

内生碳酸岩型稀土矿床中磷酸盐 作用研究综述

许丹妮, 宋文磊, 杨金昆, 陈倩, 刘涛涛, 徐亦桐

西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室, 西安, 710069



内容提要:碳酸岩型稀土矿床是全球稀土最主要的来源。磷酸盐是该成矿体系中常见的组分,但对其在碳酸岩稀土成矿过程中的具体作用仍缺少系统的认识。笔者等综述了磷酸盐在碳酸岩岩浆形成、演化和稀土富集成矿过程中作用,并提出现存问题和研究展望。磷在碳酸盐熔体中具有很高的溶解度。磷的存在有利于稀土在地幔极低程度部分熔融过程和碳酸盐—硅酸盐液态不混溶过程中优先进入碳酸盐熔体,形成初始碳酸盐熔体中稀土的预富集。碳酸岩岩浆演化过程中,稀土将优先进入到不混溶的磷酸盐熔体或独居石和磷灰石等磷酸盐矿物中,这些熔体和矿物的行为很可能是控制体系中稀土行为和成矿潜力的关键因素。岩浆作用过程中形成的富稀土磷酸盐矿物还可为热液阶段稀土矿化提供成矿物质来源。磷酸盐还是热液过程中稀土的有效沉淀剂,有利于轻重稀土矿物在流体晚期阶段成矿。未来工作应更多关注磷酸盐在碳酸岩岩浆演化过程中的作用及其中重稀土的富集机理研究,针对具体成岩成矿过程开展实验岩石学和熔体包裹体研究。

关键词:碳酸岩;稀土富集;磷酸盐;部分熔融;不混溶作用;分离结晶;热液作用

根据国际纯粹和应用化学协会(IUPAC)定义,稀土元素(REE)包括镧系元素、钇和铈等17种元素。由于稀土独特的光、电和磁性特征,目前广泛应用于高新技术产业和低碳可再生能源技术,被称为工业“维生素”和人类的“希望之土”。目前国际市场对REE的需求日益增长,稀土矿床的勘探和资源的利用已成为我国和其他国家的重要战略发展目标。据现有资料(宋文磊等,2013;许成等,2015;Weng Zhehan et al., 2015; Xie Yuling et al., 2019),全球稀土矿床主要分为内生和外生稀土矿床,前者包括与碳酸岩、碱性岩、碱性花岗岩和伟晶岩有关的岩浆和热液稀土矿床,后者包括了风化壳型、残—坡积、(河流)冲积和滨海砂矿及赋存于磷块岩、铝土矿和深海沉积物等沉积岩中的稀土资源。目前,与碳酸岩相关的内生及外生稀土矿床是全球最主要的稀土来源。例如,全球前三大稀土矿床:我国白云鄂博(Fan Hongrui et al., 2016; Yang Xiaoyong et al., 2017; Song Wenlei et al., 2018; Yang Kuifeng et al., 2019)和攀西牦牛坪(Hou Zengqian et al., 2009; Xie Yuling et al., 2015; Liu

Yan et al., 2017)以及美国Mt Pass(Mariano, 2012; Castor, 2008)都与碳酸岩相关。我国98%的轻稀土资源也来自于碳酸岩型稀土矿(Xie Yuling et al., 2016)。碳酸岩型稀土矿床相对于其它类型(如砂矿型和伟晶岩型)具有高的品位和大的规模但相对很低的放射性元素含量(宋文磊等,2013; Wall et al., 2017),是目前全球稀土勘探的主要对象。

碳酸岩是由地幔派生的富含碳酸盐的初始熔体通过一系列岩浆演化作用在地壳中形成的火成岩(Jones et al., 2013; Yaxley et al., 2022)。主要由碳酸盐矿物组成,如方解石、白云石、铁白云石、菱铁矿,以及少量磷酸盐、氟化物、硫酸盐、氧化物和硅酸盐等矿物(Hogarth, 1989; Christy et al., 2021)。目前,全球报道的碳酸岩已经有600余处(Humphreys-Williams and Zahirovic, 2021),其中大部分(约80%)与碱性硅酸盐岩(如正长岩、霞石岩、响岩和黄长石岩等)形成共生杂岩体(Woolley et al., 2008)。碳酸岩及其杂岩体大多数侵位于大陆板内环境中,如克拉通内部和边缘,很少量出现在俯冲带和大洋背景下(Humphreys-Williams and Zahirovic, 2021;

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号:41973036, 42273070)的成果。

收稿日期:2023-08-11;改回日期:2023-11-16;网络首发:2023-11-20;责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2023.11.085

作者简介:许丹妮,女,1999年生,硕士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业;Email: dannixu@163.com。通讯作者:宋文磊,男,1984年生,副教授,博士生导师,主要从事矿床地球化学研究;Email: wlsong@nww.edu.cn。

Yaxley et al., 2022)。相对于其他火成岩,该类岩石的 SiO_2 质量通常小于 20%, 为硅极度不饱和岩石, 但高度富集稀土 (REE)、Sr、U、Th、Nb 和 Ba 等不相容元素。

碳酸岩型稀土矿床, 如我国白云鄂博和牦牛坪以及美国 Mountain Pass 等成矿碳酸岩中稀土超常富集, 其 REE 含量相对于原始地幔可以高达 4~5 个数量级, LREE/HREE 强烈分异 ($\text{La}/\text{Lu}_N = 200 \sim 2000$, Woolley, 1989), 稀土配分曲线呈明显的右倾状 (图 1)。然而, 高温高压模拟实验表明由地幔低程度部分熔融形成的碳酸盐熔体 REE 含量仅是原始地幔 REE 总含量的 10~100 倍 (Jones et al., 2013), 稀土配分曲线中 LREE/HREE 仅有轻微分异 (图 1)。可见, 直接来源于富 CO_2 岩石圈或软流圈地幔橄榄岩或榴辉岩的低程度部分熔融不足以形成碳酸岩型稀土矿床中极高品质位的矿石 (有的 REO 品位超过 10%)。因此, REE 是如何在碳酸岩体系中富集形成高品质矿石是仍未解决的重大科学问题, 对造成 REE 在碳酸岩体系中的超常富集的“源、运、聚”是目前研究的重点。

磷是碳酸岩中重要组成元素 (Chakhmouradian

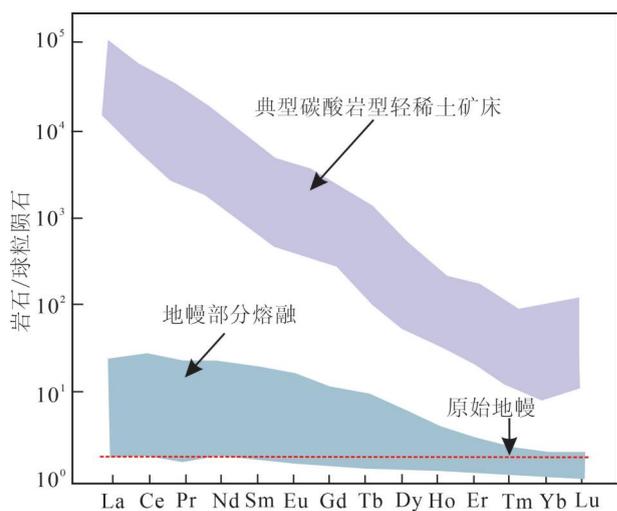


图 1 原始地幔、地幔低程度部分熔融产生的碳酸盐熔体 (数据源于 Foley et al., 2009) 及典型碳酸岩型轻稀土矿床 (数据源于 Verlanck et al., 2016) 的稀土元素配分模式对比图 (标准化数据据 Sun et al., 1989)

Fig. 1 Comparative diagram of rare earth element distribution patterns of primitive mantle, carbonate melt from low-degree partial melting of mantle (data from Foley et al., 2009) and typical carbonatite type light rare earth deposits (data from Verlanck et al., 2016) (standardized data from Sun et al., 1989)

et al., 2016)。高温高压实验岩石学 (Ryabchikov et al., 1993) 和碳酸岩中熔体包裹体 (Guzmics et al., 2019; Feng Meng et al., 2020) 研究表明, 碳酸盐熔体中的 P_2O_5 含量很高 (5%~24%)。矿物学上, 磷灰石是最主要的磷酸盐矿物 (Bühn et al., 2001; Chakhmouradian et al., 2017), 其次为独居石 [(Ce, Y, La, Th) PO_4 ; Xu Cheng et al., 2010; Chen Wei et al., 2017], 偶见磷钇矿 (YPO_4 , Wall et al., 2008; Song Wenlei et al., 2016a)。其中, 独居石是除稀土氟碳酸盐矿物 (如氟碳铈矿、氟碳钙铈矿和菱铈钙矿等) 外碳酸岩中最重要的稀土矿物, 极富轻稀土 (LREE)。磷钇矿是重稀土 (HREE) 矿物, 但在碳酸岩中很少产出, 仅极少数地区报道 (如纳米比亚 Lofdal, Wall et al., 2008; 马拉维 Songwe Hill, Broom-Fendley et al., 2016 以及我国陕西黄龙铺—华阳川 Song Wenlei et al., 2016a)。不同于只富 LREE 或 HREE 的独居石和磷钇矿, 磷灰石晶格中均可同时容纳 LREE 和 HREE, 其中 REE 含量变化很大 (一些铈磷灰石 REO 含量可高达约 15%, Enkhbayar et al., 2016), 且在整个碳酸岩岩浆演化和稀土富集成矿阶段均有存在, 是理想的成矿过程示踪矿物。此外, 据统计, 仅极少数的碳酸岩形成稀土矿床, 多数碳酸岩是作为磷矿 (主要矿物为磷灰石) 开采 (Mariano et al., 1989; Broom-Fendley et al., 2021), 可见磷酸盐矿物是碳酸岩中非常重要的组分, 对其成岩成矿作用有重要影响。值得注意的是, 除磷酸盐矿物外, 近些年研究表明磷酸盐熔体在碳酸岩岩石形成和稀土富集成矿过程中也起着重要作用 (Panina et al., 2008; Potter et al., 2017; Feng Meng et al., 2020)。

笔者等整理并总结了前人对碳酸岩型稀土矿床岩浆—热液演化过程中磷酸盐对稀土富集与分异影响的研究, 并提出现存问题, 以期引起相关研究者对稀土碳酸岩中磷酸盐作用更多的关注。

1 岩浆阶段磷酸盐的作用

近些年的实验岩石学和熔体包裹体研究表明, 地表出露的碳酸岩通常是堆晶岩, 由碳酸盐质熔体中的结晶体物理分离和累积形成 (Yaxley et al., 2022), 其母岩浆通过①含碳酸盐的岩石圈地幔橄榄岩或俯冲循环物质 (如榴辉岩或泥质岩) 的直接低程度部分熔融形成, 产生含碱的白云石质或钙质—白云石质熔体 (Dalton et al., 1998; Dasgupta et al., 2005; Thomsen and Schmidt, 2008; Grassi et

al., 2011); ②碳酸盐熔体与碱性硅酸盐熔体的液态不混溶作用 (Brooker et al., 2011; Berndt and Klemme, 2022; Weidendorfer and Asimow, 2022); ③含碳酸盐的碱性硅不饱和和硅酸盐岩浆(如霞石岩和黄长石岩等)强烈的分离结晶产物 (Lee et al., 1998; Veksler et al., 1998; Doroshkevich et al., 2017; Savard and Mithell, 2021)。在这些过程中,磷酸盐的存在对碳酸岩岩浆的形成、演化和稀土配分行为都产生了重要影响。

1.1 部分熔融过程

部分熔融作用指岩石不完全熔化形成岩浆的过程,其形成的岩浆化学成分通常取决于源区岩石组成、熔融温度和压力、挥发分以及熔融程度 (Linnen et al., 2014)。据估算,地幔中 P_2O_5 的含量为 $170 \times 10^{-6} \sim 210 \times 10^{-6}$, 和 CO_2 的丰度相当 (Ryabchikov et al., 1993b), 由于 P_2O_5 和 CO_2 这些挥发分相对于地幔矿物均不相容, 在地幔发生极低程度部分熔融过程中, 会产生非常富含磷酸盐的碳酸盐熔体。Wallace 等 (1988) 在 1.6~3.2 GPa 的压力下模拟实验发现含 0.3% 的 H_2O 和 0.5%~2.5% CO_2 的角闪石橄榄岩(二辉橄榄岩)通过部分熔融产生的碳酸盐熔体含 3% SiO_2 、2% Al_2O_3 、5% Na_2O 、0.4% K_2O 、4% FeO 和 3.5% P_2O_5 , 这些组分可以沉淀出碳酸盐矿物、硅酸盐矿物(云母、辉石、角闪石)、磷酸盐和氧化物等碳酸岩的重要组成矿物, 表明初始碳酸岩熔体富磷, 但并未对其中磷酸盐作进一步研究。

