

DOI: 10.16788/j.hddz.32-1865/P.2024.21.014

引文格式: 李小东, 李勇. 2025. 安徽怀宁地区象山石墨矿床的晶质石墨矿物学特征研究[J]. 华东地质, 46(1): 68-78. (LI X D, LI Y. 2025. Study on the mineralogical characteristics of crystalline graphite from Xiangshan graphite deposit in Huaining County, Anhui Province[J]. East China Geology, 46(1): 68-78.)

# 安徽怀宁地区象山石墨矿床的晶质石墨 矿物学特征研究

李小东<sup>1</sup>, 李 勇<sup>2</sup>

(1. 安徽省地质调查院(安徽省地质科学研究所), 安徽 合肥 230001;

2. 安徽省地质矿产勘查局326地质队, 安徽 安庆 246003)

**摘要:** 文章运用多种分析测试方法及研究手段, 首次对安徽怀宁地区象山石墨矿床开展了晶质石墨矿物学特征研究。象山矿床的晶质石墨具有完整的晶型, 呈鳞片状集合体; 能谱分析结果显示, 晶质石墨中的碳原子含量为 91.99%~92.74%; 激光拉曼分析结果显示, 石墨具有较高的结晶度和有序且完整的碳原子结构, 其激光拉曼特征图谱缺失  $D_1$  峰和  $D_2$  峰, 与石墨烯的激光拉曼图谱具有较高的相似性; 粉晶衍射分析结果反映了晶质石墨具有 2H 型石墨特征, 轴长  $a=0.246\text{ }1\sim0.246\text{ }6\text{ nm}$ ,  $c=0.669\text{ }3\sim0.670\text{ }0\text{ nm}$ , 晶胞体积  $V=0.035\text{ }1\sim0.035\text{ }29\text{ nm}^3$ 。石墨鳞片厚度为  $37.1\sim43.3\text{ nm}$ , 石墨化度为  $82\sim96$ , 估算其成矿变质温度为  $542.4\sim587.2\text{ }^\circ\text{C}$ , 3R 多型含量为  $9.03\%\sim10.37\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-29.223\text{‰}\sim-26.926\text{‰}$ , 表明石墨碳质来源于地层中同源沉积的生物有机碳质, 更接近泥炭及现代有机质的含量水平, 可能不存在岩浆带入的含碳流体及碳酸盐岩分解的无机碳。

**关键词:** 安徽怀宁地区; 象山石墨矿床; 晶质石墨; 矿物学特征

中图分类号: P571; P575

文献标识码: A

文章编号: 2096-1871(2025)01-068-11

石墨具有耐高温、导电导热性良好、化学性质稳定等特征。随着石墨烯的发现及相关产业的高速发展, 其资源价值大幅提升, 已广泛应用于冶金、化工、电子、新能源和国防军工等现代高新技术领域(Bai et al., 2015; 孙红娟等, 2017), 成为我国重要的战略性矿产资源。晶质石墨矿床是我国非金属矿床学研究的重点领域之一, 石墨矿物学特征可以有效地反映石墨碳质的来源、成矿过程、变质作用强度及峰值温度等信息(Hu et al., 2015; Luque et al., 1998), 同时在石墨深加工制品的开发及利用方面也具有广泛的应用(段佳琪等, 2016)。

国外石墨矿物学特征研究起步较早, 20世纪50年代国外学者即采用X射线衍射等手段对石墨的晶体结构、成分及性质进行了研究(Bacon, 1952; 刘剑, 2017)。国内石墨矿物学特征研究起

步相对较晚, 20世纪80年代末郭海珠(1989)、王克勤(1989, 1990)等率先对国内典型的石墨矿开展了研究工作。近年来, X射线荧光光谱分析(XRF)、X射线粉晶衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、激光拉曼(Raman)等多种测试技术方法(黄海波等, 2023; 赵文志等, 2024)被广泛应用, 极大地推动了我国石墨矿物学特征的研究进展。

目前, 安徽省晶质石墨矿床的矿物学特征研究仍处于起步阶段, 仅有凤阳地区晶质石墨矿开展过相关研究工作(李小东等, 2022)。安徽怀宁地区处于长江中下游成矿带, 象山石墨矿是区内近年来新发现的大型晶质石墨矿床, 估算晶质石墨矿物量达100万t以上, 固定碳平均含量为6.08%, 石墨矿石类型主要为含晶质石墨角岩(李

\* 收稿日期: 2024-02-22 修订日期: 2024-07-24 责任编辑: 石磊

基金项目: 安徽省公益性地质工作“宣城地区晶质石墨矿调查评价(编号: 2022-g-1-6)”项目资助。

第一作者简介: 李小东, 1983年生, 男, 副高级工程师, 硕士, 主要从事矿产勘查与研究工作。Email:echinas@126.com。

勇等,2022)。为此,本文运用多种实验手段及方法,主要对怀宁地区象山石墨矿床的晶质石墨矿物学特征开展研究工作,希望填补长江中下游成矿带安徽段晶质石墨相关研究领域的空白,为进一步分析该区晶质石墨的成矿过程、建立晶质石墨的成矿-找矿模型提供理论基础,并为安徽省其他地区相同层位的晶质石墨找矿及研究提供参考。

