第 91 卷　第 5 期
2017年5月 1052～1065
地 质 学 报　ACTA GEOLOGICA SINICA
Vol. 91 No. 5 2017
May 1052～1065

福建永定大坪铌钽矿化花岗斑岩体的流体演化对铌钽富集的制约

刘永超[1)]，李建康[1)]，邹天人[1)]，江善元[2)]，丁欣[3)]，王娴[3)]

1）中国地质科学院矿产资源研究所，北京，100037；2）中国冶金地质总局第二地质勘察院，福建莆田，351111；3）中国地质大学地球科学与资源学院，北京 100083

内容提要：福建永定大坪铌钽矿化花岗斑岩体位于永定县城南部的大石凹-蓝地火山喷发盆地，对斑岩型铌钽矿床的产出具有重要的指示意义。本文通过岩相学、显微测温和激光拉曼等实验对大坪岩体 ZK10001 和 ZK10401 钻孔不同深度岩石样品中的流体和熔体包裹体进行了研究，试图揭示岩体的熔体-流体演化过程，分析铌钽等成矿元素的富集机制。观测结果表明，大坪岩体主要发育气液两相盐水溶液包裹体和硅酸盐熔体包裹体。流体包裹体均一温度集中在 175 ～ 225 ℃，盐度集中在 3% ～ 7% $NaCl_{eq}$，密度集中在 0.75 ～ 0.95 g/cm^3，成矿流体主要为中低温、低盐度和低密度的流体，总体属于 H_2O-NaCl 体系。熔体包裹体主要分布于石英斑晶雪球结构的环带中，含有钠长石、石英和钽铁矿等子矿物。熔体包裹体完全均一温度较高，能够代表早期原始岩浆的组成。研究表明，大坪岩体的原始岩浆富铌钽等成矿元素和碱性组分，大坪岩体的铌钽矿化是岩浆高度分异的产物，铌钽的富集过程经历了斑晶阶段和基质阶段等两阶段结晶分异过程：在早期斑晶结晶阶段，少量铌钽矿物与斑晶一起结晶，并被斑晶包裹；岩浆演化晚期发生流体出溶现象，但未分异出大量流体，F 等挥发分促进了铌钽在结晶残余熔体中富集，并在基质间隙中沉淀。大坪矿化岩体的存在指示出斑岩型铌钽矿床存在的可能性。

关键词：流体包裹体；熔体包裹体；铌钽；大坪斑岩体；福建永定

铌和钽是地壳中产出的两种稀有金属元素，具有熔点高、耐高温、抗腐蚀、导热性好、导电性强和可塑性高的特点，是现代工业和尖端技术装备制造业不可缺少的重要金属原料（Li Shuwen，2008；Wu Rongqing，2009；Lv Jianling，2013）。绝大多数稀有金属矿床成矿作用与花岗质岩石有着密切的成因联系（Mao Jingwen et al.，1997）。华南地区花岗岩分布广泛，与稀有金属矿床关系密切（Pei Rongfu et al.，1987；Chen Yuchuan et al.，1989；Liang Shuyi et al.，1992），是我国稀有金属资源的重要产区（Wang Denghong et al.，2016）。多年来，斑岩型矿床在传统意义上被认为是铜和钼的主要来源（Seedorf et al.，2005；John et al.，2010）。研究表明，在斑岩型矿床中，可能存在一些能进一步开采的潜在的“非传统金属矿产”（Sillitoe，1983），如铀、稀有金属、铂族元素，等等（Zhang Shouting et al.，2011）。那么，是否存在斑岩型铌钽矿床？福建省永定县大坪花岗岩体是近年来发现的一个铌钽矿化的斑岩体，但其工作程度相对较低。本文以该岩体为研究对象，在野外调查和矿化特征研究的基础上，试图通过流体和熔体包裹体的研究，揭示岩体的熔体-流体演化过程，分析铌钽等成矿元素的富集机制，以指示斑岩型铌钽矿床存在的可能性。

1　区域地质特征

永定地区区域构造上处于政和-大埔北东向断裂、上杭-云霄北西向断裂及闽江口-永定北东东向断裂的交汇部位（Xu Meihui，1993）。区内除缺失志留纪及早泥盆世地层外，其他时代地层均有发育（Mao Jianren et al.，2001）。区内侵入岩分布广泛，主要以酸性、中酸性花岗岩类为主，且以燕山期侵入岩体规模最大（Zhang Zhenjie et al.，2015），岩浆多期活动，早期多期次花岗岩或花岗闪长岩的侵入，构成规模较大的复式岩体；晚期为超浅成岩体或

注：本文为国家重点研发项目（编号 2016YFC0600204），国家自然科学基金项目（编号 41372088），中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金（K1409），中国地质调查局地质调查项目（编号 DD20160056，DD20160055）联合资助成果。

收稿日期：2016-07-11；改回日期：2016-12-30；责任编辑：周健。

作者简介：刘永超，男，1992 年生。硕士研究生，矿床学专业。Email：geoliuyc@qq.com。通讯作者：李建康，男，1976 年生。博士，研究员，主要从事成矿流体研究。Email：Li9968@126.com。

次火山岩体，侵入于早期复式岩体中（Wu Chengjian，2002）。

铌钽矿化斑岩体产在福建永定县城南部 10 km 处，位于永定南部的大石凹-蓝地火山喷发盆地。区内出露的三叠系藩坑组为双峰式火山岩，其下部为溢流相玄武岩，上部为流纹岩，相对富集 Th、Nb、Ta、Zr 和 Ti 等高场强元素（Ma Jinqing et al.，1998；Zhou Jincheng et al.，2005）（图 1）。

2　大坪岩体的地质特征

大坪矿化花岗斑岩体侵入到藩坑组中，具有全岩矿化、局部富集的特点（图 2）。大坪岩体的 Nb 含量范围在 $84\times10^{-6}\sim116\times10^{-6}$，Ta 含量集中在 $71\times10^{-6}\sim106\times10^{-6}$ 之间，对应的 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 含量分别为 0.012%～0.017% 和 0.009%～0.013%，$Nb_2O_5+Ta_2O_5$ 变化在 0.021%～0.030% 之间（Liu Yongchao et al.，2017），达到了花岗岩型铌钽矿床的最低工业品位（He Jilin et al.，2005）。大坪岩体颜色较浅，呈现斑状结构，斑晶主要为石英、钾长石（图 3）。斑晶自形程度高，大小一般为 3 ～ 4 mm，石英斑晶包裹细粒钠长石形成雪球结构；基质呈霏细结构、细—微粒结构。矿石矿物主要为铌铁矿、含铌钍石、钽铌铁矿、钽铌锰矿、重钽铁矿、氟碳铈矿、独居石、磷钇矿、锡铁钽矿、铀细晶石等，脉石矿物主要为石英、钾长石、钠长石、萤石、黄玉、白云母、铁白云母、铁锂云母、黑云母、绿帘石、绿泥石、磷灰石等。

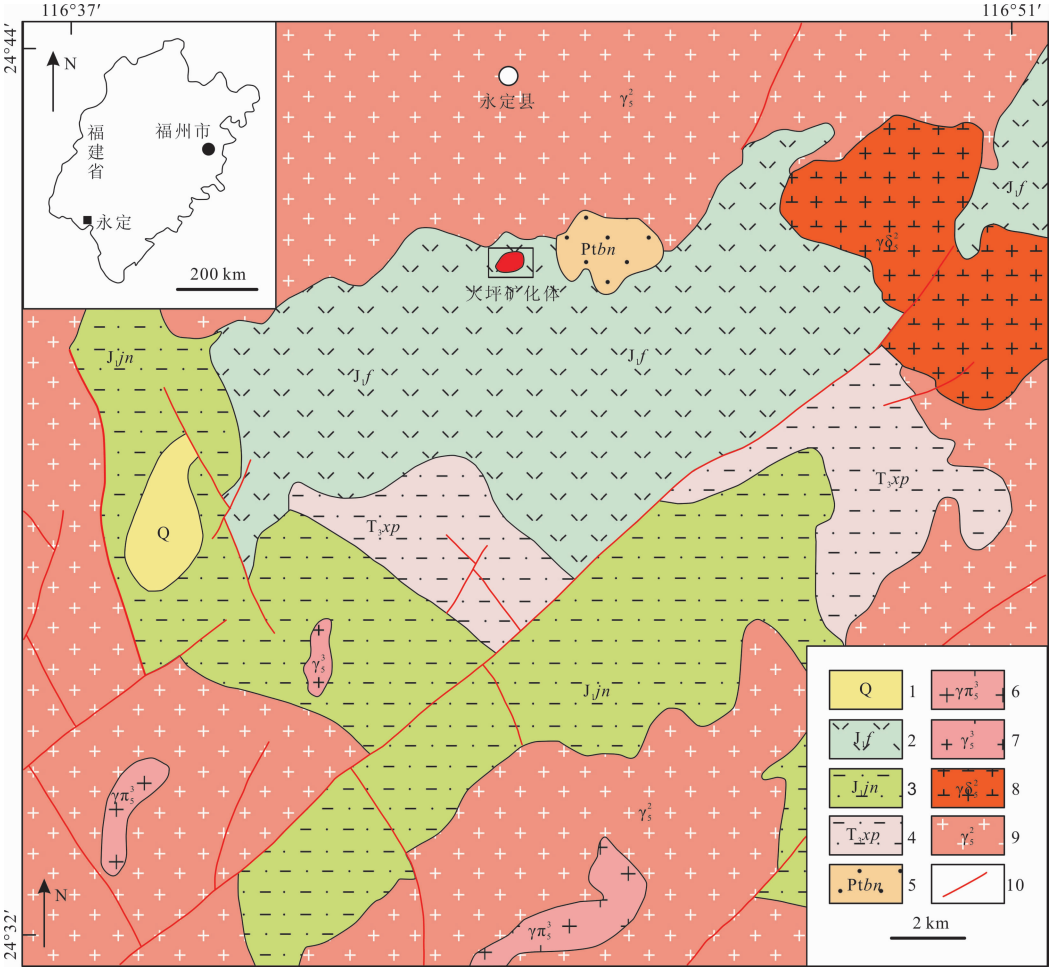

图 1　福建永定大坪铌钽矿化斑岩体的构造位置图（据 Guangdong Geological Bureau，1971a❶；1971b❷）

Fig. 1　Geotectonic map of the Daping granite porphyry with Nb-Ta mineralization in Yongding，Fujian (modified from Guangdong Geological Bureau，1971a❶；1971b❷)

