

文章编号:2095-6134(2015)03-0356-07

地幔条件下碳酸钙熔体的密度与压缩性^{*}

刘在荣^{1,2}, 张志刚^{1†}

(1 中国科学院地质与地球物理研究所 中国科学院地球与行星物理重点实验室, 北京 100029; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

(2014 年 5 月 7 日收稿; 2014 年 6 月 9 日收修改稿)

Liu Z R, Zhang Z G. Densities and compressibilities of calcium-carbonate melts under the mantle condition [J].
Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2015, 32(3): 356-362.

摘 要 碳酸盐熔体在地球内部碳循环过程中扮演重要角色,但目前对碳酸盐熔体的研究局限于低温低压条件,且主要以富钾钠组分的碱性碳酸盐熔体为主,对于高压条件下碳酸盐熔体的研究还非常不足.通过大规模第一性原理分子动力学模拟,获得地幔条件下 CaCO_3 熔体的状态方程.研究表明,碳酸钙熔体表现出显著的可压缩性,其压缩因子大于文石及典型硅酸盐熔体,因此其密度随压力升高而快速增大;当压力超过 10 GPa 时,碳酸盐熔体的密度大于钠长石熔体的密度;当压力超过 37 GPa 时,其密度会大于金刚石的密度;地幔条件下碳酸钙熔体的密度始终小于晶体(文石及后文石)的密度,但其密度差随压力升高而显著降低.碳酸钙熔体的这一特性,对探讨其在地幔中的分布和探讨超深金刚石的形成等具有启示意义.

关键词 碳酸盐熔体; 第一性原理分子动力学; 密度; 压缩性

中图分类号: P591 文献标志码: A doi:10.7523/j.issn.2095-6134.2015.03.010

Densities and compressibilities of calcium-carbonate melts under the mantle condition

LIU Zairong^{1,2}, ZHANG Zhigang¹

(1 Key Laboratory of Earth and planetary physics, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Carbonate melts play important roles in the carbon cycle process in the earth interiors. However, the previous studies were limited to the low temperature and low pressure conditions, and mainly focused on K^+ and/or Na^+ bearing carbonate melts. In this study we used extensive first-principle molecular dynamics simulation to obtain the equation of state of CaCO_3 melts under the mantle condition. The results are listed in the following. CaCO_3 melts have significantly greater compressibility than aragonite or typical silicate melts and hence the densities rapidly increase with pressure. When the pressure exceeds 10 GPa, densities of CaCO_3 melts are higher than that of albite melt and the densities are even higher than that of diamond (at the pressure above 37 GPa). Densities of CaCO_3 melts are lower than that of crystalline phase throughout mantle condition, but

^{*} 国家自然科学基金(90914010,41020134003)资助

[†] 通信作者, E-mail: zgzhang@mail.iggcas.ac.cn

the density difference between them significantly decreases when the pressure increases. The high compressibility of CaCO_3 melts may have important implications for uncovering distributions of carbonate melts in the mantle and for the formation of ultra-deep diamonds.

Key words carbonate melts; first-principle molecular dynamics; density; compressibility

碳酸盐熔体在地球内部碳循环过程中扮演着重要角色。在地壳和上地幔中,碳酸盐熔体是一种非常活跃的交代作用媒介,而且强烈富集轻稀土元素,被认为与稀土元素富集成矿密切相关^[1];碳酸盐熔体还是造成岩石圈底部低速层的重要因素^[2-5],并且可能是导致大洋中脊高电导率异常的原因^[6-7];不仅如此,碳酸盐熔体还是超深金刚石形成的介质和物源^[8-11]。

有研究者认为,受氧逸度条件的限制,碳酸盐矿物或熔体只能在距离地表 250 km(约 8 GPa)以内的范围内存在,超过此深度,碳酸盐矿物或熔体会被地幔中的含铁镍组分的矿物还原,形成金刚石或石墨^[12]。然而,新的研究从幔源金刚石包裹体中找到了碳酸盐矿物和熔体在更深范围内存在的证据,表明碳酸盐矿物或熔体可能在地幔过渡带甚至下地幔范围内存在^[13-16]。高温高压实验表明,当压力为 11 GPa(约地下 330 km 处),碳酸钙熔体可以在 2 100 ~ 3 400 K 的温度范围内存在而不发生分解^[11]。更确切地说,简单组分和多组分的碳酸盐熔体都能够在地幔过渡带和下地幔条件下稳定存在,并且与超深金刚石的形成密切相关^[8]。