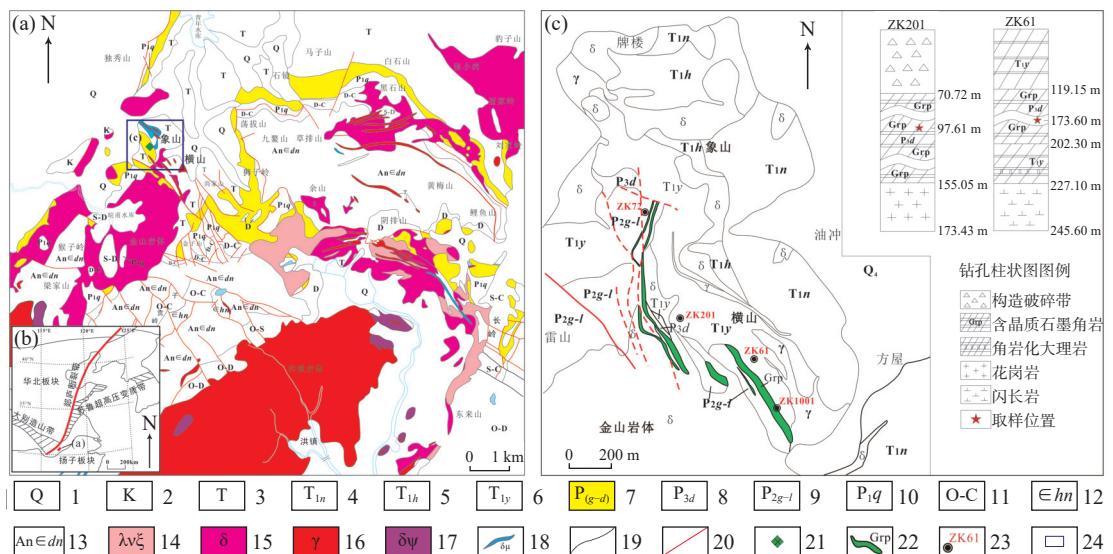
## 1 地质背景

象山石墨矿位于象山—洪镇地区北西部,行政区划隶属安庆市怀宁县石镜乡和黄墩镇管辖,大地构造位置处于扬子板块北西部,郯庐断裂带东侧(图1(a)、(b))。

象山—洪镇地区的地层自前寒武纪董岭群( $An \in dn$ )至白垩纪浦口组( $K_2 p$ )均有出露,局部被第四系覆盖(图1(a))。象山石墨矿主矿体发育于二叠纪孤峰组( $P_{2g}$ )、龙潭组( $P_{2-3} l$ )和大隆组( $P_3 d$ )内,以大隆组为主,龙潭组及孤峰组次之,栖霞组( $P_3 q$ )底部亦有少量分布(李勇等,2022; 石刚等,2023)。二叠纪孤峰组一大隆组在该区中部主要沿象山—余山—阴排山—长岭一线分布,在北部

沿独秀山—马子山—白石山—鲤鱼山一线分布,总体呈近EW向展布,在西侧独秀山—猴子岭、东侧鲤鱼山—长岭一带呈NNE向分布。区内岩浆活动强烈,岩体广泛发育,主要有洪镇、金山、海螺山、月山等多个印支期—燕山期岩体,多期次的岩浆活动是该区地层变质的主要原因,二叠纪地层的角岩化蚀变可能与此有关,而角岩化蚀变是区内晶质石墨矿床的重要找矿标志之一。区内断裂发育,以NW向、NNW向断裂为主,其次为NE向及近EW向断裂。多期次的构造及岩浆活动以及二叠纪碳酸盐层的发育,共同构成了该区石墨矿成矿的地质条件。

象山石墨矿区(图1(c))内出露的地层主要为二叠系—三叠系。二叠纪孤峰组岩性主要为硅质岩、硅质板岩及含石墨角岩;龙潭组岩性为含碳泥质粉砂岩和含石墨角岩;大隆组岩性为含石墨角岩和石英岩等,底部发育含燧石结核大理岩。矿区西侧为梁家冲闪长岩体,南侧及南东侧为金山闪长岩体。区内脉岩以花岗岩为主,其次为煌斑岩脉及闪长岩脉。该矿区共圈出石墨矿带3条、石墨矿体32个。石墨矿带地表分布长约1.5 km,宽>0.5 km(李勇等,2022)。



1.第四系; 2.白垩系; 3.三叠系; 4.三叠纪南陵湖组; 5.三叠纪和龙山组; 6.三叠纪殷坑组; 7.二叠纪孤峰组—大隆组; 8.二叠纪大隆组; 9.二叠纪孤峰组—龙潭组; 10.二叠纪栖霞组; 11.奥陶系—石炭系; 12.寒武纪黄家榜群; 13.前寒武纪董岭群; 14.燕山期石英二长岩; 15.燕山期闪长岩; 16.印支期花岗岩; 17.印支期闪长岩; 18.闪长玢岩脉; 19.地质界线; 20.断层; 21.象山石墨矿; 22.石墨矿体; 23.钻孔及编号; 24.研究区; (a).区域地质简图; (b).研究区大地构造位置图; (c).象山石墨矿区地质简图及部分采样钻孔柱状图(图(c)据李勇等, 2022)

图1 区域及矿区地质简图

Fig. 1 Simplified geology of local and mining area

## 2 样品处理及分析测试

本次采集了4件象山石墨矿床的石墨矿石样品(编号:ZK61-b、ZK201-b、ZK1001-b、ZK72-b),均为钻孔取样(图1(c)),并完成了样品的探针片加工、石墨单矿物挑选等前处理;探针片镜下观察、激光拉曼(Raman)、粉晶衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)及碳同位素分析等测试工作在相关实验室完成。