Baker 等 (1992) 首次测定了 3.0 GPa 和 1120~1430°C 温压范围内磷在碳酸盐熔体中的溶解度, 实验产物中近固相线的碳酸盐质熔体代表了非常低程度 (~0.01%) 的部分熔融。其熔体中 P_2O_5 含量很高, 介于 9.3% 和 18.1% 之间, 且受固相线温度、熔体中 CaO 和 CO_2 含量和地幔矿物中残余磷灰石含量的控制。Ryabchikov 等 (1993a) 随后进一步测定了在 2.0 GPa 和 950°C 下, 掺有 Ce 和 Yb (分别代表 LREE 和 HREE) 的地幔橄榄岩—碳酸盐—磷酸盐体系中的近固相线相平衡关系, 该系统中与地幔橄榄岩平衡的含磷酸盐的碳酸盐熔体可淬火成均匀的低硅玻璃, 其 P_2O_5 含量最高也可达 18%, 但随着硅含量的升高可降至 13%~14%。相对于残余的地幔硅酸盐矿物, REE 被这种富磷的碳酸盐熔体强烈提取, Ryabchikov 等认为这种熔体从源区的熔离和迁移可能是造成上地幔中 P_2O_5 和 REE 重新分布的主要机制之一。Hammouda 等 (2010) 在 1250~1380°C 和 4~6 GPa 条件下测试不同碳酸盐熔体中磷的溶

解度和磷灰石—碳酸盐熔体间的微量元素分配系数, 结果显示磷在钙质碳酸盐熔体中的溶解度为 3.0%~5.5% P_2O_5 , 而镁质碳酸盐熔体则可溶解 10%~18% 的 P_2O_5 , 高于前者。Sartori 等 (2023) 最新研究将前人实验岩石学的数据进行了统计和模拟计算, 他们认为磷在钙质碳酸盐熔体中的溶解度主要受温度控制, 熔体演化对其溶解度的影响很小。

从以上实验可以看出, 磷在碳酸盐熔体中具有很高的溶解度 (P_2O_5 可达 18%), 其可作为一个非常重要的组分参与到碳酸岩初熔熔体的形成过程, 并且从源区高效提取 REE, 对 REE 在碳酸岩岩浆中的预富集起到非常重要的作用。

1.2 液态不混溶过程

1.2.1 碳酸盐熔体—硅酸盐熔体不混溶作用

目前全球范围内内生稀土矿床大多数都与碳酸岩及其共生的碱性杂岩体存在密切的成因联系 (Hou Zengqian et al., 2006; 宋文磊等, 2013)。多数学者认为岩浆演化过程中 REE 的富集很可能是受碳酸盐熔体与碱性硅酸盐熔体的液态不混溶影响 (Hou Zengqian et al., 2006; Guzmics et al., 2015; Feng Meng et al., 2020)。

Veksler 等 (2012) 在 800~950°C、0.1 GPa 条件下研究微量元素在不混溶的碳酸盐和硅酸盐液相间的分配关系, 实验初始物质加入的微量元素含量均为 $200 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$, 同时还在碳酸盐熔体中加入了少量其他非硅酸盐组分(如 P_2O_5 、F、Cl)。实验结果表明, 无论体系是否含水 (0~11.3%), REE (尤其是 HREE) 在不混溶过程中会优先进入硅酸盐熔体中, 碳酸盐熔体则会相应贫 REE, 即使有挥发份的加入也不能改变这种趋势。因此, Veksler 等 (2012) 认为通过碳酸盐和硅酸盐液态不混溶作用不太可能形成具有经济价值的稀土矿床。这个结论与实际观测相悖, 在大多数碳酸岩—碱性岩杂岩体稀土矿床中, REE 都赋存于碳酸岩中 (如 Mountain Pass, Castor, 2008; 牦牛坪, Hou Zengqian et al., 2006)。

Martin 等 (2012) 通过实验测定了在 1.7 GPa, 1220°C 条件下, 微量元素在钾霞橄黄长岩熔体与富碱碳酸盐熔体之间的分配系数, 其结果表明 $D_{LREE}^{碳酸盐熔体-硅酸盐熔体} > 1$, 而 $D_{HREE}^{碳酸盐熔体-硅酸盐熔体} < 1$, 即 LREE 倾向于进入碳酸盐熔体中, 而 HREE 则倾向于进入到硅酸盐熔体中。随后, Martin 等 (2013) 在 1~3 GPa 和 1150~1260°C 条件下系统地研究了微量元素在不混溶的碳酸盐熔体与硅酸盐熔体之间的分

配系数。结果表明:在无水体系中,REE 均匀分配到碳酸盐熔体和硅酸盐熔体中($D_{\text{碳酸盐熔体-硅酸盐熔体}} \sim 1$);而在含水体系中(H_2O : 2% ~4%),REE 则优先进入碳酸盐熔体中并强烈富集,除 REE 外, P_2O_5 在碳酸盐和硅酸盐熔体间的配分系数从无水(D : 1.5~3.5)到含水(D : 1.05~13.05)体系也明显升高。Martin 等(2012,2013)提出碳酸盐熔体为离子键熔体,在其与硅酸盐熔体两相不混溶过程中不会改变其结构,熔体性质相对稳定。REE 在液态不混溶作用中的分配行为主要受控于硅酸盐熔体的成分和分子结构。两相之间的混溶区间宽度与硅酸盐熔体中 H_2O 含量成正比, H_2O 含量升高将促进 SiO_2 和 Al_2O_3 在硅酸盐熔体中的含量升高,熔体的聚合程度也相应升高,导致 REE 在硅酸盐熔体中的相容性降低,REE 会倾向于进入共轭的碳酸盐熔体中。然而,通过对目前正在喷发的碳酸岩岩浆 Oldoinyo Lengai 火山的研究,其钠质碳酸盐熔体只含 0.5% 的水(Keller et al., 1995; Guzmics et al., 2019),一些成矿碳酸岩并不富水且岩浆成矿过程环境相对较干。

Nabyl 等(2020)在 0.2~1.5 GPa 和 725~975°C 条件下测定了 REE 在不混溶的碳酸盐—硅酸盐熔体两相间的分配行为,该研究表明碱性硅酸盐岩浆

的分异程度对 REE 在不混溶熔体之间分配系数的变化起着关键作用。在岩浆演化过程中,REE 优先存留在初始碱性硅酸盐岩浆中,后期随着硅酸盐熔体的分异程度升高(如从黄长石质到霞石岩质再到响岩质),其共轭的碳酸盐熔体能有效地富集大量 REE。同时 Nabyl 等(2020)还指出,REE 在不混溶的碳酸盐和硅酸盐液相间的分配与 Ca^{2+} 在此过程中的分配具有相关关系,岩浆过程中 Ca 的分配系数受 SiO_2 含量、 Al_2O_3 饱和指数以及碱/碱土金属元素的比值等影响。

Guzmics 等(2008)在匈牙利煌斑岩中单斜辉石—磷灰石—钾长石—金云母捕虏体中发现了含碳酸盐—硅酸盐熔体的原生熔体包裹体。这些包裹体主要发育于磷灰石和钾长石中,研究表明它们形成于上地幔(>70km;>2.2 GPa;~1120°C)。磷灰石中包裹富磷白云石质碳酸盐熔体,富集 U、Th、Pb、Nb、Ta、P、Sr、Y 和 REE;钾长石中包裹含白云石碱性铝硅酸盐熔体,优先富集 Cs、Rb、Na、K、B、Al、Zr 和 Hf,表明磷的存在有利于稀土富集。Guzmics 等(2015)进一步研究了东非裂谷 Kerimasi 发育在霞石、磷灰石和磁铁矿中的硅酸盐和碳酸盐熔体包裹体,利用 LA-ICP-MS 分析两相熔体微量元素组成,结果显示(图 2),Li、Na、Pb、Ca、Sr、Ba、B,全部 REE

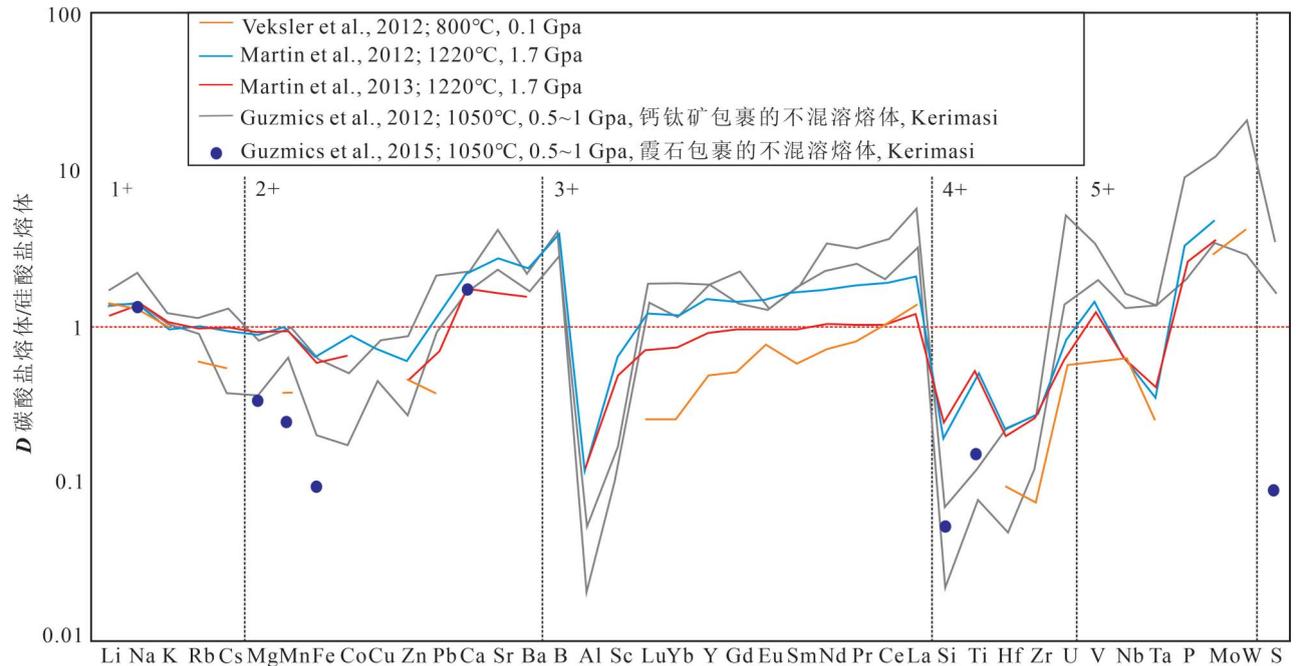


图 2 高温高压实验和熔体包裹体研究不混溶碳酸盐和硅酸盐熔体之间微量元素分配系数总结和对比 (修改自 Guzmics et al., 2015)

Fig. 2 High temperature—high pressure experiments and melt inclusion studies summary and comparison of trace element partition coefficient between immiscible carbonate and silicate melts (modified from Guzmics et al., 2015)

(除了 Sc), U、V、Nb、Ta、P、Mo、W 和 S 进入到碳酸盐熔体中, Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Sc、Ti、Hf 和 Zr 进入到硅酸盐熔体中。K 和 Rb 没有明显配分倾向。Guzmics 等通过将其数据与上述实验岩石学结果的对比研究认为, 氧化态的硫(如 SO_4^{2-})和磷(如 PO_4^{3-})进入到碳酸盐熔体中可以促进 REE 分配进入碳酸盐熔体。