系；2—侏罗系下统藩坑组流纹岩；3—侏罗系下统金鸡群石英砂岩；4—三叠系上统小坪组粉砂质页岩；5—前寒武系变质砂岩；6—燕山期花岗斑岩；7—燕山晚期细粒花岗岩；8—燕山期花岗闪长岩；9—燕山期黑云母花岗岩；10—断裂

1—Quartenary；2—Lower Jurassic Fankeng Formation rhyolite；3—Lower Jurassic Jinji Group quartz sandstone；—Upper Triassic Xiaoping Formation silty shale；5—Precambrian metasandstone；6—Yanshanian granite porphyry；7—Late Yanshanian fine-grained granite；8—Yanshanian granodiorite；9—Yanshanian biotite granite；10—fault

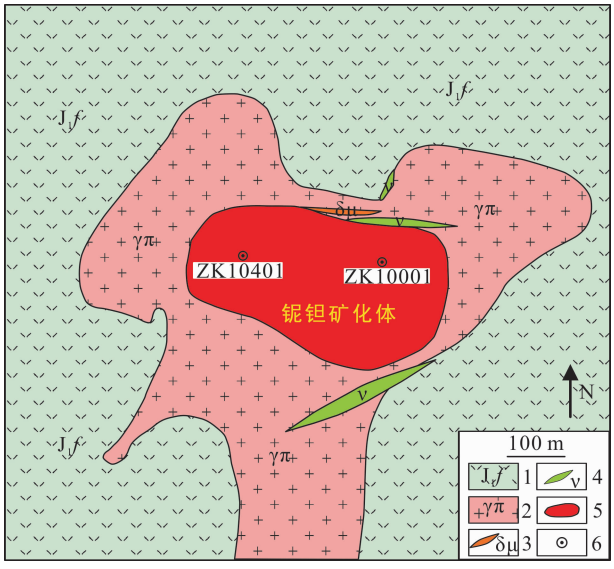

图 2 福建永定大坪铌钽矿化体地质简图
(据 Jiang Shanyuan et al., 2014❸)
Fig. 2 Geological map of the Daping Nb-Ta mineralized body in Yongding, Fujian (after Jiang Shanyuan et al., 2014❸)
1—侏罗系藩坑组;2—侏罗纪花岗岩;3—闪长玢岩脉;4—辉长岩脉;5—铌钽矿化体;6—钻孔位置
1—Jurassic Fankeng Formation; 2—Jurassic granite; 3—Diorite porphyrite vein; 4—gabbro vein; 5—Nb-Ta mineralized body; 6—drilling hole location

少量自形铌钽矿物被包裹在斑晶中,大部分呈浸染状产于基质间隙内,以黄玉、萤石、铌钽矿物的集合体存在(图 4)。大坪岩体的热液蚀变作用较弱,没有发现明显的蚀变分带,未见爆破角砾岩。

3 流体和熔体包裹体的岩相学特征

鉴于大坪岩体的地表露天高风化程度,野外工作主要对岩芯样品进行采样。本次研究主要对区内的 ZK10001 和 ZK10401 钻孔进行了取样工作,并对磨制的包裹体薄片进行包裹体岩相学观察。石英斑晶中存在较多流体包裹体,包裹体主要呈椭圆状、近椭圆状、不规则状,以星散状分布,或定向分布于裂隙中。基质石英中的流体包裹体主要呈椭圆状、近椭圆状,形状规则,呈孤立状产出(图 5),基质中的萤石和黄玉中含有少量流体包裹体。根据室温下(21 ℃)流体包裹体的岩相学特征(Lu Huanzhang et al., 2004),石英斑晶中的流体包裹体主要为气液两相盐水溶液包裹体,偶见石盐子晶,未见沸腾包裹体群。流体包裹体的粒度较小,一般介于 5～10 μm 之间,主要为 H_2O-NaCl 体系,气体体积分数主要为 5%～15%,负晶形。基质中的流体包裹体主要为气液两相盐水溶液包裹体,粒度较小,主要为 H_2O-NaCl 体系。

大坪岩体的熔体包裹体主要存在于石英斑晶中,熔体包裹体捕获于雪球结构的环带中(图 6),显示出其是在斑晶结晶过程中捕获的。熔体包裹体主要由结晶质固相和少量流体相组成。熔体包裹体的形态较规则,主要呈圆形、椭圆形的负晶形,粒度较小,一般介于 20 ～ 30 μm 之间,个体明显大于盐水溶液包裹体。基质中的萤石和黄玉主要发育玻璃质熔体包裹体。

4 分析方法

在本次研究中,首先将样品磨制包裹体片并进行包裹体岩相学观察,然后选择代表性样品进行流体包裹体的显微测温,熔体包裹体激光拉曼分析和均一实验研究,二者均在中国地质科学院矿产资源