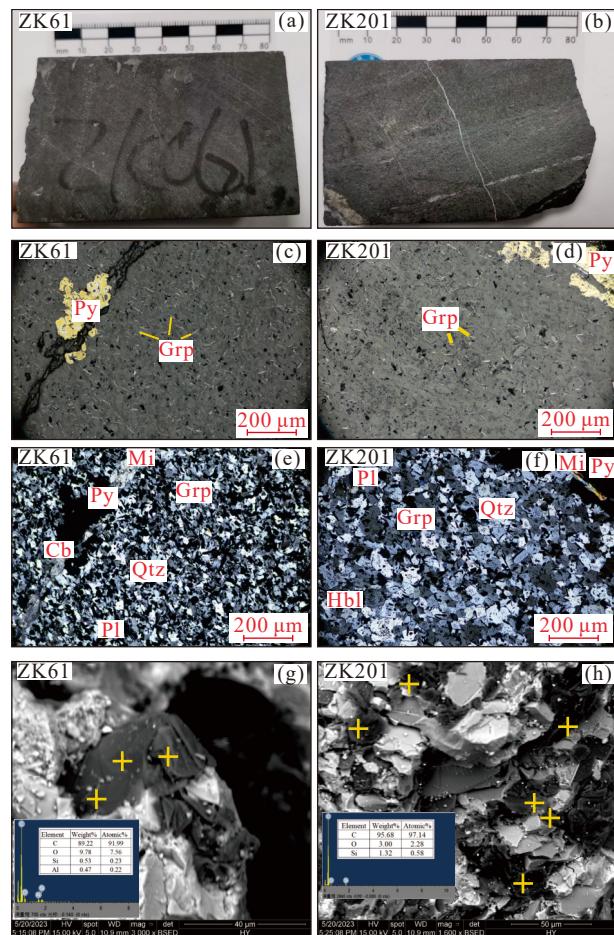
扫描电镜、能谱分析及激光拉曼分析在长安大学成矿作用及其动力学教育部重点实验室完成。扫描电镜及EDS能谱分析实验采用FEI公司Quanta 650型环境扫描电子显微镜,工作电压为15 kV,并采用了英国牛津仪器公司的INCA能谱仪辅助开展石墨矿物半定量确认。激光拉曼分析采用日本Horiba HR-Evolution型显微共焦拉曼光谱仪,误差为 $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ 。

X射线粉晶衍射测试在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成,采用德国Bruker公司生产的D 8 Advance型X射线衍射仪,陶瓷Cu靶,管压为40 kV,电流为40 mA,光源段狭缝为0.6 mm加2.5°索拉狭缝,样品台防散射狭缝为自动模式,样品台转速为15r/min,探测器段狭缝为2.5°索拉狭缝,连续扫描,等效步进角为0.02°,计数时间为0.3”。所得数据通过Powdell converter软件进行转换(Kourkoumelis, 2013),并运用MDI Jade软件进行处理及成图。碳同位素分析在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成,实验采用Thermo Fisher公司生产的MAT253气体同位素比值质谱仪,检测依据为GB/T18340.2—2010([中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化管理委员会, 2010](#)),标准物质采用IAEA-CH3: $\delta^{13}\text{C} = -24.724$ 。将处理好的石墨样品包样上机,通过CF-IRMS测量,氧化还原炉温度为960°C,分析过程插入标准物质做对照,总精度控制在0.2‰以下。

## 3 石墨矿物学特征

### 3.1 矿石岩相学特征

本文所述的石墨矿石样品均为含晶质石墨角岩。矿石(图2(a)、(b))呈深灰色带灰黑色,质地坚硬,具微晶粒状变晶结构、斑状结构,块状构造。



Grp.晶质石墨; Py.黄铁矿; Qtz.石英; Pl.斜长石; Cb.碳酸盐矿物; Mi.云母; Hbl.角闪石; (a)、(b).含晶质石墨矿石; (c)、(d).反射镜下石墨矿物形态; (e)、(f).透射光下矿物形态; (g)、(h).晶质石墨矿物 SEM 背散射图像及EDS分析结果

图2 象山石墨矿矿石特征

Fig. 2 The ore characteristics of Xiangshan graphite deposit

肉眼可见明显的晶质石墨,且总体呈定向排列。

显微镜下观察,矿石的组成矿物主要为斜长石、黑云母、角闪石、石英和晶质石墨,含少量红柱石等(图2(c)、(d)、(e)、(f))。晶质石墨主要呈长条状、叶片状和束状,部分呈弯曲片状,反射非均质性强烈,呈灰色-灰白色,具明显的明暗变化特征,粒径从数微米至数十微米,含量为10%~15%。

扫描电镜结果(图2(g)、(h))显示,矿区晶质石墨已基本结晶成型,矿物呈细鳞片状集合体,或呈窝团状发育于石英、长石等矿物颗粒间隙中;晶质石墨边缘及表面较平整,片径及厚度较小,长轴与短轴区分不明显。能谱分析结果(图2(g)、(h))显示,石墨的碳原子含量为91.99%~97.14%,氧原子含量为2%~8%,含少量的Al、Si等元素,

表明其具有较好的结晶度,质量较高。

### 3.2 激光拉曼分析

激光拉曼分析是一种快速无损地表征材料晶体结构、分析晶体结构有序度与完整性的重要技术手段之一(Mafra et al., 2012; Sforna et al., 2014; 李美芬等, 2009; 吴娟霞等, 2014),也是石墨研究领域的重要实验方法之一,在碳材料的发展历程中具有至关重要的作用(Costa et al., 2008; Kuzmany et al., 2004)。

