Ghosh et al., 2009), 通过反应 $2\text{MgCO}_3 + \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 = \text{CaMg}[\text{CO}_3]_2 + \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 生成,因而多数学者赞同初始碳酸岩组成是富Mg的方解石质白云石熔体。然而,天然侵入和喷出的碳酸岩均是富含钙质的即方解石碳酸岩。研究认为方解石碳酸岩可以通过白云质熔体的分异结晶(Harmer et al., 1997; Lee et al., 1998)和与地幔围岩的反应生成(Dalton et al., 1993)。

另外,除了 Oldoinyo Lengai 等个别富含碱质喷出碳酸岩,地表观察到的碳酸岩绝大多数都是贫碱的,碳酸岩通常也并不认为是碱性岩。然而,碱质在碳酸岩的起源和演化中起着重要的作用,人们普遍认为初始的碳酸岩质岩浆是富碱的,后来通过霓长岩化作用脱碱(Gittins, 1989)。至今为止,三种初始组成没有哪一种能被排除,这也说明了碳酸岩岩浆具有成因和化学组成的多样性。

3.2 粘度、密度和电导率

Dobson等(1996)运用原位落球法并结合同步辐射观测在5 GPa下获得了较精确的碳酸岩熔体[$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_2$]在地幔温压条件下的粘度($1.5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$),远低于硅酸盐熔体,是目前地球上已知的岩浆中粘度最小的,同时碳酸岩岩浆还具有较低的密度(2.2 g/cm^3 , Trieman et al., 1983),这些性质参数为模拟碳酸岩在地幔中的迁移及活动提供了重要的信息。Gaillard等(2008)模拟上地幔条件下测量了碳酸岩熔体的电导率,发现碳酸盐熔体是地幔中电导率最高的(在1000℃下高于硅酸盐熔体1000倍),很少量(体积<0.1%)的碳酸盐熔体可以解释软流圈顶部的电导率异常(Gaillard et al., 2008; Takashi et al., 2010)。

3.3 岩浆中的挥发份

碳酸岩岩体周围普遍发育的霓长岩化及流体包裹体数据表明很多侵入的碳酸岩体在结晶过程中都

会达到水饱和,会演化出富各种碱质和矿质的流体(Buhn et al., 1999)。H₂O被认为在碳酸岩的成因中起着重要的作用,一方面可以将碳酸岩的熔点降低到合适的地质温度条件下;另一方面,对碳酸岩岩浆的演化也起着至关重要的作用。Keppler(2003)用改进的双舱技术及快速淬火的冷封容器获取了水在碳酸岩熔体(40% CaCO₃、40% Na₂CO₃和20% MgCO₃)中溶解度的经验关系式: $W = 8.705 P^{0.635}$,其中W为水的溶解度(质量分数,%),P为压力(单位kbar)。在900℃、1kbar条件下碳酸岩岩浆可以溶解10%的H₂O,而且溶解度随着压力的增大而增加,是相同条件下水在硅酸盐熔体中的溶解度的2~3倍。Veksler等(2000)用相同的实验技术研究了Ca、Mg、Na三种元素在碳酸岩熔体和流体相之间的分配系数,结果表明随温度降低,Na大部分进入流体相中,而Ca、Mg则更倾向滞留在熔体相中,温度进一步降低时固结形成碳酸岩,这就从实验证实了碳酸岩的霓长岩化作用。这说明碳酸岩的演化并不仅仅受控于熔体—矿物的分异,已凝固的碳酸盐熔体同时也反映了熔体—流体元素分异结果。

3.4 渗透及迁移速率

由于碳酸盐和硅酸盐熔体接触双面角远低于60°(如在3.0 GPa和1290℃下镁质碳酸岩熔体和地幔硅酸盐的接触双面角为25°~30°),再加上其润湿性,碳酸岩熔体可以与赋存岩石形成联网并向上迁移从而与源区分离,由界面能驱动的渗透作用可能是碳酸岩熔体形成后穿过上覆地幔的主要机制(Treiman, 1989; Hunter et al., 1989; Hammouda et al., 2000; Ghosh et al., 2009)。Hammouda等(2000)使用活塞—圆筒装置在1.0 GPa、1300℃条件下用合成的纯橄岩和钠质碳酸盐作为初始材料研究了碳酸盐熔体在橄橄榄岩中的渗透速度。结果表明碳酸岩熔体极易流动和活动,每小时迁移速率可达数毫米,能快速渗透地幔橄橄榄岩,远高于相同实验获得的玄武质岩浆在橄橄榄岩中的渗透速率。

碳酸岩熔体的渗透过程可分为三个阶段(图5):(1)橄橄榄石颗粒边部的溶解造成纯橄岩中孔隙增加,碳酸岩熔体进入孔隙中;(2)由于局部纯橄岩已经被碳酸岩熔体所渗透,溶解了的物质由于扩散而迁移到碳酸岩源区一侧;(3)当溶解物到达碳酸岩源区则发生沉淀,在碳酸岩和纯橄岩的边界附近生成橄橄榄石。这样的溶解再沉淀过程将非常有利于化学元素的交换(Hammouda et al., 2000),因此,碳酸岩是地幔重要的交代介质,能与地幔橄橄榄岩进行

反应,导致地幔矿物学特征和化学成分发生改变。

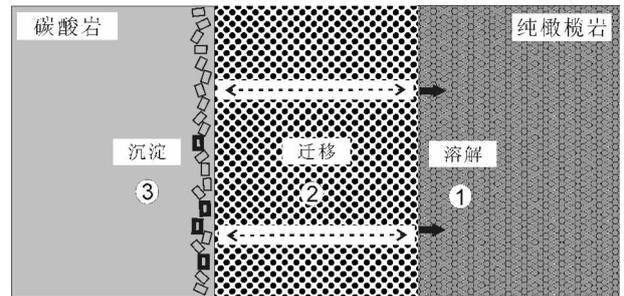


图5 碳酸岩熔体的渗透过程模拟示意图
(修改自 Hammouda 等, 2000)

Fig. 5 Schematic representation of processes involved during carbonatite infiltration in synthetic dunite
(Modified after Hammouda et al., 2000)

4 碳酸岩地幔交代作用

4.1 重要的地幔交代剂

元素在富碳酸盐体系中的行为与在富硅酸盐体系中的行为具有相当大的差别。这是由于幔源派生的碳酸岩熔体形成于极低程度(<1%)的含水或不含水的碳酸盐化橄橄榄岩或由榴辉岩或变质沉积岩组成的俯冲的板片部分熔融。这样低程度的部分熔融产生的原始碳酸岩熔体相对于原始地幔极其富集不相容元素如U、Th、P、Ba、Sr、K、S、Na、F和LREE(Woolley et al., 1989; Guzmics et al., 2008),是地幔中不相容元素的重要源区。同时,在地幔条件下有限的关于碳酸盐熔体—矿物间(Green et al., 1992; Adam et al., 2001; Dolou et al., 2009)以及碳酸盐熔体与不混溶的硅酸盐熔体间(Wendlant et al., 1979; Hamilton et al., 1989; Jones et al., 1995)的微量元素的配分实验数据表明碳酸岩熔体相对于硅酸盐体系富集大离子亲石元素,而亏损高场强元素。碳酸岩是潜在的非常有效的交代介质,人们将来自地幔的捕虏体中不寻常的微量元素富集归因于碳酸岩熔体交代作用的结果(Green et al., 1988; Hunter et al., 1989; Yaxley et al., 1991; Rudnick et al., 1993)。

4.2 地幔交代机制

与硅酸盐熔体相比,碳酸岩熔体相对富含挥发份,其固液温度、粘度和密度均较低,富含不相容元素,极易流动且扩散速率很快,当其上升穿越相对较“冷”的岩石圈地幔时,可以与地幔二辉橄橄榄岩进行反应,斜方辉石转变为单斜辉石,从而将二辉橄橄榄岩