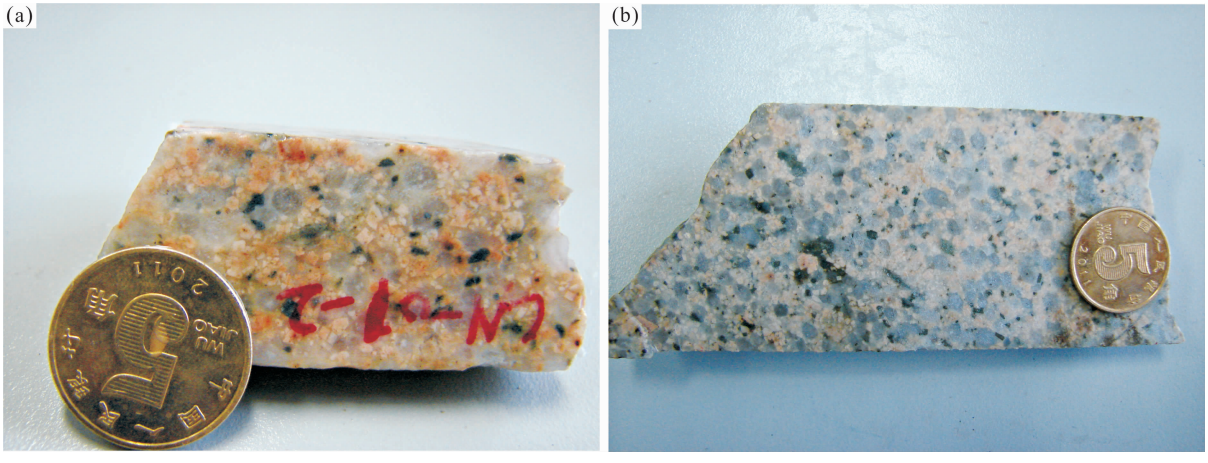

图 3 大坪岩体的手标本照片
Fig. 3 Photos of specimens from the Daping intrusion

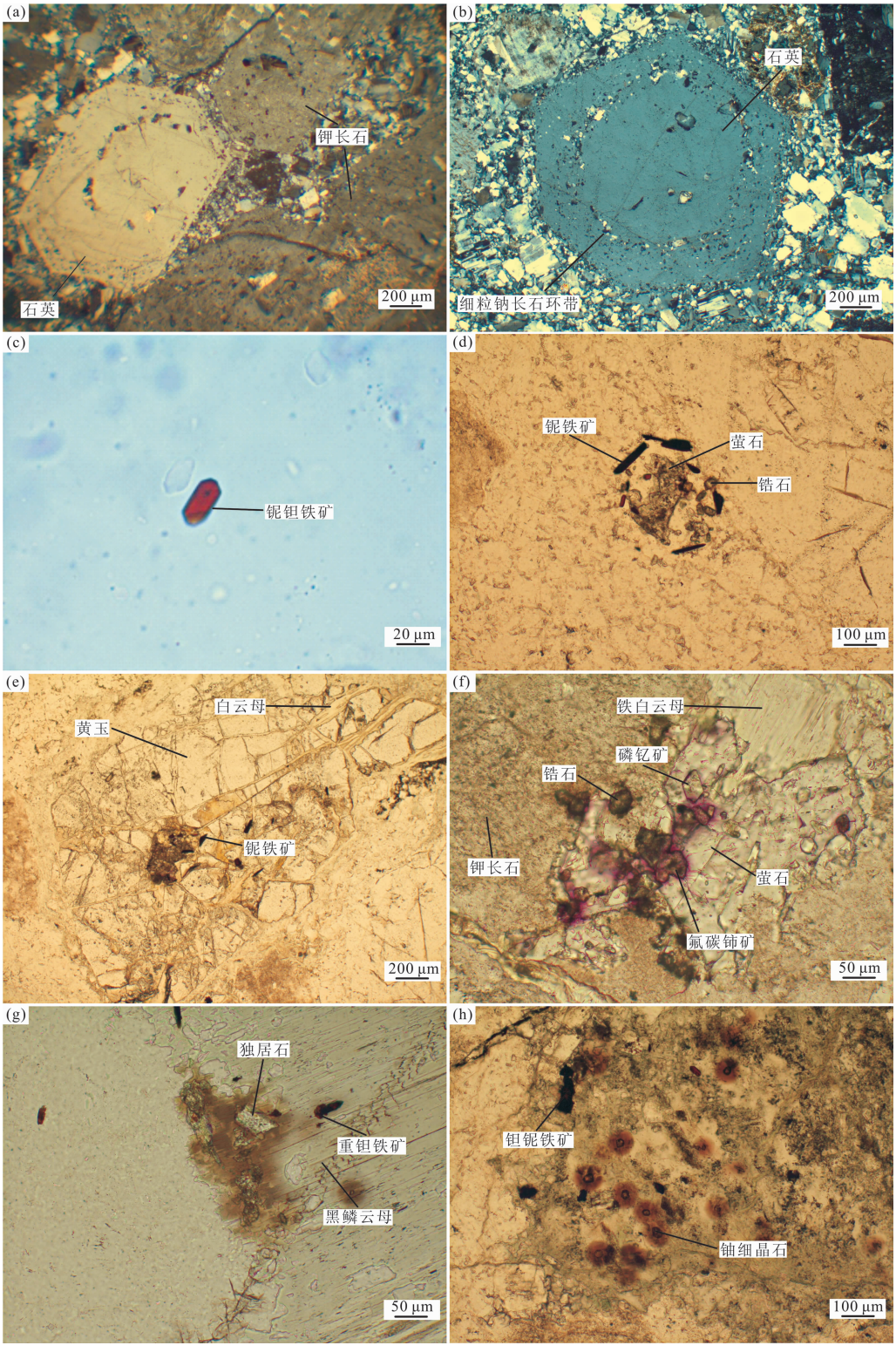

图 4　大坪岩体的岩相学特征

Fig. 4　Petrographic features of the Daping intrusion

(a)—石英和钾长石斑晶的镜下照片；(b)—石英斑晶和雪球结构镜下照片；(c)—包裹在斑晶内的铌钽铁矿；(d)，(e)—基质中的铌钽矿物、黄玉和萤石等矿物集合体；(f)，(g)，(h)—基质中的氟碳铈矿、磷钇矿、独居石和铀细晶石等矿物

(a)—Microphotographs of phenocrysts of quartz and feldspar; (b)—microphotographs of phenocrysts of quartz and snowball texture; (c)—niobite-tantalite in phenocrysts; (d), (e)—mineral aggregates of niobium-tantalum minerals, topaz and fluorite in matrix; (f), (g), (h)—bastnaesite, xenotime, monazite and uranmicrolite in matrix

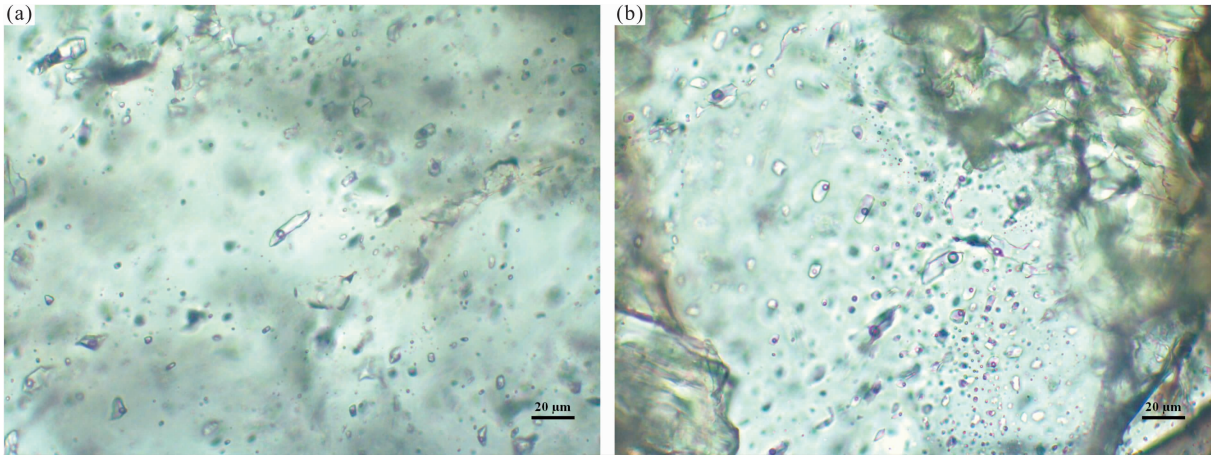

图 5 大坪岩体流体包裹体岩相学特征

Fig. 5 Photomicrographs of fluid inclusions from the Daping intrusion

(a)—石英斑晶中定向分布的盐水溶液包裹体;(b)—基质石英中的盐水溶液包裹体

(a)—Aqueous two-phase inclusions along fractures in quartz phenocrysts; (b)—aqueous two-phase inclusions of quartz in matrix

研究所高温高压实验室完成。

4.1 流体包裹体显微测温实验

流体包裹体显微测温仪器为 Linkam THMS 600 型冷热台,温度范围是 −196 ~ 600 ℃,在正式测温前用人工合成的流体包裹体标准样品对冷热台进行了温度标定。该冷热台在 −120 ~ −70 ℃测温区间的精度为±0.5 ℃,在 −70 ~ 100 ℃温度区间的精度为±0.2 ℃,在 100 ~ 500 ℃区间的测试精度为±2 ℃。测试过程中的升温速率 10 ~ 20 ℃/min,相转变温度附近的升温速率降低为 0.2 ~ 0.5 ℃/min。

4.2 熔体包裹体激光拉曼分析和均一实验

激光拉曼分析使用仪器为 Horiba Lablam XploRa 激光拉曼光谱仪,使用 Ar^+ 激光器,532 nm 波长和 100 倍物镜,激光的束斑是 1 μm,光谱的分辨率是 2.5 cm^{-1},光谱范围为 50 ~ 4000 cm^{-1},全波段一次取峰的计数时间为 30 s,测试之前用单晶硅对拉曼位移进行校准,校正后的单晶硅所对应的拉曼位移为 520.7 cm^{-1}。

熔体包裹体加热均一实验使用仪器为最新型热液金刚石压腔(HDAC-VT)(图 7),在实验过程中,通过上下两个缠有加热电阻丝的氮化硅陶瓷炉对金刚石进行加热,温度通过紧贴金刚石的 K 型热电偶测量,通过 $NaNO_3$(306.8 ℃)和 NaCl(800.5 ℃)的熔点进行温度校正,误差范围为±3 ℃。密闭的样品腔由金属铼片和压合在金属铼片上的金刚石组成,样品放入金属铼片(直径 3 mm,厚 0.25 mm)的中心孔洞(直径 1.0 mm)中。

实验前,首先将含有代表性熔体包裹体的包体片卸载,并在双目镜下将含有熔体包裹体的部分切割成长宽均小于 1.0 mm 的待测样品;然后,将制成的样品和纯水一起封存在样品腔中,封装好的样品腔由包裹体薄片、水和气泡组成(图 8),样品腔内的纯水作为压力介质,保证在实验过程中样品腔内有足够的压力以防止包裹体爆裂。在加热过程中,首先以 30 ℃/min 的速率升温至 400 ℃,然后以 1 ℃/min 的速率缓慢升温,以保证均一温度的实测值与真实值接近(Student et al., 1999)。有关利用热液金刚石压腔开展熔体包裹体均一实验的具体介绍和操作方法可参照文献(Li et al., 2014; Li Shenghu et al., 2015)。

5 分析结果

5.1 流体包裹体的显微测温结果

大坪斑岩体石英斑晶中盐水溶液包裹体的显微测温共获得 118 个实验结果(表 1)。包裹体的盐度根据冰点温度和盐度-冰点关系表(Bodnar, 1993)查出,密度根据 H_2O-NaCl 体系的 T-W-ρ 相图(Bodnar, 1983)求得。盐水溶液包裹体均一温度集中在 175 ~ 225 ℃,均一到液相,盐度集中在 3% ~ 7% $NaCl_{eq}$(图 9),流体密度集中在 0.75 ~ 0.95 g/cm^3(图 10),具有低盐度、低密度的特点。

