中国碳酸岩型稀土矿床: 时空分布与成矿过程

谢玉玲*, 夏加明, 崔凯, 曲云伟, 梁培, 钟日晨

北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083

* 联系人, E-mail: yulingxie63@hotmail.com

2020-04-04 收稿, 2020-08-21 修回, 2020-08-28 接受, 2020-09-23 网络版发表

国家自然科学基金(41930427, 41472072, 41072066)资助

摘要 中国是世界最大的稀土资源国, 约98%稀土资源来自碳酸岩型稀土矿床. 对碳酸岩型稀土矿床的成矿背景和矿床成因前人进行了大量的工作, 但仍存在认识上的分歧. 本文在综合已有研究基础上, 对我国碳酸岩型稀土矿床的时空分布、岩浆起源、稀土富集及沉淀机理进行探讨, 旨在为我国的稀土成矿理论研究和稀土找矿提供参考. 研究表明, 我国碳酸岩型稀土矿床主要分布于古老的克拉通边缘, 构成了4条时代各异的稀土成矿带. 克拉通边缘由于受俯冲板片流体(或熔体)交代形成富稀土的地幔源区, 其部分熔融形成稀土成矿母岩浆, 初始岩浆成分可能为碳酸盐化硅酸岩浆. 母岩浆演化过程中的硅酸盐熔体与碳酸盐熔体的不混溶或多相硅酸岩熔体、磷镁质熔体与碳酸岩熔体的不混溶及基性矿物的结晶分离形成碳酸岩浆, 并造成碳酸岩浆中稀土, 特别是轻稀土的强烈富集. 碳酸岩侵位和冷凝过程中碳酸盐矿物的结晶分离造成了稀土在晚期碳酸岩浆和碳酸岩流体中的进一步富集, 因此稀土矿化多发生在碳酸岩浆演化晚期或碳酸岩流体阶段. 初始碳酸岩流体以富 SO_4^{2-} 和 CO_2 为特征, 具有超高的稀土迁移能力, 因此在碳酸岩熔体-流体转化过程中稀土主要富集于富硫酸盐的流体相中. 碳酸岩流体演化过程中的硫酸盐熔体与水流体的不混溶造成水流体中 SO_4^{2-} 浓度的快速降低, 并导致了稀土的大规模沉淀. 由于碳酸岩多以板状侵入体或岩脉形式侵入, 快速的减压和降温使碳酸岩流体演化, 特别是硫酸盐熔体与水流体的快速分离和稀土的快速沉淀, 因此稀土矿化或发生在碳酸岩体内或紧邻碳酸岩体的围岩中. 碳酸岩体上部或相对富流体的中心相是最佳成矿部位, 向深部或边部, 碳酸岩中黑云母等矿物增加, 稀土矿化相对减弱.

关键词 战略矿产资源, 稀土矿床, 碳酸岩, 时空分布, 成矿过程

稀土(主要指15个镧系金属, 还常包括钪和铪)在高科技、航空航天、军工、绿色能源、新能源汽车等领域具有日益广泛的用途, 在国际资源战略中占有重要地位. 美国^[1]、欧盟^[2]、澳大利亚^[3]等均将稀土列入战略性关键矿产资源名录. 近年来, 西方发达国家加强了稀土矿床的研究和找矿, 并取得了重要的找矿进展, 新发现或通过已知矿床进一步增储确认了一批大型、超大型稀土矿床, 如澳大利亚的Mount Weld(资源量: REO 23.9 Mt, 平均品位7.9%)、美国的Bear Lodge Mountains

(资源量: 6.8 Mt, 平均品位6.79%)^[4]、越南的Nan Xe(核实资源量1.7 Mt, 潜在资源量7.8 Mt)^[5]等, 其中澳大利亚的Mount Weld已接替美国的Mountain Pass(资源量16.7 Mt, 平均品位7.98%)成为世界第二大稀土矿床. 中国的稀土资源极为丰富, 是世界最大的稀土生产国和稀土资源国, 约98%的中国稀土资源来自碳酸岩型稀土矿床^[6]. 但随着白云鄂博、牦牛坪等稀土矿床的不断开采和世界其他国家稀土资源的找矿进展, 中国保有稀土资源量在世界的占比由20年前的90%以上下

引用格式: 谢玉玲, 夏加明, 崔凯, 等. 中国碳酸岩型稀土矿床: 时空分布与成矿过程. 科学通报, 2020, 65: 3794–3808

Xie Y L, Xia J M, Cui K, et al. Rare earth elements deposits in China: Spatio-temporal distribution and ore-forming processes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3794–3808, doi: [10.1360/TB-2020-0371](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0371)

降至2018年的36%^[7], 进一步加强中国稀土矿床的研究与找矿是保持我国稀土资源大国地位的重要途径。

本文综合了我国典型碳酸岩型稀土矿床的研究成果, 对我国碳酸岩型稀土矿床的资源概况、时空分布、成矿岩浆起源和成矿物质来源、成矿流体特征及演化、矿质迁移与沉淀机理等进行综述, 以期对碳酸岩型稀土矿床研究和找矿提供参考。

1 我国碳酸岩型稀土矿床的资源概况和时空分布

目前, 中国已探明的岩浆碳酸岩型稀土矿床(点)有20余个, 包括白云鄂博和牦牛坪2个超大型稀土矿床, 大陆槽和庙垭2个大型稀土矿床及一系列中、小型稀土矿床和矿化点。

与碳酸岩有关的稀土矿床(含碳酸岩型稀土-钼矿床)主要分布在内蒙古、四川、山东、湖北, 另外在新疆、河南、陕西等地也有发现(表1)^[6,8~18]。大地构造位置上主要沿古老的克拉通边缘分布, 包括华北克拉通北缘、东缘和南缘, 塔里木北缘和南缘, 扬子克拉通西缘(图1)。克拉通边缘控制了我国碳酸岩型稀土矿床的

空间展布, 也是未来我国稀土矿床找矿的重点地区, 特别是已知稀土成矿带中与成矿同期的碳酸岩产地和已知稀土矿化点的深部。从碳酸岩型稀土矿床的时空分布上看, 其主要构成4条时代各异的稀土成矿带, 包括中元古代白云鄂博-狼山稀土矿带(如白云鄂博铁-铈-稀土矿床)、早中生代东秦岭-大别稀土矿带(如庙垭稀土矿床、黄龙铺稀土-钼矿床)、晚中生代山东莱芜-淄博-微山稀土矿带(如郯山稀土矿床)、新生代四川冕宁-德昌稀土矿带(如牦牛坪稀土矿床)(图1)。

1.1 白云鄂博-狼山稀土矿带

该成矿带呈近东西向展布, 大地构造位置处于华北克拉通北缘^[19], 其中以白云鄂博铁-铈-稀土矿床最为著名。白云鄂博稀土矿床东西长约20 km, 矿化总体呈东西向展布的带状分布, 主矿体和东矿体是矿区最主要的矿体, 呈近EW或NEE向的透镜状, 西矿体由一系列近EW向排列的小矿体组成, 另外在矿区东部还发现有东介勒格勒、菠萝头山、都拉哈拉等矿化体。主、东矿共探明资源量铁矿石量1500 Mt, 平均品位35%、稀土氧化物57.4 Mt, 平均品位6%、铈金属2.2

表 1 我国主要碳酸岩型稀土矿床^{a)}

Table 1 Main carbonatite related REE deposits in China

矿床名称	矿床类型	矿床规模	成矿时代(Ma)	定年方法	成矿年龄资料来源
白云鄂博	碳酸岩型	超大型	~1400	锆石U-Pb	Fan等人 ^[8]
牦牛坪	碳酸岩型	超大型	25.7~26.9	氟碳铈矿Th-Pb	Yang等人 ^[9]
大陆槽	碳酸岩型	大型	~13	氟碳铈矿Th-Pb	Yang等人 ^[9]
三岔河	碳酸岩型	中型	/	/	
木落	碳酸岩型	大型	~28	氟碳铈矿Th-Pb	Yang等人 ^[9]
里庄	碳酸岩型	小型	28.2~30.1; 27.95~29.02	氟碳铈矿Th-Pb 辉钼矿Re-Os	Yang等人 ^[9] ; Xie等人 ^[6]
郯山	碳酸岩型	中型	121.2~123.8	氟碳铈矿Th-Pb	Yang等人 ^[9]
龙宝山	碱性岩型	中型	129.3±4.5	正长岩Rb-Sr	Zhang等人 ^[10]
八陡山	碳酸岩型	小型	122.9±0.7; 118±8	碳酸岩, 金云母K-Ar; 碳酸岩Rb-Sr	万国栋等人 ^[11] ; 英基丰 ^[12]
庙垭	碳酸岩型	大型	196.3~211.1	氟碳铈矿Th-Pb	Yang等人 ^[9]
黄龙铺	碳酸岩型	大型钼-铈-稀土矿床	208.9±4.6; 213.6±4.0	独居石Th-Pb	Song等人 ^[13]
黄水庵	碳酸岩型	大型钼铅矿床	206.5±3.8	氟碳铈矿Th-Pb	Zhang等人 ^[14]
太平镇	碳酸岩型	中型	420.7±7.3	氟碳铈矿Th-Pb	Zhang等人 ^[14]
杀熊洞	碳酸岩型	矿化点	441.8±2.2	锆石Th-Pb	Xu等人 ^[15]
且干布拉克	碳酸岩型	矿化点	802	碳酸岩Sm-Nd	孙宝生和黄建华 ^[16] ; 邹天人等人 ^[17]
瓦吉尔塔格	碳酸岩型	小型	266±5.3	独居石Th-Pb	Song等人 ^[18]

a) “/”表示无数据; b) 矿床规模除特殊说明外, 均指稀土氧化物资源量

图1 我国主要碳酸岩型稀土矿床的空间分布及产出的大地构造位置. 据Xie等人^[6]修改, 成矿年龄和矿床规模见表1. NCC, 华北克拉通; TM, 塔里木地块; CAO, 中亚造山带; SGO, 松潘-甘孜造山带; CCO, 中央造山带; YC, 扬子克拉通; CC, 华夏地块; AHO, 阿尔卑斯-喜马拉雅造山带
Figure 1 The distribution of main carbonatite related REE deposits in China and their tectonic setting. Modified from Xie et al.^[6], deposit information is in Table 1. NCC, North China Craton; TM, Tarim Block; CAO, Central Asia Orogeny; SGO, Songpan-Ganzi Orogeny; CCO, Central China Orogeny; YC, Yangtze Craton; CC, Cathaysia Craton; AHO, Alpine-Himalaya Orogeny