本文运用Origin2019分析处理软件,对怀宁象山石墨矿石的激光拉曼数据进行处理并对图谱进行分峰拟合(图3)。其中,ZK201孔晶质石墨样品的拉曼特征图谱表现出锐利的G峰与极弱的D<sub>1</sub>峰,出现D峰的倍频峰G'峰,缺失D<sub>2</sub>峰,这与我国其他地区典型晶质石墨矿的石墨拉曼图谱相似。ZK61孔、ZK72孔及ZK1001孔晶质石墨

样品的拉曼图谱表现出锐利的G峰,缺失D<sub>1</sub>峰、D<sub>2</sub>峰,并出现G'峰,这与多层石墨烯的拉曼图谱具有相似性,这个现象有待进一步研究。

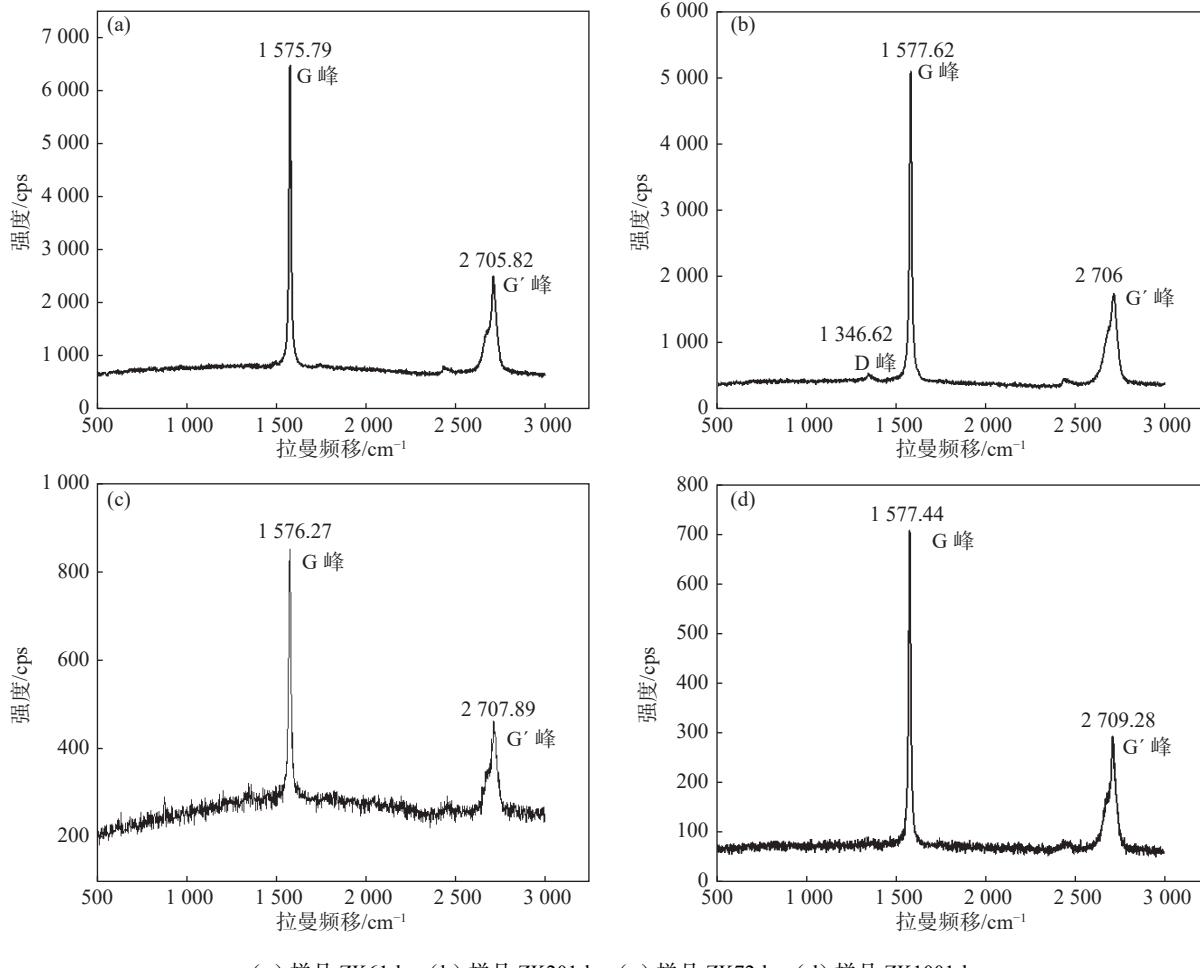
对于激光拉曼的特征参数R,可以通过经验公式(1)(Sforna et al., 2014; 吴娟霞等, 2014)求得

$$R = I_D / I_G, \quad (1)$$

式中:I<sub>D</sub>为拉曼光谱D峰的积分强度;I<sub>G</sub>为拉曼光谱G峰的积分强度。分析结果见表1。

研究认为,I<sub>D</sub>与I<sub>G</sub>的比值R越小,则石墨的矿化程度越高,碳原子结构越有序,对应的G峰强度越大,D峰越不明显而峰值越低(Aoya et al., 2010; Beyssac et al., 2002; Tuinstra-Koenig et al., 1970; van Zuilen et al., 2012)。