对地幔中碳酸盐熔体存在范围及其作用的争议,很大程度上是由于人们对高压下碳酸盐熔体性质的认识还很有限^[8-11,17]。现有的对碳酸盐熔体的实验研究,其温度和压力分别不超过 1 500 K 和 5.5 GPa,且熔体组分以碱金属碳酸盐为主^[7,18-22];理论研究方面,碳酸盐熔体的研究条件不超过 2 000 K 和 11 GPa,研究对象为碳酸钙熔体^[23]以及不同比例钾钠的碱性碳酸盐熔体等^[24-25]。

CaCO_3 是地幔中碳酸盐的重要端元组分。地球化学分析表明,除了伦盖火山 (Oldoinyo Lengai),所有喷出型的碳酸盐岩浆是碳酸钙质的^[26]。此外,有很多证据表明碳酸钙型碳酸盐岩浆的存在^[27-28],该类型岩浆主要产自上地幔岩浆的不混溶^[29]。由于低压下碱土金属碳酸盐熔体极易分解,而高压下碱土金属成分容易与压力介质

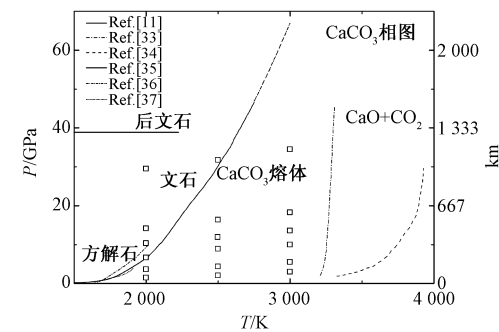
发生反应,通过实验方法测定碳酸钙熔体性质,至今仍是高压研究领域的挑战。因此目前碳酸钙熔体的物理化学性质,基本都是通过经验关系或者热力学模型外推得到的。

我们采用第一性原理分子动力学模拟方法,研究碳酸钙熔体在高温高压条件下的性质。由于第一性原理模拟不依赖于实验数据和经验参数,因而相比前人所采用的经典分子模拟,本研究提供的数据具有更好的预测性。基于大量第一性原理模拟数据,我们建立了碳酸钙熔体的状态方程,该方程适用于 1 500 ~ 3 500 K、0 ~ 64 GPa,因此将对地幔中碳酸盐熔体的分布、运移和反应提供更为准确的约束。

1 研究方法

本研究应用 VASP 从头计算模拟软件包进行第一性原理分子动力学模拟^[30]。我们采用局域密度近似 (LDA) 和投影缀加平面波 (PAW) 赝势。分子动力学模拟为 NVT 系综,计算电子结构时截断势能为 500 eV,收敛精度为 10^{-6} eV。模拟所用系统包含 160 个原子,初始构型由文石单胞 (含 20 个原子) 经过 $2 \times 2 \times 2$ 扩展获得。以文石在 1 个 atm 下熔融时的摩尔体积 (V_m): 40.2 cm^3/mol 作为参照^[19],进行一系列体积比 V/V_m 下的模拟: 0.7, 0.8, 0.85, 0.9, 1.0, 1.1。每一体积比下的模拟,先将初始结构在高温下熔化 (3 600 步),再等容冷却到相应温度下获得熔体构型: 2 000, 2 500, 3 000 K 等 3 个温度系列。在 3 个温度系列下,进行上述 5 个体积比下的模拟,模拟的总时长为 7 000 fs (1 步长: 1 fs),模拟的温度压力范围见图 1。我们在所有的模拟中并未观察到体系分解反应发生,这可能与第一性原理模拟的时空尺度约束有关。