Mt, 平均品位0.13%^[8]. 西矿目前探明资源量为铁矿石量639.7 Mt, 平均品位32.19%, 稀土氧化物54.4 Mt(111b+122b+2s22+333)^[20], 其铁矿规模与主、东矿相比较小, 但稀土、铈的资源量与主、东矿相当.

由于白云鄂博巨大的经济意义, 近三十几年来前人对该矿的地质、地球化学进行了大量的工作^[6,21,22], 但对其矿床成因、成矿年代、稀土富集机理等仍存在不同认识. 近年来, 越来越多的地质、地球化学证据表明, 该矿床的形成主要与中元古代岩浆碳酸岩(~1.4 Ga)^[21]有关, 形成于陆缘裂谷环境^[23]. 但对稀土成矿是直接形成于碳酸岩浆或碳酸岩流体阶段^[21], 还是碳酸岩仅做为稀土的矿质来源^[24,25]、或是存在多期稀土成矿事件^[26]仍存在不同认识. Fan等人^[21]认为稀土成矿发生于碳酸岩流体阶段, 晚古生代的岩浆流体事件可能造成稀土的活化和迁移, 但对稀土的贡献不大. 也有学者认为尽管稀土主要来自中元古代碳酸岩, 但其后的流体事件才是成矿的关键^[24]. Song等人^[24]通过对白云鄂博碳酸岩中原生磷灰石、独居石的原位Sr、Nd同位

素分析, 认为尽管稀土主要来自中元古代岩浆碳酸岩, 但早古生代的流体交代作用可能是稀土成矿, 特别是高品位稀土矿形成的重要原因, 交体流体来自围岩地层中的变质流体, 具有富Sr、贫REE的特征^[24]. 而Ling等人^[25]则认为, 成矿流体来自与古亚洲洋闭合过程中的板片俯冲脱出的高硅流体, 铁和镁主要来自淋滤的上覆地幔楔, 而稀土来自碳酸岩的淋滤. 最近的氟碳铈矿Th-Pb定年结果^[26]表明, 氟碳铈矿Th-Pb年龄范围较大(1360~240 Ma), 其中最老的为1.36 Ga与赋矿碳酸岩的年龄较为一致, 脉状粗晶氟碳铈矿Th-Pb年龄274.2±3.3 Ma, 与白云鄂博广泛出露的晚古生代侵入岩的年龄相当, 多组相对较新的氟碳铈矿Th-Pb年龄可能表明矿区存在多期的稀土成矿事件.

尽管目前对矿区稀土超常富集的机理仍存在不同认识, 但中元古代碳酸岩对稀土的贡献得到较为广泛的认同. 矿区的碳酸岩包括方解石碳酸岩、方解石-白云石碳酸岩和白云石碳酸岩^[23], 呈大的岩墙或岩脉产出. 矿区周边的碳酸岩脉与赋矿碳酸岩具有相似的Sr-

Nd同位素组成, 其 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 介于0.7032~0.7089, $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 介于-0.47~0.65^[23]。除白云石碳酸岩外, 其余各类碳酸岩和稀土矿均显示强烈的轻稀土富集型稀土配分特征^[23]。谢玉玲等人^[22]最新的研究发现, 除碳酸岩外, 矿区出露的白云鄂博群其他岩石单元的成因仍值得商榷。H9岩石单元中所谓黑云母板岩可能为岩浆侵入成因, 应为黑云母岩, 其与碳酸岩在矿物组成上呈连续过渡关系, 构成碳酸岩-硅酸岩杂岩体。黑云母岩多分布在碳酸岩两侧, 向内逐渐变为富黑云母碳酸岩, 再向内为碳酸岩, 构成了碳酸岩-硅酸岩杂岩体的岩相分带。岩相分带的发现为研究碳酸岩的岩浆演化及碳酸岩稀土富集机理提供了新的思路。

1.2 东秦岭-大别稀土成矿带

秦岭-大别造山带是中国重要的一条大陆碰撞型造山带, 目前已发现的碳酸岩型稀土矿床多位于该造山带的东段, 即东秦岭-大别成矿带。该成矿带已发现有庙垭大型稀土矿床(湖北)和一系列小型稀土矿床或矿化点, 如邓家湾钇矿床(湖北)、广水(Nb-Ta)-稀土矿床(湖北)、米阳稀土矿床(河南), 另外还发现有黄龙铺(陕西)和黄水庵(河南)与碳酸岩有关的稀土-钼-(铅)矿床。

庙垭稀土矿床是该成矿带中规模最大的稀土矿床。矿区的碳酸岩多呈脉状或网脉状分布于正长岩、正长斑岩或前寒武纪变质围岩中^[27]。矿区的矿化包括稀土矿化和铌矿化, 主要发育于正长岩、正长斑岩或碳酸岩中, 以正长岩(正长斑岩)中的矿化为主, 其可能与侵位其中的晚期碳酸岩脉及碳酸岩流体蚀变有关。矿石类型包括混染正长岩型、正长斑岩型、混染钠质正长岩型、黑云母碳酸岩型、含炭方解石碳酸岩型和铁白云石碳酸岩型^[27]。按野外侵位关系, 矿区碳酸岩从早到晚分别为黑云母碳酸岩-方解石碳酸岩(两者呈连续变化, 但黑云母含量不同)、含炭(石墨)方解石碳酸岩和铁白云石碳酸岩。从黑云母碳酸岩至铁白云石碳酸岩, 其稀土总量逐渐升高, 但Nb含量降低。黑云母碳酸岩-方解石碳酸岩中稀土主要赋存在磷酸盐矿物和褐帘石中, 并发育Nb矿化。铁白云石碳酸岩中稀土主要以氟碳酸盐(如氟碳铈矿)形式存在, 稀土含量最高, 但由于其规模相对较小, 故其对稀土资源总量的贡献不大^[27]。矿石中氟碳铈矿和独居石最新的原位U-Pb年龄测定结果得到的氟碳铈矿Th-Pb年龄为196.3±2.8和211.1±4.1 Ma, 独居石Th-Pb年龄为229.8±5和232.1±3.6 Ma^[23], 表明其成矿时代主要为早中生代。除庙垭稀土

矿床外, 矿区周边发现多个规模较小的碳酸岩-碱性杂岩体^[27]。

黄龙铺和黄水庵碳酸岩型含稀土钼(铅)矿床产于东秦岭大别造山带的北部, 华北克拉通的南缘。碳酸岩中辉钼矿的Re-Os定年结果(黄水庵, 209 Ma; 黄龙铺, 221 Ma)^[28]表明, 其与庙垭碳酸岩的侵位年龄相似, C-O同位素组成也具有典型的幔源碳酸岩的特征^[29]。但与庙垭稀土矿床不同, 黄龙铺碳酸岩更富重稀土和钼, 个别碳酸岩脉具有异常高的Sr和REE(如石家湾II号矿体), 但稀土配分曲线呈相对平缓, 轻重稀土分异不明显^[29]。Xu等人^[30]和Song等人^[13]认为, 东秦岭-大别造带南北两侧的早中生代碳酸岩可能在源区上存在一定差异, 南部的相对富轻稀土, 可能来自再循环的俯冲大洋沉积碳酸盐, 或再循环洋壳物质与软流圈(或更深)的混合, 而北部的黄龙铺等碳酸岩相对富Mo和重稀土, 轻重稀土分异不明显, 可能源自交代的加厚下地壳榴辉岩的部分熔融。