转变为异剥橄榄岩(图6),也使镁质碳酸岩质熔体向方解石质转变(反应1和2),在改变地幔矿物学特征和化学成分(富集不相容元素)的同时,释放富含CO₂的流体(Wallace et al., 1988; Dalton et al., 1993; Sweeney, 1994; Kogarko et al., 1995; Dasgupta et al., 2009)。

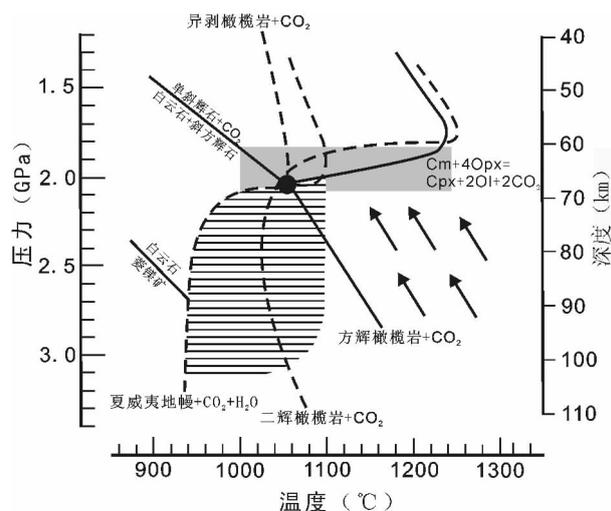


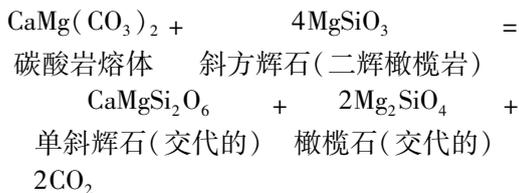
图6 富CO₂地幔橄榄岩熔融固相线及碳酸岩的地幔交代作用示意图(修改自 Harmer等,1998)

Fig. 6 Sketch of melting relationships of carbonated peridotites and carbonatite metasomatism (Modified after Harmer., 1998)

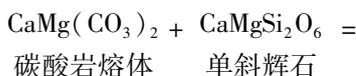
箭头为从地幔上升的近固相的碳酸岩熔体;实线和虚线为相边界,来自不同学者(见原文)的合成及天然橄榄岩样品的实验;阴影区表明了与非角闪石二辉橄榄岩平衡的镁质碳酸盐熔体,来自Wallace等(1988);灰色区域显示了碳酸岩的地幔交代作用,将斜方辉石转变为单斜辉石,同时生成CO₂

Arrows represent near-solidus carbonatite melts ascent from mantle; The solid lines and dotted lines are phase boundary and from the experimental of synthetic and nature peridotite samples by different authors (see the original); The shaded area marks the field in which magnesian carbonate melt is in equilibrium with pargasite lherzolite as established by Wallace et al. (1988). The gray area shows the metasomatism of carbonatite melt turning orthopyroxene to clinopyroxene and generating CO₂ at the same time

反应(1):



和反应(2):



方解石 橄榄石(交代的)

Yaxley等(1996)对碳酸岩—碱性岩浆捕虏体中的地幔岩在适当的压力下和CO₂存在下的熔融实验验证了反应(1)的逆反应的存在,即生成了钠质的白云石熔体。

然而,对地幔捕虏体与碳酸盐熔体的地球化学数据详细对比过后,发现情况要比想象的复杂得多,并不能简单地认为碳酸盐熔体侵入地幔随后与地幔矿物发生反应的结果。另外,来自地幔二辉橄榄岩捕虏体中的碳酸盐相不能代表冷却的碳酸盐液相(Lee et al., 1994a, 1994b),而很可能是从富碳酸盐的熔体中结晶沉淀的产物。

5 对全球碳循环的意义

近年来,随着地球环境和气候的改变,人们对地球各圈层之间物质和能量的交换以及地球内部CO₂的释放对地球表面环境气候变化的影响更加关注。全球碳循环包括地球内部和表层碳的交换,关于地球深部的碳交换的认识却相对较少,然而,地球深部碳循环影响着地表碳长期(达数十亿年)的演化和分布。因此,地球内部碳的分布、循环和储存对于认识全球碳循环具有关键的作用(Zhang Youxue, 1993; Keppler et al., 2003; Hirschmann et al., 2009; Dasgupta et al., 2010)。实验研究表明碳酸岩、钾镁煌斑岩、金伯利岩等富CO₂的幔源岩石均形成于压力至少在3~8GPa(Dalton et al., 1998b; Gudfinnsson et al., 2005; Brey et al., 2008),提供了地幔深部存在CO₂源区的证据。地幔中存在碳酸盐证据还来自于地幔捕虏体(Guzmics et al., 2008)及金刚石中的碳酸盐包裹体(Leost et al., 2003)。可见,越来越多的证据表明地壳的碳酸盐岩石可以通过俯冲作用循环带入地幔,再通过岩浆作用以CO₂形式或富碳酸盐的熔体到达地表和大气中,如图7所示。因此,碳酸盐的稳定性以及脱碳酸盐化作用和熔融作用对于认识全球碳循环具有重要意义。

5.1 地球深部碳的赋存形式

据不同方法的估算(如洋中脊和洋岛玄武岩的挥发份;火山和非火山气体排放的质量平衡;捕虏体中的流体包裹体等),地幔中CO₂含量并不高(如亏损地幔CO₂含量约为72±19μg/g, Saal et al., 2002)。然而,根据目前所大致观测到的CO₂流量以

及人们推测的地幔和地核中碳的储量显示,这个值是很不确定的,同时 CO₂ 质量守恒的研究表明也只有部分俯冲的 CO₂ 由火山作用带出 (Zhang Youxue., 1993; Coltice et al., 2004; Dasgupta et al., 2010),这些观察结果表明在地幔中很可能存在一个深部碳的储库。除了 CO₂ 和碳酸盐矿物,根据地幔的氧化状态,甲烷、金刚石甚至一些金属碳化物也会很稳定的存在于压力大于 6 GPa 的地幔条件下 (Frost et al., 2008)。虽然还原性的碳(如石墨和金刚石)也存在于地幔中,然而其对地球内部碳的贡献并不重要 (Stagno et al., 2010)。因此,人们广泛认为碳酸盐很可能是整个地幔中的主要赋碳相,

并且在地球深部碳循环中扮演着极其重要的角色。

5.2 碳酸盐的俯冲作用——碳的带入

由俯冲作用进入到地球内部的碳酸盐主要有三种形式 (Kerrick et al., 2001): 蛇绿碳酸岩 (Ophicarbonates)、蚀变玄武岩及碳酸盐沉积物。本文碳酸岩成因一章中所述的碳酸盐化榴辉岩或泥质岩的熔融实验相关系以及热力学模拟 (Kerrick et al., 2001) 研究均表明大多数的碳酸盐在位于岛弧之下的含水熔融并不分解而可以被带入到深部地幔并且稳定存在。随着俯冲的进行,白云石在约 4.5 GPa 和 1000℃ 分解后,菱镁矿是主要稳定存在的碳酸盐相。实验研究表明菱镁矿可以稳定存在于