上述研究表明, 虽然 REE 在不混溶的碳酸盐—硅酸盐熔体间的配分行为存在一定争议, 但多数实验研究结果认为在富挥发分体系中 REE 更倾向于进入碳酸盐熔体中, 这也与熔体包裹体的观测以及自然界碳酸岩相对于共生的碱性岩更富 REE 相一致。

1.2.2 碳酸盐熔体—盐类熔体不混溶作用

在碳酸岩演化过程中, 除存在碳酸盐熔体与硅酸盐熔体之间的不混溶作用外, 由不混溶作用从空间上分离出的碳酸盐熔体随着温度的缓慢降低和结晶作用会继续发生碳酸盐熔体与盐类熔体的不混溶作用(Panina et al., 2005)。碳酸岩含有大量(可 > 10%)诸如磷酸盐、硫酸盐、氟化物 and 氯化物等盐类(Jago and Gittins, 1991; Panina and Motorina, 2008)。在碳酸岩岩浆过程中, 氟(F^-)、氯(Cl^-)、硫酸根(SO_4^{2-})或磷酸根(PO_4^{3-})等配体的参与, 可能形成独立的不混溶盐类熔体萃取 REE, 或极大改变熔体的聚合程度, 从而影响 REE 在碳酸盐熔体与硅酸盐熔体不混溶两相中的分配行为。

Feng Meng 等(2020)在蒙古国南戈壁省碳酸岩—碱性岩稀土成矿带的 Ulgii Khiid 碳酸岩磷灰石中发现了极富 REE 的熔体包裹体(图 3)。这些包裹体除含有方解石、透辉石、金云母、磁铁矿和黄铁矿等矿物外, 还存在富 REE 相, 包括独居石和氟碳铈矿子矿物, 以及一类富 REE 的磷酸盐熔体相($\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3 = 50\% \pm$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 27\% \pm$)。通过加热再淬火实验, 获得了不混溶的富 REE($\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3 > 20\%$)磷酸盐熔体和两类贫 REE 的硅酸盐熔体。其结果表明随着贫 REE 和 P 的碳酸盐、硅酸盐和氧化物矿物的结晶分异和温度降低, 碳酸盐熔体中 REE 达到饱和并形成独居石等稀土矿物沉淀, 过量磷和 REE 的存在还形成一个不混溶的富 REE 磷酸盐熔体, 该磷酸盐熔体与碳酸盐熔体分离带走大量 REE 并迁移形成极富 REE 的磷灰石, 导致最后残余的碳酸岩熔体因贫 REE 而不会出现具有较大经济价值的稀土矿化。Andreeva 和 Kovalenko(2003)在位于同一成矿带的 Mushgai—Khudag 稀土成矿碳酸岩中报道了

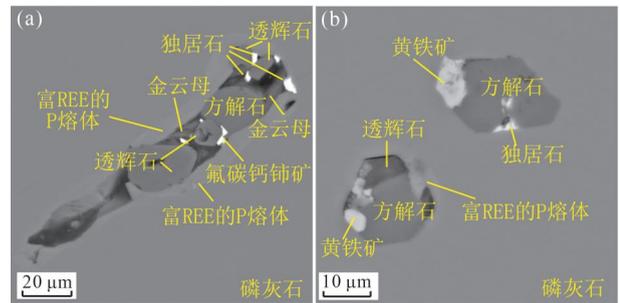


图 3 蒙古国 Ulgii Khiid 碳酸岩磷灰石中含多子晶矿物和富 REE 磷酸盐熔体的熔体包裹体(修改自 Feng Meng 等, 2020)

Fig. 3 Melt inclusions containing polycrystalline minerals and REE-rich phosphate melts in apatite from Ulgii Khiid carbonatite, Mongolia (modified from Feng Meng et al., 2020)

多相盐类熔体共存, 包括磷酸盐—碳酸盐熔体、磷酸盐—硫酸盐熔体、氟化物—硫酸盐熔体和氯化物—硫酸盐熔体, 并认为这些盐类熔体的不混溶作用是该矿床的主要成因。该矿床中磷灰石具有较高的 REE 含量($> 10\% \text{ RE}_2\text{O}_3$, Enkhbayar et al., 2016), 可能因为发生了硅酸盐—磷酸盐和磷酸盐—碳酸盐不混溶, 这些磷灰石由不混溶的残余富 REE 磷酸盐熔体形成。Wyllie 等(1996)的研究也认为贫磷的碳酸岩岩浆很可能在早期岩浆过程并不沉淀出磷灰石和独居石, 不会达到磷饱和, 有利于残余碳酸盐熔体中 REE 含量得以保存。例如, 全球第二大的 Mt Pass 岩浆型稀土矿床和第三大的牦牛坪热液型稀土矿床都相对贫磷, 表明它们的初始岩浆并没有达到磷酸盐饱和, 从而没有经历富 REE 磷酸盐的分离作用, 使得 REE 能够保存进入到残余岩浆(如 Mt Pass)或热液流体(如牦牛坪)中成矿(Wyllie et al., 1996; Feng Meng et al., 2020)。

Veksler 等(2012)在 $650 \sim 1100^\circ\text{C}$, $72 \sim 100 \text{ MPa}$, $0 \sim 10\%$ 水的实验条件下, 测试 REE 在不同盐类熔体(氟化物、氯化物、磷酸盐和硫酸盐)和硅酸盐熔体之间的分配系数, 其结果显示在盐类熔体与硅酸盐熔体的不混溶实验中, REE 优先进入到含 F、Cl、P 和 S 的盐类熔体($D_{\text{REE}}^{\text{盐类熔体—硅酸盐熔体}} > 1$)。REE 在共轭的硅酸盐熔体和各类盐类熔体间的分配行为主要由 REE 与盐类形成络合物的能力决定。磷酸盐熔体中稀土高度富集表明磷酸盐与 REE 在熔体中具有很强结合能力。上述配分模拟实验和熔体包裹体研究表明, 在碳酸盐与硅酸盐不混溶过程中磷

将优先进入碳酸盐熔体中,富含磷酸盐的碳酸盐熔体也将共轭不混溶硅酸盐熔体中提取更多的稀土元素,这与上述实验(如 Martin et al., 2003)和包裹体(如 Guzmics et al., 2008)研究相一致。

1.3 分离结晶过程

分离结晶是岩浆演化的重要过程,矿物从岩浆中结晶沉淀出来,并与残余的岩浆因晶体与熔体之间的密度差异而物理分离,从而导致岩浆的化学成分演化。由于目前地表观测到的碳酸岩并不能代表其初始岩浆组成(Yaxley et al., 2022),碳酸岩的岩浆演化过程更多地是通过实验岩石学来限定。Klemme(2010)在1 GPa, 1000~1400℃实验条件下模拟了富Fe—P且含硅酸盐的碳酸盐熔体的演化过程,结果表明最早沉淀的液相线矿物是橄榄石和磁铁矿,随后是磷灰石和方解石结晶。Weidendorfer等(2017)在100 MPa和590~1200℃下通过实验证明,低碱含量的钙质碳酸盐熔体通过约48%方解石、12%磷灰石和2%单斜辉石的分离结晶演化为钠质碳酸盐熔体。可见,方解石和磷灰石是碳酸岩中常见的液相线矿物,其沉淀贯穿于整个岩浆阶段。Sartori等(2023)结合前人实验研究和模拟计算表明,对于大多数碳酸岩而言,磷灰石结晶出现于初始碳酸岩熔体温度的明显降低,或者20%~40%的方解石分离结晶后。上述实验表明,虽然不同的碳酸岩岩浆组成中矿物的结晶顺序会有不同,但磷灰石是碳酸岩岩浆过程中非常重要的矿物相。除实验岩石学证据外,岩相学和矿物学研究也表明很多磷灰石结晶于碳酸岩岩浆早期阶段,如磷灰石中经常发育原生的碳酸盐和(或)碳酸盐化碱质硅酸盐熔体(Castor, 2008; Feng Meng et al., 2020)等。

磷灰石是一种常见的岩浆岩和变质岩副矿物以及热液矿物,能够较好地记载岩浆和热液活动的化学信息,其矿物组成 $[Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)]$ 和结构特征为微量元素以及一些挥发分的掺入取代提供了许多机会,如Na、Si、Mn、Sr、Ba、Th、U、REE、S、Cl、 CO_3^{2-} 和 OH^- 等,这种取代还可能导致磷灰石中某些元素的极端富集率超过10%(Hughes et al., 1991; Fleet et al., 1997; Peng et al., 1997; Rakovan and Hughes, 2000; Chakhmouradian et al., 2017; Teiber et al., 2015)。因此,磷灰石在碳酸岩结晶序列中的出现对残余熔体和其堆积物的微量元素组分(特别是REE)的含量具有重大影响。磷灰石所记录的地球化学特征有助于推演岩浆系统在各个演化阶段

的信息,是研究岩浆和热液过程的有效示踪矿物,也是碳酸岩中重要的稀土载体。

已有高温高压实验工作对REE在磷灰石和碳酸盐熔体之间的分配行为进行了研究。Ryabchikov等(1993a)研究掺有Ce和Yb的地幔橄榄岩—碳酸盐—磷酸盐体系中的近固相线(950℃和2 GPa)平衡熔融实验,在该体系中形成的含磷酸盐的碳酸盐熔体强烈提取稀土元素,REE相对于磷灰石为相容元素。然而,Klemme和Dalpé(2003)在1250℃和1 GPa实验条件下测定了磷灰石和钙质碳酸盐熔体中的配分系数,结果表明 $D_{REE}^{磷灰石-碳酸盐熔体} < 1$,REE相对于磷灰石为不相容元素。磷灰石稀土配分曲线呈向上凸起模式,相对富集Sm和Gd等中稀土元素。该研究还表明碳酸盐熔体化学成分对分配系数有很大影响,配分系数随着熔体中 SiO_2 含量的降低以及Ca和P含量的升高而降低。

Hammouda等(2010)在4至6 GPa之间,1200至1380℃实验条件下,测试了磷灰石在钙质和镁质碳酸岩中的溶解度,并测定了一系列磷灰石—碳酸盐熔体微量元素分配系数。实验发现,磷灰石中REE的相容性取决于实验体系中Si的含量:REE在含有3.5%~5% SiO_2 的磷灰石中更相容, $D_{REE}^{磷灰石-碳酸盐熔体}$ 值在1.5至6之间,HFSE(Nb、Ta、Zr和Hf)、U和Th在富Si磷灰石中也为相容元素(如 $D_{Th}^{磷灰石-碳酸盐熔体} \geq 5$),而REE在含0.2% SiO_2 磷灰石中不相容(图4)。这是由于Si可以与REE一起等价置换进入到磷灰石晶格中,其替代机制为 $Si^{4+} + REE^{3+} = Ca^{2+} + P^{5+}$ (Fleet and Pan, 1995)。因此,碳酸盐熔体中的高Si含量有利于磷灰石中REE的富集,REE在磷灰石—碳酸盐熔体中的分配系数将随熔体Si含量的增加而升高。此外,Anenburg等(2020)利用活塞—圆筒研究了含硅含碱等不同组分碳酸盐熔体(1200℃、1.5 GPa到200℃、0.2 GPa)中REE的演化行为。四组实验中第I组实验选用 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $FeCO_3$ 、水(H_2O)和少量氟化物(MgF_2)、氯化物($MgCl_2$)、磷酸盐($FePO_4$)、La及Dy,以期接近天然碳酸岩组分。第II、III和IV组实验分别在第一组物质基础上加入 SiO_2 、 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 。产物结果显示,每组实验均发育岩浆和热液两阶段矿物。岩浆阶段形成方解石、白云石、铁白云石和磷灰石。第II组实验因富Si还形成大量硅酸盐矿物。磷灰石的稀土含量最高,是REE的主要载体,局部还形成极富REE的铈硅磷灰石。不同实验磷灰石中LREE/HREE的比例不同,第I和II组