由表1和图3可知,ZK201孔的石墨矿石样品G带波峰锐利,中心波数位于1 577.62 cm<sup>-1</sup>处,D<sub>1</sub>带波峰微弱,中心波数位于1 346.62 cm<sup>-1</sup>处,



(a).样品ZK61-b; (b).样品ZK201-b; (c).样品ZK72-b; (d).样品ZK1001-b

图3 怀宁象山石墨矿的晶质石墨拉曼光谱特征

Fig. 3 Raman spectral characteristics of crystalline graphite in Xiangshan graphite mine in Huaining area

同时,无D<sub>2</sub>带波峰,对应的R值约为0.04,反映该样品中石墨晶体结构的有序度与完整性均较好。

类似地,ZK61孔、ZK72孔和ZK1001孔石墨矿石样品的G带波峰亦锐利,中心波数为1 575.79~1 577.44 cm<sup>-1</sup>,无D1峰和D2峰,表明样品中石墨

已具有较高的矿化度及有序的碳原子结构。

此外,表1中本文测试样品G峰的半高宽为15.94~18.04 cm<sup>-1</sup>,而结晶度高的石墨半高宽为15~23 cm<sup>-1</sup>(Sonibare et al., 2010),显示怀宁象山石墨矿的晶质石墨晶体结构有序度较好,石墨结晶度较高。

表1 怀宁象山地区与我国其他典型地区的晶质石墨拉曼特征参数对比

Table 1 Comparison of Raman characteristic parameters of crystalline graphite between Xiangshan of Huaining and other typical areas in China

地区	样品编号	G峰位置/cm <sup>-1</sup>		D峰位置/cm <sup>-1</sup>		G'峰/cm <sup>-1</sup>		R	数据来源
		峰位	半高宽	峰位	半高宽	峰位	半高宽		
怀宁象山	ZK201b	1 577.62	18.04	1 346.62	42.30	2 706.41	74.10	0.04	本文
	ZK61b	1 575.79	15.94	—	—	2 705.82	70.81	—	
	ZK72b	1 576.27	17.97	—	—	2 707.89	63.30	—	
	ZK1001b	1 577.44	16.87	—	—	2 709.28	68.74	—	
内蒙古兴和	XH80G	1 581.7	15.83	1 346.38	2.26	—	—	0.03	鲜海洋等, 2015
黑龙江鸡西	J892G	1 581.7	15.42	1 372.52	4.84	—	—	0.02	

### 3.3 X射线衍射分析

本文石墨样品的X射线衍射分析数据经MDI Jade6软件处理后,得到了特征衍射图谱(图4),晶质石墨表现出2H型石墨特征(Shi et al., 1996)的d<sub>002</sub>、d<sub>100</sub>、d<sub>101</sub>等衍射峰,同时也可见石英等杂质矿物的衍射峰。

对样品衍射峰图谱进行拟合,并经晶胞参数精修后获得了怀宁象山石墨矿晶质石墨样品的晶胞参数(表2)。结果显示,晶质石墨轴长a=0.246 1~0.246 6 nm,c=0.669~0.670 nm,晶胞体积V=0.035 1~0.035 3 nm<sup>3</sup>,与我国其他地区典型石墨矿的石墨晶胞参数对比,具有较高的相似度,同时也与理想六方晶系石墨的晶胞参数(陈蔚然,1990)非常接近。

碳质材料晶体结构接近完善的程度可以通过石墨化度及菱面体多型含量进行评价(陈蔚然,1990)。石墨化度(DG)、石墨鳞片厚度及变质温度估算等XRD衍射分析的相关反演参数可以通过公式(2)~(4)(Baiju et al., 2005; Satish-Kumar et al., 2011; 姜高珍等, 2017)求得,公式(2)为Scherrer公式,用于计算石墨鳞片厚度,公式(3)为Wada等(Baiju et al., 2005; Satish-Kumar et al., 2011)研究日本Ryoke地区泥质岩区域变质作用时,提出的根据碳质材料的XRD特征评估石墨化程度DG的经验方法,并拟合出DG与变质温度T的关

系公式(4)(姜高珍等, 2017):

$$Lc_{(002)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (2)$$

$$DG = \frac{(d_{002} - 3.7)}{\log \left[ \frac{Lc(002)}{1000} \right]} \times 100, \quad (3)$$

$$T = 3.2 \times DG + 280(\text{°C}). \quad (4)$$

公式(2)中:K为Scherrer常数,取值0.89;β是半波峰宽度;θ为衍射角;λ为X射线波长。计算结果见表3。

根据XRD衍射图谱(图4)及反演参数(表3)可知,怀宁象山石墨晶片厚度为37.1~43.3 nm,石墨化度为82~96,变质温度为542.4~587.2 °C,片层间距d<sub>002</sub>为0.334 8~0.335 2 nm,与理想的石墨片层间距(0.335 4 nm)大致相当,表明研究区石墨晶体已具备较完整的晶型,且石墨化度较高。