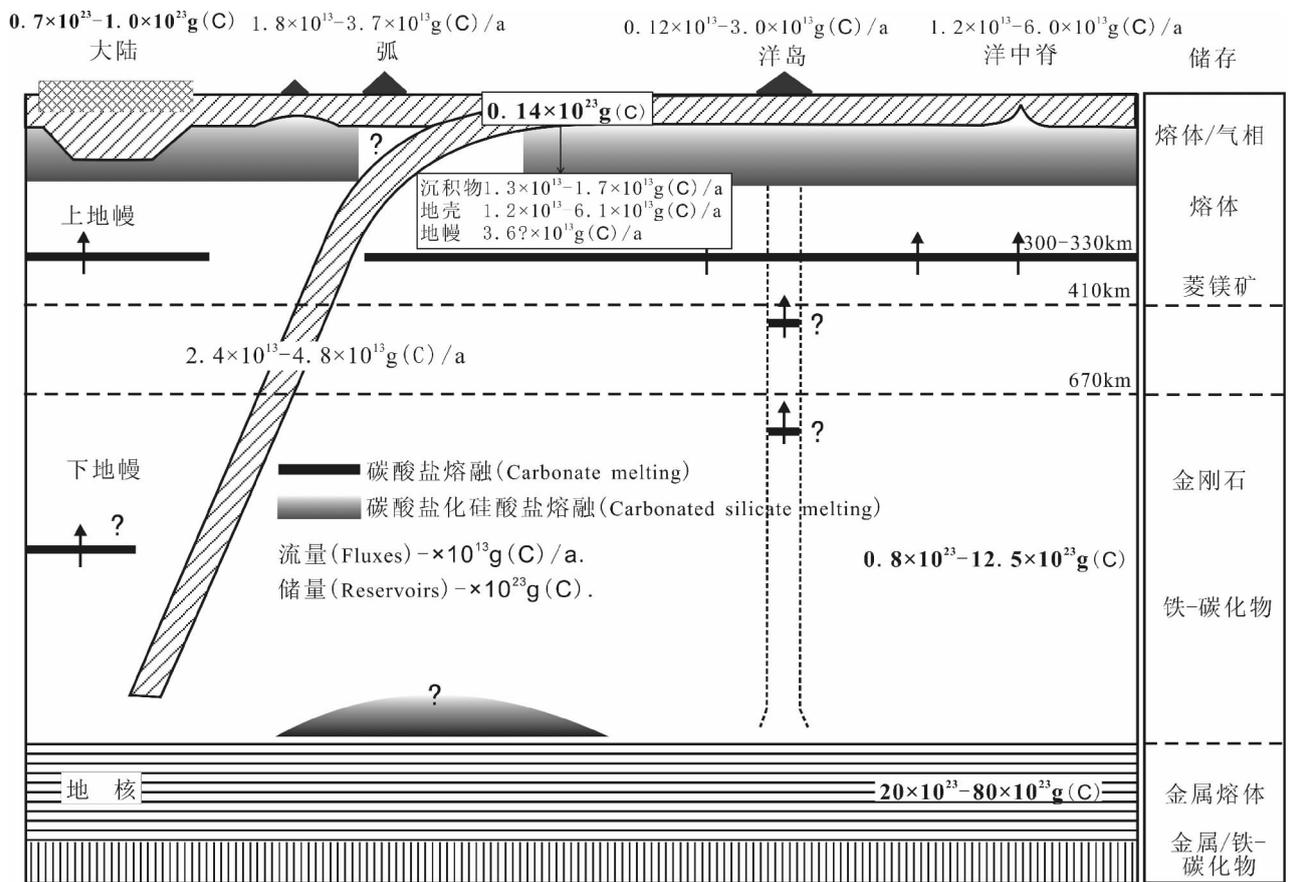


图 7 (a) 地幔中碳酸盐化熔融的大致位置以及地球内部碳的储量和碳循环示意图;
(b) 随着深度的增加地球内部主要的赋碳相

Fig. 7 (a) Plausible loci of carbonated melting in the Earth's mantle and estimated flux and budget associated with deep Earth carbon cycles; (b) the dominant carbon carrying phases in the Earth's mantle with depth's increasing

含碳的副矿物集合体在任何给定的深度都是变化很大的,这取决于碳的浓度和氧逸度,如一部分碳在地幔较浅的部位可存在于金属合金或金属熔体中,而更深部位碳也可以赋存在碳酸盐矿物中或是碳酸盐化熔体中。图中虽然表示出碳酸岩的生成(粗黑实线)和碳酸盐化硅酸盐熔体(灰色阴影)的生成位于不同的地幔区域,但如果熔融发生在碳酸盐化(氧化的)地幔,两者经常是联系在一起的。图中碳的储量单位为 $\times 10^{23} \text{g(C)}$ (即 $\times 10^{23} \text{g}$ 单质碳),流量单位为 $\times 10^{13} \text{g(C)/a}$,修改自 Dasgupta 等(2010)

The accessory carbon-bearing phase assemblage at any given depth may vary, especially depending on the carbon concentration and oxygen fugacity. Thus a part of mantle carbon at shallow depths may be in metal alloy or metal melt and deep carbon could be in carbonate minerals or carbonated melts. Although the loci of carbonatite generation (black lines) and that of carbonated silicate melt generation (grey shades) are shown as discrete melting domains, the two are connected, if melting occurs in a carbonated (oxidized) mantle (Modified from Dasgupta et al., 2010)

15 GPa 和 2050 °C 的条件下 (Katsura et al., 1990), 甚至在下地幔压力超过 100 GPa、温度 2700 °C 时依然是稳定存在的, 在压力约为 115 GPa 菱镁矿转变为高压多晶相和菱镁矿 II (Isshiki et al., 2004)。因此, 菱镁矿可以将氧化态的碳储存在与地幔相关的橄榄岩和榴辉岩内, 从而形成整个地球系统中的一个大的碳储库。另外, 菱镁矿并不是下地幔俯冲板片的唯一赋碳形式 (Takafuji et al., 2006; Seto et al., 2008), 固体 CO₂ 也可以携带俯冲的碳, 在更深的条件下 (> 70 GPa), CO₂ 又分解成金刚石和固体的 O₂。需要注意的是, 俯冲板片的温度、速率、俯冲角度以及地热梯度等都会影响俯冲过程中碳酸盐的稳定性 (Seto et al., 2008; Dasgupta et al., 2010)。如由于低的熔点并位于板片顶部, 赋存在泥质岩中的大多数 CO₂ 在上地幔和转换带内的熔融就被释放出来了。若俯冲的地热梯度与地幔相似 (比如俯冲速率很小), 那么菱镁矿也会不稳定并且在 SiO₂ 存在的条件下发生脱碳作用 (Seto et al., 2008)。然而, 如果下地幔中俯冲板片比周围的地幔岩石冷 200 ~ 300 °C, 那么俯冲板片中的菱镁矿就可以稳定存在并且一直迁移到下地幔中。

5.3 含碳地幔的部分熔融——碳的带出

含碳地幔物质在受到扰动或减压就会发生部分熔融, 形成的熔体随温度的增加从近固相线温度的碳酸岩质组成 (含 5% SiO₂) 连续演化到高温的富碳的硅酸盐熔体 (> 20% SiO₂)。实验表明大洋中脊玄武岩之下的 (初始) 部分熔融开始于 300 km (约 90 kbar) 的深度, 产生 0.03% ~ 0.3% 的碳酸岩质液相 (Dasgupta et al., 2006a)。碳酸岩熔体在地幔深部的存在已经达成广泛共识 (Bell et al., 2010), 地表发现的所有含碳的硅酸盐熔体都可以源自地幔深处多种碳酸盐化岩石的熔融实验, 这些熔岩的喷发和伴随的 CO₂ 释放是开始于深部的碳酸盐化地幔岩石熔融及后续一系列过程的最终结果。分子动力学模拟也表明上地幔大量的 CO₂ 可以被低程度部分熔融形成的间隙熔体 (非常低的熔体份量) 抽取出来 (Guillot et al., 2011)。

值得一提的是, 随着时代变新碳酸岩的数量也显著增加并且广泛分布, 这被认为与贯穿于地质时期的深部地幔的脱气和岩石圈下部的交代作用的增加相关联, 产生碳酸岩的条件在新太古代才建立起来 (Woolley, 1989, 2003), 似乎与地球俯冲作用开始的时间相对应, 那么或许可以推测是俯冲作用将碳带入地幔得以维持富 CO₂ 岩浆在地质尺度上长期

的活动。另外, 现在地球可以将碳大规模地带入到地幔中, 然而在古元古代之前地球上普遍存在的是热俯冲作用, 碳酸盐很可能在较浅的情况下就释放了出来, 使得古老地幔是贫碳的 (Dasgupta et al., 2010), 不足以形成大量的碳酸盐熔体。