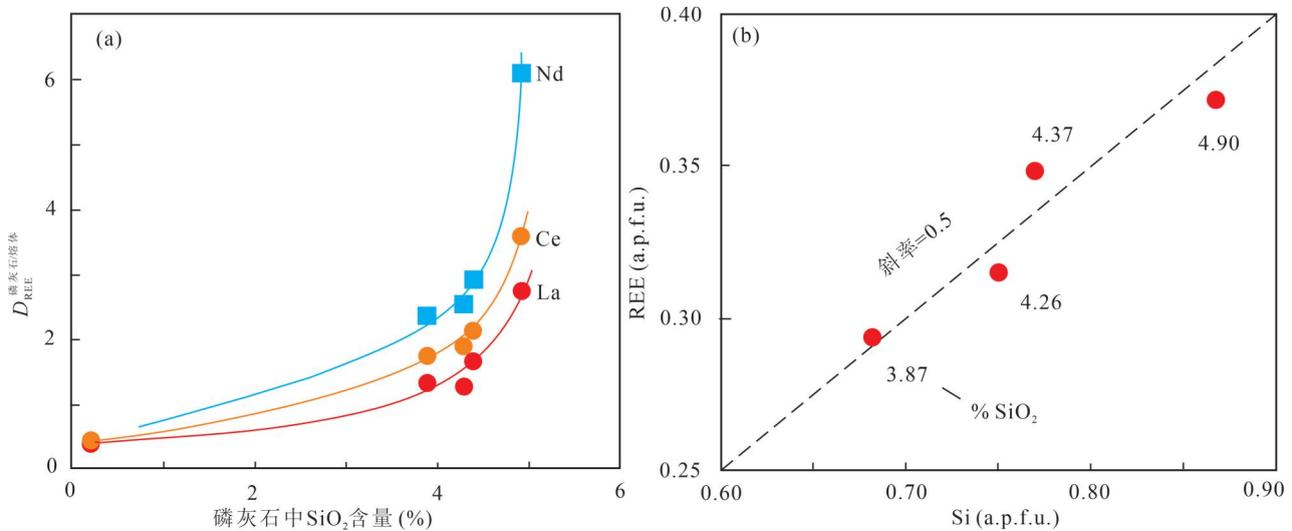


图 4 磷灰石—碳酸盐熔体间 REE 配分系数 (D) 与实验研究产物磷灰石中 SiO_2 含量变化关系及实验研究产物磷灰石中 Si 与 REE 含量变化关系 (修改自 Hammouda 等, 2010)

Fig. 4 The relationship between REE partition coefficient (D) between apatite and carbonate melt and the change of SiO_2 content in experimental product apatite, and the relationship between Si and REE content in experimental product apatite (modified from Hammouda et al., 2010)

(a) La、Ce 和 Nd 配分系数随着 SiO_2 含量的升高而增大; (b) 磷灰石中 REE 与 Si 原子数呈正相关, a. p. f. u. = atoms per formula unit, 单位化学式中的原子数。磷灰石的结构式是以 10 个原子在 Ca 元素位置为基础计算的

(a) The partition coefficients of La, Ce, and Nd increase with the increase of SiO_2 content; (b) the REE in apatite is positively correlated with the atomic number of Si, a. p. f. u. = atoms per formula unit. Apatite structural formulae were calculated based on 10 atoms in the Ca-site

的磷灰石相对富集 HREE, 而 III 和 IV 组的磷灰石相对富集 LREE。热液阶段第 II 组实验主要形成氟碳铈矿和未知稀土磷酸盐矿物, 由于岩浆阶段 REE 大量进入到磷灰石, 该组实验中热液稀土矿物的比例明显低于其他实验。上述实验结果表明, 碳酸岩岩浆体系中 Si 的大量存在不利于稀土富集成矿。这首先是由于 Si 可促进 REE 进入岩浆磷灰石 ($\text{Si}^{4+} + \text{REE}^{3+} = \text{P}^{5+} + \text{Ca}^{2+}$), 从而降低晚期流体的成矿潜力。其次, 该实验研究表明碱质可以有效迁移稀土, 但若岩浆 Si 含量过高, 可以与碱结合形成霓辉石、钠闪石、云母等碱质硅酸盐矿物, 降低岩浆—热液体系 Na 和 K 的含量, 从而导致稀土卸载。

最新的实验研究表明, 在碳酸岩岩浆过程中, 磷酸盐稀土矿物的稳定性要明显高于氟碳酸盐稀土矿物, 前者是岩浆成因矿物中最主要的 REE 载体 (Nikolenko et al., 2022)。除实验研究外, 一些天然样品的研究也表明磷灰石的早期结晶会降低残余碳酸盐熔体的 REE 含量。Schleicher 等 (2019) 在印度南部 Tamil Nadu 碳酸岩中发现较早形成的自形磷灰石和较晚形成的细粒方解石 (方解石 I) 均被包

裹于更晚形成的粗粒方解石中 (方解石 II)。同步辐射微区 XRF 测试结果显示, 磷灰石具有最高的 REE 含量, 其次为方解石 II, 方解石 I 的 REE 含量最低。根据配分系数模拟计算表明, 在碳酸盐熔体演化过程中约 9% 的富 REE 磷灰石结晶后, 残余熔体亏损 REE 从而形成低 REE 含量的方解石 I 组成, 而方解石 II 相对较高的 REE 含量则代表了新的富 REE 熔体的加入。Xu Cheng 等 (2010) 对我国庙垭碳酸岩型稀土矿床的研究发现, 其矿物结晶顺序是磷灰石+独居石→方解石→氟碳(钙)铈矿。由于早期含 REE (尤其 LREE) 的磷灰石和独居石的结晶使得残余碳酸盐岩浆贫 REE (尤其 LREE), 随后在主要的岩浆阶段大量方解石的结晶导致残余碳酸岩质流体逐渐富 LREE (因方解石对 LREE 不相容) 最终形成以氟碳(钙)铈矿为主的稀土矿化。值得注意的是, 碳酸岩中的独居石和磷灰石都显示出对 REE 的强亲和力, 这些矿物的早期结晶沉淀将降低残余熔体中的 REE 比例, 影响碳酸岩体系的成矿潜力。不足的是, 目前极少实验关注独居石在碳酸盐熔体体系中的相关演变及其对 REE 配分行为的研究。

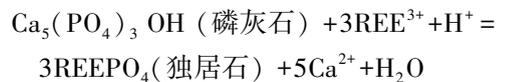
2 热液阶段磷酸盐的作用

碳酸岩型稀土矿床中稀土矿化可以发生在碳酸岩岩浆阶段,如美国 Mountain Pass 和我国庙垭 (Castor et al., 2008; Xu Cheng et al., 2010),但大多数稀土矿化则主要发生在碳酸岩热液阶段,如我国的白云鄂博、牦牛坪、大陆乡和微山等矿床 (Hou Zengqian et al., 2006; Liu Yan et al., 2017; Song Wenlei et al., 2018; Wang Chen et al., 2019)。热液型稀土矿床流体包裹体中稀土矿物子矿物的存在 (Fan Hongrui et al., 2006; Salvi et al., 2000) 证明热液流体能够有效迁移 REE 成矿。热液型稀土矿床矿体的岩相学和矿物学观察表明稀土矿物通常与大量方解石、白云石、铁白云石、萤石、硫酸盐矿物和氟碳酸盐矿物、石英等矿物共生形成脉体穿插于碳酸岩杂岩体及围岩中或作为裂隙、空洞充填物以及呈细粒多晶集合体叠加在碳酸岩早期形成的矿物之上 (Ngwenya et al., 1994; Andrade et al., 1999; Doroshkevich et al., 2009; 宋文磊等, 2013; Liu Yan et al., 2017; Liu Taotao et al., 2022)。近年来的研究表明,REE 在热液体系中以络合物的形式进行迁移。加拿大麦吉尔大学的 Migdisov 和 Williams-Jones 团队系统地研究了 REE 在含 F、Cl 和 S 溶液中的迁移行为 (Migdisov and Williams-Jones et al., 2016): 由于在热液流体中 H^+ 和 F^- 更容易结合成 HF 以及稀土氟碳酸盐矿物非常低的溶解度,会极大降低 F^- 在流体中的浓度从而制约其作为络合物迁移 REE 的能力; 流体中稀土磷酸盐矿物 (独居石和磷钇矿) 的溶解度也同样极低,因此,他们认为 F^- 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 均不能作为 REE 的迁移介质,仅作为稀土矿物的沉淀剂,而 Cl^- 和 SO_4^{2-} 是迁移 REE 最有效的络合物,且后者具有更强的络合能力。Xie Yuling 等 (2015) 研究牦牛坪稀土矿床流体包裹体发现在熔体和流体包裹体中均以硫酸盐为主,表明硫酸盐对 REE 的迁移起着至关重要的作用。

如上文所述,磷酸根 (PO_4^{3-}) 在热液流体中不能作为 REE 的迁移介质,仅作为稀土矿物的沉淀剂,其与稀土直接结合,并依据流体中轻重稀土的含量,形成溶解度很低的独居石和 (或) 磷钇矿 (Zhou Li et al., 2016; Van Hoozen et al., 2020)。Migdisov 和 Williams-Jones (2014) 为了评估流体中磷酸盐对稀土矿物沉淀效率的影响,模拟计算了富稀土 (Nd) 流体与磷灰石的反应过程,其结果表明,即使很少量的磷灰石足以有效地从流体中沉淀所有的 Nd; 由于独

居石相对磷灰石更难溶,磷灰石被不断消耗并形成 Nd-独居石,直到流体中 Nd 含量耗尽。这个过程中磷灰石溶解和独居石沉淀反应是耦合的,因为吉布斯自由能最小化导致溶解和再沉淀速率必须相似 (Krause et al., 2013)。可见,从碳酸岩岩浆演化出来的富 REE 的热液流体遇到磷灰石时,通过矿物—流体相互作用会导致 REE 从流体中卸载从而形成独居石。从矿物结构上来看,这种反应造成独居石部分或完全取代已有磷灰石,以细小晶体或多晶集合体的形态出现在磷灰石的边缘形成蚀变或增生结构,这种现象在碳酸岩稀土矿床中较为常见。

除作为 REE 的沉淀剂外,碳酸岩中早期 (如岩浆阶段) 形成的富 REE 磷灰石受流体交代作用会发生蚀变,甚至全部溶解。这个过程中 REE 会被释放出来在原位 (如磷灰石内部及边部) 或随流体迁移至岩体其他位置形成新的磷酸盐或其他类型稀土矿物,这个溶解再沉淀过程造成 REE 的活化、迁移和再沉淀,是许多热液型稀土矿床的形成机制。Harlov 等 (2005, 2015) 通过大量高温高压实验研究证实了受流体交代的含 REE 磷灰石中发生了在亚微米—纳米微观尺度下的溶解—再沉淀,独居石和磷钇矿在磷灰石中成核并生长。由于独居石和磷钇矿直接源于寄主磷灰石,其化学组分也将继承并反映寄主磷灰石化学成分特征 (如 REE + Th + U)。Strzelecki 等 (2022) 最新实验研究发现尽管最初 REE 在新鲜磷灰石颗粒上的沉积非常有效,但随着反应进行,磷灰石表面形成稀土磷酸盐 (独居石) 的致密不可渗透层,该层大大降低了稀土矿物的进一步沉积速率,磷灰石从水溶液中沉淀 REE 受到抑制,并且此过程可以概括为



可见,磷灰石对热液中 REE 的沉淀效率也受到其所形成独居石的结构和含量的影响。

Woodard 等 (2014) 对芬兰 Naantali 碳酸岩中磷灰石结构和成分研究表明,磷灰石斑晶在深部碳酸岩岩浆早期阶段结晶。之后该磷灰石与岩墙侵位结晶过程中派生的一种富含 K^+ 和 F^- 、贫 Na^+ 的 H_2O-CO_2 碳酸质流体相互作用,促进了磷灰石的晶内溶解—再沉淀反应,从而在磷灰石晶体中形成了包括独居石在内的复杂矿物包裹体组合 (图 5a)。Su Jianhui 等 (2021) 研究了我国南秦岭的庙垭和杀熊洞碳酸岩—碱性岩杂岩体,两个岩体都伴随着稀土—铈矿化,并含有磷灰石和独居石作为主要的