除早中生代碳酸岩型稀土矿床外, 在该成矿带还发现有古生代的碳酸岩型稀土矿床, 如杀熊洞铌-稀土矿床和太平镇稀土矿床^[14]。杀熊洞位于庙垭稀土矿床东南部约54 km处, 而太平镇稀土矿床位于该成矿带的北部。Xu等人^[15]测得杀熊洞与碳酸岩同期的正长岩中锆石U-Pb年龄为441.8±2.2 Ma, 其年龄与庙垭明显不同。Zhang等人^[14]得到太平镇碳酸岩和稀土矿石中氟碳铈矿的Th-Pb年龄分别为425.6±4.8和420.7±7.3 Ma, 同时对庙垭碳酸岩中的独居石和氟碳铈矿也进行了LA-ICP-MS定年, 结果得到了氟碳铈矿的U-Th-Pb年龄为205.87±3.6 Ma, 而独居石得到了两组U-Pb年龄数据, 分别是414±11和231.0±2.3 Ma。另外, 该成矿带还发现有晚中生代与岩浆碳酸岩有关的华阳川超大型铀铌铅矿床^[31], 表明该成矿带经历了多期的幔源碳酸岩和稀土成矿事件, 但以早中生代稀土成矿作用最为重要。

1.3 山东莱芜-淄博-微山稀土成矿带

莱芜-淄博-微山稀土成矿带位于山东省, 目前控制的成矿带长度约250 km, 走向近NS, 主体沿郯庐断裂带西侧的次级断裂分布。该带已发现有4个稀土矿床, 分别为南部的郯山、龙宝山, 北部的八陡山、胡家庄, 其中郯山稀土矿床是该成矿带中规模最大、研究程度最高的, 也是目前该成矿带中唯一的生产矿山。

该成矿带目前已发现含矿或不含矿碳酸岩体(脉)100余个, 主要分布在该成矿带的北部莱芜-淄博地区和

南部的胡家庄-微山地区,中部未发现碳酸岩体,但有同期的金伯利岩出露^[32,33].与碳酸岩同期的碱性硅酸岩在南部的郛山-龙宝山地区有出露,而在该成矿带北部未见有同期的碱性硅酸岩,但在沂南、蒙阴、招远和费县发现有与碳酸岩同期的碱性玄武岩(如125 Ma的方城玄武岩)^[34]、富钾火山岩(124.3~114.7 Ma)^[35]、煌斑岩(119.6 Ma)^[35]等.前人对该带北部的碳酸岩进行了大量的工作^[35,36],但对南部(微山地区)的碳酸岩由于地表出露较少,其研究程度相对较低.

淄博地区的碳酸岩多以脉状、席状或碳酸岩胶结的角砾岩筒形式产出,侵位于太古宇变质基底和古生界沉积碳酸岩中.前人对雪野和八陡碳酸岩中金云母的K-Ar年龄研究结果显示,其年龄分别为122.9±0.7和122.5±0.7 Ma^[36],八陡碳酸岩得到的Rb-Sr等时线年龄为118±8 Ma^[12],均为晚中生代的产物.该成矿带南部的微山地区与碳酸岩共生的碱性硅酸岩的锆石U-Pb年龄介于140~110 Ma^[9],碳酸岩中氟碳铈矿的原位U-Pb年龄为121.2~123.8 Ma^[9],与北部的碳酸岩和碱性硅酸岩的年龄相当.

该带产出的碳酸岩多为方解石碳酸岩,少数为白云石碳酸岩、富金云母或黑云母的方解石碳酸岩和铁白云石碳酸岩^[37],岩石化学显示轻稀土富集的特征,无明显的Eu负异常^[36].基于鲁西(北部)碳酸岩的研究结果,Ying等人^[36]提出,碳酸岩富集Ba、Sr、Th、U和P,而贫Ti、Hf、Zr和Ta;同位素结果显示负的 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值(-18.2~-14.3),相当高的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ (0.7095~0.7106)和低的 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ (0.511552~0.511738),可能源于富集的中生代岩石圈地幔部分熔融,且经历了一定的陆壳混染.

1.4 新生代四川冕宁-德昌稀土成矿带

冕宁-德昌稀土成矿带位于四川西部,自冕宁县向南延至德昌县,呈近NS向延伸,全长约270 km.该成矿带向南的越南境内最近也发现有与牦牛坪矿化特征类似的稀土矿床(如Nam Xe稀土矿床)和稀土矿化,表明该成矿带向南可能延至越南境内,成矿带长度可达800 km以上.该成矿带在中国境内目前已发现有矿床(点)10余处,其中牦牛坪达超大型规模、大陆槽达大型规模,三岔河为中型规模,其余为小型或矿化点.牦牛坪是该带中规模最大,也是最重要的稀土矿床,已成为世界最大的稀土生产矿山之一^[4].

冕宁-德昌稀土成矿带位于扬子克拉通西缘,印亚

碰撞带之东侧转换带.稀土矿带沿二叠纪闭合的古裂谷带发育,稀土矿化和成矿碳酸岩的展布明显受新生代走滑断裂系统控制^[38].碳酸岩呈岩席、岩墙、岩脉或呈碳酸岩胶结的角砾岩筒产出,与正长岩紧密伴生.前人采用不同方法得到的该成矿带不同矿床的碳酸岩侵位年龄差别较大.牦牛坪的碳酸岩中方解石的Sm-Nd等时线年龄为29.9±1.7 Ma^[39],氟碳铈矿原位U-Pb年龄为26.9±0.5^[9]和25.7±0.2 Ma^[40].里庄稀土矿床碳酸岩中辉钼矿的Re-Os平均模式年龄为29.02±0.17 Ma^[9],氟碳铈矿原位U-Pb年龄为29.5±0.6^[9]和28.4±0.2 Ma^[40].南部大陆槽得到的氟碳铈矿原位U-Pb年龄为13.2±0.6 Ma~11.8±0.2 Ma^[9,40].这种北部相对较老、南部较新的年龄特征可能反映了该走滑断裂系统的发育经历了漫长的地质历程(约20 Ma).

2 成矿岩浆起源、演化及金属富集机理

从目前已发现的碳酸岩型稀土矿床的空间分布上看,其均产于古老的克拉通边缘,如华北克拉通北缘、南缘、东缘和扬子克拉通西缘.近年来,在塔里木南缘和北缘也发现了少数碳酸岩型稀土矿床和矿化点(如瓦吉里塔格)^[41],克拉通边缘控制了碳酸岩型稀土矿床的空间展布.那么,为什么碳酸岩型稀土矿床都产于古老的克拉通边缘呢?

碳酸岩为典型的幔源岩浆岩,但原始地幔中稀土含量很低,且轻重稀土没有明显分异.目前世界已报道的超过500个碳酸岩产地中只有少数发育具有经济意义的稀土矿化^[42],富稀土的地幔源区及岩浆演化过程中的稀土的进一步富集是稀土成矿的关键.世界大多稀土碳酸岩的岩石化学和同位素地球化学结果显示其来源于交代富集地幔,并留有壳源碳酸盐岩或再循环的大洋沉积物的印迹^[30,43,44].现代海底调查结果表明,大洋沉积物中稀土含量很高,可达数千个ppm(1 ppm=1 μg/g)^[45],这些富稀土的大洋沉积物在板块汇聚过程中可以随洋壳一起向古老的克拉通下俯冲并脱出H₂O和CO₂.稀土随H₂O和CO₂一起进入流体相,交代上覆的岩石圈地幔,形成了富稀土的地幔源区^[46],因此,受不同时代俯冲板片交代影响的克拉通边缘有利于形成碳酸岩型稀土矿床.

对碳酸岩的形成机制目前仍存在认识上的分歧.有学者认为,碳酸岩岩浆可以直接来自碳酸盐化地幔橄榄岩的低程度部分熔融^[42,46,47]或俯冲洋壳的部分熔融^[48].但也有学者认为,碳酸岩的母岩浆是碳酸盐化硅

酸岩浆,其成分相当于富 CO_2 的霞石岩、黄长岩类^[49],母岩浆上侵过程中发生碱性硅酸岩熔体与碳酸岩熔体不混溶形成碳酸岩浆,并造成稀土在碳酸岩浆中进一步富集^[50~55]。近年来,又有学者提出,碳酸岩为硅酸岩浆经强烈的结晶分异形成,而非不混溶^[56,57],结晶分异才是造成晚期碳酸岩稀土的富集和轻重稀土分异的原因^[57,58]。

从中国不同时代与稀土成矿有关的碳酸岩的Sr、Nd同位素组成可以看出(图2)^[9,28,30,36,59~63],早中生代庙垭稀土碳酸岩在 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ - $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 图解中分布集中,但与同为早中生代的黄龙铺、黄水庵成矿碳酸岩的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 、 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 差别较大,其总体构成一地幔趋势线;晚中生代鲁中和鲁西地区的碳酸岩具有相对低的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 和相对高的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$,但分布较为集中(图2),成矿碳酸岩相对于无矿碳酸岩具有相对低的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 和高的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值,两者也构成一右倾的地幔趋势线。川西的新生代稀土

碳酸岩的Sr-Nd同位素分析结果也具有相似的分布规律,特别是氟碳铈矿的原位Sr-Nd同位素组成分布更加集中。从不同矿床的Sr-Nd同位素组成上看,从牦牛坪、里庄,到木洛再到大陆槽,随着其成矿时代变新,其 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 增高,而 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 降低,总体构成一线性分布趋势。白云鄂博由于受成矿后多期热事件的影响,其Sr、Nd同位素分布范围较大,特别是Sr同位素组成变化较大,但Nd同位素变化较小,总体构成一近水平的线性趋势。从图2可以看出,除白云鄂博外,不同成矿带中成矿碳酸岩 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ - $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 同位素组成大致可以构成3条斜率不同的地幔趋势线,其向左均指向HIMU地幔端元。同一成矿带中的碳酸岩随侵位时代不同呈现规律性的变化,时代相对老的在靠近HIMU一侧,时代相对较新的在远离HIMU一侧。对HIMU地幔端元的意义目前仍存在不同认识。传统观点认为,其代表了再循环的洋壳或古老的碳酸岩交代的大陆地壳^[64~66],也有学者