6 存在的问题及研究展望

综上所述, 碳酸岩的实验岩石学在揭示其成因和演化中起到了相当重要的作用, 然而由于成岩模拟实验本身也存在着许多固有的局限 (如体系的高度简化、封闭环境、样品的微量及实验时间的短暂等), 这些局限明显地偏离了真实的地质过程和环境 (周金武等, 2005)。因而, 用这些实验结果在解释岩石成因时要结合具体的地质—地球化学条件、要持慎重态度。同时, 对于碳酸岩的研究还存在着许多问题:

(1) 从上述实验岩石学的研究中表明碳酸岩可以从多种不同过程中产生: 碳酸岩既可以直接来源于地幔源区的低程度部分熔融, 也可以是富 CO₂ 的碱性硅酸岩岩浆液态不混溶或分离结晶的产物。然而, 这些成因模式在解释碳酸岩的成因上均有不足之处 (Bell et al., 1998; Bell, 1999)。例如, 直接源于地幔的低程度熔融的熔体是如何从地幔中抽取出来并通过绝热层从而到达地表还很难解释; 全球仍有约 25% 的碳酸岩并不与硅酸岩共生, 这些碳酸岩不能用来富 CO₂ 的硅酸岩岩浆来解释其成因; 最常见的不含碱的碳酸岩组成不能由不混溶实验获得; 分离结晶作用形成的熔体由于含大量的结晶部分而很难移动并侵位。综上, 碳酸岩的形成可能是许多复杂过程的综合结果, 因而对其成因的任何解释都要非常仔细地评定。

(2) 碳酸盐质熔体低的粘度有利于结晶堆积作用发生, 大量的镁铁质矿物在碳酸岩侵入地表前已经结晶分离, 围岩接触带特有的霓长岩化特征也指示挥发份相的分离, 到达地表的多数碳酸岩主要由碳酸盐矿物组成, 因此碳酸岩的全岩化学成分很难代表其母体岩浆的组成 (Woolley et al., 2005; Xu Cheng et al., 2007, 2008), 这也解释了为什么碳酸岩成分变化大而且明显不同于与之共存硅酸岩。Nielsen 等 (2002) 甚至认为坦桑尼亚 Oldoinyo Lengai 活火山喷发的钠质天然碳酸岩实际上也只是从碳酸岩中分异出的水溶液—气相的凝结产物, 而不是正常的岩浆的分离结晶和不混溶作用的产物。因此, 对原始碳酸岩岩浆和它们的分异轨迹的认识就必须

通过对不同矿物相的微区化学成分分析(如 ICP-MS、PIXE, Bell et al., 1999)以及元素配分实验来揭示。然而与碳酸岩的造岩矿物(如方解石)和碳酸盐熔体、流体及其它矿物相之间的元素配分实验研究则相对较少,应作为日后工作的重点。

(3)实验表明含碳的地幔物质的熔融均可以产生富碳酸盐的熔体,这说明碳酸岩熔体在地幔中是普遍存在的,那么相应的在地表也应该有较多的碳酸岩体。然而,事实上富 CO₂ 的岩浆在地表却是很少见的(Woolley et al., 2008),而且碳酸盐矿物也很少出现在金刚石或超基性的地幔捕虏体中(Ionov, 1998; Guzmics et al., 2008)。这可能是由于碳酸岩熔体高的活动性使其在达到地表之前将热量散尽或将原始的化学成分丧失,如通过碳酸盐与地幔橄榄岩矿物之间的脱碳酸盐化作用:白云石 + 斜方辉石 = 单斜辉石 + 橄榄石 + CO₂ (Wyllie et al., 1975; Wallace et al., 1988; Dalton et al., 1993);也可能是由于在到达地表之前压力减小而造成碳酸盐矿物的分解(Canil, 1990),在 527 处已经报道的碳酸岩绝大部分产于增厚的岩石圈或稳定克拉通的内部,仅有三处产于洋岛上(Woolley et al., 2008),这也说明增厚的大陆岩石圈对富 CO₂ 的碳酸岩岩浆的形成及保存具有非常重要的作用。

(4)碳酸岩是富挥发份的,然而涉及挥发份的实验却很少,一些挥发份很可能对碳酸岩的成岩成矿起着至关重要的作用。大多数的碳酸岩都强烈地富集(>10%),硫、磷、卤素以及微量和稀土元素,这些挥发份很可能最初作为地幔的交代剂以及促进深部岩浆源区的熔融(Panina et al., 2008),如俄罗斯 Tomtor 杂岩体就是碳酸盐—磷酸盐组成(Kavchenko, 1995),美国的 Mountain Pass(Castor, 2008)、我国攀西地区(Hou Zengqian et al., 2006; Xu Cheng et al., 2008)、山东微山(李建康等,2008, 2009)均有发育与碳酸岩相关的重晶石和(或)萤石脉。另外,虽然碳酸岩是各种火成岩中最富稀土的岩石类型之一,但仅有少数碳酸岩体蕴含具有经济价值的稀土矿床。另外,地表出露的碳酸岩对不相容元素尤其是稀土的富集程度也相差很大(从 0 到上万 μg/g, Woolley et al., 1989),来自不同区域地幔包体内碳酸盐矿物的 ΣREE 也存在明显差别(Ionov et al., 2002; Moine et al., 2004)。碳酸岩内不相容元素富集机理是与其源区组成相关,还是受矿物相的分离结晶控制仍然困扰着人们。因而更接近自然条件的多元体系和含多种挥发组分的高温

高压实验研究将会为人们探讨成岩成矿提供进一步的信息。

(5)俯冲循环的地壳物质是否对碳酸岩的成因起着重要作用依然存在很大争论(Walter et al., 2008; Bell et al., 2010),这也是制约碳酸岩形成构造背景的关键因素之一。从地幔中产出的金伯利岩、橄榄岩乃至榴辉岩中含有菱镁矿、白云石、金刚石等矿物(杨经绥等,1999; Zhang Lifei et al., 2002),20 世纪末在碳酸岩杂岩体中也报道了金刚石晶体(Litvin et al., 2001),这些发现说明至少一些碳返回了地表,同时也暗示着一些碳酸岩很可能也包含了或多或少的循环物质。另外,俯冲循环的碳能够到达地球内多大的深度也备受人们的关注,岩石学实验和地球物理物理证据均间接地表明地壳的碳可以通过转换带而进入下地幔,Walter 等(2011)发现巴西 Juina 地区来自 700km 深处的金刚石中包体的碳同位素组成与洋壳一致,为碳循环深及下地幔提供了直接证据。然而,有多少碳是原生的,有多少碳是循环的,以及碳从地球深部返回到地表的途径和过程等都是有待于解决的问题。

我国是碳酸岩出露比较多的国家之一,Yang 等(2006)统计有 27 处碳酸岩出露区,另外在我国华北的内蒙丰镇和河北怀安也发现了碳酸岩(阎国翰等,2007),我国碳酸岩形成时代从古元古代(如白云鄂博碳酸岩岩墙,范宏瑞等,2002)到新生代(如甘肃礼县碳酸岩,喻学惠等,2004),与之共生的杂岩体包括辉石岩、金伯利岩、霓霞岩、煌斑岩、高钾火山岩和正长岩等。然而,我国对于碳酸岩研究的起步较晚,已有工作也主要集中在与之共生的稀土矿床(如白云鄂博和攀西地区的稀土矿床)的成因联系上,对于碳酸岩及其共生的(碱性)硅酸岩的成岩机理探讨却相对较少。一些杂岩体或岩墙如山西临县紫金山碱性岩—碳酸岩杂岩体(阎国翰等,1988),四川南江坪河超基性碱性—碳酸岩杂岩体(周玲棣等,1998),山西大同地区煌斑岩—碳酸岩岩墙群(邵济安,2003)等研究工作很少涉及到碳酸岩的成因。这些杂岩体规模大、新鲜、野外露头好,并且具有较详细的基础地质研究,因而,加强其中碳酸岩以及伴生硅酸岩的成因研究,开展与碳酸岩相关的实验岩石学工作,不仅可以检验现有的成因理论,而且有助于提高我国对碳酸岩的研究水平;由于其特殊的成因背景,还可为许多存在很大争议的重大地质事件提供新的科学依据。

致谢:樊祺诚研究员和章雨旭研究员对本文细

心评审并提出宝贵的修改意见, 成文过程中与中国科学院地球化学研究所周丽老师、北京大学王美丽同学的讨论受益匪浅, 在此一并表示感谢!