5.2 熔体包裹体的激光拉曼分析和均一实验结果

激光拉曼分析表明,石英斑晶中的熔体包裹体包含的结晶质矿物主要为钠长石、石英及部分未鉴定出的矿物,流体相的主要成分是 H_2O。部分熔体

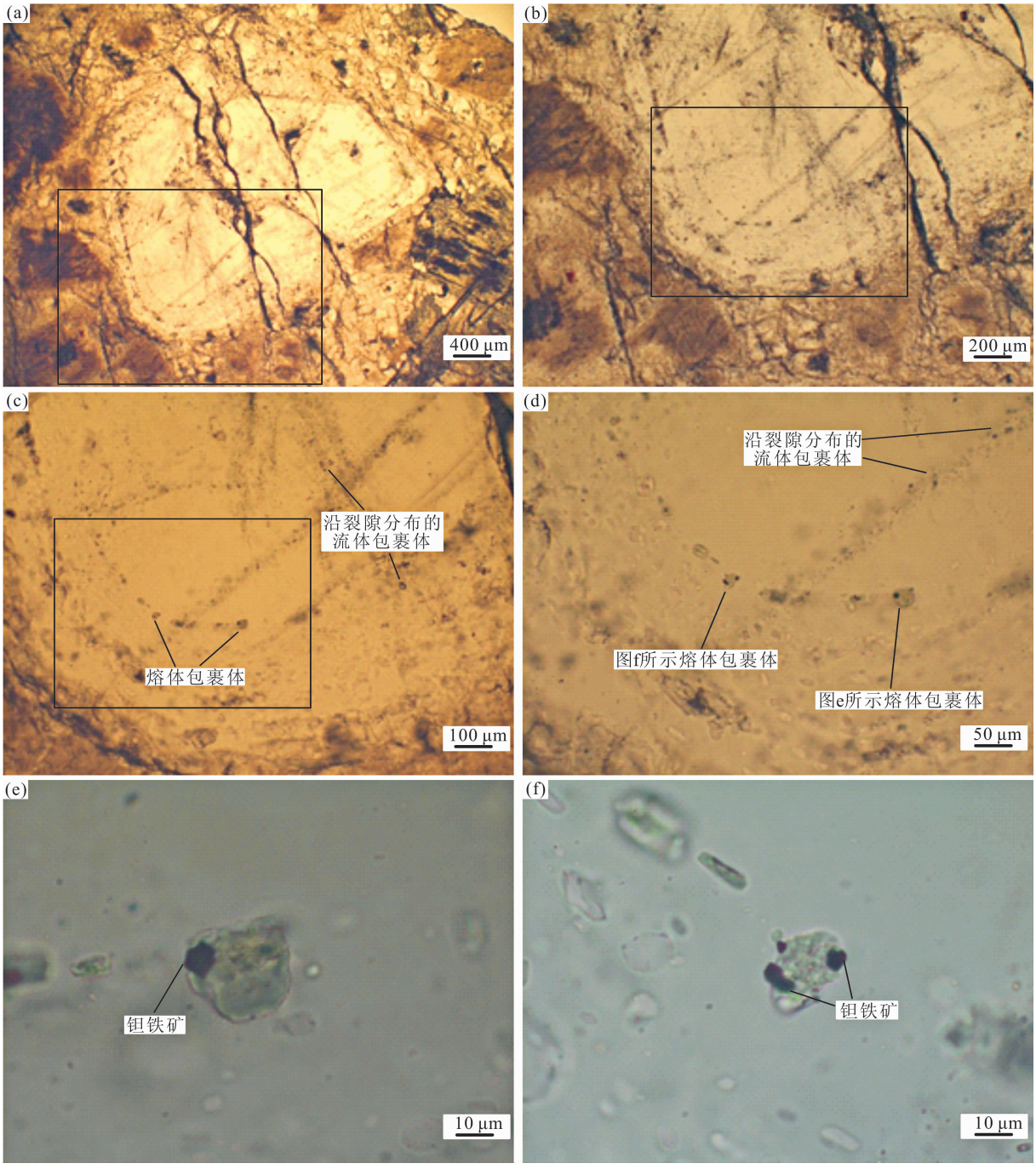

图 6　大坪岩体熔体包裹体岩相学特征

Fig. 6　Photomicrographs of melt inclusions from the Daping intrusion

(a)—大坪岩体中具有雪球结构的石英斑晶；(b)—图 a 中矩形区域的放大图；(c)—图 b 中矩形区域的放大图；(d)—图 c 中矩形区域的放大图，显示出含矿物子晶的熔体包裹体存在于雪球结构的环带中；(e)，(f)—图 d 雪球结构中的含钽铁矿的熔体包裹体

(a)—Quartz phenocrysts with snowball texture of Daping intrusion; (b)—a larger image of the rectangular area in figure a; (c)—a larger image of the rectangular area in figure b; (d)—a larger image of the rectangular area in figure c showing daughter minerals bearing melt inclusions in snowball texture; (e), (f)—larger images of daughter minerals bearing melt inclusions in snowball texture of figure d

包裹体中含有钽铁矿，钽铁矿子晶一般具有较高的自形程度(图 11)。本次研究选择具有代表性的熔体包裹体开展了加热均一实验，实验结果见表 2。图 12 为含钽铁矿子晶熔体包裹体的均一实验过程，包裹体中暗色矿物为钽铁矿，其他矿物为石英、钠长石及未知矿物：在实验过程中，结晶相在 520 ℃开始熔化，钽铁矿在低于 700 ℃完全溶解在熔体相中；而后，熔体分离成两相，在 783 ℃达到完全均一。在均一过程中，熔体包裹体逐渐增大，自形程度增高，可能是结晶在包裹体壁上的固相熔化的结果。

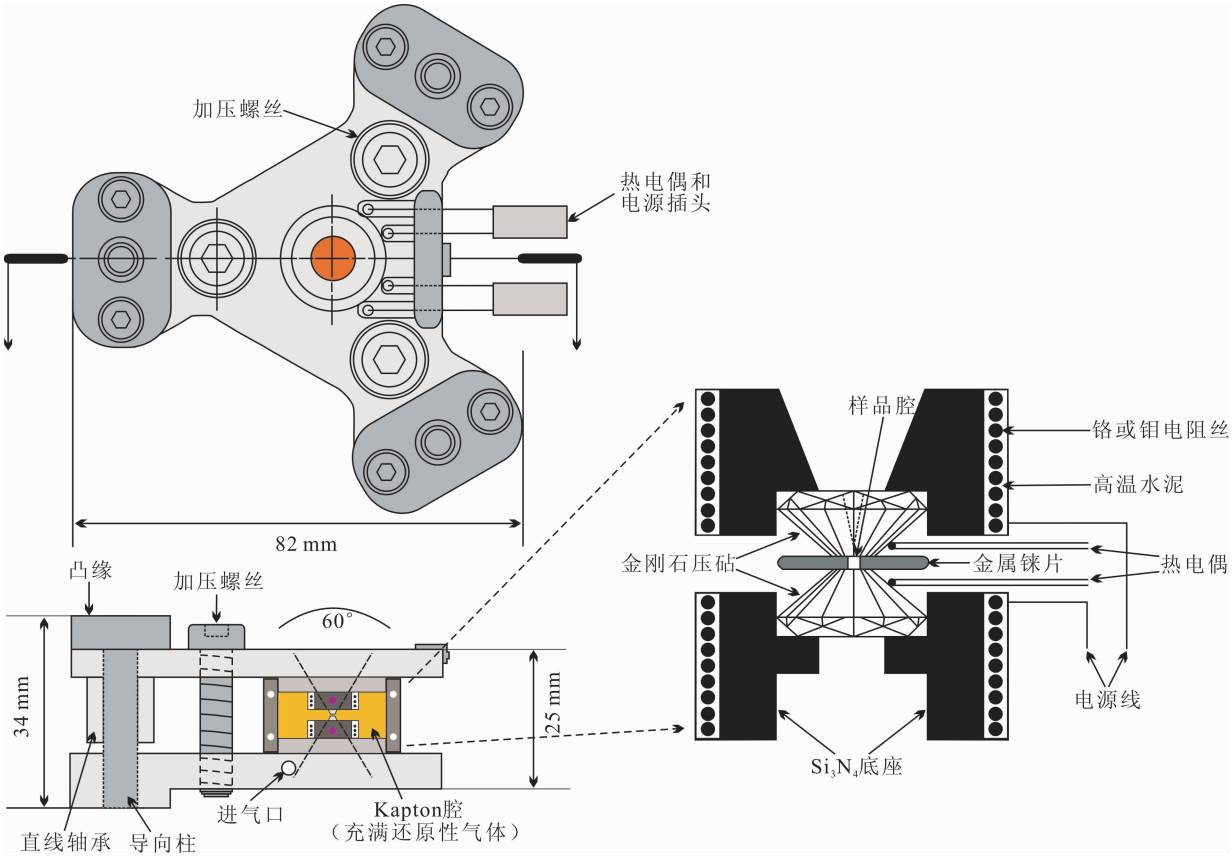

图 7 最新式 Type VT HDAC 的结构图(据 Bassett et al.，1993；Li et al.，2016)

Fig. 7 Structure of the newest Type VT HDAC (after Bassett et al.，1993；Li et al.，2016)

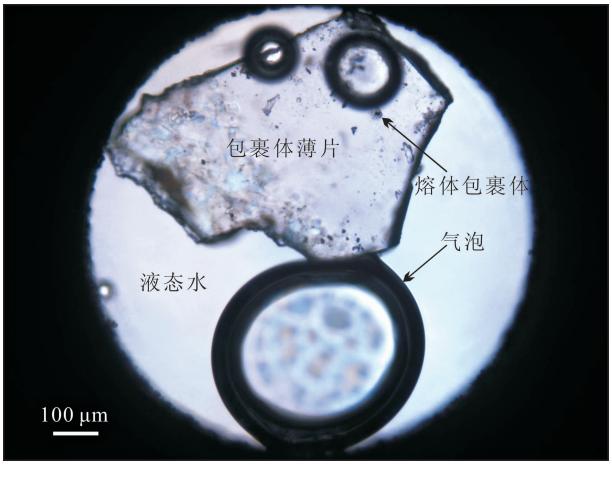

图 8 封装好样品的 HDAC-VT 样品腔照片

Fig. 8 Photograph of HDAC-VT sample chamber with sample loaded

6 讨论

在大坪矿化花岗斑岩中，石英斑晶的雪球结构说明石英斑晶形成于岩浆的结晶阶段(Schwartz，1992；Poutiainen et al.，1998；Li Fuchun et al.，2000；Zhu Jinchu et al.，2002)(图 4b、图 6a)。岩浆岩矿物中的硅酸盐熔体包裹体是矿物结晶过程中捕获的岩浆样品，为岩浆的成分和温度提供了重要信息(Roedder，1984；Webster et al.，1997)。雪球结构环带中的熔体包裹体主要含有钠长石和石英等子矿物，部分熔体包裹体含有钽铁矿，这与花岗岩的组成和斑晶中包裹铌钽铁矿的特征一致；熔体包裹体均一实验表明熔体包裹体的完全均一温度较高，且测试的熔体包裹体的均一温度接近(表 2)，说明熔体包裹体应属于捕获于石英斑晶结晶过程中的原生包裹体，可代表原始岩浆；钽铁矿在 700 ℃时溶解于熔体中，说明原始岩浆溶解了较高的 Ta 等稀有金属元素。石英斑晶中的流体包裹体多围绕熔体包裹体分布，显示出岩浆演化过程中分异出流体的特征。