图2 中国典型稀土矿带碳酸岩及氟碳铈矿的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ - $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 图解。数据来源: 文献^[9,28,30,36,59~63]

Figure 2 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ - $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ diagram of carbonatite and bastnaesite for REE deposits in China. Data are from Refs. ^[9,28,30,36,59~63]

认为其可能代表了地幔过渡带的地球化学特征^[67],造成不同时代碳酸岩的Sr-Nd同位素呈现指向HIMU、且斜率不同的线性分布的原因仍待进一步研究。

大多含矿碳酸岩的稀土含量非常高,且具有强烈的轻稀土富集特征^[23,61,68,69],与原始地幔或其他幔源岩浆岩明显不同。俯冲板块交代、大洋沉积物再循环可以造成源区稀土富集,但大洋沉积物不仅富集轻稀土,其重稀土含量也很高,因此大洋沉积物再循环不能解释含矿碳酸岩强烈的轻稀土富集的特征。碳酸盐化硅酸岩浆不混溶常被认为是造成碳酸岩稀土富集的原因之一,但熔体包裹体和实验岩石学研究表明,碳酸岩浆与碱性硅酸岩浆不混溶过程中,稀土更倾向于进入硅酸岩熔体^[70],且相对于轻稀土,重稀土更倾向于进入碳酸岩浆^[71],因此不混溶不是造成碳酸岩浆轻稀土强烈富集的主要原因。除碱性硅酸岩外,碳酸岩还常与时代相近的金伯利岩^[72]、碱性玄武岩^[73]、煌斑岩^[72]、黑(金)云母岩(如白云鄂博)^[22]等铁镁质-超镁铁质岩密切共生。碳酸岩、碱性硅酸岩和超铁镁质岩可以由同一母岩浆不混溶产生^[74]。Zhang等人^[75]通过对中国南海底部的火山岩研究发现,火山碎屑中保存了富P、Ca的琉璃质球粒、富铁镁的硅酸盐球粒、富碱的硅酸盐球粒和富钙镁的碳酸盐球粒,其成分分别相当于碳酸岩、铁镁质岩、碱性硅酸岩和磷镁岩,与自然界中发现的与碳酸岩共生的岩浆岩组合吻合,并以此为依据提出碳酸岩与磷镁岩、铁镁质岩、碱性岩的成因联系和不混溶的形成机制。碳酸岩与同期的镁铁质岩、超镁铁质岩的稀土总量和稀土配分相差较大,相对于碳酸岩,镁铁质岩、超镁铁质岩相对贫稀土,具有相对较低的轻重稀土比值。如山东微山-莱芜-淄博微稀土矿带中,碳酸岩相对于同期的碱性玄武岩、煌斑岩的明显富稀土,特别是轻稀土,其轻重稀土比值远高于同期的镁铁质岩和超镁铁质岩(图3(a))^[34,72,76~78]。因此,镁铁质、超镁铁质岩浆与碳酸岩浆不混溶可能是造成碳酸岩浆中稀土,特别是轻重稀土强烈富集的原因。

另外,碳酸岩浆演化过程中的结晶分异也是造成晚期碳酸岩浆中稀土富集的重要原因。谢玉玲等人^[22]最新的研究表明,与白云鄂博与赋矿碳酸岩相邻的板岩(如H9岩石单元)并非前人认为的变质沉积岩或变质火山岩,而是主要由黑云母岩、富黑云母碳酸岩和片理化的碳酸岩组成,黑云母岩与碳酸岩的矿物组成呈连续过渡,应是岩浆演化产物。黑云母岩与碳酸岩构成硅酸岩-碳酸岩杂岩体,表明其母岩浆可能是碳酸盐化

硅酸岩浆。黑云母岩多分布于碳酸岩的外围,是岩浆早期结晶产物^[22]。黑云母岩相对于赋矿碳酸岩、方解石碳酸岩具有明显低的稀土总量和轻重稀土比值(图3(b))^[23,76,79],表明岩浆演化过程中基性矿物(如黑云母)的结晶分异可以造成残余碳酸岩熔体中稀土的进一步富集和轻重稀土的分异^[9]。Doroshkevich等人^[57]对俄罗斯Belaya Zima碳酸岩杂岩体的研究结果也表明,碳酸岩为硅酸岩母岩浆经强烈的结晶分异形成,结晶分异作用造成岩浆演化早期形成钙质碳酸岩,其后为镁质(白云石)和铁质碳酸岩(铁白云石),而稀土在晚期镁质和铁质碳酸岩中含量高。庙垭碳酸岩也存在早期为黑云母碳酸岩,晚期为铁白云石碳酸岩的演化规律,且铁白云石碳酸岩中的稀土最高^[27]。Xu等人^[58]认为,碳酸岩中的碳酸盐矿物大多是堆晶产物,其中的稀土含量低、轻重稀土分异不明显,碳酸盐矿物的结晶分离会造成晚期碳酸岩浆和碳酸岩流体中稀土的进一步富集,这很好地解释了大多稀土成矿都发生在碳酸岩浆演化晚期或碳酸岩流体阶段这一地质事实。

最近,Yang等人^[26]对白云鄂博碳酸岩浆的演化过程和稀土富集机制提出了新的看法。Yang等人^[26]认为,白云鄂博碳酸岩的母岩浆相对富铁,岩浆演化过程中磁铁矿的结晶分离和赤铁矿熔体与碳酸岩熔体的不混溶造成了残余熔体中铁含量降低,并造成残余碳酸岩浆中稀土的富集和轻重稀土比值(La/Yb)增加,这与庙垭碳酸岩中铁白云石碳酸岩相对于方解石碳酸岩形成晚,且更富稀土的现象明显不同,也与Doroshkevich等人^[57]早期形成钙质碳酸岩,其后为镁质(白云石)和铁质碳酸岩(铁白云石)的碳酸岩浆演化序列不同。另外,白云鄂博碳酸岩与黑云母岩共生,且为同源岩浆演化产物^[22],黑云母的结晶分离也可以造成残余岩浆中铁含量的明显降低和稀土的富集。目前对碳酸岩浆演化过程及岩浆演化过程中的稀土富集机理仍存在不同认识,有待进一步的深入研究。

3 成矿流体特征和矿质迁移与沉淀

尽管碳酸岩岩浆演化造成了晚期碳酸岩浆中稀土的富集和少量的稀土矿化(如庙垭),但主要的稀土矿化,特别是稀土的氟碳酸盐矿物沉淀主要发生在碳酸岩流体阶段,如白云鄂博^[21]、牯牛坪^[79,80]、郧山^[81]等,表明在碳酸岩熔体-流体转化过程中稀土主要富集在碳酸岩流体中。对碳酸岩流体的性质及稀土在流体的迁移机制目前仍存在不同认识。有学者认为碳酸岩流

图3 碳酸岩与同期的镁铁质、超镁铁质岩的稀土元素球粒陨石标准化曲线。球粒陨石标准值引自文献[76]。(a) 山东微山含矿碳酸岩和同期的基性岩。数据来源：文献[34,72,76~78]。(b) 白云鄂博各类碳酸岩和黑云母岩。数据来源：文献[23,79]及本文

Figure 3 Chondrite-normalized REE patterns of carbonatite and contemporaneous mafic and ultramafic rocks. Standardized data are from Ref. [76]. (a) Ore-bearing carbonatite and contemporaneous basic rocks in Shandong. Data are from Refs. [34,72,76~78]. (b) Carbonatite and biotite in Bayan Obo deposit. Data are from Refs. [23,79] and this paper

体包括碱-氯流体、碱-碳酸盐-水盐流体^[82]，也有人提出碳酸岩流体为碳质-水流体^[83]或 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-(\text{F}-\text{REE})$ 体系^[84,85]。前人对REE在碳酸岩熔体与水流体间的分配行为的实验研究表明，稀土在纯水流体或加入F或Cl的流体与碳酸岩熔体间的分配系数很低，稀土主要分配至碳酸岩熔体相中^[13]，这一结果表明碳酸岩流

体并非简单的 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-(\text{F}-\text{NaCl})$ 流体。重晶石在碳酸岩型稀土矿床普遍存在，且与氟碳铈矿密切共生(如白云鄂博、牦牛坪、郛山、庙垭)，表明稀土成矿流体是富硫酸盐的。Xie等人^[79,80]在川西牦牛坪稀土矿床的萤石中发现大量富含硫酸盐子矿物的熔流体包裹体(图4(a), (b))，其记录了碳酸岩浆早期出溶流体的特征。结合

图4 牦牛坪稀土矿床萤石中富硫酸盐熔流体和熔体包裹体的显微镜下照片^[79,80]. (a) 含网状硫酸盐的熔流体包裹体; (b) 多晶状熔流体包裹体; (c) 熔体包裹体; (d) 图(a)中包裹体加热至408°C的显微镜下照片. S, 硫酸盐固相; S_N, 针状硫酸盐矿物; M_s, 硫酸盐熔体相; Car, 碳酸盐矿物; A, 水流体相; V, 气相