由于 LDA 是对交换关联作用的近似,一般会导致压力系统性偏小,此外有限截断势能也可能带来压力偏差,因此有必要对模拟压力进行校正。本研究通过简约化 (re-scaling) 方法对压力进行校正^[31],对校正过程的详细讨论见文献^[32]。



方块是本次研究条件;其他曲线为 CaCO_3 的分解曲线^[33-34]、相边界^[35]、一致熔融曲线^[11]以及液相线^[36-37]。

图 1 CaCO_3 相图及本研究模拟温压区间
Fig. 1 Phase diagram of CaCO_3 and T-P conditions of MD simulations

依据模拟获得的体积和校正后的压力,可以建立 CaCO_3 熔体的状态方程. 对于状态方程本研究用 Mie-Gruneisen (MG) 方程拟合:

$$P(V) = P_{\text{ref}}(V) + \frac{\gamma}{V} C_v (T - T_{\text{ref}}), \quad (1)$$

其中,参考温度 1 500 K 下的压力 $P_{\text{ref}}(V)$ 可以根据 3 阶 Birch-Murnaghan (BM) 状态方程得到; Gruneisen 系数 γ 通过其与体积 V 的关系得到

$$\gamma = \gamma_a + \gamma_b \frac{V - V_0}{40.1873}, \quad (2)$$

γ_a, γ_b 以及等容热容 C_v 等参数见表 1.

表 1 状态方程拟合参数^[32]

Table 1 Parameters for EOS

参数	值	参数	值
γ_a	0.541	γ_b	-1.227
$V_0/(\text{cm}^3/\text{mol})$	45.14	C_v/NR	3.180
K_0/GPa	11.87	K_0	6.98

2 结果与讨论

碳酸钙熔体的密度随着压力的变化如图 2 所示. 其中 PREM 代表地球一维平均密度随压力的变化^[38]; 圆圈表示压力校正后的模拟值, 所在曲线表示状态方程的拟合结果; 其他图标依次代表 $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 熔体^[18]、据实验值外推得到的 2 000–2 500–3 000 K 温度时的 CaCO_3 熔体^[19]、温度为 1 905 K 时的碳酸钙熔体^[23]、金刚石^[39]、分子动力学模拟^[40] (已由 6 GPa 延长到 12 GPa) 和实验^[41] 得到的钠长石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 熔体的密度

曲线.
首先可以看出, 式 (1) 的状态方程可以很好地重现本研究第一性原理分子动力学的模拟结果, 而且该方程也与根据 Liu 和 Lange^[19] 拟合公式外推得到的高温下 CaCO_3 熔体的密度相吻合. 当压力小于 10 GPa 时, 本研究获得的密度比 Genge 等^[23] 和 Dobson 等^[18] 的结果大. 考虑到 Genge 等的经典分子动力学模拟所用的力场并没有考虑 C—C, Ca—Ca 和 C—Ca 之间的相互作用, 所以如其文中所述, 可能会导致获得 CaCO_3 熔体的模拟结果不够准确. 另一方面根据 Liu 和 Lange 的实验与分析, Dobson 等得到的 $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 熔体在高温下的密度偏小, 是由于压力校正不足和落球法所用的小球质量差异等原因造成的.

其次, 我们的结果显示, 当压力大于 4 GPa (10 GPa) 时, 碳酸钙熔体的密度曲线会穿过实验 (模拟) 获得的钠长石熔体的密度等温线, 即高压下 CaCO_3 熔体的密度会大于钠长石熔体的密度. 由于熔体的密度与围岩之间的密度差异控制着岩浆的分离和分异^[42], 如果熔体的密度大于周围体系, 那么熔体就会滞留在该体系中; 反之, 如果熔体的密度小于周围的岩石矿物, 或者同一体系有不混溶的其他岩浆, 该岩浆就会脱离该系统发生上涌喷发, 或者侵入到围岩体系中. 因此, 高压下碳酸盐熔体与某些硅酸盐岩浆混合, 前者可能因重力的作用下沉而非上升. 事实上, 前人通过低压数据也曾做过类似推断, 比如: Brooker 和 Hamilton^[26] 通过实验也发现, 钙-碳酸盐熔体的密度在 1 500 K、1.5 GPa 时, 会大于霞石型硅酸盐熔体的密度; 由于 $\text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ 熔体的密度^[43] 为 2.3 ~ 2.4 g/cm³ (0.1 GPa, ~ 1 000 K), Wolff^[22] 认为该密度值落在硅酸盐岩浆的密度范围内, 因此碳酸盐岩浆可能会出现负浮力; Ghosh 等^[44] 通过实验研究也发现, 在 410 km (~ 14 GPa) 不连续面上, 含有 3.0 ~ 4.0% CO_2 (质量比) 的碳酸盐化玄武岩浆会大于周围的地幔岩密度, 所以岩浆可能会在该深度积累. 本研究提供的高压数据, 进一步从定量上约束了密度“反转”的温压空间.