参 考 文 献 / References

白鸽, 袁忠信. 1983. 白云鄂博矿床成因分析. 见: 中国地质科学院矿床地质研究所所刊(4). 北京: 地质出版社, 1~15.

白鸽, 袁忠信, 吴澄宇, 张宗清, 郑立焯. 1996. 白云鄂博矿床地质特征和成因论证. 北京: 地质出版社.

陈辉, 邵济安. 1987. 白云鄂博地区碳酸岩的形成方式及构造背景. 见: 地质矿产部沈阳地质矿产研究所. 主编. 中国北方板块构造论文集, 第2集. 北京: 地质出版社, 73~79.

陈辉. 1993. 白云鄂博矿床氢、氧同位素特征及其成因意义. 见: 第五届全国矿床会议论文集. 北京: 地质出版社, 561~562.

东野脉兴, 赵玉海, 郑文忠, 祖恩冬, 曹作奇, 韦钊. 1997. 内生磷矿成矿规律及预测准则. 化工矿产地质, 19(1): 6~10.

范宏瑞, 陈福坤, 王凯怡, 谢奕汉, Simon W, Muharrem Satir. 2002. 白云鄂博 REE—Fe—Nb 矿床碳酸岩墙锆石 U—Pb 年龄及其地质意义. 岩石学报, 18: 363~368.

高计元, 王一先, 裘愉卓, 张乾. 1999. 白云鄂博矿床含矿白云岩的成因探讨. 沉积学报, 17(s1): 675~680.

李建康, 白鸽, 袁忠信, 应立娟, 张建. 2008. 富氟钡型碳酸岩岩浆的演化机制及其成矿效应. 地质论评, 54(6): 793~800.

李健康, 袁忠信, 白鸽, 陈毓川, 王登红, 应立娟, 张建. 2009. 山东微山稀土矿床成矿流体的演化及对成矿的制约. 矿物岩石, 29: 60~68.

刘淑春, 章雨旭, 郝梓国, 彭阳. 1999. 白云鄂博赋矿白云岩成因研究历史、问题及新进展. 地质论评, 1999, 45(5): 477~486.

乔秀夫, 高林志, 彭阳, 章雨旭. 1997. 内蒙古腮林忽洞群综合地层和白云鄂博矿床赋矿微晶丘. 地质学报, 71(3): 202~211.

邵济安, 张永北, 张履桥, 牟保磊, 王佩瑛, 郭峰. 2003. 大同地区早中生代煌斑岩—碳酸岩岩墙群. 岩石学报, 19: 93~104.

孙宝生, 周可法. 2008. 新疆且干布拉克超基性岩—碳酸岩杂岩体地质特征和地球化学研究. 干旱区地理, 31(5): 633~642.

王希斌, 郝梓国, 李震, 肖国望, 张台荣. 2002. 白云鄂博—一个典型的碱性—碳酸岩杂岩的厘定. 地质学报, 76(4): 501~524.

王雁宾. 2006. 地球内部物质物性的原位高温高压研究: 大体压机与同步辐射源的结合. 地学前缘, 13(2): 1~36.

魏菊英, 蒋少涌, 万德芳. 1994. 内蒙白云鄂博稀土、铁矿床的硅同位素组成. 地球学报, (1~2): 102~110.

许成, 黄智龙, 刘丛强, 漆亮, 李文博, 管涛. 2002. 四川牦牛坪稀土矿床碳酸岩地球化学. 中国科学(D), 32: 635~643.

阎国翰, 牟保磊, 曾贻善, 蔡剑辉, 任康绪, 李凤荣. 2007. 华北克拉通火成碳酸岩时空分布和锶钕同位素特征及其地质意义. 高校地质学报, 13: 463~473.

杨经绥, 许志琴, 白文吉, 方青松, 张仲明, 颜秉刚, 任玉峰, 史仁灯. 1999. 苏鲁地区榴辉岩中发现金刚石, 21世纪我国潜在的寻找金刚石矿床的远景地区. 地学前缘, 1999, 6(1): 68~69.

喻学惠, 赵志丹, 莫宣学, 王永磊, 肖振, 朱德勤. 2004. 甘肃西秦岭新生代钾霞橄黄长岩和碳酸岩的微量、稀土和 Sr, Nb, Pb 同位素地球化学: 地幔柱—岩石圈交换的证据. 岩石学报, 20: 483~494.

章雨旭, 彭阳, 乔秀夫, 杨晓勇, 高林志, 郝梓国, 1998. 白云鄂博赋矿微晶丘的论证. 矿床地质, 17(增刊): 691~696.

章雨旭, 吕洪波, 张绮玲, 乔秀夫. 2005. 微晶丘成因新认识. 地球科学进展, 20(6): 693~700.

章雨旭, 杨占峰, 张绮玲, 柳建勇, 吕洪波, 姬志勇, 彭阳, 等. 2009. 白云鄂博矿床及北京西山微晶丘地质地球化学研究. 北京: 地质出版社.

郑建平. 1987. 辽东半岛南部金伯利岩区的石英碳酸岩成因及其意义. 辽宁地质, 3: 209~215.

周金武, 王孝磊. 2005. 实验与理论岩石学. 北京: 地质出版社. 256.

周玲棣, 周国富. 1998. 四川南江坪河超基性—碱性岩体矿物学与地球化学研究. 成都理工学院学报, 25(2): 246~256.

周振玲, 李功元, 宋同云. 1980. 内蒙古白云鄂博白云石碳酸岩的地质特征及其成因探讨. 地质论评, 26(1): 35~44.

Adam J, Green D H. 2001. Experimentally determined partition coefficients for minor and trace elements in peridotite minerals and carbonatitic melt, and their relevance to natural carbonatites. Eur. J. Mineral, 13: 815~827.

Bailey D K. 1990. Mantle carbonatite eruptions: Crustal context and implications. , 26(1~2): 37~42.

Bell K, Keller J. 1995. Carbonatite Volcanism: Oldoinyo Lengai and Petrogenesis of natrocarbonatites. Berlin: Springer-Verlag, 1~210.

Bell K. 1998. Radiogenic isotope constraints on relationships between carbonatites and associated silicate rocks—a brief review. Journal of Petrology, 39, 1987~1996.

Bell K, Kjarsgaard B A, Simonetti A. 1999. Carbonatites into the twentyfirst century. Journal of Petrology, 39: 1839~1845.

Bell K, Simonetti A. 2010. Source of parental melts to carbonatites critical isotopic constraints. Mineral. Petrol, 98: 77~89.

Bizzarro M, Simonetti A, Stevenson R K, David J. 2002. Hf isotope evidence for a hidden mantle reservoir. Geology, 30: 771~774.

Brey G P, Bulatov V K, Gurnis A V, Lahaye Y. 2008. Experimental melting of carbonated peridotite at 6~10 GPa. J. Petrol., 49: 797~821.

Brooker R A, Hamilton D L. 1990. Three liquid immiscibility and the origin of carbonatites. Nature, 346: 459~462.

Brooker R A. 1998. The effect of CO₂ saturation on silicate—carbonate immiscible systems. Journal of Petrology, 39: 1905~1915.

Brooker R A, B. A. 2011. Silicate Carbonate—Liquid Immiscibility and Phase Relations in the System SiO₂—Na₂O—Al₂O₃—CaO—CO₂ at 0.1~2.5 GPa with Applications to Carbonatite Genesis. Journal of Petrology, 52(7~8): 1281~1305.