大坪岩体石英斑晶中的许多流体包裹体定向排列，穿过斑晶，这表明流体包裹体的捕获晚于石英斑晶的形成；在基质中，大部分流体包裹体孤立分布，形态规则，充填度相近。这些流体包裹体代表了岩浆演化晚期基质形成阶段分异出的流体。大坪矿化岩体细脉状构造不发育，未见爆破角砾岩，没有明显的晚期热液蚀变现象，

表 1　大坪岩体流体包裹体显微测温结果

Table 1　Microthermometric results of fluid inclusions from the Daping intrusion

样品号	样品深度(m)	形态	大小(μm)	冰点(℃)	均一温度(℃)	盐度(%$NaCl_{eq}$)
ZK10001-BT01	300.00	椭圆状、近椭圆状	4 ～ 12	−4.5 ～ −0.4	189 ～ 280	0.71 ～ 7.17
ZK10001-BT02	110.68	近椭圆状	6 ～ 7	−0.8 ～ −2.3	183 ～ 205	1.40 ～ 3.87
ZK10001-BT03	238.40	椭圆状、近椭圆状	4 ～ 11	−4.3 ～ −0.2	162 ～ 281	0.35 ～ 6.88
ZK10001-BT04	117.00	椭圆状、近椭圆状	3 ～ 12	−2.8 ～ −0.3	170 ～ 212	0.53 ～ 4.65
ZK10001-BT05	168.00	近椭圆状	5 ～ 6	−3.7 ～ −1.6	175 ～ 276	2.74 ～ 6.01
ZK10001-BT06	165.00	椭圆状、近椭圆状	4 ～ 10	−5.1 ～ −0.9	168 ～ 298	1.57 ～ 8.00
ZK10401-BT01	145.50	椭圆状	3 ～ 12	−5.2 ～ −1.5	166 ～ 294	2.57 ～ 8.14
ZK10401-BT02	135.00	椭圆状、近椭圆状	6 ～ 17	−5.7 ～ −0.8	175 ～ 282	1.40 ～ 8.81
ZK10401-BT03	53.06	近椭圆状	4 ～ 11	−3.9 ～ −0.3	191 ～ 277	0.53 ～ 6.30
ZK10401-BT04	45.56	椭圆状、近椭圆状	3 ～ 12	−4.0 ～ −0.4	167 ～ 333	0.71 ～6.45
CN01	近地表	椭圆状、近椭圆状	4 ～ 20	−4.9 ～ −1.0	170 ～ 264	1.74 ～ 7.73

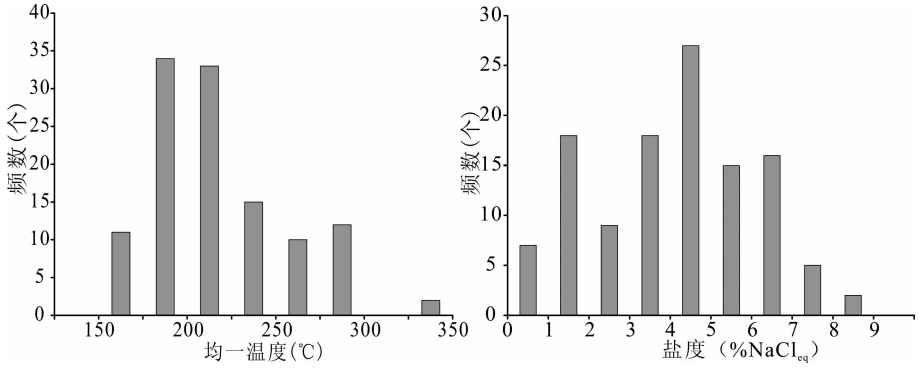

图 9　大坪岩体流体包裹体均一温度和盐度直方图

Fig. 9　Histograms showing homogenization temperatures and salinities of fluid inclusions from the Daping intrusion

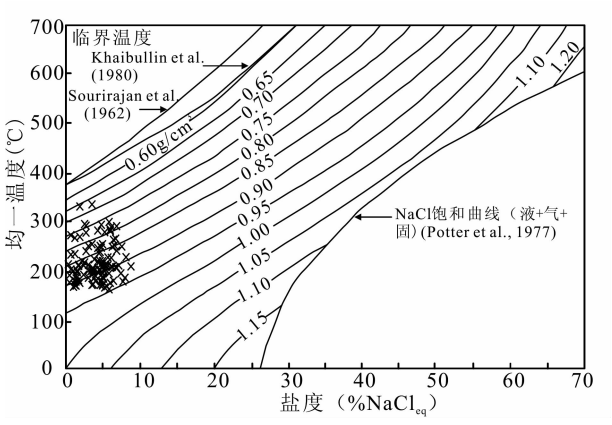

图 10　大坪岩体流体包裹体温度－盐度－密度图解（据 Bodnar，1983）

Fig. 10　Temperature-salinity-density diagram of fluid inclusions from the Daping intrusion (after Bodnar, 1983)

围岩蚀变较弱，没有明显的蚀变分带，这说明原始岩浆中的 H_2O 含量较低，造成岩浆演化晚期未分异出大量的流体。一般而言，原始岩浆中 H_2O 等挥发分的含量控制着岩浆的就位深度，原始岩浆的较低 H_2O 含量，可以阻止岩浆中 H_2O 等流体组分过早地饱和出溶，造成成矿元素在浅部的富集（Candela，1997）；而且，高 H_2O 含量（>2%）并不能提高熔体中的含 Nb、Ta 矿物的溶解度（Linnen et al.，2005）。

表 2　大坪岩体熔体包裹体均一实验结果

Table 2　Results of homogenization experiment of melt inclusions from the Daping intrusion

样品岩性	包裹体种类	包裹体大小(μm)	固相初熔温度(℃)	完全均一温度(℃)
花岗斑岩	含钠长石熔体包裹体	24 × 21	611	727
花岗斑岩	含钽铁矿熔体包裹体	16 × 13	589	/
花岗斑岩	含钽铁矿熔体包裹体	27 × 23	520	783

注："/"表示熔体包裹体爆裂，实验失败，未获得实验数据。

由以上分析可知，大坪斑岩体的铌钽矿物形成于岩浆早期的斑晶阶段和晚期的基质阶段。熔体包裹体的组成说明原始岩浆富铌钽等成矿元素和碱性组分，流体包裹体指示出花岗岩浆在结晶形成基质的过程中分异出了流体。总体而言，除了小部分铌钽矿物以星散状被斑晶包裹外，大部分铌钽矿物以萤石、黄玉和铌钽矿物集合体的形式存在于基质中。岩浆中矿物颗粒的大小主要与岩浆中的 H_2O 含量有关（Nabelek et al.，2010），而非冷却速率等因素。

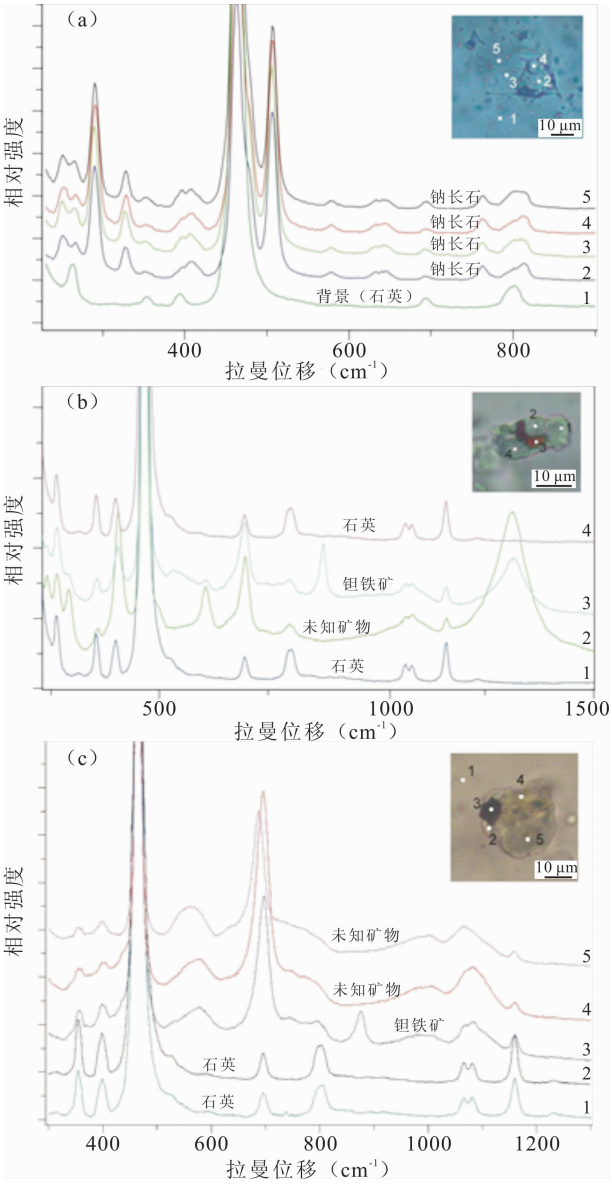

图 11 大坪岩体熔体包裹体激光拉曼光谱图

Fig. 11 Laser Raman spectroscopic diagram of melt inclusions from the Daping intrusion