不仅如此, 由于碳酸盐熔体与深部金刚石的产生密切相关, 而且已有研究证明碳酸盐熔体可与其他矿物发生还原反应产生金刚石^[45], 是金刚石的碳源; 也可以作为金刚石结晶的介质^[17]. 如

果金刚石从碳酸盐熔体中结晶而出, 那么通过比较二者密度的大小, 可以探讨熔体与熔体中产生的金刚石的依存关系. 我们还将碳酸盐熔体的密度, 与金刚石在 2 603 K 等温线上的密度^[39]进行比较, 由图 2 可以看出, 当压力不超过 12.5 GPa 时, 金刚石的密度不仅远远大于碳酸盐熔体的密度, 而且也大于地幔平均密度^[38, 46], 因此金刚石可以在该深度范围内稳定存在(尽管在地球内部系统中 2 603 K 等温线相对于该压力偏高, 但如果温度降低, 金刚石的密度实际会更大). 随着压力的增加, 金刚石的密度与 CaCO₃ 熔体在 2 500 K (37 GPa) 和 3 000 K (47 GPa) 等温线上的密度曲线相交, 即压力大于 47 GPa 时, 金刚石的密度会小于 CaCO₃ 熔体的密度. 这意味着, 在 37 ~ 47 GPa 压力范围内如果 CaCO₃ 熔体中有金刚石产生, 由于 2 相密度差异较小, 金刚石会留在 CaCO₃ 熔体中而不脱离该体系; 当压力升高到 47 GPa, 熔体的密度将大于金刚石的密度.

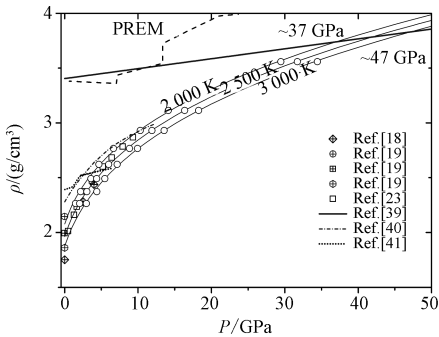
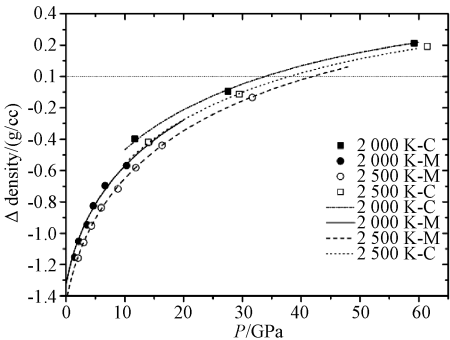


图 2 碳酸盐熔体的密度随压力的等温变化图

Fig. 2 Densities of carbonate melts vs. pressure

除此之外, 我们对碳酸钙熔体与文石晶体在同样温度条件下进行了对比(见图 3), 数据见表 2. 图 3 显示的是不同温度下 CaCO₃ 熔体与晶体的密度相对于金刚石密度的差值. 可以看出, 随着压力升高, 熔体的密度与晶体逐渐接近, 超过 40 GPa 时密度曲线仍未相交, 故未发生密度反转. 另外, 可以看出, 当压力超过 35 GPa 时, 金刚石的密度小于文石晶体相(2 000 K 时的等温线上). 所以, 综合图 2 和图 3, 不论是碳酸盐熔体还是矿物, 其密度均会在高压下大于金刚石的密度. Shcheka 等^[47]依据碳在硅酸盐矿物中的溶解度极低, 推断地幔中的含碳相必然以独立含碳相的形式存在. 鉴于金刚石在下地幔深度的密度小于碳酸盐相的密度, 它可能先于碳酸盐相被带至浅部,

滞后的碳酸钙矿物相或者熔体相将改变局部的氧逸度状态, 引发新的物种平衡.