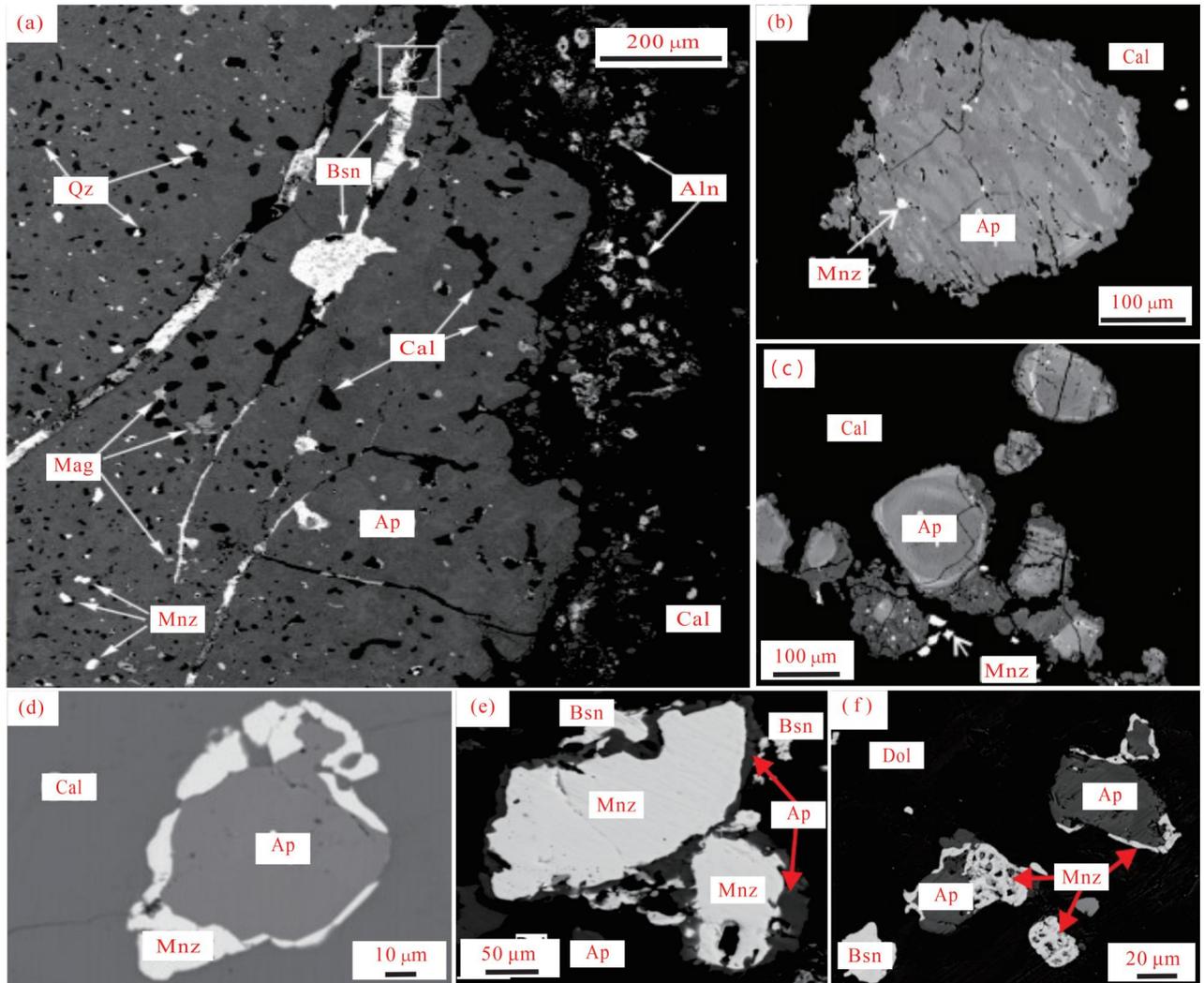


图 5 背散射电子图像 (BSE) 显示芬兰 Naantali、我国庙垭和白云鄂博稀土矿床中磷灰石受热液交代蚀变的矿物学特征 (修改自 Woodard 等, 2014; Su Jianhui 等, 2021 和 Song Wenlei 等, 2018)

Fig. 5 BSE images show that apatite in Naantali carbonatite in Finland and Miaoya, Bayan Obo carbonatite in China is affected by hydrothermal metasomatism, which dissolves and reprecipitates to form monazite, and the mineralogy characteristics of apatite metasomatized by hydrothermal metasomatism (modified from Woodard et al., 2014; Su Jianhui et al., 2021 and Song Wenlei et al., 2018)

(a) 芬兰磷灰石中含有大量矿物包裹体, 包裹体在裂隙附近和晶粒边界更大, 且磷灰石周围形成褐帘石晕; (b) 庙垭蚀变磷灰石因其成分 (如 REE、U 和 Th 等) 呈明暗相间的变化, 其中包裹细小的独居石颗粒; (c) 庙垭蚀变磷灰石表现出呈环带的成分变化, 其周边分布着细小的独居石颗粒; (d) 庙垭独居石沿着磷灰石晶体边界生长形成增生结构; (e) 白云鄂博矿床中早期独居石被磷灰石和氟碳铈矿部分取代且环绕; (f) 白云鄂博原生磷灰石边缘被独居石交代蚀变

Ap = 磷灰石; Cal = 方解石; Dol = 白云石; Mnz = 独居石; Mag = 磁铁矿; Qz = 石英; Bsn = 氟碳铈矿; Aln = 褐帘石

(a) Finland Naantali apatite contains a large number of mineral inclusions, which near fractures and towards the rim of the grain are larger, and a halo of allanite has formed around the apatite; (b) Miaoya—altered apatite is light and dark because of its composition (such as REE, U and Th), which is wrapped with fine monazite particles; (c) Miaoya altered apatite shows a zonal composition change, with fine monazite particles distributed around it; (d) Miaoya monazite grows along the boundary of apatite crystal to form accretive results; (e) Bayan Obo primary monazite was partially replaced and overgrown by bastnäsite and apatite; (f) Primary apatite in Bayan Obo was altered by a rim of monazite

Ap = apatite; Cal = calcite; Dol = dolomite; Mnz = monazite; Mag = magnetite; Qz = quartz; Bsn = bastnäsite; Aln = allanite

REE 载体。矿物学观测表明原生磷灰石受到流体交代在其内部或周边形成细小的独居石颗粒 (图 5b、c), 一些磷灰石还发育独居石的增生边 (图

5d)。此外, 原生独居石也受流体蚀变, 其内部发育孔隙结构并呈现成分环带。结合年代学研究, Su Jianhui 等认为杂岩体最初形成于 430~410 Ma, 之

后在三叠纪的时候受到了明显的热液流体交代作用。Ying Yuan Can 等(2020)对庙垭碳酸岩杂岩中磷灰石和方解石进行了矿物学、原位的同位素(C—Sr)和微量元素地球化学研究。结果表明,中生代的热液改造导致早期形成的富 REE 方解石和磷灰石发生不同程度的溶解再沉淀作用,这个过程中大量的 REE 被释放进入流体中,为更晚期的热液稀土矿化提供了主要的成矿物质来源。尽管全球最大稀土矿床白云鄂博矿体是碳酸岩岩浆还是热水沉积成因仍存在着很大争论(乔秀夫等,1997;章雨旭等,2005,2009,2012;Yang Xiaoyong et al., 2017; Song Wenlei et al., 2018; Yang Kuifeng et al., 2019; Chen Wei et al., 2020),但其中许多早期形成的独居石和磷灰石均发育交代蚀变结构,记录了溶解和再结晶过程,表明流体活动对 REE 的进一步富集具有重要作用(图 5e、f, Song Wenlei 等,2018)。从上述研究可以看出,许多碳酸岩型稀土矿床都经历了

热液流体对早期形成富 REE 矿物的交代蚀变,从而导致稀土进一步活化富集。

值得注意的是,传统认为碳酸岩型稀土矿床主要以 LREE 为主,很少富集 HREE,这也与绝大多数稀土矿石极其右倾的 REE 配分型式相一致。然而,近些年来的研究表明,碳酸岩中同样可以出现重稀土矿化,如纳米比亚的 Lofdal (Wall et al., 2008)、马拉维的 Songwe Hill (Broom-Fendley et al., 2016) 以及我国陕西黄龙铺—华阳川 (Song Wenlei et al., 2016a; Wei Chunwan et al., 2023)。Wall 等(2008)对 Lofdal 碳酸岩的矿物学研究表明重稀土矿化形成于碳酸岩侵位的晚期热液阶段,主要重稀土矿物磷钇矿多包裹锆石形成增生结构,表明该磷钇矿主要由富 HREE 的锆石交代蚀变形成(图 6a)。Songwe Hill 碳酸岩中 HREE 主要形成于最晚期热液形成的磷灰石和少量磷钇矿中 (Broom-Fendley et al., 2017; 2021)(图 6b、c)。Song Wenlei 等(2016b)对

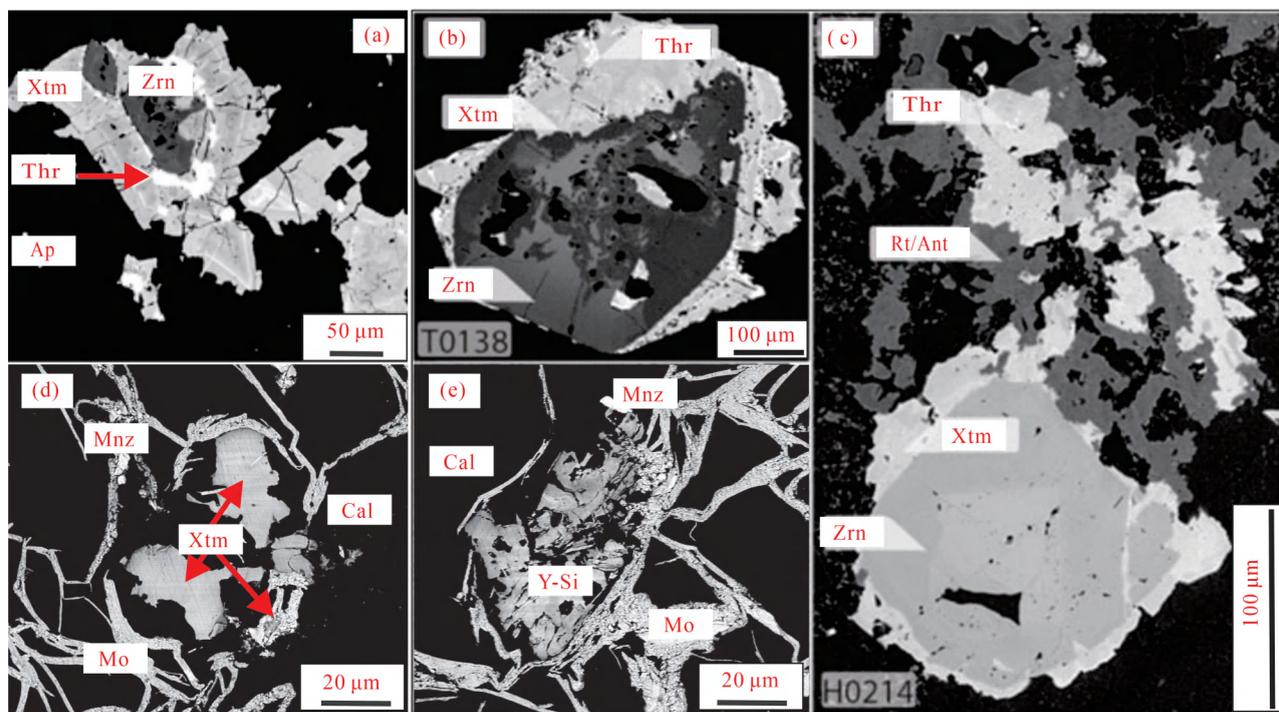


图 6 碳酸岩中磷钇矿的产出特征 BSE 图像(修改自 Wall 等,2008; Song Wenlei 等 2016b 和 Broom-Fendley 等,2021)

Fig. 6 Back-scattered electron images (BSE) of xenotime and associated minerals (modified from Wall et al., 2008; Song Wenlei et al., 2016b and Broom-Fendley et al., 2021)

(a) Lofdal 碳酸岩中锆石被磷钇矿包裹,钍石出现在锆石和磷钇矿边界处,周围物质是磷灰石;(b)、(c) Songwe Hill 碳酸岩中,磷钇矿在锆石外过度生长,且在其中发现细小的钍石矿物;(d)、(e) 黄龙铺地区碳酸岩中磷钇矿和富 Y 硅酸盐矿物与独居石和辉钼矿共生