由此判断，大坪岩体的斑晶形成于相对富 H_2O 的环境，而基质的结晶介质相对贫 H_2O。基质中流体包裹体所指示的流体出溶而导致的岩浆 H_2O 含量降低，可能是造成基质形成的主要因素。基质包裹的萤石、黄玉、铌钽铁矿、石英等矿物集合体形成于一种富 F 和铌钽等不相容元素的低黏度熔体，是岩浆高度分异的产物。岩浆高程度分异演化是制约 Ta、Nb 成矿的主要因素（Yang Zeli et al.，2014），如宜春雅山岩体 Ta、Nb 的富集（Yin et al.，1995；Huang et al.，2002）。

综合以上分析，大坪岩体的花岗岩浆的熔体—流体演化过程可描述如下：当温度下降到液相线以下时，岩浆在相对较深部位结晶出颗粒较大的斑晶，在结晶分异过程中，少量溶解度饱和的铌钽矿物与斑晶一起结晶，并被斑晶包裹（图 13a）。随着体系结晶分异程度的增高，残余熔体中水等挥发分和 Nb，Ta 等不相容元素逐渐富集。F 在花岗质熔体中具有相当大的溶解度（Webster，1990），岩浆中 Li、F、B、P 等元素和碱性组分的存在可以降低体系的黏度和固相线温度，从而使岩浆充分演化（Mysen et al.，1981；London et al.，1993；Xiong et al.，1999；Sowerby et al，2002；Thomas et al.，2013）。岩浆上升到浅部时，由于温压条件的改变以及无水矿物的结晶，导致岩浆出溶出呈气泡状散布的气液流体（Candela，1997），同时结晶出颗粒细小的基质（图 13b），在基质结晶过程中，F 等挥发分不断在残余熔体中富集，并降低残余岩浆的黏度，最终，这些低黏度富 F 熔体和气液流体不断在结晶基质间聚集（图 13c）；残余熔体的高含量 F 扩大了石英的稳定范围（Manning，1981），使石英、黄玉、萤石和铌钽矿物一起结晶，形成矿物集合体（Agangi et al.，2010；Gioncada et al.，2014）（图 13d）。

综上所述，在一定的地质条件下，富铌钽的花岗岩浆上升到浅部，经过充分的结晶分异作用，可以形成富集铌钽的斑岩体，当岩石中的稀有金属元素富集到一定程度即可形成矿床（Burt et al.，1982；Christiansen et al.，1986；Taylor，1992；Haapala，1997；Antipin et al.，2006；Moghazi et al.，2011；Syritso et al.，2012）。大坪花岗斑岩体的铌钽富集特征指示出斑岩型铌钽矿床形成的可能性。一些小规模次火山岩岩墙的存在也证明了该论断，如南岭骑田岭岩体内部的富锡黄玉流纹斑岩墙（Xie et al.，2013），香花岭矿区的 431 号 Ta-Nb-Li-Rb 矿脉（Zhu Jinchu et al.，1993；Huang et al.，2015）。

7 结论

（1）大坪铌钽矿化花岗斑岩体主要发育气液两相流体包裹体，成矿流体主要为中低温、低盐度和低密度的流体，属于 H_2O-NaCl 体系，代表岩浆演化晚期分异出的流体。石英斑晶中的熔体包裹体主要由钠长石、石英以及钽铁矿等结晶质矿物相和少量流体相组成，代表早期原始岩浆的组成。

（2）大坪铌钽矿化花岗斑岩体的原始岩浆富铌钽等成矿元素和碱性组分，岩浆演化晚期发生流体出溶现象，但未分异出大量流体。大坪岩体的铌钽矿化主要形成于一种富 F 和铌钽等不相容元素的

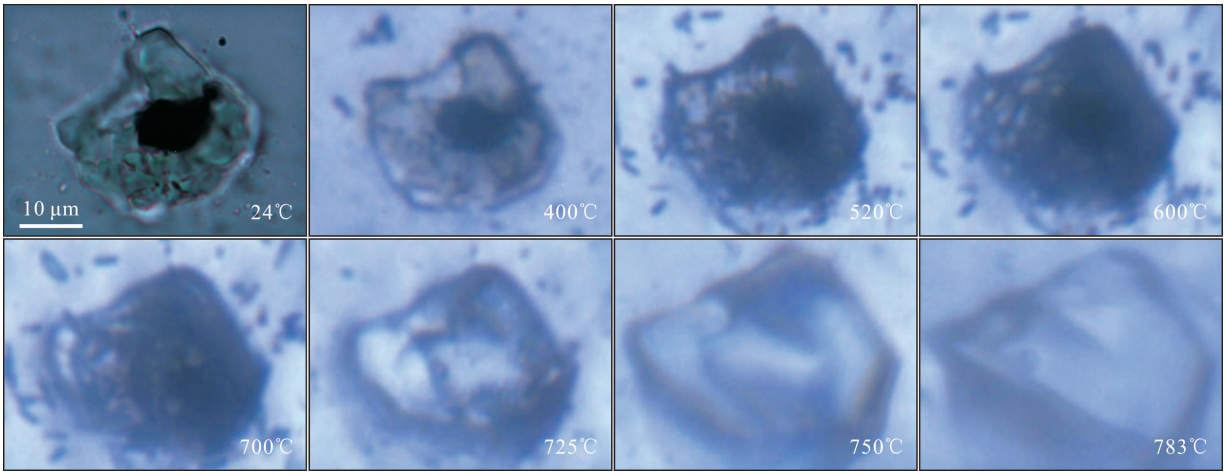

图 12　熔体包裹体加热均一实验过程

Fig. 12　Photographs showing homogenization process of a melt inclusion

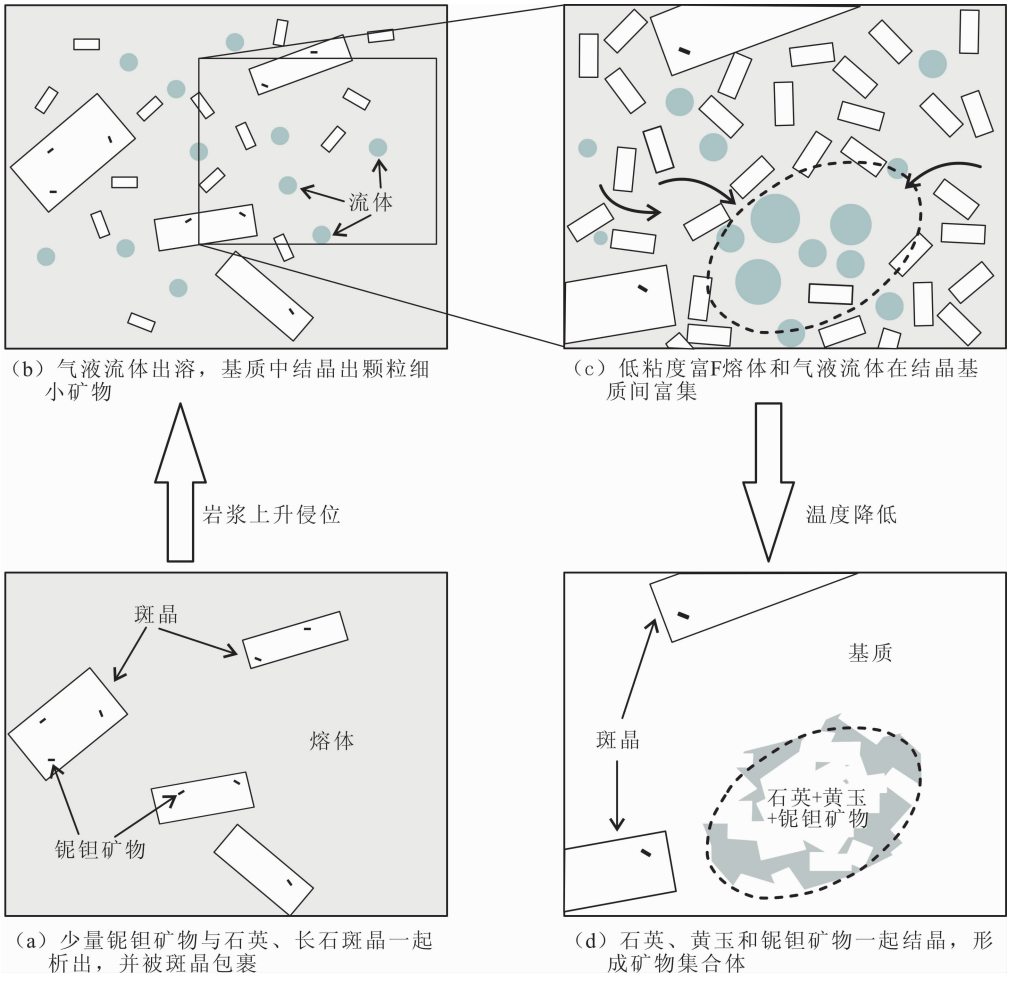

图 13　大坪岩体的铌钽富集过程示意图

Fig. 13　Conceptual model of formation of the Daping Nb-Ta mineralized body

低黏度熔体，是岩浆高度分异的产物。

(3)大坪铌钽矿化花岗斑岩体的铌钽富集过程是经历了斑晶阶段和基质阶段等两阶段结晶分异过程的结果。大坪矿化岩体的存在指示出斑岩型铌钽矿床存在的可能性。

注　释

❶ 广东省地质局. 1971a. 1∶20 万上杭幅区域地质调查报告.

❷ 广东省地质局. 1971b. 1∶20 万梅县幅区域地质调查报告.

❸ 江善元，沈开和. 2014. 福建永定—南平地区稀有、稀土矿调查评价. 2015 年度续作考核报告. 中国冶金地质总局第二地质勘察院，内部资料.