Buhn B, Rankin A H. 1999. Composition of natural, volatile-rich Na—Ca—REE—Sr carbonatitic fluids trapped in fluid inclusions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63: 3781~3797.

Buob A, Luth B, Schmidt M, Ulmer P. 2006. Experiments on CaCO₃—MgCO₃ solid solutions at high pressure and temperature. American Mineralogist, 91: 435~440.

Castor S B. 2008. The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California. Canadian Mineral, 46: 779~806.

Canil D. 1990. Experimental study bearing on the absence of carbonate in mantle-derived xenoliths. Geology, 18: 1011~1013.

Coltice N, Simmon L, Lecuyer C. 2004. Carbon isotope cycle and mantle structure. Geophys. Res. Lett., 31: 1~5.

Dalton J A, Wood B J. 1993. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. Earth and Planetary Science Letters, 119: 511~525.

Dalton J A, Presnall D C. 1998a. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂—CO₂ from 3 to 7 GPa. Contributions to Mineralogy and Petrology, 131,

- 123 ~ 135.
- Dalton J A, Presnall D C. 1998b. The continuum of primary carbonatitic—kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite; data from the system $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CO}_2$ at 6 GPa. *J. Petrol.*, 39: 1953 ~ 1964.
- Dalou C, Koga K T, Hammouda T. 2009. Trace element partitioning between carbonatitic melts and mantle transition zone minerals; Implications for the source of carbonatites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73: 239 ~ 255.
- Dasgupta R, Hirschmann M M, Withers A C. 2004. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 227:73 ~ 85
- Dasgupta R, Hirschmann M M, Dellas N. 2005. The effect of bulk composition on the solidus of carbonated eclogite from partial melting experiments at 3 GPa. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 149:288 ~ 305.
- Dasgupta R, Hirschmann M M. 2006a. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. *Nature*, 440: 659 ~ 662.
- Dasgupta R, Hirschmann M M, Stalker K. 2006b. Immiscible transition from carbonate-rich to silicate-rich melts in the 3GPa melting interval of eclogite— CO_2 and genesis of silica undersaturated ocean island lavas. *Journal of Petrology*, 47: 647 ~ 671.
- Dasgupta R, Hirschmann M M, McDonough W F. 2009. Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts. *Chem. Geol.*, 262: 57 ~ 77.
- Dasgupta R, Hirschmann M M. 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters*, 298 (1 ~ 2):1 ~ 13
- Dawson J B. 1980. *Kimberlites and Their Xenoliths*. New York: Springer, 1 ~ 252 .
- Dobson D P, Jones A P, Rabe R, et al. 1996. In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 143: 207 ~ 215.
- Freestone I C, Hamilton D L. 1980. The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites; an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73:105 ~ 117.
- Frost D J, McCammon C. A. 2008. The redox state of Earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 36: 389 ~ 420.
- Gaillard F, Malki M, Iacono-Marziano G, Pichavant M, Scaillet B. 2008. Carbonatite Melts and Electrical Conductivity in the Asthenosphere. *Science*, 322 (5906), 1363 ~ 1365.
- Genge M J, Jones A P, Price G D. 1995. An infrared and Raman study of carbonate glasses; Implications for the structure of carbonatite magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 927 ~ 937.
- Ghosh S, Ohtani E, Litasov K D, Terasaki H. 2009. Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesiocarbonatite melt in the Earth's deep mantle. *Chemical Geology*, 262:17 ~ 28.
- Gittins J. 1989. The origin and evolution of carbonatite magmas. In: Bell K. ed. *Carbonatites: Genesis and Evolution*. London: Unwin Hyman, 580 ~ 599.
- Grassi D, Schmidt M W. 2010. Melting of carbonated pelites at 8 ~ 13 GPa generating K-rich carbonatites for mantle metasomatism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 162(1):169 ~ 191.
- Grassi D, Schmidt M W. 2011. The melting of carbonated pelites from 70 to 700 km depth. *Journal of Petrology*, 52(4):765 ~ 789.
- Green D H, Wallace M E. 1988. Mantle metasomatism by ephemeral carbonate melts. *Nature*, 336:459 ~ 462.
- Green T H, Adam J, Sie S H. 1992. Trace element partitioning between silicate minerals and carbonatite at 25 kbar and application to mantle metasomatism. *Mineralogy and Petrology*, 46:179 ~ 184.
- Gudfinnsson G H, Presnall D C. 2005. Continuous gradations among primary carbonatitic, kimberlitic, melilititic, basaltic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet lherzolite at 3 ~ 8 GPa. *J. Petrol.*, 46:1645 ~ 1659.
- Guillot B, Sator N. 2011. Carbon dioxide in silicate melts, A molecular dynamics simulation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (1): 1829 ~ 1857.
- Guzmics T, Kodolanyi J, Kovacs I, Szabo C, Bali E, Ntaffos T. 2008. Primary carbonatite melt inclusions in apatite and in K-feldspar of clinopyroxene-rich mantle xenoliths hosted in lamprophyre dikes (Hungary). *Mineral. Petrol.*, 94:225 ~ 242.
- Hammouda T, Laporte D. 2000. Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts. *Geology*, 28:283 ~ 285.
- Hammouda T. 2003. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 214:357 ~ 368.
- Hamilton D L, Bedson P, Esson J. 1989. The behaviour of trace elements in the evolution of carbonatites. In: Bell K. ed. *Carbonatites. Genesis and Evolution*. London: Unwin Hyman, 405 ~ 427.
- Harmer R E, Gittins J. 1997. The origin of dolomitic carbonatites; field and experimental constraints. *Journal of African Earth Sciences*, 25: 5 ~ 28.
- Hirschmann M M, Dasgupta R. 2007. A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. I. Theoretical considerations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154: 635 ~ 645.
- Hirschmann M M, Dasgupta R. 2009. The H/C ratios of Earth's near-surface and deep reservoirs, and consequences for deep Earth volatile cycles. *Chemical Geology*, 262:4 ~ 16.
- Hoernle K, Tilton G, Le Bas M J, Duggen S, Garbe-Schönberg D. 2002. Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites; mantle recycling of oceanic crustal carbonate. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142: 520 ~ 542.
- Hou Zengqian, Tian Shihong, Yuan Zhongxin, Xie Yuling, Yin Shuping, Yi Longsheng, Fei Hongcai, Yang Zhiming. 2006. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China; Petrogenesis, mantle source and tectonic implication. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 244: 234 ~ 250.
- Hou Zengqian, Tian Shihong, Xie Yuling, Yang Zhusen, Yuan Zhongxin, Yin Shuping, Yi Longsheng, Fei Hongcai, Zhou Tianren, Bai Ge, Li Xiaoyu. 2009. The Himalayan Mianing Dechang REE belt associated with carbonatite—alkaline complexes, eastern Indo—Asian collision zone, SW China. *Ore Geol. Rev.*, 36: 65 ~ 89.
- Hunter R S, McKenzie D. 1989. The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition; *Earth and Planetary Science Letters*, 92:347 ~ 356.
- Irving A J, Wyllie P J. 1975. Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the join $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3$ to 36kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39:35 ~ 53.
- Isshiki M, Irifune T, Hirose K, Ono S, Ohishi Y, Watanuki T, Nishibori E, Takata M, Sakata M. 2004. Stability of magnesite and