Ap=磷灰石; Xtm=磷钇矿; Zrn=锆石; Thr=钍石; Rt/Ant=金红石/锐钛矿; Mo=辉钼矿; Mnz=独居石; Cal=方解石

(a) Zircon in the Lofdal carbonatite surrounded by xenotime, thorite occurs at the boundary between zircon and xenotime, the surrounding material is apatite. (b), (c) In Songwe Hill carbonatite, xenotime overgrowing zircon, and fine thorite minerals are found in it. (d), (e) Xenotime and Y-silicate mineral intergrowth with molybdenite and monazite in the Huanglongpu carbonatite

Ap=apatite; Xtm=xenotime; Zrn=zircon; Thr=thorite; Rt/Ant=rutile/anatase; Mo=molybdenite; Mnz=monazite; Cal=calcite

黄龙铺—华阳川碳酸岩的研究认为,磷钇矿和硅酸盐重稀土矿物是该区 HREE 的主要赋存载体(图 6d、e),并认为其 HREE 很可能来自源区的富 HREE 的榴辉岩物质。Wei Chunwan 等(2023)对华阳川的研究表明 HREE 的富集主要由于强烈的分离结晶作用。早期大量富 LREE 矿物的结晶导致残余碳酸盐熔体中相对更加富集 HREE,并且体系中硅和碱质的存在有利于 HREE 的稳定迁移和富集。以上研究表明,已报道的碳酸岩重稀土富集主要发生于晚期热液阶段,磷酸盐矿物(如磷钇矿和磷灰石)是最主要的 HREE 载体,然而对 HREE 的富集过程仍然存在着争论。

3 总结和展望

从上述研究中可以看出,磷酸盐是碳酸岩型稀土矿床的主要组成物质之一,也是该体系中 REE 的重要载体,其在碳酸岩成岩成矿过程中发挥着重要的作用。总体来讲,由于磷在碳酸盐熔体中高的溶解度和磷酸盐与 REE 极强的结合能力,磷酸盐在碳酸岩岩浆—热液演化过程中可以控制 REE 的行为,并很可能影响碳酸岩的成矿潜力。在岩浆形成阶段,磷酸盐的存在将有助于碳酸岩岩浆在低程度部分熔融或碳酸盐—硅酸盐液态不混溶过程中富集更多的 REE,形成 REE 在岩浆中的预富集。在碳酸岩岩浆演化过程中,REE 将优先进入到不混溶的磷酸盐熔体中或进入到磷灰石和独居石等富 REE 磷酸盐矿物中导致残余碳酸岩岩浆相对贫 REE,影响其成矿潜力,这个过程取决于体系中 P、REE 以及 Si 的含量。岩浆作用过程中形成的磷酸盐矿物(如磷灰石和独居石)很容易受到晚期流体的交代蚀变发生溶解—再沉淀作用,其所含 REE 被活化、迁移和再富集,早期形成的磷酸盐矿物可为热液阶段稀土矿化提供成矿物质来源。在富 REE 流体迁移过程中,磷酸盐是有效的沉淀剂,可迅速将流体中的 REE 卸载形成磷灰石、独居石和和磷钇矿等轻重稀土矿物。然而,以上结论对磷酸盐在碳酸岩型稀土矿床形成中的作用多源自于对特定碳酸岩及其相关稀土矿床的研究。由于碳酸岩型稀土矿床非常稀少,碳酸岩本身成因及成分也十分复杂,需要更多的实例和模拟实验研究来揭示磷在碳酸岩岩浆—热液演化中的具体作用。

稀土成矿主要以热液矿床为主,普遍认为热液流体对 REE 从碳酸岩岩浆中的萃取和迁移作用是其成矿主要机制(范宏瑞等,2001;李建康等,2009;

刘琰等,2017;Ruberti et al., 2008; Doroshkevich et al., 2009; Xie Yuling et al., 2015; Liu Yan et al., 2017)。然而, Song Wenlei 等(2016a)模拟 REE 在碳酸岩熔体和贫挥发份流体间的配分实验表明, REE 不会优先分配到碳酸岩出溶流体中,温度、压力和主要元素(碱质、Ca 和 Mg)对配分系数影响不大, F 的加入有助于 REE 进入流体但仍以岩浆富集为主。这表明原生碳酸岩岩浆中的 REE 浓度较高, 岩浆过程对 REE 的富集具有重要作用。值得注意的是, 近些年详细的岩相学和矿相学研究发现许多碳酸岩型稀土矿床同时发育岩浆和热液稀土矿化, 多以后者为主, 碳酸岩稀土矿化主要源于岩浆期后热液对已有岩浆成因富 REE 矿物(如黄碳铈钪矿、独居石、磷灰石和烧绿石等)的蚀变和溶解, 导致 REE 活化、迁移和再沉淀(Wall and Mariano, 1996; Chakhmouradian and Wall, 2012; Trofanenko et al., 2016; Song Wenlei et al., 2018), 表明碳酸岩岩浆演化过程对 REE 的富集和分异具有重要的控制作用, 可能是 REE 成矿的前提甚至关键, 其中富 REE 磷灰石、独居石和磷酸盐熔体对稀土在碳酸岩岩浆早期演化阶段具有明显影响。

值得注意的是, 不同于许多未发育稀土矿床的碳酸岩, 稀土矿化碳酸岩通常经历了复杂的岩浆—热液—交代蚀变演化历史, 保存记录下来的岩浆过程信息很少, 使用地球化学数据解析也存在一定的多解性。成矿模拟实验是深入了解成矿机制并重现成矿过程的重要途径, 也是目前国际矿床学研究的前沿内容之一。高温高压模拟实验将能更直观的揭示碳酸岩岩浆体系中控制稀土分异和富集的关键因素。高温高压实验装置(如冷封高压釜、活塞—圆筒和热液金刚石压腔)结合先进的矿物定量和原位主微量分析测试技术, 能够模拟稀土元素及其矿物从地幔到地壳温度压力下在碳酸岩岩浆中起源、演化和沉淀过程中的行为(Anenburg et al., 2020)。此外, 熔体和流体包裹体是查明成矿熔体—流体性质更为直接的手段, 它们被寄主矿物捕获后一般不受后期变形、变质或流体作用的影响, 能够保存岩浆到热液过程中熔体和流体的各种化学和物理信息(Zajacz et al., 2008; Chen Wei et al., 2013)。因此, 未来工作应在岩石或矿体的宏观地质构造和矿物结构等详细观察基础上并结合地球化学数据, 开展针对具体成岩成矿过程的高温高压模拟实验和熔体—流体包裹体研究。

相对于 LREE, HREE 是未来新能源技术更为重

要的原材料并且面临着严重的资源短缺风险 (European Commission, 2020), 但全球几乎所有的重稀土资源都来自于我国南岭地区的风化壳型(又称离子吸附型)稀土矿床(Xu Cheng et al., 2017), 远远不能满足未来对这类资源的需求, 急需研究和探索新的重稀土资源。碳酸岩型稀土矿床是全球最主要的 LREE 来源, 但也有极少数碳酸岩中出现磷钇矿和富 HREE 磷灰石等大量重稀土矿物(如上述 Lofdal, Songwe Hill 以及我国陕西黄龙铺—华阳川), 表明碳酸岩体系也可形成重稀土矿化, 是潜在的重稀土资源。因此, 未来工作应更多关注轻、重稀土矿物是如何从富 REE 碳酸岩岩浆和热液中沉淀出来并查明控制 LREE 和 HREE 分异的主要因素是什么, 将有助于建立 HREE 的成矿和找矿理论, 缓解重稀土资源危机。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

范宏瑞, 谢奕汉, 王凯怡, 杨学明. 2001. 碳酸岩流体及其稀土成矿作用. 地学前缘, 3(4): 289~295.

李建康, 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(3): 60~68.

刘琰, 陈超, 舒小超, 郭东旭, 李自静, 赵海璇, 贾玉衡. 2017. 青藏高原东部碳酸岩—正长岩杂岩体型 REE 矿床成矿模式——以大陆槽 REE 矿床为例. 岩石学报, 33(7): 1978~2000.

乔秀夫, 高林志, 彭阳, 章雨旭. 1997. 内蒙古伊恩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.

宋文磊, 许成, 王林均, 吴敏, 曾亮, 王丽泽, 冯梦. 2013. 与碳酸岩碱性杂岩体相关的内生稀土矿床成矿作用研究进展. 北京大学学报(自然科学版), 49(4): 725~740.

许成, 宋文磊, 何晨, 王丽泽. 2015. 外生稀土矿床的分类、类型和成因概述. 矿物岩石地球化学通报, 34(2): 234~241.

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, 吕洪波, 王俊, 柳建勇, 孟庆伟, 黄敏. 2012. 白云鄂博矿床成矿构造环境分析. 地质学报, 86(5): 767~774.

章雨旭, 杨占峰, 张绮玲, 柳建勇, 吕洪波, 姬志勇, 彭阳, 刘敬国, 杨晓勇. 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, 1~112.

Andrade F R D, Möller P, Lüders V, Dulski P, Gilg H A. 1999. Hydrothermal rare earth elements mineralization in the Barra do Itapirapuã carbonatite, southern Brazil: behaviour of selected trace elements and stable isotopes (C, O). Chemical Geology, 155(1~2): 91~113.

Andreeva I A, Kovalenko V I. 2003. Magma compositions and genesis of the rocks of the Mushugai—Khuduk carbonatite-bearing alkaline complex (southern Mongolia): evidence from melt inclusions. Per. Mineral, 72: 95~105.

Anenburg M, Mavrogenes J A, Frigo C, Wall F. 2020. Rare earth

element mobility in and around carbonatites controlled by sodium, potassium, and silica. Science Advances, 6(41): eabb6570.

Baker M B, Wyllie P J. 1992. High-pressure apatite solubility in carbonate-rich liquids: implications for mantle metasomatism. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(9): 3409~3422.

Berndt J, Klemme S. 2022. Origin of carbonatites—liquid immiscibility caught in the act. Nature Communications, 13(1): 2892.

Brooker R, Kjarsgaard B. 2011. Silicate—carbonate liquid immiscibility and phase relations in the system $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—CO}_2$ at 0. 1~2. 5 GPa with applications to carbonatite genesis. Journal of Petrology, 52(7~8): 1281~1305.

Broom-Fendley S, Brady A E, Wall F, Gunn G, Dawes W. 2017. REE minerals at the Songwe Hill carbonatite, Malawi: HREE-enrichment in late-stage apatite. Ore Geology Reviews 81(1): 23~41.

Broom-Fendley S, Elliott H A, Beard C D, Wall F, Armitage P E, Brady A E, Deady E, and Dawes W. 2021. Enrichment of heavy REE and Th in carbonatite-derived fenite breccia. Geological Magazine, (11): 158.

Broom-Fendley S, Heaton T, Wall F and Gunn G. 2016. Tracing the fluid source of heavy REE mineralisation in carbonatites using a novel method of oxygen-isotope analysis in apatite: the example of Songwe Hill, Malawi. Chemical Geology, 440(15): 275~287.

Bühn B, Wall F, Le Bas M J. 2001. Rare-earth element systematics of carbonatitic fluorapatites, and their significance for carbonatite magma evolution. Contributions to Mineralogy and Petrology, 141(5): 572~591.

Castor S B. 2008. The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California. The Canadian Mineralogist, 46(4): 779~806.

Chakhmouradian A R, Reguir E P, Zaitsev A N, Couëslan C, Xu Cheng, Kynicky J, Mumin A H, Yang P. 2017. Apatite in carbonatitic rocks: Compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance. Lithos, 274: 188~213.

Chakhmouradian A R, Reguir E P, Zaitsev A N. 2016. Calcite and dolomite in intrusive carbonatites. I. Textural variations. Mineralogy and Petrology, 110: 333~360.

Chakhmouradian AR, Wall F. 2012. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). Elements, 8(5): 333~340.

Chen Wei, Hong Huihuang, Bai Tian, Jiang Shaoyong. 2017. Geochemistry of monazite within carbonatite related REE deposits. Resources, 6(4): 51.