M: 熔体, C: 晶体, 曲线表示模拟值(MG 方程的拟合)相对于金刚石密度的差异.

图 3 CaCO₃ 熔体与晶体相对于金刚石的密度差异

Fig. 3 Density differences between melts and crystals relative to diamond

表 2 碳酸盐熔体与晶体的密度

Table 2 Densities of carbonate melts and crystals

CaCO ₃ (aragonite)					
1 173 K *		2 000 K		2 500 K	
P/ GPa	ρ/ (g/cm ³)	P/ GPa	ρ/ (g/cm ³)	P/ GPa	ρ/ (g/cm ³)
7.66	3.105	59.20	4.151	61.46	4.151
7.66	3.098	27.55	3.558	29.46	3.558
8.1	3.110	11.69	3.113	14.01	3.113
CaCO ₃ (melt)					
2 000 K		2 500 K		3 000 K	
P/ GPa	ρ/ (g/cm ³)	P /GPa	ρ/ (g/cm ³)	P/ GPa	ρ/ (g/cm ³)
14.13	3.113	31.71	3.558	34.44	3.558
10.30	2.930	16.36	3.113	18.26	3.113
6.66	2.77	8.85	2.767	9.94	2.767
3.58	2.49	4.36	2.490	5.48	2.490
2.18	2.37	2.06	2.264	2.97	2.264

注: * 表示实验值^[48].

高压下碳酸钙熔体密度相比硅酸盐熔体和金刚石的“异常”表现, 与其压缩系数密切相关, 如图 4 所示(实线为本研究结果; 虚线为根据实验值通过 B. M. 方程拟合得到的 K₂CO₃ 熔体的结果^[49](1 773 K), 圆圈为分子动力学模拟获得的 CaCO₃ 熔体的压缩系数^[23], 带十字圆其温度为 1 750 K, 相应的空心圆为 1 950 K. 方块表示钙长石 - 透辉石 - 钙铁辉石熔体在 1 873 K(常压)时的压缩系数, 实心三角表示钾 - 玄武岩浆在 1 869 K(常压)时的压缩系数, 线三角是 Na₂O-FeO-SiO₂ 三元熔体体系在 1 829 K(常压)时的压缩系数^[50]. 小框图为本次研究获得的晶体与熔体在同

样温度下的压缩系数). 从图 4 中可以得到以下几点认识:

1) 在压力低于 2 GPa 时, 压缩系数随着压力升高迅速下降, 压力超过 2 GPa 之后, 压缩系数变化缓慢, 最终等温压缩曲线趋近于水平. 所有的压缩系数计算结果都趋于收敛. 2) 当压力低于 1.4 GPa 时, K_2CO_3 熔体的压缩系数^[49]要显著大于 CaCO_3 熔体的压缩系数; 高于该压力时, 情况相反. 在整个压力范围内 (<10 GPa), 第一性原理获得的压缩系数与经典分子动力学相比亦有明显差别, 前者要小于后者. 第一性原理在 3 个温度系列——2 000, 2 500, 3 000 K 下获得的压缩系数非常相近, 而 Genge 等^[23] 的温度系列——1750 K, 1950 K, 仅低压下压缩系数的差异较为明显. 3) 温度效应对压缩系数的影响较小. 不同温度下的等温压缩系数曲线十分接近, 而且不论温度如何, 随着压力的增加, 不同温度下的压缩系数趋近于收敛到同一个值. 4) 压力较低时, 碳酸盐熔体的压缩系数显著大于晶体的压缩系数. 以 2 000 K 等温线为例, 压力为 5 GPa 时, 熔体的压缩系数为 0.032 GPa^{-1} , 而该条件下介稳态晶体的压缩系数为 0.021 GPa^{-1} . 此外, 晶体的压缩系数随压力的变化不如熔体显著, 原因在于文石晶体随压力的增加结构调整不大, 而对应的熔体则会在压力作用下发生较大结构调整, 这与前人对硅酸盐熔体的研究趋势一致^[51].