Figure 4 Micrographs of sulfate-rich melt-fluid and melt inclusions in fluorite from Maoniuping REE deposit^[79,80]. (a) Melt-fluid inclusion with net-like sulfate; (b) melt-fluid inclusion with multi-daughter minerals; (c) melt inclusion; (d) melt-fluid inclusion in (a) while heating to 408°C. S, sulfate mineral. S_N, needle-like sulfate mineral; M_s, sulfate melt; Car, carbonate mineral; A, aqueous phase; V, vapor phase

熔流体包裹体的显微测温、包裹体中子矿物的扫描电子显微镜/能谱(SEM/EDS)、激光拉曼显微探针(LRM)、包裹体原位LA-ICP-MS(激光剥蚀的电感耦合等离子质谱)分析等, Xie等人^[79,80]提出碳酸岩浆出溶流体以高温、高压、富CO₂和SO₄²⁻为特征, 并含有多种阳离子, 如K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、REE³⁺, 而Cl⁻含量相对较低. 白云鄂博^[22,84-87]、庙坪^[88]、郴山稀土矿床^[81,89]的矿物学和流体包裹体研究也证实碳酸盐流体是富含SO₄²⁻的. 对牦牛坪稀土矿床萤石中熔流体包裹体显微测温过程中可见硫酸盐熔体与水流体共存的现象, 且硫酸盐熔体可以在较低的温度下存在(~335°C). 另外, 萤石中可见熔流体包裹体与硫酸盐熔体包裹体(图4(c))、不同固相充填度的流体包裹体共存, 表明流体演化过程中发生了硫酸盐熔体与水流体的不混溶作用^[79,80].

近年的实验地球化学和地球化学热力学研究结果表明, 在热液流体中稀土的主要迁移配体为SO₄²⁻和Cl⁻, 而F⁻、CO₃²⁻和PO₄³⁻在稀土迁移中意义不大^[90]. 但硫酸盐大多具有较高的熔点, 例如Na₂SO₄、K₂SO₄和CaSO₄的熔点分别为884、1069和1460°C, 且在简单的水-硫酸盐体系下, 硫酸盐的溶解度随温度升高而降低, 因此难以形成低温硫酸盐熔体(~335°C)和高温富硫酸盐流体, 与Xie等人^[79,80]报道的牦牛坪早期熔流包裹体加热过程中硫酸盐熔体可以在335°C下存在, 以及熔流体包裹体中含大量硫酸盐子矿物(70vol%~75vol%)的地质事实不符. 前人研究表明, 在复杂的多组分体系中, 硫酸盐表现出不同的熔融和溶解行为, 例如硬石膏(CaSO₄)在含NaCl水溶液中的溶解度远大于其在纯水水中的溶解度^[91]; 在SiO₂饱和的条件下, 硫酸盐熔体可以在约460°C时形成^[92]. Cui等人^[93]最新的水热金刚石压

腔实验结果表明,在含 SiO_2 的 Na_2SO_4 - SiO_2 - H_2O 体系和 Na_2SO_4 - $\text{Nd}_2[\text{SO}_4]_3$ - SiO_2 - H_2O 体系中,前者 Na_2SO_4 可以在 $\sim 270^\circ\text{C}$ 左右发生熔融,后者可以形成 Na-Nd 的硫酸盐熔体,并与水流体相共存,且其后随温度升高溶解至水流体相中。无论是熔流体包裹体测温^[79,80],还是水热金刚石压腔实验^[93]均证实,在含硅的自然界热液流体中,富硫酸盐流体、硫酸盐熔体与水流体的不混溶是存在的, SO_4^{2-} 可能是稀土迁移的主要配体。硫酸盐熔体与水流体不混溶是造成残余水流体相中 SO_4^{2-} 浓度快速降低的最有效机制,其可大大降低稀土的迁移能力,因此碳酸岩流体演化过程中的硫酸盐熔体与水流体的不混溶可能是造成稀土大规模沉淀的主要机制。其后的 CO_2 与水流体的不混溶可能对稀土的沉淀也有一定的贡献^[80]。

目前,世界已知碳酸岩型稀土矿床的稀土矿化或发育于碳酸岩体内(如白云鄂博、庙垭),或发育于碳酸岩的近矿围岩中(如牦牛坪),未见远程迁移成矿的典型案例。那么造成这一现象的原因是什么呢?勘查资料表明,与稀土成矿有关的碳酸岩多呈板状、席状或岩脉的形式侵入围岩中,这种板状侵入体由于比表面积大,因此在上侵过程中会快速降温。另外,碳酸盐熔体,特别是富含挥发分的碳酸岩熔体,其黏度非常低^[94],流动性和渗透能力强,因此可以沿断裂快速上侵、减压,并在主断裂围边的裂隙系统中快速扩散。快速的减压、降温导致碳酸岩流体出溶和出溶碳酸岩流体中硫酸盐熔体与水流体的不混溶,这一过程可能在很短的时间完成。另外,流体在降温、减压过程中石英的结晶会造成流体中 SiO_2 的不饱和,这也是引起硫酸盐熔体与水流体发生不混溶的原因之一^[93]。硫酸盐熔体与水流体不混溶只发生在较小的温度范围内。如牦牛坪稀土矿床熔流体包裹体测温得到的不混溶区间大约在 $335\sim 455^\circ\text{C}$ ^[80]。因此,无论是碳酸岩熔体-流体转化,还是硫酸盐熔体与水流体的不混溶过程,其持续时间均很短,不利于流体的长距离迁移和远程矿化的发生,这是造成与碳酸岩有关的稀土矿化或发生在碳酸岩体内,或在近碳酸岩体的围岩中的主要原因。由于稀土矿化多发生在碳酸岩熔体演化晚期,特别是碳酸岩流体阶段,因此代表碳酸岩浆演化晚期产物、相对富含流体的碳酸岩体中心相及流体相对富集的碳酸岩体顶部裂隙系统中有利于形成稀土矿体,而向边部和深部碳酸岩的矿物组成会有变化,黑云母含量相对增多,而稀土

矿化相对减弱。碳酸岩的这种矿物组成和稀土矿化的变化规律对指导碳酸岩型稀土矿床的深部和外围找矿具有指导意义。

4 结论

(1) 中国是世界第一大稀土资源国和稀土生产国,碳酸岩型稀土矿床是中国稀土资源最主要的来源,约占我国稀土资源总量的98%,其主要分布在内蒙古、四川、山东、湖北等地,另外在新疆、河南、陕西等地也有发现。

(2) 中国的碳酸岩型稀土矿床主要沿古老的克拉通边缘分布,形成了4条时代各异的稀土成矿带,它们是中元古代白云鄂博-狼山稀土矿带、早中生代东秦岭-大别稀土矿带、晚中生代山东莱芜-淄博-微山稀土矿带和新生代川西冕宁-德昌稀土矿带。克拉通边缘控制了碳酸岩型稀土矿床的空间分布,也是中国未来碳酸岩型稀土矿床找矿的重点地区。

(3) 碳酸岩型稀土矿床的成矿岩体为典型的幔源碳酸岩,源自受俯冲板片交代的富集地幔,先期的俯冲板片交代和富稀土的大洋沉积物再循环可能是造成源区地幔富稀土的主要原因。

(4) 成矿碳酸岩母岩浆可能为碳酸盐化硅酸岩浆,岩浆演化过程中的硅酸盐熔体(超镁铁质熔体、碱性硅酸岩熔体)与碳酸盐熔体的不混溶及基性矿物的结晶分离可能是造成碳酸岩浆稀土强烈富集和轻重稀土强烈分异的主要原因。碳酸岩熔体在上侵和就位过程中碳酸盐矿物(如方解石、白云石)的结晶分离造成稀土在晚期碳酸岩浆和碳酸岩流体中进一步富集,因此稀土矿化均发育于碳酸岩浆演化晚期或碳酸岩流体阶段。

(5) 碳酸岩流体以富 SO_4^{2-} 和 CO_2 为特征,具有超高的稀土迁移能力。碳酸岩流体演化过程中的硫酸盐熔体与水流体不混溶造成水流体中 SO_4^{2-} 浓度的快速降低,并造成了稀土的大规模沉淀,其后的水流体和 CO_2 流体的不混溶可能也对稀土沉淀有一定贡献。

(6) 碳酸岩流体演化过程非常迅速,不利于远程矿化的发生,因此稀土矿化或发生在碳酸岩体内或紧邻碳酸岩体的围岩中。碳酸岩体顶部的裂隙系统或岩相分带中相对富流体的中间相是最佳成矿部位,向深部和边部其矿物组成中黑云母含量增加,而稀土矿化相对减弱。

致谢 感谢四川江铜稀土有限责任公司、包头稀土研究院、包钢矿业有限责任公司、包钢集团巴润矿业有限责任公司和其他合作单位的大力帮助；感谢两位审稿人提出的建设性意见。图1涉及的中国地图经自然资源部地图技术审查中心审查，审图号为GS(2020)4951号。