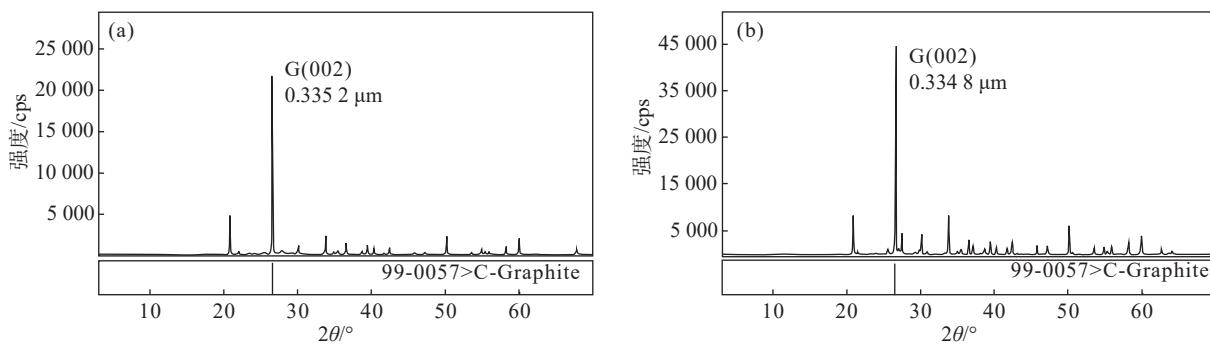
菱面体多型含量可以通过公式(5)~(7)(王克勤, 1990)计算,公式中r为石墨化度、d<sub>002</sub>为晶面间距。计算结果见表4。

$$Rh^{(1)} = 44.311 - 38.7846 \times r, \quad (5)$$

$$Rh^{(2)} = 684.33 \times d_{002} - 2283.002, \quad (6)$$

$$Rh = (Rh^{(1)} + Rh^{(2)}) / 2. \quad (7)$$

对于接触热变质成因的石墨矿来说,蚀变及矿化强弱受岩体影响较大。研究区以北独秀山、东南尚家山(图1(a))一带的二叠系因距离岩体较



(a).样品 ZK61-b; (b).样品 ZK201-b

图4 怀宁象山石墨矿晶质石墨粉晶衍射特征图谱

Fig. 4 Characteristic diffraction pattern of crystalline graphite powder of Xiangshan graphite ore in Huaining

表2 怀宁象山与我国其他地区石墨的晶胞参数对比

Table 2 Comparison of cell parameters of graphite in Xiangshan area of Huaining and other areas in China

产地	样品编号	类型	晶胞参数			数据来源
			a/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>	
怀宁象山	ZK61-b	晶质	0.247	0.670	0.035 3	本文
	ZK201-b		0.246	0.669	0.035 2	
安徽凤阳		晶质	0.246	0.672	0.035 2	李小东等, 2022
山东南墅		晶质	0.246	0.672	0.035 3	王克勤, 1990
湖南鲁塘		隐晶质	0.247	0.674	0.035 5	崔先健等, 2018

表3 怀宁象山与其他典型石墨矿石墨样品 XRD 特征及反演参数统计对比

Table 3 Statistical comparison of XRD characteristics and inversion parameters of graphite samples from Xiangshan, Huaining and other typical graphite mines

产地	样品编号	$\beta(002)/^\circ$	$2\theta/^\circ$	$d_{002}/\text{nm}$	$Lc_{(002)}/\text{nm}$	DG	温度/℃	数据来源
怀宁象山	ZK61-b	0.203	26.568	0.335 2	43.3	96	587.2	本文
	ZK201-b	0.237	26.625	0.334 8	37.1	82	542.4	
内蒙古大乌泥	D01	0.190	26.610	0.334 7	42.5	95	584.0	姜高珍等, 2017
安徽凤阳	JSZK3506	0.213	26.487	0.336 2	28.8	74	516.0	李小东等, 2022
湖南鲁塘		0.324	26.438	0.335 8	43.45	95	—	杨瑞, 2021

表4 典型石墨矿床和象山石墨样品的石墨化度与菱面体多型含量

Table 4 Graphitization degree and 3R polytype content of typical graphite deposits and Xiangshan graphite samples

产地	样品编号	$d_{002}/\text{nm}$	r	Rh <sup>(1)}/%</sup>	Rh <sup>(2)}/%</sup>	Rh/%	数据来源
怀宁象山	ZK61-b	0.335 2	0.957 4	7.18	10.87	9.03	本文
	ZK201-b	0.334 8	0.817 5	12.60	8.13	10.37	
安徽凤阳江山		0.336 2	0.738 8	15.66	17.72	16.69	李小东等, 2022
山东平度		0.336 1	0.775 3	14.24	17.03	15.64	鲜海洋等, 2015
湖南鲁塘		0.335 8	0.953 5	7.33	14.98	11.15	杨瑞, 2021

远或周围没有岩体发育而未见晶质石墨矿化。研究表明, 晶质石墨的变质程度与石墨化度呈正相关, 而与3R多型含量呈负相关(段佳琪, 2017)。

通过对矿石样品的粉晶衍射数据进行反演及

与其他地区典型晶质石墨进行对比可知(表3、表4), 象山矿床的石墨化度(DG)为82~96; 3R多型含量为9.03%~10.37%, 平均值为9.7%, 低于区域变质成因石墨; 峰值变质成矿温度为542.4~

587.2℃, 高于区域变质成因石墨(安徽凤阳), 与接触变质成因的内蒙古大乌淀石墨相当。

#### 4 石墨碳源分析

石墨的碳质来源可以依据碳同位素比值  $\delta^{13}\text{C}$

表5 怀宁象山与内蒙古大乌淀石墨的  $\delta^{13}\text{C}$  分析结果对比

Table 5 Comparison of carbon stable isotope analysis results of graphite between Xiangshan of Huaining and Dawudian of Inner Mongolia