References

Agangi A, Kamenetsky V S, Mcphie J. 2010. The role of fluorine in the concentration and transport of lithophile trace elements in felsic magmas: Insights from the Gawler Range Volcanics, South Australia. Chemical Geology, 273 (3～4): 314～325.

Antipin V S, Savina E A, Mitichkin M A. 2006. Geochemistry and formation conditions of rare-metal granites with variousfluorine-bearing minerals (fluorite, topaz, and cryolite). Geochemistry International, 44 (10): 965～975.

Bassett W A, Shen A H, Bucknun M, Chou I-M. 1993. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from −190 to 1200 ℃. Review of Scientific Instruments, 64 (8): 2340～2345.

Bodnar R J. 1983. A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluids. Economic Geology, 78 (3): 535～542.

Bodnar R J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing-point depression of H_2O-NaCl solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57 (3): 683～684.

Burt D M, Sheridan M F, Bikun J V, Christiansen E H. 1982. Topaz rhyolites: Distribution, origin, and significance for exploration. Economic Geology, 77: 1818～1836.

Candela P A. 1997. A review of shallow, ore-related granites: textures, volatiles, and ore metals. Journal of Petrology, 38 (12): 1619～1633.

Chen Yuchuan, Pei Rongfu, Zhang Hongliang, Lin Xinduo, Bai Ge, Li Chongyou, Hu Yongjia, Liu Houqun, Xian Boying. 1989. The Geology of Nonferrous and Rare Metal Deposits Related to Mesozoic Granitoids in Nanling Region. Beijing: Geological Publishing House, 1～308 (in Chinese).

Christiansen E H, Lee D E. 1986. Fluorine and chlorine in granitoids from the Basin and Range Province, Western United States. Economic Geology, 81 (6): 1484～1494.

Gioncada A, Orlandi P, Vezzoli L, Omarini R H, Mazzuoli R, Lopez-Azarevich V, Sureda R, Azarevich M, Acocella V, Ruch J. 2014. Topaz magmatic crystallization in rhyolites of the Central Andes (Chivinar volcanic complex, NW Argentina): Constraints from texture, mineralogy and rock chemistry. Lithos, 184～187: 62～73.

Haapala I. 1997. Magmatic and postmagmatic processes in tin-mineralized granites: Topaz-bearing leucogranite in the Eurajoki Rapakivi granite stock, Finland. Journal of Petrology, 38 (12): 1645～1659.

He Jilin, Wang Xiangdong, Liu Weiguo. 2005. Tantalum-niobium resource and development of tantalum-niobium industry of China. Rare Metals Letters, 24 (6): 1～5 (in Chinese).

Huang F F, Wang R C, Xie L, Zhu J C, Erdman S, Che X D, Zhang R Q. 2015. Differentiated rare-element mineralization in an ongonite-topazite composite dike at the Xianghualing tin district, Southern China: An electron-microprobe study on the evolution from niobium-tantalum-oxides to cassiterite. Ore Geology Reviews, 65: 761～778.

Huang X L, Wang R C, Chen X M, Hu H, Liu C S. 2002. Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz lepidolite granite, Jiangxi Province, Southern China. Canadian Mineralogist, 40: 1047～1068.

John D A, Ayuso R A, Barton M D. 2010. Porphyry copper deposit model. In: John D A, ed. Scientific Investigation Report. Rolla, M O, U. S. Geological Survey.

Li Fuchun, Zhu Jinchu, Jin Zhangdong, Li Xiaofeng. 2000. Formation mechanism of snowball texture in albite granite. Acta Petrologica et Mineralogica, 19 (1): 27～35 (in Chinese with English abstract).

Li J K, Li S H. 2014. Application of hydrothermal diamond anvil cell to homogenization experiments of silicate melt inclusions. Acta Geologica Sinica (English Edition), 88 (3): 854～864.

Li J K, Bassett W A, Chou I-M, Ding X, Li S H, Wang X Y. 2016. An improved hydrothermal diamond anvil cell. Review of Scientific Instruments, 87 (5): 1513～1527.

Li Shenghu, Li Jiankang, Zhang Dehui. 2015. Application of hydrothermal diamond-anvil cell in fluid inclusions: An example from the Jiajika pegmatite deposit in westerm Sichuan, China. Acta Geologica Sinica, 89 (4): 747～754 (in Chinese with English abstract).

Li Shuwen. 2008. Current situation of tantalum-niobium resource and production in world. China Nonferrous Metallurgy, (1): 38～41 (in Chinese with English abstract).

Liang Shuyi, Xia Hongyuan. 1992. On the petrochemical and mineralogical characteristics of the tungsten tin, rare metal granites in South China. Journal of Mineralogy and Petrology, 12 (1): 65～72 (in Chinese with English abstract).

Linnen R L, Cuney M. 2005. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. Geological Association of Canada short course notes, 17: 45～68.

Liu Yongchao, Li Jiankang, Zou Tianren, Jiang Shanyuan, Hu Mingyue, Chen Zhenyu. 2017. Enrichment characteristics of Nb and Ta of Daping granite porphyry in Yongding, Fujian Province. Mineral Deposits, 36(1): 143～157 (in Chinese with English abstract).

London P, Morgan G B, Babb H A, Loomis J L. 1993. Behavior and effects of phosphorus in the system Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-H_2O at 200 MPa (H_2O). Contributions to Mineralogy and Petrology, 113 (4): 450～465.

Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei, Ou Guagnxi, Shen Kun, Zhang Wenhuai. 2004. Fluid Inclusions. Beijing: Science Press, 1～486 (in Chinese).

Lv Jianling. 2013. Current situation of niobium-tantalum resource and the development of its industrial production in China.

Global Marhet Information Guide, (16): 13 (in Chinese).

Ma Jinqing, He Wenxing, Feng Zongzhi. 1998. Features and origin of Mesozoic bimodal volcanic rocks in Fujian Province. Regional Geology of China, 17 (3): 241～246 (in Chinese with English abstract).

Manning D A C. 1981. The effect of fluorine on liquidus phase ralationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1kb. Contributions to Mineralogy and Petrology, 76: 206～215.

Mao Jianren, Tao Kuiyuan, Xie Fanggui, Xu Naizheng, Chen Sanyuan. 2001. Rock-forming and rock-forming processes and tectonic environments in Southwest Fujian. Acta Petrologica et Mineralogica, 20 (3): 329～336 (in Chinese with English abstract).

Mao Jingwen, Wang Denghong. 1997. New advances in the study of granite-related rare metal deposits. Mineral Deposits, 16 (2): 189～192 (in Chinese).

Moghazi A M, Harbi H M, Ali K A. 2011. Geochemistry of the Late Neoproterozoic Hadb adh Dayheen ring complex, Central Arabian Shield: implications for the origin of rare-metal-bearing post-orogenic A-type granites. Journal of Asian Earth Sciences, 42 (6): 1324～1340.

Mysen B O, Ryerson F J, Virgo D. 1981. The structural role of phosphorus in silicate melts. American Mineralogist, 62 (1～2): 106～177.

Nabelek P I, Whittington A G, Sirbescu M C. 2010. The role of H_2O in rapid emplacement and crystallization of granite pegmatites: resolving the paradox of large crystals in highly undercooled melts. Contributions to Mineralogy and Petrology, 160: 313～325.

Pei Rongfu, Wu Liangshi, Zhao Yu. 1987. Formational environments, emplacement types and mineralization of granites in the South China region. Acta Geoscientica Sinica, 9 (1): 53～72 (in Chinese).

Poutiainen M, Scherbakova T F. 1998. Fluid and melt inclusion evidence for the origin of idiomorphic quartz crystals in topaz-bearing granite from the Salmi batholith, Karelia, Russia. Lithos, 44 (3): 141～151.

Roedder E. 1984. Fluid inclusions, mineralogical society of America. Review in Mineralogy, 12: 1～644.

Seedorff E, Dilles J H, Proffett J M. 2005. Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. Economic Geology, 100: 251～298.

Schwartz M O. 1992. Geochemical criteria for distinguishing magmatic and metasomatic albite-enrichment in granitoids-example from the Ta-Li granite Yichun (China) and the Sn-W depositTikus (Indonesia). Mineralium Deposita, 27: 101～108.

Sillitoe R H. 1983. Unconventionalmetals in porphyry deposits. In: Shanks W C, ed. Society of mining engineers. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, 207～221.

Sowerby J R, Keppler H. 2002. The effect of fluorine, boron and excess sodium on the critical curve in the albite-H_2O system. Contributions to Mineralogy and Petrology, 143: 32～37.

Student J J, Bodnar R J. 1999. Synthetic fluid inclusions XIV: Coexisting silicate melt and aqueous fluid inclusions in the haplogranite-H_2O-NaCl-KCl system. Journal of Petrology, 40 (10): 1509～1525.

Syritso L F, Badanina E V, Abushkevich V S, Volkova E V, Shuklina E V. 2012. Volcano plutonic as sociation of felsic rocks in the rare-metal ore units of Transbaikalia: geochemistry of rocks and melts, age, and P-T conditions of their crystallization. Petrology, 20 (6): 567～592.

Taylor R P. 1992. Petrological and geochemical characteristics of the Pleasant Ridge zinnwaldite-topaz granite, southern New Brunswick, and comparisons with other topaz-bearing felsic rocks. Canadian Mineralogist, 30 (3): 895～921.

Thomas R, Davidson P. 2013. The missing link between granites and granitic pegmatites. Journal of Geosciences, 58 (2): 183～200.

Wang Denghong, Zhao Zheng, Liu Shanbao, Guo Naxin, Liang Ting, Chen Wei, Zhou Xinpeng. 2016. Patterns of metallogenesis of Jiulongnao orefield in the east section of the Nanling region and direction for prospectiong. Acta Geologica Sinica, 90 (9): 2399～2411 (in Chinese with English abstract).