Chen Wei, Kamenetsky V S, Simonetti A. 2013. Evidence for the alkalic nature of parental carbonatite melts at Oka Complex in Canada. Nature Communications. 4: 2678.

Chen Wei, Liu Hangyu, Lu Jue, Jiang Shaoyong, Simonetti A, Xu Cheng, Zhang Wen. 2020. The formation of the ore-bearing dolomite marble from the giant Bayan Obo REE—Nb—Fe deposit, Inner Mongolia: insights from microscale geochemical data. Mineralium Deposita, 55: 131~146.

Christy A G, Pekov I V, Krivovichev S V. 2021. The distinctive mineralogy of carbonatites. Mineralogical Society of America, 17(5): 333~338.

Dalton J A, Presnall D C. 1998. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CO}_2$ from 3 to 7 GPa. Contributions to Mineralogy and Petrology, 131(2): 123~135.

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. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149: 288~305.
- Doroshkevich A G, Veksler I V, Klemm R, Khromova E A, Izbrodin I A. 2017. Trace-element composition of minerals and rocks in the Belaya Zima carbonatite complex (Russia): Implications for the mechanisms of magma evolution and carbonatite formation. *Lithos*, 284~285: 91~108.
- Doroshkevich A G, Viladkar S G, Ripp G S, Burtseva M V. 2009. Hydrothermal REE mineralization in the Amba Dongar carbonatite complex, Gujarat, India. *The Canadian Mineralogist*, 47(5): 1105~1116.
- Enkhbayar D, Seo J, Choi S G, Lee Y J, Batmunkh E. 2016. Mineral chemistry of REE-rich apatite and sulfur-rich monazite from the Mushgai Khudag, alkaline volcanic—plutonic complex, South Mongolia. *International Journal of Geosciences*, 7(1): 20~31.
- European Commission. 2020. Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability [OL]. [2023-07-30]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0474>.
- Fan Hongrui, Hu Fangfang, Yang Kuifeng, Wang Kaiyi. 2006. Fluid unmixing/immiscibility as an ore-forming process in the giant REE—Nb—Fe deposit, Inner Mongolian, China: Evidence from fluid inclusions. *Journal of Geochemical Exploration*, 89(1~3): 104~107.
- Fan Hongrui, Xie Yihan, Wang Kaiyi, Yang Xue Ming. 2001. Carbonatitic fluids and REE mineralization. *Earth Science Frontiers*, (4): 289~295.
- Fan Hongrui, Yang Kuifeng, Hu Fangfang, Liu Shang, Wang Kaiyi. 2016. The giant Bayan Obo REE—Nb—Fe deposit, China: Controversy and ore genesis. *Geoscience Frontiers*, 7(3): 335~344.
- Feng Meng, Song Wenlei, Kynicky J, Smith M, Cox C, Kotlanova M, Nrtnický M, Fu Wei, Wei Chunwan. 2020. Primary rare earth element enrichment in carbonatites: Evidence from melt inclusions in Ulgii Khiid carbonatite, Mongolia. *Ore Geology Reviews*, 117: 103294.
- Fleet M E, Pan Yuanming. 1997. Rare earth elements in apatite: Uptake from H₂O-bearing phosphate—fluoride melts and the role of volatile components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(22): 4745~4760.
- Fleet M E, Pan Yuanming. 1995. Site preference of rare earth elements in fluorapatite. *American Mineralogist*, 80(3~4): 329~335.
- Grassi D, Schmidt M W. 2011. Melting of carbonated pelites at 8~13 GPa: Generating K-rich carbonatites for mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(1): 169~191.
- Guzmics T, Berkes M, Bodnar R J, Fall A, Bali E, Milke R, Vetlenyi E, Szabo C. 2019. Natrocarbonatites: A hidden product of three-phase immiscibility. *Geology*, 47(6): 527~530.
- Guzmics T, Zajacz Z, Kodolányi J, Halter W, Szabó C. 2008. LA-ICP-MS study of apatite- and K feldspar-hosted primary carbonatite melt inclusions in clinopyroxenite xenoliths from lamprophyres, Hungary: Implications for significance of carbonatite melts in the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(7): 1864~1886.
- Guzmics T, Zajacz Z, Mitchell R H, Szabó C, Wälle M. 2015. The role of liquid—liquid immiscibility and crystal fractionation in the genesis of carbonatite magmas: insights from Kerimasi melt inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169: 1~18.
- Hammouda T, Chantel J, Devidal J L. 2010. Apatite solubility in carbonatitic liquids and trace element partitioning between apatite and carbonatite at high pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(24): 7220~7235.
- Harlov D E, Wirth R, Förster H J. 2005. An experimental study of dissolution—reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150: 268~286.
- Harlov D E. 2015. Apatite: A fingerprint for metasomatic processes. *Elements*, 11(3): 171~176.
- Hogarth D D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In: Bell K. ed. *Carbonatites—Genesis and Evolution*. London: Unwin Hyman: 105~148.
- Hou Zengqian, Tian Shihong, Xie Yuling, Yang Zhusen, Yuan Zhongxin, Yin Shuping, Yi Longsheng, Fei Hongcai, Zou Tianren, Bai Ge, Li Xiaoyu. 2009. The Himalayan Mianning—Dechang REE belt associated with carbonatite—alkaline complexes, eastern Indo-Asian collision zone, SW China. *Ore Geology Reviews*, 36(1~3): 65~89.
- 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 and Planetary Science Letters*, 244(1~2): 234~250.
- Hughes J M, Cameron M, Mariano A N. 1991. Rare-earth-element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatites. *American Mineralogist*, 76(7~8): 1165~1173.
- Humphreys-Williams E R, Zahirovic S. 2021. Carbonatites and global tectonics. *Elements*, 17: 339~344.
- Jago B C, Gittins J. 1991. The role of fluorine in carbonatite magma evolution. *Nature*, 349(6304): 56~58.
- Jones A P, Genge M, Carmody L. 2013. Carbonate melts and carbonatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1): 289~322.
- Keller J, Spettel B. 1995. The trace element composition and petrogenesis of natrocarbonatites. *Carbonatite Volcanism: Oldoinyo Lengai and the Petrogenesis of Natrocarbonatites*, 70~86.
- Klemme S, Dalpé C. 2003. Trace-element partitioning between apatite and carbonatite melt. *American Mineralogist*, 88(4): 639~646.
- Klemme S. 2010. Experimental constraints on the evolution of iron and phosphorus-rich melts: experiments in the system CaO—MgO—Fe₂O₃—P₂O₅—SiO₂—H₂O—CO₂. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 105(1): 1~8.
- Krause J, Harlov D E, Pushkarev E V, Brüggemann G E. 2013. Apatite and clinopyroxene as tracers for metasomatic processes in nepheline clinopyroxenites of Uralian—Alaskan-type complexes in the Ural Mountains, Russian Federation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121(15): 503~521.
- 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(11~12): 2005~2013.
- Li Jiankang, Yuan Zhongxin, Bai Ge, Chen Yuchun, Wang Denghong, Ying Lijuan, Zhang Jian. 2009. Ore-forming fluid evolution and its controlling to REE (AG) mineralizing in the WeiShan deposit, ShanDong. *Mineralogy and Petrology*, 29(3): 60~68.
- Linnen R L, Samson I M, Williams-Jones A E, Chakhmouradian A R. 2014. Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. 543~568.
- Liu Taotao, Song Wenlei, Kynicky J, Yang Jinkun, Chen Qian, Tang

- Haiyan. 2022. Automated quantitative characterization REE ore mineralogy from the giant Bayan Obo Deposit, Inner Mongolia, China. *Minerals*, 12(4): 426.
- Liu Yan, Chen Chao, Shu Xiaochao, Guo Dongxu, Li Zijing, Zhao Haixuan, Jia Yuheng. 2017. The formation model of the carbonatite—syenite complex REE deposits in east of Tibetan Plateau; A case study of Dalucao REE deposit. *Acta Petrologica Sinica*, 33(7): 1978~2000.
- Liu Yan, Hou Zengqian. 2017. A synthesis of mineralization styles with an integrated genetic model of carbonatite—syenite-hosted REE deposits in the Cenozoic Mianning—Dechang REE metallogenic belt, the eastern Tibetan Plateau, southwestern China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 35~79.
- Liu Yan, Hou Zengqian. 2017. A synthesis of mineralization styles with an integrated genetic model of carbonatite—syenite-hosted REE deposits in the Cenozoic Mianning—Dechang REE metallogenic belt, the eastern Tibetan Plateau, southwestern China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 35~79.
- Mariano A N, Mariano A. 2012. Rare earth mining and exploration in North America. *Elements*, 8(5): 369~376.
- 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.
- Martin L H J, Schmidt M W, Mattsson H B, Günter D. 2013. Element partitioning between immiscible carbonatite and silicate melts for dry and H₂O-bearing systems at 1~3 GPa. *Journal of Petrology*, 54(11): 2301~2338.
- Martin L H J, Schmidt M W, Mattsson H B, Ulmer P, Hametner K, Günther D. 2012. Element partitioning between immiscible carbonatite—kamafugite melts with application to the Italian ultrapotassic suite. *Chemical Geology*, 320: 96~112.
- Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2014. Hydrothermal transport and deposition of the rare earth elements by fluorine-bearing aqueous liquids. *Mineralium Deposita*, 49: 987~997.
- Migdisov A, Williams-Jones A E, Brugger J, Caporuscio F A. 2016. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chemical Geology*, 439: 13~42.
- Nabyl Z, Massuyeau M, Gaillard F, Tuduri J, Iacono-Marziano G, Rogerie G, Trong E L, Carlo I D, Melleton J, Bailly L. 2020. A window in the course of alkaline magma differentiation conducive to immiscible REE-rich carbonatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 282: 297~323.
- Ngwenya B T. 1994. Hydrothermal rare earth mineralization in carbonatites of the Tundulu Complex, Malawi: processes at the fluid/rock interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9): 2061~2072.
- Nikolenko A M, Stepanov K M, Roddatis V, Veksler I V. 2022. Crystallization of bastnäsite and burbankite from carbonatite melt in the system La(CO₃)F—CaCO₃—Na₂CO₃ at 100 MPa. *American Mineralogist*, 107(12): 2242~2250.
- Panina L I, Motorina I V. 2008. Liquid immiscibility in deep-seated magmas and the generation of carbonatite melts. *Geochemistry International*, 46(5): 448~464.
- Panina L I. 2005. Multiphase carbonate—salt immiscibility in carbonatite melts: data on melt inclusions from the Krestovskiy massif minerals (Polar Siberia). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150: 19~36.
- Peng G, Luhr J F, McGee J J. 1997. Factors controlling sulfur concentrations in volcanic apatite. *American Mineralogist*, 82(11~12): 1210~1224.
- Potter N J, Kamenetsky V S, Simonetti A, Goemann K. 2017. Different types of liquid immiscibility in carbonatite magmas; A case study of the Oldoinyo Lengai 1993 lava and melt inclusions. *Chemical Geology*, 455: 376~384.
- Qiao Xiufu, Gao Linzhi, Peng Yang, Zhang Yuxu. 1997. Composite stratigraphy of the Sailinhuodong Group and ore-bearing micrite mound in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, China. *Acta Geologica Sinica*, 71(3): 202~211.
- Rakovan J F, Hughes J M. 2000. Strontium in the apatite structure: strontian fluorapatite and belovite-(Ce). *Canadian Mineralogist*, 38(4): 839~845.
- Ruberti E, Enrich G E R, Gomes C B, Comin-Chiaramonti P. 2008. Hydrothermal REE fluorocarbonatite mineralization at Barra do Itaipirapua, a multiple stockwork carbonatite, southern Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 46(4): 901~914.
- Ryabchikov I D, Hamilton D L. 1993a. Interaction of carbonate—phosphate melts with mantle peridotites at 20~35 kbar. *South African journal of geology*, 96(3): 143~148.
- Ryabchikov I D, Orlova G P, Trubkin N V, Senin V G. 1993b. Partitioning of rare earth elements between phosphate-rich carbonatite melts and mantle peridotites. *Mineralogy and Petrology*, 49(1): 1~12.
- Salvi S, Fontan F, Monchoux P, Williams-Jones A E, Moine B. 2000. Hydrothermal mobilization of high field strength elements in alkaline igneous systems; evidence from the Tamazeght Complex (Morocco). *Economic Geology*, 95(3): 559~576.
- Sartori G, Schmidt M W. 2023. Phosphorous-solubility in carbonatite melts; apatite crystallization modeled via its solubility product. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 352: 122~132.
- Savard J J, Mitchell R H. 2021. Petrology of ijolite series rocks from the Prairie Lake (Canada) and Fen (Norway) alkaline rock—carbonatite complexes. *Lithos*, 396~397: 106188.
- Schleicher H. 2019. In-situ determination of trace element and ree partitioning in a natural apatite—carbonatite melt system using synchrotron XRF microprobe analysis. *Journal of the Geological Society of India*, 93(3): 305~312.
- Song Wenlei, Xu Cheng, Smith M P, Chakhmouradian A R, Brenna M, Kynicky J, Chen Wei, Yang Yueheng, Deng Miao, Tang Haiyan. 2018. Genesis of the world's largest rare earth element deposit, Bayan Obo, China: Protracted mineralization evolution over ~1 b. y. *Geology*, 46(4): 323~326.
- Song Wenlei, Xu Cheng, Veksler I V, Kynicky J. 2016a. Experimental study of REE, Ba, Sr, Mo and W partitioning between carbonatitic melt and aqueous fluid with implications for rare metal mineralization. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171: 1~12.
- Song Wenlei, Xu Cheng, Smith M P, Kynicky J, Huang Kangjun, Wei Chunwan, Zhou Li, Shu Qihai. 2016b. Origin of unusual HREE—Mo-rich carbonatites in the Qinling orogen, China. *Scientific Reports*, 6(1): 37377.
- Song Wenlei, Xu Cheng, Wang Linjun, Wu Min, Zeng Liang, Wang Lize, Feng Meng. 2013. Review of the metallogenesis of the endogenetic rare earth elements deposits related to carbonatite—alkaline complex. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 49(4): 725~740.