- its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature*, 427:60 ~ 63.
- Ionov D. 1998. Trace element composition of mantle-derived carbonates and coexisting phases in peridotite xenoliths from alkali basalts. *J. Petrol.*, 39:1931 ~ 1941.
- Ionov D, Harner R E. 2002. Trace element distribution on calcite—dolomite carbonatites from Spitskop; inferences for differentiation of carbonatite magmas and the origin of carbonates in mantle xenoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 198: 495 ~ 510.
- Jones J H, Walker D, Picket D A, Murrell M T, Beate P. 1995. Experimental investigations of the partitioning of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa and U between immiscible carbonate and silicate liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1307 ~ 1320.
- Katsura T, Ito E. 1990. Melting and subsolidus relations in the MgSiO₃—MgCO₃ system at high pressures; implications to evolution of the Earth's atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 99: 110 ~ 117.
- Kavchenko S M. 1995. The Tomtor alkaline ultrabasic massif and related REE—Nb deposits, Northern Siberia. *Economic Geology*, 90:676 ~ 689.
- Kerrick D M, Connolly J A D. 2001. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle. *Nature*, 411: 293 ~ 296.
- Kessel R, Schmidt M W, Ulmer P, Pettke T. 2005. Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120 ~ 180 km depth. *Nature*, 437:724 ~ 727.
- Keppeler H. 2003. Water solubility in carbonatite melts. *Amer. Mineral.*, 88:1822 ~ 1824.
- Keppeler H, Wiedenbeck M, Shecheka S S. 2003. Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. *Nature*, 424:414 ~ 416.
- Kogarko L N, Henderson C M B, Pacheco H. 1995. Primary Ca-rich carbonatite magma and carbonate—silicate—sulphide liquid immiscibility in the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 121: 267 ~ 274.
- Koster van Groos A F, Wyllie P J. 1963 Experimental data bearing on the role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites. *Nature*, 199:801 ~ 802.
- Koster van Groos, A F. 1975. The effect of high CO₂ pressures on alkali rock and its bearing on the formation of ultrabasic rocks and the associated carbonatites. *Am. J. Sci.*, 275:163 ~ 185.
- Kjarsgaard B A, Hamilton D L. 1988. Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites. *Mineralogical Magazine*, 52:43 ~ 55.
- Kjarsgaard B A, Hamilton D L. 1989. Carbonatite origin and diversity. *Nature*, 324:547 ~ 548.
- Laporte D, Toplis M J, Seyler M, Devidal J L. 2004. A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting; application to partial melting of depleted peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146: 463 ~ 484.
- Le Bas M J. 1981. Carbonatite magmas. *Mineralogical Magazine*, 44: 133 ~ 140.
- Le Bas M J, Spiro B, Yang Xueming. 1997. Oxygen, carbon and strontium isotope study of the carbonatitic dolomite host of the Bayan Obo Fe—Nb—REE deposit, Inner Mongolia, China. *Mineralogical Magazine*, 61: 531 ~ 541.
- Le Maitre R W. 2002. *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms.*, Cambridge U. K.: Cambridge University Press.
- Lee W J, Wyllie P J. 1994a. Experimental data bearing on liquid immiscibility, crystal fractionation, and the origin of calcic carbonatites and natrocarbonatite. *International Geological Review*, 36:797 ~ 819.
- Lee W J, Wyllie P J, Rossman G R. 1994b. CO₂-rich glass, round calcite crystals and no liquid immiscibility in the system CaO—SiO₂—CO₂ at 2.5 GPa. *American Mineralogist*, 79:1135 ~ 1144.
- Lee W J, Wyllie P J. 1997. Liquid immiscibility between nephelinite and carbonatite from 1.0 to 2.5 GPa compared with mantle melt compositions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127:1 ~ 16.
- Lee W J, Wyllie P J. 1998. Processes of crustal carbonatite formation by liquid immiscibility and differentiation, elucidated by model systems. *Journal of Petrology*, 39:2005 ~ 2013.
- Leost I, Stachel T, Brey G P, Harris J W, Ryabchikov I D. 2003. Diamond formation and source carbonation; mineral associations in diamonds from Namibia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145:15 ~ 24.
- Litasov K D, Ohtani E. 2009. Solodus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO Al₂O₃ MgO SiO₂ Na₂O CO₂ to the lower mantle depths. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 177:46 ~ 58.
- Litasov K D, Ohtani E. 2010. The solidus of carbonated eclogite in the system CaO—Al₂O₃—MgO—SiO₂—Na₂O—CO₂ to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 295:115 ~ 126.
- Litvin Y A, Jones A P, Beard A D, Divaev F K, Zharikov V A. 2001. Crystallization of diamond and syngenetic minerals in melts of diamondiferous carbonatites of the Chagatai Massif, Uzbekistan; Experiment at 7.0 GPa. *Dokl. Earth Sci.*, 381:1066 ~ 1069.
- Lottermoser B G. 1990. Rare earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos*, 24: 151 ~ 167.
- Mariano A N. 1989. Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. In: Bell K. ed. *Carbonatites; Genesis and Evolution.*, London: Unwin Hyman, 149 ~ 176.
- Moine B N, Gregoire M, O'Reilly S Y, et al. 2004. Carbonatite melt in oceanic upper mantle beneath the Kerguelen Archipelago. *Lithos*, 25: 239 ~ 252.
- Nelson D R, Chivas A R, Chappell B W, McCulloch M T. 1988. Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean— island sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1 ~ 17.
- Nichols G T, Wyllie P J, Stern C R. 1994. Subduction zone — melting of pelagic sediments constrained by melting experiments. *Nature*, 371: 785 ~ 788.
- Nielsen T F D, Veksler I V. 2002. Is natrocarbonatite a cognate fluid condensate? *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142:425 ~ 435.
- Oliveira S M B, Imbernon R A L. 1998. Weathering alteration and related REE concentration in the Catalao I carbonatite complex, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 11(4): 379 ~ 388.
- Ono S. 1998. Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions; implications for water transport in subduction zones. *J. Geophys. Res.*, 103:18253 ~ 18267.
- Panina P I, Motorina I V. 2008. Liquid Immiscibility in Deep-Seated