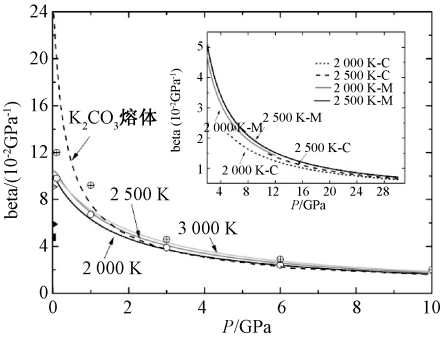


图 4 CaCO_3 熔体的等温压缩系数随压力的变化

Fig. 4 Isothermal compressibilities of CaCO_3 liquids vs. pressure

另外从图 4 还可以看出, 碳酸盐熔体的压缩系数大于玄武岩浆的压缩系数. 仅有 Na_2O - FeO - SiO_2 三元熔体体系与碳酸盐熔体体系的压缩系数比较接近; 富 Ca, Fe, Si 组分的钙长石-透辉石-钙铁辉石熔体的压缩系数很低, 与碳酸盐熔体

差别明显. 另外, Seifert^[52] 将含有 CO_2 组分的硅酸盐熔体从 2 ~ 3.5 GPa 淬火到常压下获得玻璃态, 测得 3 种玻璃态的玄武岩浆、响岩岩浆和流纹岩岩浆在常压下的压缩系数分别为 (0.10 ± 0.11) , (0.067 ± 0.022) 和 $(0.036 \pm 0.09)\text{ GPa}^{-1}$, 同样小于碳酸盐熔体在同样条件下的压缩系数.

3 结论

本文通过大量第一性原理分子动力学模拟, 对碳酸钙熔体的密度进行了研究. 发现: 1) 压力相同温度相近时, 碳酸盐熔体的密度会大于某些硅酸盐熔体的密度, 比如钠长石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 熔体. 所以我们推测在含有钠长石熔体组分的碳酸盐岩岩浆演化过程中, 硅酸盐组分密度小, 会率先脱离体系; 碳酸盐岩岩浆由于密度大, 会在较晚时期, 侵入到周围岩石中, 这与前人推测^[26] 一致. 2) 碳酸盐熔体的密度始终小于晶体的密度, 不会出现密度反转; 但是, 随着压力的升高, 2 相的密度接近. 3) 当压力大于 47 GPa 时, 碳酸盐熔体相与晶体相的密度均大于金刚石的密度.

本研究提供的碳酸钙熔体在压力超过 12 GPa 以上的密度数据, 弥补了前人研究的空白与不足, 为了解碳酸盐熔体在地幔中的分布与作用提供了更准确的约束.

本研究所有计算在中国科学院地球与行星物理重点实验室所属计算模拟实验室内完成. 研究过程中与耿明博士、崔航博士、原杰博士、李丁、张正财、刘婵娟同学进行过讨论, 并得到了杨晓梅、庞亚瑾同学的实际建议和帮助, 获益良多, 在此一并表示感谢.

参考文献

[1] Yang X M, Yang X Y, Zheng Y F, et al. A rare earth element-rich carbonatite dyke at Bayan Obo, Inner Mongolia, North China [J]. Mineralogy and Petrology, 2003, 78: 93-110.

[2] Eggler D H. Does CO_2 cause partial melting in the low-velocity layer of the mantle? [J] Geology, 1976a, 4: 69-72.

[3] Eggler D H. Does CO_2 cause partial melting in the low-velocity layer of the mantle? Comment and reply-reply [J]. Geology, 1976b, 4: 787-789.