- Strzelecki A C, Migdisov A, Boukhalfa H, Sauer K, McIntosh K G, Currier R P, Williams-Jones A E, Guo Xiao Feng. 2022. Fluocerite as a precursor to rare earth element fractionation in ore-forming systems. *Nature Geoscience*, 15(4): 327~333.
- Su Jianhui, Zhao Xin Fu, Li Xiao Chun, Su Zhi Kun, Liu Rui, Qin Zhi Jun, Chen Mi. 2021. Fingerprinting REE mineralization and hydrothermal remobilization history of the carbonatite—alkaline complexes, Central China: Constraints from in situ elemental and isotopic analyses of phosphate minerals. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 106(10): 1545~1558.
- Teiber H, Marks M A, Wenzel T, Markl G, Arzamastsev A A. 2015. Compositional variation in apatite from various host rocks: clues with regards to source composition and crystallization conditions. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 192(2): 151~167.
- 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(1): 17~31.
- Trofanenko J, Williams-Jones A E, Simandl G J, Migdisov A A. 2016. The nature and origin of the REE mineralization in the Wicheeda Carbonatite, British Columbia, Canada. *Economic Geology*, 111(1): 199~223.
- Van Hoozen C J, Gysi A P, Harlov D E. 2020. The solubility of monazite (LaPO_4 , PrPO_4 , NdPO_4 , and EuPO_4) endmembers in aqueous solutions from 100 to 250°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280: 302~316.
- Veksler I V, Dorfman A M, Dulski P, Kamenetsky V S, Danyushevsky L V, Jefferies T, Dingwell D B. 2012. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 79: 20~40.
- Veksler I V, Nielsen T F D, Sokolov S V. 1998. Mineralogy of crystallized melt inclusions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: implications for carbonatite genesis. *Journal of Petrology*, 39(11~12): 2015~2031.
- 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. Chapman and Hall, London. 193~225.
- Wall F, Niku-Paavola V N, Storey C, Muller A, Jeffries T. 2008. Xenotime—(Y) from carbonatite dykes at Iofdal, Namibia: unusually low LREE: HREE ratio in carbonatite, and the first dating of xenotime overgrowths on zircon. *Canadian Mineralogist*, 46(4): 861~877.
- Wall F, Rollat A, Pell R. 2017. Responsible sourcing of critical metals. *Elements*, 13(5): 313~318.
- Wallace M E, Green D H. 1988. An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature*, 335: 343~346.
- Wang Chen, Liu Jianchao, Zhang Haidong, Zhang Xinzhu, Zhang Deming, Xi Zhixuan, Wang Zijie. 2019. Geochronology and mineralogy of the Weishan carbonatite in Shandong province, eastern China. *Geoscience Frontiers*, 10(2): 769~785.
- Wei Chunwan, Xu Cheng, Song Wenlei, Chen Wei, Shi Aiguo, Li Zhou Qi, Fan Chaoxi. 2023. Heavy rare earth element and crustal-derived silicon enrichment in Huayangchuan carbonatites, Qinling orogenic belt. *Lithos*, 436: 106987.
- Weidendorfer D, Asimov P D. 2022. Experimental constraints on truly conjugate alkaline silicate—carbonatite melt pairs. *Earth and Planetary Science Letters*, 584: 117500.
- Weidendorfer D, Schmidt M W, Mattsson H B. 2017. A common origin of carbonatite magmas. *Geology*, 45(6): 507~510.
- Weng Zhehan, Jowitt S M, Mudd G M, Haque N. 2015. A detailed assessment of global rare earth element resources: opportunities and challenges. *Economic Geology*, 110(8): 1925~1952.
- Woodard J, Hetherington C J. 2014. Carbonatite in a post-collisional tectonic setting: Geochronology and emplacement conditions at Naantali, SW Finland. *Precambrian Research*, 240: 94~107.
- 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. *The Canadian Mineralogist*, 46(4): 741~752.
- Woolley A R. 1989. The spatial and temporal distribution of carbonatites. *Carbonatites, Genesis and evolution*. London, Unwin Hyman. 15~37.
- Wyllie P J, Jones A P, Deng J. 1996. Rare earth elements in carbonate-rich melts from mantle to crust. Jones A P, Wall F, Williams C T. Eds. *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*. The Mineralogical Society Series, vol. 7. Chapman and Hall, London, 77~103.
- Xie Yuling, Hou Zengqian, Goldfarb R, Guo Xiang, Wang Lei. 2016. Rare Earth Element Deposits in China, *Reviews in Economic Geology, Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits, Vol (18)*: 115~136.
- Xie Yuling, Li Yingxu, Hou Zengqian, Cooke David R, Danyushevsky Leonid, Dominy S C, Yin Shuping. 2015. A model for carbonatite hosted REE mineralisation—the Mianning—Dechang REE belt, Western Sichuan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 70: 595~612.
- Xie Yuling, Verplanck P, Hou Zengqian, Zhong Richen. 2019. Rare Earth Element Deposits in China: a review and some new understanding. *America: Society of Economic Geologists*, 509~612.
- Xu Cheng, Kynicky J, Chakhmouradian A R, Kynicky J, Campbell I H, Allen C M. 2010. Trace-element modeling of the magmatic evolution of rare-earth-rich carbonatite from the Miaoya deposit, Central China, *Lithos*, 118(1~2): 145~155.
- Xu Cheng, Kynický J, Smith M P, Kopriva A, Brtnický M, Urubek T, Yang Yueheng, Zhao Zheng, He Chen, Song Wenlei. 2017. Origin of heavy rare earth mineralization in South China. *Nature communications*, 8(1): 14598.
- Xu Cheng, Song Wenlei, He Cheng, Wang Lize. 2015. The overview of the distribution, type and genesis of the exogenetic rare earth elements (REE) deposits. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(2): 234~241.
- Yang Kuifeng, Fan Hongrui, Pirajno F, Li Xiaochun. 2019. The Bayan Obo (China) giant REE accumulation conundrum elucidated by intense magmatic differentiation of carbonatite. *Geology*, 47(12): 1198~1202.
- Yang Xiaoyong, Lai Xiaodong, Pirajno F, Liu Yulong, Ming Xingling, Sun Weidong. 2017. Genesis of the Bayan Obo Fe—REE—Nb formation in Inner Mongolia, north China craton: a perspective review. *Precambrian Research*, 288: 39~71.
- Yaxley G M, Anenburg M, Tappe S, Decree S, Guzmics T. 2022. Carbonatites: Classification, sources, evolution, and emplacement. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 50: 261~293.

- Ying Yuancan, Chen Wei, Simonetti A, Jiang Shaoyong, Zhao Kuidong. 2020. Significance of hydrothermal reworking for REE mineralization associated with carbonatite; Constraints from in situ trace element and C—Sr isotope study of calcite and apatite from the Miaoya carbonatite complex (China). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280: 340~359.
- Zajacz Z, Halter W E, Pettke T, Guillong M. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions; Controls on element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(8): 2169~2197.
- Zhang Yuxu, Lü Hongbo, Zhang Qiling; Qiao Xiufu. 2005. A new consideration on the genesis of mud mound. *Advances in Earth Science*, 20(6): 693~700.
- Zhang Yuxu, Lü Hongbo, Wang Jun, Liu Jianyong, Meng Qingwei, Huang Min. 2012. Analysis of ore-forming tectonic settings of the Bayan Obo REE deposit. *Acta Geologica Sinica*, 86(5): 767~774.
- Zhang Yuxu, Yang Zhanfeng, Zhang Qiling, Liu Jianyong, Lü Hong Bo, Ji Zhiyong, Peng Yang, Liu Jingguo, Yang Xiaoyong et al. 2009. Geological and Geochemical Studies on the Bayan Obo Deposit and the Mudmound in Western Hills, Beijing. Beijing: Geological Publish House: 1~112.
- Zhou Li, Mavrogenes J, Spandler C, Li Heping. 2016. A synthetic fluid inclusion study of the solubility of monazite-(La) and xenotime-(Y) in H₂O—Na—K—Cl—F—CO₂ fluids at 800°C and 0.5 GPa. *Chemical Geology*, 442: 121~129.

A review on the role of phosphate in endogenetic carbonatite-hosted REE deposits

XU Danni, SONG Wenlei, YANG Jinkun, CHEN Qian, LIU Taotao, XU Yitong

State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an, 710069

Abstract: Carbonatite-type rare earth elements (REE) deposits are the primary source of REE in the world. Phosphate is a common component in this mineralization system, but there is still a lack of systematic understanding of its role in the REE mineralization process of carbonatite. This article reviews the role of phosphate in the origin, evolution, and REE enrichment of the carbonatites and proposes current problems and research prospects. Phosphorus has a very high solubility in the carbonate melt. The presence of phosphorus is conducive to the preferential partitioning of REE into carbonate melt during the extremely low-degree mantle partial melting process and the carbonate—silicate liquid immiscibility process, therefore forming a pre-enrichment of REE in the initial carbonatitic melt. During the evolution of carbonatite magma, REE will preferentially enter immiscible phosphate melts or phosphate minerals such as monazite and apatite. The behavior of these melts and minerals is likely to be a key factor controlling REE's behavior and mineralization potential in the system. The REE-rich phosphate mineral formed during the magmatic stage can also be a source of REE mineralization in hydrothermal processes. Phosphate mineral is also an effective precipitator for REE in the hydrothermal process, which is conducive to mineralizing light and heavy REE in the late hydrothermal fluid stage. In the future, more attention should be paid to the role of phosphate in the evolution of the carbonatitic magmatic stage and the enrichment mechanism of heavy REE in this system, and experimental petrology and melt inclusion studies should be carried out for specific mineralization processes.

Keywords: carbonatite; rare earth enrichment; phosphate; partial melting; immiscibility; fractional crystallization; Hydrothermalism

Acknowledgement: This study was supported by the National Science Foundation of China (Nos. 41973036 and 42273070)

First author: XU Danni, female, born in 1999, master student, is majoring in mineralogy, petrology, and mineral deposit; Email: dannixu@163.com

Corresponding author: SONG Wenlei, male, born in 1984, associate professor and doctoral supervisor, is mainly engaged in ore deposit geochemistry; Email: wlsong@nwu.edu.cn

Manuscript received on: 2023-08-11; Accepted on: 2023-11-16; Published online on: 2023-11-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2023.11.085

Edited by: ZHANG Yuxu