参考文献

- 1 United States Geological Survey (USGS). Mineral Commodity Summaries 2018. Reston: USGS, 2018. 1–200
- 2 European Commission (EC). Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy. Brussels: EC, 2018
- 3 Skirrow R, Huston D, Mernagh T P, et al. Critical Commodities for a High-Tech World: Australia's Potential To Supply Global Demand. Technical Report. Canberra: Geoscience Australia, 2013
- 4 Verplanck P L, Mariano A N, Mariano A J. Rare earth element ore geology of carbonatites. *Rev Econ Geol*, 2016, 18: 5–32
- 5 Orris G J, Grauch R I. Rare Earth Element Mines, Deposits, and Occurrences. Reston: United States Geological Survey, 2002. 3–174
- 6 Xie Y L, Verplanck P, Hou Z Q, et al. Rare earth element deposits in China: A review and some new understanding. *Soc Econ Geol Spec Publ*, 2019, 22: 509–552
- 7 United States Geological Survey (USGS). Mineral Commodity Summaries 2019. Reston: USGS, 2019. 1–204
- 8 Fan H R, Hu F F, Yang K F, et al. Integrated U-Pb and Sm-Nd geochronology for a REE-rich carbonatite dyke at the giant Bayan Obo REE deposit, Northern China. *Org Geol Rev*, 2014, 63: 510–519
- 9 Yang Y H, Wu F Y, Li Q L, et al. *In situ* U-Th-Pb dating and Sr-Nd isotope analysis of Bastnäs site by LA-(MC)-ICP-MS. *Geostand Geoanal Res*, 2019, 43: 543–565
- 10 Zhang H F, Sun M, Zhou X H, et al. Geochemical constraints on the origin of Mesozoic alkaline intrusive complexes from the North China Craton and tectonic implications. *Lithos*, 2005, 81: 297–317
- 11 Wan G D, Hu S J, Yao X P, et al. The Relation Between Kimberlite, Alkaline Ultrabasic Rocks, Carbonatites and Melanocratic Rocks from Shandong Province, China (in Chinese). Scientific Research Report of the Bureau of Geology and Mineral Resources of Shandong Province, 1983 [万国栋, 胡世杰, 姚锡平, 等. 山东金伯利岩和偏碱性超基性岩碳酸岩及暗色岩的关系. 山东省地矿局第七地质队科研报告, 1983]
- 12 Ying J F. Geochemical characteristics and petrogenesis of Mesozoic carbonatites and volcanic rocks from western Shandong Province China (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, 2002 [英基丰. 山东西部中生代碳酸岩和火山岩的地球化学特征及其成因研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院地质与地球物理研究所, 2002]
- 13 Song W, Xu C, Smith M P, et al. Origin of unusual HREE-Mo-rich carbonatites in the Qinling orogen, China. *Sci Rep*, 2016, 6: 37377
- 14 Zhang W, Chen W T, Gao J F, et al. Two episodes of REE mineralization in the Qinling Orogenic Belt, Central China: *In-situ* U-Th-Pb dating of bastnäs site and monazite. *Miner Depos*, 2019, 54: 1265–1280
- 15 Xu C, Campbell I H, Allen C M, et al. U-Pb zircon age, geochemical and isotopic characteristics of carbonatite and syenite complexes from the Shaxiongdong, China. *Lithos*, 2008, 105: 118–128
- 16 Sun B S, Huang J H. Sm-Nd isotopic age of Qieganbulak ultrabasic-carbonatite complex in Xinjiang, China and its geological significance (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2007, 23: 1611–1616 [孙宝生, 黄建华. 新疆且干布拉克超基性岩-碳酸岩杂岩体Sm-Nd同位素年龄及其地质意义. 岩石学报, 2007, 23: 1611–1616]
- 17 Zou T R, Xu Y, Chen W S, et al. Rare and rare earth mineral deposits related to alkaline rocks on northern margin of Tarim Basin, Xinjiang, China (in Chinese). *Miner Depos*, 2002, 21(Suppl): 845–848 [邹天人, 徐珏, 陈伟十, 等. 塔里木盆地北缘碱性岩型稀有稀土矿床. 矿床地质, 2002, 21(增刊): 845–848]
- 18 Song W L, Xu C, Chakhmouradian A R, et al. Carbonatites of Tarim (NW China): First evidence of crustal contribution in carbonatites from a large igneous province. *Lithos*, 2017, 282–283: 1–9
- 19 Chao E C T, Back J M, Minkin J A, et al. The Sedimentary Carbonate-hosted Giant Bayan Obo REE-Fe-Nb Ore Deposit of Inner Mongolia, China: A Cornerstone Example for Giant Polymetallic Ore Deposits of Hydrothermal Origin. Washington DC: US Geological Survey Bulletin, 1997. 65
- 20 Guo C X, Zhang Q, Feng J B, et al. Report on the Reserves of West Bayan Obo Deposit in Baotou City, Inner Mongolia (in Chinese). Baotou: Baogang Research Institute of Surveying and Mapping, 2011 [郭聪祥, 张强, 冯纪彪, 等. 内蒙古自治区包头市白云鄂博铁矿西矿资源储量核实报告. 包头: 包钢勘察测绘研究院, 2011]
- 21 Fan H R, Yang K F, Hu F F, et al. The giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: Controversy and ore genesis. *Geosci Front*, 2016, 7: 335–344
- 22 Xie Y L, Qu Y W, Yang Z F, et al. Giant Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit: Progresses, controversies and new understandings (in Chinese). *Miner Depos*, 2019, 38: 983–1003 [谢玉玲, 曲云伟, 杨占峰, 等. 白云鄂博铁、铌、稀土矿床: 研究进展、存在问题和新认识. 矿床地质, 2019, 38: 983–1003]

- 23 Yang K F, Fan H R, Santosh M, et al. Mesoproterozoic carbonatitic magmatism in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, North China: Constraints for the mechanism of super accumulation of rare earth elements. *Ore Geol Rev*, 2011, 40: 122–131
- 24 Song W, Xu C, Smith M P, et al. Genesis of the world's largest rare earth element deposit, Bayan Obo, China: Protracted mineralization evolution over ~1 b.y. *Geology*, 2018, 46: 323–326
- 25 Ling X M, Liu Y L, Williams I S, et al. Formation of the world's largest REE deposit through protracted fluxing of carbonatite by subduction-derived fluids. *Sci Rep*, 2013, 3: 1776
- 26 Yang K, Fan H, Pirajno F, et al. The Bayan Obo (China) giant REE accumulation conundrum elucidated by intense magmatic differentiation of carbonatite. *Geology*, 2019, 47: 1198–1202
- 27 Liu Y J, Li S, Hao Y W, et al. A Study on the Carbonatite Type Niobium-REE Ore Deposit of Miaoya, Hubei Province (in Chinese). Technical Report. Wuhan: Hubei Bureau of Geology and Mineral Resource Exploration, 1985 [刘源骏, 李石, 郝用威, 等. 湖北省竹山县庙垭碳酸岩型铌-稀土矿床研究. 科技报告. 武汉: 湖北省地质矿产局, 1985]
- 28 Huang D H, Hou Z Q, Yang Z M, et al. Geological and geochemical characteristics, metallogenic mechanism and tectonic setting of carbonatite vein-type Mo (Pb) deposits in the East Qinling molybdenum ore belt (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2009, 83: 1968–1984 [黄典豪, 侯增谦, 杨志明, 等. 东秦岭钼铅带内碳酸岩脉型钼(铅)矿床地质-地球化学特征、成矿机制及成矿构造背景. 地质学报, 2009, 83: 1968–1984]
- 29 Xu C, Song W L, Qi L, et al. Geochemical characteristics and tectonic setting of ore-bearing carbonatite in Huanglongpu Mo ore field (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2009, 25: 422–430 [许成, 宋文磊, 漆亮, 等. 黄龙铺钼矿田含矿碳酸岩地球化学特征及其形成构造背景. 岩石学报, 2009, 25: 422–430]
- 30 Xu C, Chakhmouradian A R, Taylor R N, et al. Origin of carbonatites in the South Qinling orogen: Implications for crustal recycling and timing of collision between the South and North China Blocks. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 143: 189–206
- 31 He S, Li Z Y, Hui X C, et al. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of biotite in Huayangchuan uranium-polymetallic deposit in Shaanxi Province and its geological significance (in Chinese). *Uranium Geol*, 2016, 32: 159–164 [何升, 李子颖, 惠小朝, 等. 陕西华阳川铀多金属矿床黑云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄及其地质意义. 铀矿地质, 2016, 32: 159–164]
- 32 Chu Z Y, Wang W D, Lü Q, et al. The formation age of the kimberlite zone in Poli area of Mengyin, Shandong Province: Zircon U-Pb dating data of diabase (in Chinese). *Geol Bull China*, 2019, 38: 44–50 [褚志远, 王伟德, 吕青, 等. 山东蒙阴坡里地区金伯利岩带形成时代——来自辉绿岩锆石U-Pb定年数据的证据. 地质通报, 2019, 38: 44–50]
- 33 Yang B, Chen W T, Ma X X, et al. The second discussion on the age of primary diamond ore-forming in Mengyin area of Shandong Province (in Chinese). *Shandong Land Resour*, 2016, 32: 38–41 [杨斌, 陈文韬, 马祥县, 等. 二论蒙阴地区金刚石原生矿的形成时代. 山东国土资源, 2016, 32: 38–41]
- 34 Zhang H F, Sun M, Zhou X H, et al. Mesozoic lithosphere destruction beneath the North China Craton: Evidence from major-, trace-element and Sr-Nd-Pb isotope studies of Fangcheng basalts. *Contrib Miner Petrol*, 2002, 144: 241–254
- 35 Qiu J S, Xu X S, Lo Q H. Potash-rich volcanic rocks and lamprophyres in western Shandong Province: ^{40}Ar - ^{39}Ar dating and source tracing. *Chin Sci Bull*, 2002, 47: 91–99
- 36 Ying J, Zhou X, Zhang H. Geochemical and isotopic investigation of the Laiwu-Zibo carbonatites from western Shandong Province, China, and implications for their petrogenesis and enriched mantle source. *Lithos*, 2004, 75: 413–426
- 37 Xia W H, Feng Z W. Rock-forming analysis of carbonatites and their metallogenic prognosis in central Shandong (in Chinese). *Earth Sci*, 1987, 12: 285–292 [夏卫华, 冯志文. 鲁中碳酸岩成岩分析及其含矿性. 地球科学, 1987, 12: 285–292]
- 38 Hou Z, Tian S, Xie Y, et al. The Himalayan Mianning-Dechang REE belt associated with carbonatite-alkaline complexes, eastern Indo-Asian collision zone, SW China. *Ore Geol Rev*, 2009, 36: 65–89
- 39 Hu W J, Tian S H, Wang S P, et al. Sm-Nd isochron age of carbonatite from the Maoniuping REE deposit, Sichuan Province and their geological implications (in Chinese). *Miner Resour Geol*, 2012, 26: 237–241 [胡文洁, 田世洪, 王素平, 等. 四川牦牛坪稀土矿床碳酸岩Sm-Nd等时线年龄及其地质意义. 矿产与地质, 2012, 26: 237–241]
- 40 Ling X X, Li Q L, Liu Y, et al. *In situ* SIMS Th-Pb dating of bastnaesite: Constraint on the mineralization time of the Himalayan Mianning-Dechang rare earth element deposits. *J Anal At Spectrom*, 2016, 31: 1680–1687
- 41 Li F M, Yan F L. The rare elements characteristics of REE ores from Wajilitage carbonatite related REE deposit, Xinjiang (in Chinese). *West-China Explor Eng*, 2015, 27: 112–114 [李凤鸣, 颜芳林. 新疆瓦吉里塔格碳酸岩型稀土矿矿石稀土元素特征. 西部探矿工程, 2015, 27: 112–114]
- 42 Woolley A R, Kjarsgaard B A. Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: Evidence from a global database. *Can Miner*, 2008, 46: 741–752
- 43 Jackson M G. Mantle Dynamics inferred from the Samoan hotspot: Implications for recycling and the preservation of hemispheric-scale geochemical anomalies. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 2007. U12A-05
- 44 Hou Z Q, Liu Y, Tian S H, et al. Formation of carbonatite-related giant rare-earth-element deposits by the recycling of marine sediments. *Sci Rep*, 2015, 5: 10231