[4] Presnall C, Gudfinsson G H. Carbonate-rich melts in the oceanic low-velocity zone and deep mantle [J]. Special

- Papers-Geological Society of America, 2005,388:207.
- [5] Wyllie P J, Huang W L. Carbonation and melting reactions in the system $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2$ at mantle pressures with geophysical and petrological applications[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1976,54:79-107.
 - [6] Dasgupta R, Mallik A, Tsuno K, et al. Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle[J]. *Nature*, 2013, 493:211-215.
 - [7] Gaillard F, Malki M, Iacono-Marziano G, et al. Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere[J]. *Science*, 2008,322:1 363-1 365.
 - [8] Litvin Y, Spivak A, Solopova N, et al. On origin of lower-mantle diamonds and their primary inclusions [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2014,228:176-185
 - [9] Pal'Yanov Y N, Sokol A G, Borzdov Y M, et al. Diamond formation through carbonate-silicate interaction [J]. *American Mineralogist*,2002, 87:1 009-1 013.
 - [10] Spivak A, Dubrovinsky L, Litvin Y A. Origin of ultra-deep diamonds: chemical interaction of ca-carbonate and the earth's lower mantle minerals [J]. *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 2012, 531.
 - [11] Spivak A, Litvin Y A, Ovsyannikov S, et al. Stability and breakdown of $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$ melt associated with formation of ^{13}C -diamond in static high pressure experiments up to 43 GPa and 3900 K [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012,191: 102-106.
 - [12] Rohrbach A, Schmidt M W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling[J]. *Nature*, 2011,472:209-212.
 - [13] Brenker F E, Vollmer C, Vincze L, et al. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007,260:1-9.
 - [14] Kaminsky F. Mineralogy of the lower mantle: a review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond[J]. *Earth-Science Reviews*, 2012,110:127-147.
 - [15] Kaminsky F, Wirth R, Matsyuk S, et al. Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas [J]. *Mineral Mag-azine*, 2009, 73: 797-816.
 - [16] Kaminsky F V, Wirth R, Schreiber A. Carbonatitic inclusions in deep Mantle diamond from Juina, Brazil: new minerals in the carbonate-halide association [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2013,51:669-688.
 - [17] Pal'Yanov N, Sokol A, Borzdov M, et al. Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study[J]. *Lithos*, 2002b,60: 145-159.
 - [18] Dobson D P, Jones A P, Rabe R, et al. In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 143: 207-215.
 - [19] Liu Q, Lange R A. New density measurements on carbonate liquids and the partial molar volume of the CaCO_3 component [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2003,146:370-381.
 - [20] Spedding P, Mills R. Trace-ion diffusion in molten alkali-carbonates [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1965,112: 594-599.
 - [21] Spedding P, Mills R. Tracer diffusion measurements in mixtures of molten alkali carbonates [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1966,113:599-603.
 - [22] Wolff J. Physical properties of carbonatite magmas inferred from molten salt data, and application to extraction patterns from carbonatite-silicate magma chambers [J]. *Geological Magazine*, 1994,131:145-153.
 - [23] Genge M J, Price G D, Jones A P. Molecular dynamics simulations of CaCO_3 melts to mantle pressures and temperatures; implications for carbonatite magmas[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1995,131:225-238.
 - [24] Costa M F. Molecular dynamics of molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2008,138: 61-68.
 - [25] Koishi T, Kawase S, Tamaki S, et al. Computer simulation of molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ mixtures[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2000,69:3291-3296.
 - [26] Brooker R, Hamilton D. Three-liquid immiscibility and the origin of carbonatites[J]. *Nature*, 1990, 346:459-462.
 - [27] Bailey D. Carbonate magmas[J]. *Journal of the Geological Society*, 1993,150:637-651.
 - [28] Viladkar S. Evolution of calcio-carbo-natite magma: evidence from the sövite and alvikite association in the amba dongar complex, India [M]. *Geochemistry-Earth's System Processes*, 2012, 20:485-501.
 - [29] Kogarko L, Henderson C, Pacheco H. Primary Ca-rich carbonatite magma and carbonate-silicate-sulphide liquid immiscibility in the upper mantle[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 121:267-274.
 - [30] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6: 15-50.
 - [31] Zhang Z G, Stixrude L, Brodholt J. Elastic properties of $\text{MgSiO}_3\text{-perovskite}$ under lower mantle conditions and the composition of the deep Earth [J]. *Earth and Planetary Science Letters*,2013, 379: 1-12.
 - [32] Zhang Z G, Liu Z R, High pressure equation of state for molten CaCO_3 from first principles simulations[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2014, Accepted.
 - [33] Bobrovsky S V, Gogolev V M, Zamysh-lyacv B V, et al. The study of thermal decomposition influence on the spallation velocity for strong shock waves in solids [J]. *Problemy Razrabotki Poleznykh Iskopaemyh*, 1976, 3: 49-57 (in Russian, see English translation in *Soviet Mining Science*).
 - [34] Martinez I, Deutsch A, Schärer U, et al. Shock recovery