- Magma and the Generation of Carbonatite Melts. *Geochemistry International*, 46(5): 448~464.
- Rankin A H, Le Bas M J. 1974. Liquid immiscibility between silicate and carbonate melts in naturally occurring ijolite magma. *Nature*, 250:206~209.
- Rohrbach A, Schmidt M W. 2011. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon iron redox coupling. *Nature*, 472:209~212.
- Rudnick R L, McDonough W F, Chappell B W. 1993. Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 114:463~475.
- Saal A E, Hauri E, Langmuir C H, Perfit M R. 2002. Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. *Nature*, 419:451~455.
- Schmidt M W, Poli S. 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 163:361~379.
- Seto Y, Hamane D, Nagai T, Fujino K. 2008. Fate of carbonates within oceanic plates subducted to the lower mantle, and a possible mechanism of diamond formation. *Phys. Chem. Minerals*, 35:223~229.
- Smith M P, Henderson P, Campbell L S. 2000. Fraction of the REE during hydrothermal processes: constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:3141~3160.
- Stagno V, Frost D J. 2010. Carbon speciation in the asthenosphere: experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 300:72~84.
- Sweeney R J. 1994. Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 128:259~270.
- Takafuji N, Nagai T, Fujino K, Seto Y, Hamane D. 2006. Decarbonation reaction of magnesite in subducting slabs at the lower mantle. *Phys. Chem. Mineral.*, 33:651~654.
- Takashi Y, Laumonier M, McIsaac E, Katsura T. 2010. Electrical conductivity of basaltic and carbonatite melt-bearing peridotites at high pressures: Implications for melt distribution and melt fraction in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 295:593~602.
- Thomsen T B, Schmidt M W. 2008. Melting of carbonated pelites at 2.5~5.0 GPa, silicate-carbonatite liquid immiscibility, and potassium-carbon metasomatism of the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 267: 17~31.
- Tilton G R, Bryce J G, Mateen A. 1998. Pb-Sr-Nd isotope data from 30 and 300 Ma collision zone carbonatites in Northwest Pakistan. *Journal of Petrology*, 39: 1865~1874.
- Tilton G R, Kwon S T. 1990. Isotopic evidence for crust-mantle evolution with emphasis on the Canadian Shield. *Chem. Geol.*, 83(3~4):149.
- Trieman A H, Schedl A. 1983. Properties of carbonatite magma and processes in carbonatite magma chambers. *J. Geol.*, 91:437~447.
- Treiman A H. 1989. Carbonatite magma: Properties and processes. In: Bell K. ed. *Carbonatites: Genesis and evolution*; London: Unwin Hyman, 89~104.
- Veksler I V, Petibon C, Jenner G A, Dorfman A M, Dingwell D B. 1998. Trace element partitioning in immiscible silicate carbonate liquid systems: an initial experimental study using a centrifuge autoclave. *J. Petrol.*, 39:2014~2095.
- Veksler I V, Keppler H. 2000. Partitioning of Mg, Ca, and Na between carbonatite melt and hydrous fluid at 0.1~0.2 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138:27~34.
- Wall F, Mariano A N. 1996. Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centred in the Kangankunde carbonatite, Malawi. In: Jones A P, Wall F, Williams C T. eds. *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*. Mineralogical Society Series, vol. 7. London: Chapman and Hall, 193~225.
- Wallace M E, Green D H. 1988. An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature*, 335: 343~346.
- Walter M J, Bulanova G P, Armstrong L S, et al. 2008. Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust. *Nature*, 454: 622~625.
- Walter M J, Kohn S C, Araujo D, et al. 2011. Deep Mantle cycling of oceanic crust: evidence from Diamonds and their mineral inclusions. *Science*, 334(6052): 54~57.
- Wasylenki L E, Baker M B, Kent A J R, Stolper E M. 2003. Near-solidus melting of the shallow upper mantle: partial melting experiments on depleted peridotite. *Journal of Petrology*, 44: 1163~1191.
- Watkinson D H, Wyllie P J. 1971. Experimental study of the join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and the genesis of alkalic rock-carbonatite complexes. *Journal of Petrology*, 12: 357~378.
- Wendlandt R F, Harrison W J. 1979. Rare earth partitioning between immiscible carbonatite and silicate liquids and CO_2 vapor: results and implications for the formation of light rare earth-enriched rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 69:409~419.
- Woolley A R. 1989. The spatial and temporal distribution of carbonatites. In: Bell K. ed. *Carbonatites: Genesis and Evolution*. London, U.K.: Unwin Hyman, 15~37.
- Woolley A R, Kempe D R C. 1989. Carbonatites: nomenclature, average chemical composition. In: Bell K. ed. *Carbonatites: Genesis and Evolution*. London: Unwin Hyman, 1~14.
- Woolley A R. 2003. Igneous silicate rocks associated with carbonatites: their diversity, relative abundances and implications for carbonatite genesis. *Per. Mineral.*, 72: 9~17.
- Woolley A R, Church A A. 2005. Extrusive carbonatites: a brief review. *Lithos*, 85:1~14.
- Woolley A R, Kjarsgaard B A. 2008. Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: evidence from a global database. *Can. Mineral.*, 46(4):741~752.
- Wyllie P J, Tuttle O F. 1960. The system $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and the origin of carbonatites. *Journal of Petrology*, 1: 1~46.
- Wyllie P J, Haas J L. 1965. The system $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$: I. Melting relationships with excess vapor at 1 kilobar pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29:871~892.
- Wyllie P J, Huang W L. 1975. Peridotite, kimberlite and carbonatite explained in the system $\text{CaO-MgO SiO}_2\text{-CO}_2$. *Geology*, 3:621~624.
- Wyllie P J. 1977. Effects of H_2O and CO_2 on magma generation in the crust and mantle. *Journal of the Geological Society*, 34:215~234.
- Xu Cheng, Campbell I H, Allen C M, Huang Zhilong, Qi Liang, Zhang Guishan. 2007. Flat rare earth element patterns as an indicator of cumulate processes in the Lesser Qilinq carbonatites, China. *Lithos*, 95: 267~278.
- Xu Cheng, Campbell I H, Kynicky J, Charlotte M A, Chen Yanjing, Huang Zhilong, Qi Liang. 2008. Comparison of the Daluxiang and

- Maoniuping carbonatitic REE deposits with Bayan Obo REE deposits, China. *Lithos*, 106: 12 ~ 24.
- Xu Cheng, Kynicky J, Chakhmouradian A N, Campbell I H, Charlotte M C. 2010a. Trace-element modeling of the magmatic evolution of rare-earth-rich carbonatite from the Miaoya deposit, central China. *Lithos*, 118: 145 ~ 155.
- Xu Cheng, Kynicky J, Chakhmouradian A N, Qi Liang, Song Wenlei. 2010b. A unique Mo deposit associated with carbonatites in the Qinling orogenic belt, central China. *Lithos*, 18: 50 ~ 60.
- Yang Xiaoyong, Sun Weidong, Zhang Yuxu, Zheng Yongfei. 2009. Geochemical constraints on the genesis of the Bayan Obo Fe—Nb—REE deposit in Inner Mongolia, China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73: 1417 ~ 1435.
- Yang Xueming, Le Bas M J. 2004. Chemical compositions of carbonate minerals from Bayan Obo, Inner Mongolia, China; implications for petrogenesis. *Lithos*, 72: 97 ~ 116.
- Yang Zhuming, Woolley A. 2006. Carbonatites in China; a review. *J. Asian Earth Sci.*, 27: 559 ~ 575.
- Yaxley G M, Crawford A J, Green D H. 1991. Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 107:305 ~ 317.
- Yaxley G M, Green D H. 1996. Experimental reconstruction of sodic dolomitic carbonatite melts from metasomatized lithosphere. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 124:359 ~ 369.
- Yaxley G M, Brey G P. 2004. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa; implications for petrogenesis of carbonatites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 146:606 ~ 619.
- Zhang Lifei, Ellis D J, Williams S, et al. 2002. Ultrahigh-pressure metamorphism in western Tianshan, China; Part II. Evidence from magnesite in eclogite. *Am. Mineral.*, 87: 861 ~ 866.
- Zhang Youxue, Zindler A. 1993. Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 117:331 345.

Experimental Petrological Study of Carbonatite and Its Significances on the Earth Deep Carbon Cycle

SONG Wenlei¹⁾, XU Cheng¹⁾, LIU Qiong¹⁾, WANG Linjun^{2,3)}, WU Min^{2,3)}, ZENG Liang¹⁾

1) *School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing, 100871;*

2) *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002;*

3) *Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039*

Abstract: Carbonatites are rare mantle-derived rocks on the Earth's surface. Experimental studies have shown that near-solidus melts (extremely low degree melting, usually < 1%) formed in a carbonated peridotite and crustal cyclic materials such as carbonated eclogite and pelite at pressures of more than 3 GPa have carbonatite compositions. Note that of all the major subducted rock types, carbonated pelites have the lowest melting point, and are by far the most enrichment in recycling CO₂, alkalis and incompatible elements. Carbonatite could also be formed as products of fractional crystallization or liquid immiscibility of carbonated silica-undersaturated magmas such as nephelinite explaining their field relationships between carbonatites and associated silicate rocks. More generally, it has been also shown that a very low degree of melting produces a carbonatitic liquid whereas a high degree of melting produces kimberlitic like or even basaltic like melts. Due to their low density and viscosity and highly reactive nature, carbonatite melts and fluids are considered to be one of the most important metasomatic agents in the lithospheric mantle and cause mantle inhomogenities. Experimental study of various carbonate silicate mineral assemblages shows that a significant amount of carbonates can be transported to the deep mantle without decarbonation during melting beneath the island arcs and those carbonates in the deep mantle likely induces the formation of carbonatitic melts, this points out that the the subduction of crustal carbonate rocks be likely to have play an very important role in the genesis of the carbonatite. However, some questions such as the initial composition of carbonatites, the evolution of the magma, the role of mantle metasomatism and how carbon returns back to surface are still topics of considerable debate. There are many carbonatites in China, so enhance the Geological and geochemical combined with the high *P—T* experiments study of carbonatites will test current theories about carbonatite genesis and supply new scientific clues to some major geological events due to their special petrogenesis background.

Key words: carbonatite; partial melting; liquid immiscibility; fractional crystallization; mantle metasomatism; carbon cycle