- 45 Hein J R, Koschinsky A. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2014, 13: 273–289
- 46 Dawson J B. Carbonatitic volcanic ashes in Northern Tanganyika. *Bull Volcanol*, 1964, 27: 81–91
- 47 Gittins J. The origin of carbonatites. *Nature*, 1988, 335: 295–296
- 48 Walter M J, Bulanova G P, Armstrong L S, et al. Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust. *Nature*, 2008, 454: 622–625
- 49 D'Orazio M, Armienti P, Cerretini S. Phenocryst/matrix trace-element partition coefficients for hawaiite-trachyte lavas from the Ellittico volcanic sequence (Mt Etna, Sicily, Italy). *Miner Petrol*, 1998, 64: 65–88
- 50 van Groos A F K, Wyllie P J. Experimental data bearing on the role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites. *Nature*, 1963, 199: 801–802
- 51 Rankin A H, Le Bas M J. Liquid immiscibility between silicate and carbonate melts in naturally occurring ijolite magma. *Nature*, 1974, 250: 206–209
- 52 Hamilton D L, Freestone I C, Dawson J B, et al. Origin of carbonatites by liquid immiscibility. *Nature*, 1979, 279: 52–54
- 53 Freestone I C, Hamilton D L. The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites? An experimental study. *Contr Miner Petrol*, 1980, 73: 105–117
- 54 Kjarsgaard B, Hamilton D L. Carbonatite origin and diversity. *Nature*, 1989, 338: 547–548
- 55 Baker M B, Wyllie P J. Liquid immiscibility in a nepheline-carbonate system at 25 kbar and implications for carbonatite origin. *Nature*, 1990, 346: 168–170
- 56 Twyman J D, Gittins J. Alkalic carbonatite magmas: Parental or derivative? *Geol Soc London Spec Publ*, 1987, 30: 85–94
- 57 Doroshkevich A G, Veksler I V, Klemd R, et al. 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*, 2017, 284–285: 91–108
- 58 Xu C, Kynicky J, Chakhmouradian A R, et al. Trace-element modeling of the magmatic evolution of rare-earth-rich carbonatite from the Miaoya deposit, Central China. *Lithos*, 2010, 118: 145–155
- 59 Liu J M, Zhang H F, Sun J G, et al. Geochemistry of C-O and Sr-Nd isotopes in mantle-derived magmatic rocks, Shandong Province (in Chinese). *Sci China Ser D Earth Sci*, 2003, 33: 921–930 [刘建明, 张宏福, 孙景贵, 等. 山东幔源岩浆岩的碳-氧和锶-钕同位素地球化学研究. 中国科学D辑: 地球科学, 2003, 33: 921–930]
- 60 Wang L J, Xu C, Wu M, et al. Sr-Nd-Pb isotope geochemistry of lesser Qinling (in Chinese). *Acta Miner Sin*, 2012, 32: 370–378 [王林均, 许成, 吴敏, 等. 小秦岭碳酸岩的Sr-Nd-Pb同位素地球化学. 矿物学报, 2012, 32: 370–378]
- 61 Xu C, Huang Z L, Qi L, et al. REE and isotopic geochemistry of fluorites in the Maoniuping rare-earth deposit, Sichuan Province (in Chinese). *Geochimica*, 2002, 31: 180–190 [许成, 黄智龙, 漆亮, 等. 四川牦牛坪稀土矿床萤石稀土元素、同位素地球化学. 地球化学, 2002, 31: 180–190]
- 62 Hou Z Q, Yang Z M, Tian S H, et al. Mianning-Dechang Himalayan REE belt associated with carbonatite-alkalic complex in eastern Indo-Asian collision zone, southwest China: Geological characteristics of REE deposits and a possible metallogenic model (in Chinese). *Miner Depos*, 2008, 27: 145–176 [侯增谦, 杨志明, 田世洪, 等. 川西冕宁-德昌喜马拉雅期稀土元素成矿带: 矿床地质特征与区域成矿模型. 矿床地质, 2008, 27: 145–176]
- 63 Zhang Z Q, Tang S H, Yuan Z X, et al. The Sm-Nd and Rb-Sr isotopic systems of the dolomites in the Bayan Obo ore deposit, Inner Mongolia, China (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 17: 637–642 [张宗清, 唐索寒, 袁忠信, 等. 白云鄂博矿床白云岩的Sm-Nd、Rb-Sr同位素体系. 岩石学报, 2001, 17: 637–642]
- 64 Chauvel C, Hofmann A W, Vidal P. HIMU-EM: The French Polynesian connection. *Earth Planet Sci Lett*, 1992, 110: 99–119
- 65 Pilet S, Baker M B, Stolper E M. Metasomatized lithosphere and the origin of alkaline lavas. *Science*, 2008, 320: 916–919
- 66 Castillo P R. The recycling of marine carbonates and sources of HIMU and FOZO ocean island basalts. *Lithos*, 2015, 216: 254–263
- 67 Huang S C, Tschauner O, Yang S Y, et al. HIMU geochemical signature originating from the transition zone. *Earth Planet Sc Lett*, 2020, 542: 116323
- 68 Hou Z, Tian S, Yuan Z, et al. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China: Petrogenesis, mantle source and tectonic implication. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 244: 234–250
- 69 Zhou W W, Cai J H, Yan G H. The geochemical characteristics and geological significance of alkaline complex in Chishan of Shandong Province (in Chinese). *Northwestern Geol*, 2013, 46: 93–105 [周伟伟, 蔡剑辉, 阎国翰. 山东泰山碱性杂岩体地球化学特征及其意义. 西北地质, 2013, 46: 93–105]
- 70 Veksler I V, Petibon C, Jenner G A, et al. Trace element partitioning in immiscible silicate-carbonate liquid systems: An initial experimental study using a centrifuge autoclave. *J Petrol*, 1998, 39: 2095–2104
- 71 Wendlandt R F, Harrison W J. Rare earth partitioning between immiscible carbonate and silicate liquids and CO₂ vapor: Results and implications for the formation of light rare earth-enriched rocks. *Contr Miner Petrol*, 1979, 69: 409–419