- experiments on dolomite and thermodynamical calculations of impact induced decarbonation [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978-2012), 1995, 100; 15: 465-15 476.
- [35] Ono S, Kikegawa T, Ohishi Y, et al. Post-aragonite phase transformation in CaCO_3 at 40 GPa [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90; 667-671.
- [36] Kerley I. Equations of state for calcite minerals. I. theoretical model for dry calcium carbonate[J]. *International Journal of High Pressure Research*, 1989, 2; 29-47.
- [37] Irving A, Wyllie P. Melting relationships in CaO-CO_2 and MgO-CO_2 to 36 kilobars with comments on CO_2 in the mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1973, 20; 220-225.
- [38] Dziewonski A M, Anderson D L. Preliminary reference Earth model[J]. *Physics of the Earth and Planetary interiors*, 1981, 25; 297-356.
- [39] Suzuki A, Ohtani E, Kato T. Density and thermal expansion of a peridotite melt at high pressure[J]. *Physics of the earth and planetary interiors*, 1998, 107; 53-61.
- [40] Suzuki A, Ohtani E, Funakoshi K, et al. Viscosity of albite melt at high pressure and high temperature[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2002, 29; 159-165.
- [41] Kushiro I. Viscosity and structural changes of albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) melt at high pressures[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1978, 41; 87-90.
- [42] Seifert R, Malfait W J, Lerch P, et al. Partial molar volume and compressibility of dissolved CO_2 in glasses with magmatic compositions [J]. *Chemical Geology*, 2013, 358; 119-130.
- [43] Cooper A, Gittins J, Tuttle O. The system $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis[J]. *American Journal of Science*, 1975, 275; 534-560.
- [44] Ghosh S, Ohtani E, Litasov K, et al. Stability of carbonated magmas at the base of the Earth's upper mantle [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(22): L22312; 1-5.
- [45] Arima M, Kozai Y, Akaishi M. Diamond nucleation and growth by reduction of carbonate melts under high-pressure and high-temperature conditions [J]. *Geology*, 2002, 30; 691-694.
- [46] Anderson O. The Earth's core and the phase diagram of iron [J]. *Philosophical transactions of the royal society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1982, 306; 21-35.
- [47] Shcheka S S, Wiedenbeck M, Frost D J, et al. Carbon solubility in mantle minerals[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 245; 730-742.
- [48] Martinez I, Zhang J Z, Reeder R J. In situ X-ray diffraction of aragonite and dolomite at high pressure and high temperature: evidence for dolomite breakdown to aragonite and magnesite [J]. *American Mineralogist*, 1996, 81; 611-624.
- [49] Liu Q, Tenner T J, Lange R A. Do carbonate liquids become denser than silicate liquids at pressure? Constraints from the fusion curve of K_2CO_3 to 3.2 GPa [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2007, 153; 55-66.
- [50] Guo X. Density and compressibility of FeO-bearing silicate melt: relevance to magma behavior in the earth [D]. University of Michigan, 2013.
- [51] Stixrude L, Karki B. Structure and freezing of MgSiO_3 liquid in Earth's lower mantle[J]. *Science*, 2005, 310; 297-299.
- [52] Seifert R. Compressibility of volatile-bearing magmatic liquids [D]. ETH Zurich, 2013.