地区	样品编号	石墨产出特征	同位素组成( $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$ )	数据来源
怀宁象山	ZK61-b	角岩中鳞片状石墨	-27.867	本文
	ZK201-b	角岩中鳞片状石墨	-26.926	
	ZK1001-b	角岩中鳞片状石墨	-29.223	
	ZK72-b	角岩中鳞片状石墨	-27.354	
内蒙古大乌淀		鳞片状石墨	-28.6~ -29.4	姜高珍等, 2017

结合不同地质背景中石墨碳同位素组成对比(图5)可知, 象山石墨中的碳质来源应为地层中同源沉积的有机碳质。象山地区的二叠系为1套海陆交互相沉积建造, 石墨碳同位素比值明显负

进行有效区分(Luo et al., 2014; Mizutani et al., 2014; Sanyal et al., 2009)。本文石墨矿物样品的  $\delta^{13}\text{C}$  测定结果见表5,  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-29.223\text{‰} \sim -26.926\text{‰}$ , 平均值为  $(-27.84 \pm 0.06)\text{‰}$  ( $n=4$ ), 数值相对集中, 且偏差较小。

偏, 说明其有机质是在一个封闭的沉积环境中被保存下来的(毋应科, 2022; 赵百胜等, 2007)。研究表明, 变质成因的石墨, 随着变质程度的增强, 碳酸盐岩的碳质部分参与到石墨矿化过程中, 从而导致变质地层中的  $\delta^{13}\text{C}$  值正偏(Luque et al., 2012; Sanyal et al., 2009)。象山石墨矿的  $\delta^{13}\text{C}$  值偏小, 明显低于我国典型的区域变质型晶质石墨, 而与接触变质成因的内蒙古大乌淀石墨相当, 更接近泥炭、沥青、现代有机质等的  $\delta^{13}\text{C}$  水平, 间接地反映出怀宁象山地区二叠系的变质程度较弱。因此, 象山石墨矿的碳质来源可能并不存在岩浆带入的含碳流体及碳酸盐岩分解后的无机碳。

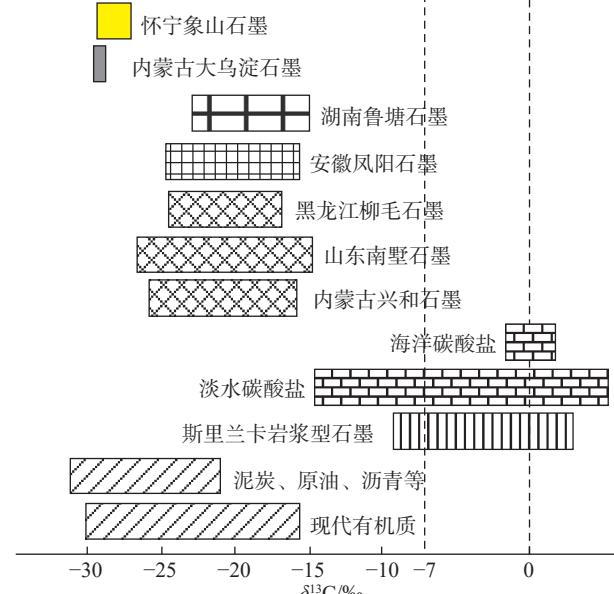
#### 5 结论

(1) 怀宁象山石墨矿的晶质石墨已具备较完整的晶型, 石墨多呈鳞片状集合体, 片径长度从数微米至数十微米, 边缘较平整, 碳原子含量为  $91.99\% \sim 97.14\%$ , 结晶度较好。

(2) 晶质石墨的矿物学特征研究显示, 该矿床的石墨具2H型石墨特征, 轴长  $a=0.246 \sim 0.247\text{ nm}$ ,  $c=0.669 \sim 0.670\text{ nm}$ , 晶胞体积  $V=0.0351 \sim 0.0353\text{ nm}^3$ , 与理想石墨非常接近。石墨鳞片厚度为  $37.1 \sim 43.3\text{ nm}$ , 石墨化度为  $82 \sim 96$ , 估算的石墨成矿变质温度为  $542.4 \sim 587.2\text{ }^\circ\text{C}$ , 3R多型含量为  $9.03\% \sim 10.37\%$ , 平均值为  $9.7\%$ 。石墨已具较高的结晶度及有序且完整的碳原子结构, 拉曼特征图

图5 象山石墨与其他碳质的碳同位素组成对比(Hoefs, 2009; 姜高珍, 2016; 姜高珍等, 2017; 兰心俨, 1981; 李小东等, 2022; 毋应科, 2022)

Fig. 5 Comparison of carbon isotope composition between Xiangshan graphite and other carbonaceous materials (Other information is cited from Hoefs, 2009; Jiang, 2016; Jiang et al., 2017; Lan, 1981; Li et al., 2022; Wu, 2022)



谱与多层石墨烯拉曼图谱具有较高的相似性,显示象山石墨具有进一步研究的价值。

(3)石墨矿石  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-29.223\text{\textperthousand} \sim -26.926\text{\textperthousand}$ ,指示其碳质来源于地层中的生物有机碳,更接近泥炭、沥青和现代有机质等的  $\delta^{13}\text{C}$  水平,可能并不存在岩浆带入的含碳流体及碳酸盐岩分解后的无机碳。 $\delta^{13}\text{C}$  值明显低于区域变质成因的晶质石墨水平,更接近接触变质成因的晶质石墨水平。