Webster J D. 1990. Partitioning of F between H_2O and CO_2 fluids and topaz rhyolite melt. Contributions to Mineralogy and Petrology, 104 (4): 424～438.

Webster J D, Thomas R, Rhede D, Forster H J, Seltmamn R. 1997. Melt inclusions in quartz from an evolved peraluminous pegmatite: Geochemical evidence for strong tin enrichment in fluorine-rich and phosphorus-rich residual liquids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (13): 2589～2604.

Wu Chenjian. 2002. Types and geological characteristics of copper and silver ore deposits in southwestern Fujian and northeastern Guangdong region. Mineral Deposits, 21 (S1): 253～256 (in Chinese).

Wu Rongqing. 2009. Tantalum and niobium: How to protect and use strategic resources. China Metal Bulletin, (21): 30～33 (in Chinese).

Xie L, Wang R C, Chen J, Zhu J C, Zhang WL, Lu J J, Zhang R Q. 2013. A tin-mineralized topaz rhyolite dike with coeval topaz granite enclaves at Qiguling in the Qitianling tin district, southern China. Lithos, 170～171: 252～268.

Xiong X L, Zhao Z H, Zhu J C, Rao B. 1999. Phase relations in albite granite-H_2 O-HF system and their petrogenetic applications. Geochemical Journal, 33: 199～214.

Xu Meihui. 1993. Basic characteristics of Early Jurassic Volcanic-Eruption Basin in Wuhu, Yongding County, Fujian Province. Geology of Fujian, 12 (2): 202～209 (in Chinese with English abstract).

Yang Zeli, Qiu Jiansheng, Xing Guangfu, Yu Minggang, Zhao Jiaolong. 2014. Petrogenesis and magmatic evolution of

Yashan granite pluton in Yichun, Jiangxi province, and their constrains on mineralization. Acta Geologica Sinica, 88 (5): 850～868 (in Chinese with English abstract).

Yin L, PollardP J, Hu S X, Taylor R G. 1995. Geologic and geochemical characteristics of the Yichun Ta-Nb-Li deposit, Jiangxi province, South China. Economic Geology, 90: 577～585.

Zhang Shouting, Zhao Pengda. 2011. Porphyry ore deposits: Important studysubjects of nontraditional mineral resources. Earth Science, 36 (2): 247～254.

Zhang Zhenjie, Zuo Guangren. 2015. Tectonic evolution of southwestern Fujian Province and spatial-temporal distribution regularity of mineral deposits. Acta Petrologica Sinica, 31 (1): 217～229 (in Chinese with English abstract).

Zhou Jincheng, Jiang Shaoyong, Wang Xiaolei, Yang Jinghong, Zhang Mengqun. 2005. Study on lithogeochemistry of Middle Jurassic basalts from southern China represented by the Fankeng basalts from Yongding of Fujian Province. Science in China (Series D), 35 (10): 927～936 (in Chinese).

Zhu Jinchu, Liu Weixin, Zhou Fengying. 1993. Ongonite and topazite in dike No. 431 of Xianghualing district and their spatial zonation and genetic relationship. Acta Petrologica Sinica, 9 (12): 158～166 (in Chinese with English abstract).

Zhu Jinchu, Rao Bing, Xiong Xiaolin, Li Fuchun, Zhang Peihua. 2002. Comparison and genetic interpretation of Li-F rich, rare-metal bearing granitic rocks. Geochimica, 31 (2): 141～152 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

陈毓川，裴荣富，张宏良，林新多，白鸽，李崇佑，胡勇嘉，刘后群，冼柏瑛. 1989. 南岭地区与中生代花岗岩类有关的有色、稀有金属矿床地质. 北京：地质出版社，1～308.

何季麟，王向东，刘卫国. 2005. 钽铌资源及中国钽铌工业的发展. 稀有金属快报，24 (6): 1～5.

李福春，朱金初，金章东，李晓峰. 2000. 钠长石花岗岩中雪球结构形成机理的研究. 岩石矿物学杂志，19 (1): 27～35.

李胜虎，李建康，张德会. 2015. 热液金刚石压腔在流体包裹体研究中的应用——以川西甲基卡伟晶岩型矿床为例. 地质学报，89 (4): 747～754.

李淑文. 2008. 钽铌资源与生产现状. 中国有色冶金，(1): 38～41.

梁书艺，夏宏远. 1992. 华南钨锡稀有金属花岗岩的岩石化学和矿物学特征. 矿物岩石，12 (1): 65～72.

刘永超，李建康，邹天人，江善元，胡明月，陈振宇. 2017. 福建永定大坪花岗斑岩体的铌钽富集特征研究. 矿床地质，36(1): 143～157.

卢焕章，范宏瑞，倪培，欧光习，沈坤，张文淮. 2004. 流体包裹体. 北京：科学出版社，1～486.

吕建玲. 2013. 钽铌资源现状及我国钽铌工业的发展. 环球市场信息导报，(16): 13.

马金清，何文兴，冯宗帜. 1998. 福建省中生代双峰式火山岩的特征及成因. 中国区域地质，17 (3): 241～246.

毛建仁，陶奎元，谢芳贵，徐乃政，陈三元. 2001. 闽西南地区成岩成矿作用与构造环境. 岩石矿物学杂志，20 (3): 329～336.

毛景文，王登红. 1997. 花岗岩有关稀有金属矿床研究新进展. 矿床地质，16 (2): 189～192.

裴荣富，吴良士，赵余. 1987. 华南地区花岗岩形成环境、侵位类型与成矿. 地球学报，9 (1): 53～72.

王登红，赵正，刘善宝，郭娜欣，梁婷，陈伟，周新鹏. 2016. 南岭东段九龙脑矿田成矿规律与找矿方向. 地质学报，90 (9): 2399～2411.

吴承健. 2002. 闽西南－粤东北地区铜(伴生)银矿床类型及成矿地质特征. 矿床地质，21 (S1): 253～256.

吴荣庆. 2009. 钽和铌:战略资源如何保护与利用. 中国金属通报，(21): 30～33.

许美辉. 1993. 永定五湖早株罗世火山喷发盆地基本特征. 福建地质，12 (3): 202～209.

杨泽黎，邱检生，邢光福，余明刚，赵姣龙. 2014. 江西宜春雅山花岗岩体的成因与演化及其对成矿的制约. 地质学报，88 (5): 850～868.

张寿庭，赵鹏大. 2011. 斑岩型矿床——非传统矿产资源研究的重要对象. 地球科学，36 (2): 247～254.

张振杰，左仁广. 2015. 闽西南地区大地构造演化和矿床时空分布规律. 岩石学报，31 (1): 217～229.

周金城，蒋少涌，王孝磊，杨竞红，张孟群. 2005. 华南中侏罗世玄武岩的岩石地球化学研究)——以福建藩坑玄武岩为例. 中国科学，35 (10): 927～936.

朱金初，刘伟新，周凤英. 1993. 香花岭 431 岩脉中翁岗岩和黄英岩及空间分带和成因关系. 岩石学报，9 (12): 158～166.

朱金初，饶冰，熊小林，李福春，张佩华. 2002. 富锂氟含稀有矿化花岗质岩石的对比和成因思考. 地球化学，31 (2): 141～152.

Constraints of Fluid Evolution on Nb and Ta Enrichment of the Daping Granite Porphyry in Yongding, Fujian

LIU Yongchao[1)], LI Jiankang[1)], ZOU Tianren[1)], Jiang Shanyuan[2)], DING Xin[3)], WANG Xian[3)]

1) *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing*, 100037, *China*;

2) *No. 2 Geoexploration Institute of CEEB, Putian*, 351111, *Fujian, China*;

3) *School of the Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing)*, 100083, *China*

Abstract

The Daping granite porphyry intrusion with Nb-Ta mineralization locates in the Dashiao-Landi volcanic basin in the south of Yongding, Fujian, which is of certain indicating significance for the existence of porphyry Nb-Ta deposit. In order to reveal melt-fluid evolution and enrichment mechanism of Nb and Ta, fluid and melt inclusions in the rock samples from different depths of drilling ZK10001 and ZK10401 were investigated by means of petrography, microthermometric experiments and laser Raman spectroscopy. Aqueous two-phase inclusions and silicate melt inclusions present dominantly in Daping intrusion. The homogenization temperatures, salinities and densities of fluid inclusions mainly vary from 175 ℃ to 225 ℃, from 3% to 7% NaCl equivalent and from 0.75 g/cm^3 to 0.95 g/cm^3, respectively. The ore-forming fluid of Daping intrusion is characterized by medium-low temperature, low salinity and low density, roughly belonging to the H_2O-NaCl system. Melt inclusions which contain albite, quartz and tantalite are mainly distributed in snowball texture in quartz phenocrysts. Homogenization temperatures of melt inclusions are relatively high, which implies that they can represent primitive magma. This study shows that the primitive magma of the Daping intrusion was rich in Nb, Ta and alkaline components and the Daping intrusion with Nb-Ta mineralization was the product of highly fractionated magma. Enrichment process of Nb and Ta can be divided into two stages: phenocrysts formation in deep process and matrix formation in shadow process. At the early stage of phenocryst crystallization, minor amount of niobium-tantalum minerals crystallized along with crystallization of phenocrysts, with some wrapped by phenocrysts. At the late magmatic stage, small volume of fluids exsolved. Volitiles such as F promote the enrichment of niobium and tantalum in residual melt and precipitated within matrix interstice. Occurrence of the Daping mineralized rocks is indicative of possibility of existence of porphyry-type Nb-Ta deposits.

Key words: fluid inclusion; melt inclusion; Nb-Ta; Daping granite porphyry; Yongding County in Fujian Province