- 72 Qiu J S, Wang D Z, Zeng J H, et al. Study on trace element and Nd-Sr isotopic Geochemistry of Mesozoic potash-rich volcanic rocks and lamprophyres in western Shandong Province (in Chinese). *Geol J China Univ*, 1997, 3: 384–395 [邱检生, 王德滋, 曾家湖. 鲁西中生代富钾火山岩及煌斑岩微量元素和Nd-Sr同位素地球化学. *高校地质学报*, 1997, 3: 384–395]
- 73 Weidendorfer D, Schmidt M W, Mattsson H B. Fractional crystallization of Si-undersaturated alkaline magmas leading to unmixing of carbonatites on Brava Island (Cape Verde) and a general model of carbonatite genesis in alkaline magma suites. *Contrib Miner Petrol*, 2016, 171: 1–29
- 74 Amundsen H E F. Evidence for liquid immiscibility in the upper mantle. *Nature*, 1987, 327: 692–695
- 75 Zhang G L, Chen L H, Jackson M G, et al. Evolution of carbonated melt to alkali basalt in the South China Sea. *Nat Geosci*, 2017, 10: 229–235
- 76 Sun S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. *Geol Soc London Spec Publ*, 1989, 42: 313–345
- 77 Wang C, Liu J, Zhang H, et al. Geochronology and mineralogy of the Weishan carbonatite in Shandong Province, Eastern China. *Geosci Front*, 2019, 10: 769–785
- 78 Gao S, Rudnick R L, Xu W L, et al. Recycling deep cratonic lithosphere and generation of intraplate magmatism in the North China Craton. *Earth Planet Sci Lett*, 2008, 270: 41–53
- 79 Xie Y, Hou Z, Yin S, et al. Continuous carbonatitic melt-fluid evolution of a REE mineralization system: Evidence from inclusions in the Maoniuping REE deposit, western Sichuan, China. *Ore Geol Rev*, 2009, 36: 90–105
- 80 Xie Y, Li Y, Hou Z, et al. A model for carbonatite hosted REE mineralisation—The Mianning-Dechang REE belt, western Sichuan Province, China. *Ore Geol Rev*, 2015, 70: 595–612
- 81 Lan T G, Fan H R, Hu F F, et al. Genesis of the Weishan REE deposit, Shandong Province: Evidence from Rb-Sr isochron age, LA-MC-ICPMS Nd isotopic compositions and fluid inclusions (in Chinese). *Geochemica*, 2011, 40: 428–442 [蓝廷广, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 山东微山稀土矿床成因: 来自云母Rb-Sr年龄、激光Nd同位素及流体包裹体的证据. *地球化学*, 2011, 40: 428–442]
- 82 Samson I M, Liu W, Williams-Jones A E. The nature of orthomagmatic hydrothermal fluids in the Oka carbonatite, Quebec, Canada: Evidence from fluid inclusions. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 1963–1977
- 83 Ting W, Burke E A J, Rankin A H, et al. Characterisation and petrogenetic significance of CO₂, H₂O and CH₄ fluid inclusions in apatite from the Sukulu carbonatite, Uganda. *Eur J Mineral*, 1994, 6: 787–804
- 84 Fan H R, Xie Y H, Wang K Y, et al. Methane-rich fluid inclusions in skarn near the giant REE-Nb-Fe deposit at Bayan Obo, Northern China. *Ore Geol Rev*, 2004, 25: 301–309
- 85 Fan H R, Xie Y H, Wang K Y, et al. REE daughter minerals trapped in fluid inclusions in the giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolia, China. *Int Geol Rev*, 2004, 46: 638–645
- 86 Fan H R, Hu F F, Yang K F, et al. Fluid unmixing/immiscibility as an ore-forming process in the giant REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolian, China: Evidence from fluid inclusions. *J Geochem Explor*, 2006, 89: 104–107
- 87 Qin C J, Qiu Y Z, Zhou G F, et al. Fluid inclusion study of carbonatite dykes/veins and ore-hosted dolostone at the Bayan Obo Ore Deposit (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2007, 23: 161–168 [秦朝建, 裴愉卓, 周国富, 等. 白云鄂博矿床碳酸岩墙/脉和赋矿白云岩中流体包裹体研究. *岩石学报*, 2007, 23: 161–168]
- 88 Wu M, Xu C, Wang L J, et al. A preliminary study on genesis of REE deposit in Miaoya (in Chinese). *Acta Miner Sin*, 2011, 31: 478–484 [吴敏, 许成, 王林均, 等. 庙垭碳酸岩型稀土矿床成矿过程初探. *矿物学报*, 2011, 31: 478–484]
- 89 Li J K, Yuan Z X, Bai G, et al. Ore-forming fluid involvement and its controlling to REE (Ag) mineralizing in the Weishan deposit, Shandong Province (in Chinese). *J Miner Petrol*, 2009, 29: 60–68 [李建康, 袁忠信, 白鸽, 等. 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*, 2009, 29: 60–68]
- 90 Migdisov A, Williams-Jones A E, Brugger J, et al. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chem Geol*, 2016, 439: 13–42
- 91 Newton R C. Solubility of anhydrite, CaSO₄, in NaCl-H₂O solutions at high pressures and temperatures: Applications to fluid-rock interaction. *J Petrol*, 2004, 46: 701–716
- 92 Schmidt C. Raman spectroscopic study of a H₂O+Na₂SO₄ solution at 21–600°C and 0.1 MPa to 1.1 GPa: Relative differential Raman scattering cross sections and evidence of the liquid-liquid transition. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 425–437
- 93 Cui H, Zhong R, Xie Y, et al. Forming sulfate- and REE-rich fluids in the presence of quartz. *Geology*, 2019, 48: 145–148
- 94 Genge M J, Price G D, Jones A P. Molecular dynamics simulations of CaCO₃ melts to mantle pressures and temperatures: Implications for carbonatite magmas. *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 131: 225–238

Summary for “中国碳酸岩型稀土矿床: 时空分布与成矿过程”

Rare earth elements deposits in China: Spatio-temporal distribution and ore-forming processes

Yuling Xie^{*}, Jiaming Xia, Kai Cui, Yunwei Qu, Pei Liang & Richen Zhong*Civil and Resource Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*^{*} Corresponding author, E-mail: yulingxie63@hotmail.com

China dominates the world REE (rare earth elements) resources, 98% of which are from carbonatite-related REE deposits. Extensive studies of this type of REE deposits are available, but it is still poorly understood how carbonatite magmas were generated and how REEs were transported and precipitated in such magmas. On the basis of previous studies, this paper synthesizes the spatio-temporal distribution of this type of REEs deposits in China and their major features, including characteristics of ore-forming fluids, and discusses existing genetic models regarding the origin of causative magma, and mechanics of REE enrichment, transportation and precipitation. In China, carbonatite-related REE deposits occur in the craton margin environments with four major REE metallogenic belts: the Mesoproterozoic Bayan Obo-Langshan belt (e.g., the Bayan Obo deposit), the early Mesozoic eastern Qinling-Dabie belt (e.g., the Miaoya deposit), the late Mesozoic Zibo-Laiwu-Weishan belt (e.g., the Chishan deposit), and the Cenozoic Mianning-Dechang belt (e.g., the Maoniuping deposit). In these belts, REE-hosting carbonatites were emplaced in continental rift zones or along large-scale strike-slip faults at the Precambrian craton margins. The causative magmas were originated from partial melting of enriched lithospheric mantle sources, which may have undergone metasomatism by subducted slab-related fluids/melts, and may have also asthenospheric material involvement. These magmas may have formed through melt immiscibility and fractional crystallization from primary carbonated silicate melt. The melt immiscibility may include unmixing between alkaline silicate and carbonate melts, or multi-phase melt immiscibility of carbonate melt, mafic or ultramafic melt, phosphomagnesite melt, and alkaline silicate melt. The immiscibility and/or crystal fractionation of mafic mineral can lead to the formation of carbonate melts rich in REEs. The newly discovered lithofacies zonation at Bayan Obo, with a biotite outer zone, implies a magmatic evolution of a silica-rich parent magma. The low REE concentrations and LREE/HREE ratios of biotite indicate possible LREE enrichment in the evolved carbonatite magma by biotite fractional crystallization. The crystallization of carbonate minerals during the upwelling and emplacement of carbonatite magmas, may further enrich late-stage carbonatite melts and carbonatite fluids in LREE. This process can better explain the REE mineralization dominantly in the late-stage of carbonatite magmatism or post-magmatic fluid stage. The melt, melt-fluid and fluid inclusion results for Bayan Obo, Maoniuping and Chishan indicate SO_4^{2-} and CO_2 -rich carbonatite fluids. The microthermometry and SEM/EDS results for primary melt-fluid inclusions hosted in fluorite from Maoniuping indicate that carbonatite fluids were extremely rich in SO_4^{2-} , and underwent an unmixing process between sulfate melt and aqueous fluid. Both inclusion and experimental results indicate that the sulfate has a very high solubility in SiO_2 -bearing aqueous fluids, inconsistent with the SiO_2 -free system. The geochemical thermodynamic results also confirm the SO_4^{2-} -dominated agent for REE transportation. The unmixing process between sulfate melts and aqueous fluids would lead to extensive decrease of SO_4^{2-} in the fluid, and bulk REE precipitation. The rapid evolution of carbonatite fluids prevents long distance migration of carbonatite fluids, resulting in all REE mineralization within, or proximal to the carbonatite bodies. The strong mineralization would occur in the central zone or the shallow level and then would become weaker outwards and downwards of carbonatite bodies.

critical mineral resource, REE deposits, carbonatite, spatio-temporal distribution, ore-forming processdoi: [10.1360/TB-2020-0371](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0371)