**致谢:**感谢审稿专家提出的宝贵修改意见;感谢长安大学徐刚老师、中国科学院地球化学研究所(贵阳)田晶老师、南京大学潘宇观老师在样品测试中给予的支持和帮助;样品采集过程中得到了安徽省地矿局326地质队的大力支持,在此一并表示感谢。

## References

- AOYA M, KOUKETSU Y, ENDO S, SHIMIZU H, MIZUKAMI T, NAKAMURA D, WALLIS S. 2010. Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 28(9): 895-914.
- BACON G E. 1952. The powder diffraction intensities of graphite for X-rays and neutrons[J]. *Acta Crystallographica*, 5(4): 492-499.
- BAI Q, ZHANG S T, WANG W L, WANG Z J. 2015. Variance of graphite import-export volume and price in China for 2003-2012: a time-series analysis[J]. *Resources Policy*, 44: 65-70.
- BAIJU K R, SATISH-KUMAR M, KAGI H, NAMBIAR C G, RAVISANKAR M. 2005. Mineralogical characterization of graphite deposits from Thodupuzha-Kanjirappally Belt, Madurai Granulite Block, southern India[J]. *Gondwana Research*, 8(2): 223-230.
- BEYSSAC O, GOFFÉ B, CHOPIN C, ROUZAUD J N. 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(9): 859-871.
- CHEN W R. 1990. Crystal structure of graphite[J]. *Carbon Techniques*, (4): 39-40 (in Chinese).
- COSTA S, BOROWIAK-PALEN E, KRUSZYŃSKA M, BACHMATIUK A, KALEŃCZUK R J. 2008. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy[J]. *Materials Science-Poland*, 26(2): 433-441.
- CUI X J, LIU Q F, LI K, YU L, WU Y K. 2018. Mineralogical characteristics of coal-based cryptocrystalline graphite in Lutang area, Hunan Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 38(2): 142-151 (in Chinese with English abstract).
- DUAN J Q. 2017. Research on mineralogy and exploitation of microcrystalline graphite from Chenzhou, Hunan Province[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- DUAN J Q, SUN H J, PENG T J. 2016. Mineralogical characteristics of microcrystalline graphite in Chenzhou, Hunan Province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 36(3): 7-14 (in Chinese with English abstract).
- GENERAL ADMINISTRATION OF QUALITY SUPERVISION, INSPECTION AND QUARANTINE OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA, NATIONAL STANDARDIZATION ADMINISTRATION OF CHINA. 2010. GB/T 18340.2-2010 Geochemical Analysis Methods for Geological Samples Part 2: Determination of Stable Carbon Isotopes in Organic Matter by Isotope Mass Spectrometry [S]. Beijing: China Standards Press, 5-8 (in Chinese).
- GUO H Z. 1989. Study on flake graphite in China[J]. *Journal of China Building Materials Academy*, (3): 267-278 (in Chinese with English abstract).
- HOEFS J. 2009. Stable isotope geochemistry[M]. Berlin, Heidelberg: Springer.
- HU S Y, EVANS K, CRAW D, REMPEL K, BOURDET J, DICK J, GRICE K. 2015. Raman characterization of carbonaceous material in the Macraes orogenic gold deposit and metasedimentary host rocks, New Zealand[J]. *Ore Geology Reviews*, 70: 80-95.
- HUANG H B, YUAN J, LING B, BAI X, LI M J, LIU J K. 2023. Technical development of arc-emission spectroscopy and its application in geological sample analysis[J]. *East China Geology*, 44(1): 103-117 (in Chinese with English abstract).
- JIANG G Z. 2016. Gold and graphite deposits prospecting in Bayan Obo rift, Inner Mongolia[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- JIANG G Z, LI Y K, WANG A J, YANG X, YANG B, MA L. 2017. Genetic features of Dawudian graphite deposit in Urad Middle Banner, Inner Mongolia[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 306-316 (in Chinese with English abstract).
- KOURKOUMELIS N. 2013. PowDLL, a reusable .NET component for interconverting powder diffraction data: recent

- developments[M]//O'NEILL L. ICDD annual spring meetings. *Powder Diffraction*, 28: 137-148.
- KUZMANY H, PFEIFFER R, HULMAN M, KRAMBERGER C. 2004. Raman spectroscopy of fullerenes and fullerene-nanotube composites[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824): 2375-2406.
- LAN X Y. 1981. Study on the characteristics of Precambrian graphite-bearing formation and the genesis of graphite deposits in Nanshu, Shandong Province[J]. *Journal of Jilin University*, (3): 30-42 (in Chinese).
- LI X D, DU Y D, XU B, PAN Y G, TIAN J, ZHANG Y Y, XU G, WANG H. 2022. Mineralogical characteristics of crystalline graphite in the Fengyang area of Anhui Province within the eastern Bengbu uplift zone of the southeastern margin of North China Plate[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 41(2): 260-273 (in Chinese with English abstract).
- LI Y, MA D, WU R F. 2022. Geological characteristics and prospecting target of the Xiangshan graphite deposit, Huaining, Anhui Province[J]. *Geology of Anhui*, 32(1): 33-36,92 (in Chinese with English abstract).
- LI M F, ZENG F G, QI F H, SUN B L. 2009. Raman spectroscopic characteristics of different rank coals and the relation with XRD structural parameters[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 29(9): 2446-2449 (in Chinese with English abstract).
- LIU J. 2017. Moving toward the application and industrialization of graphene: processes of graphite formation and graphitic crystal chemistry[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- LUO G M, JUNIUM C K, KUMP L R, HUANG J H, LI C, FENG Q L, SHI X Y, BAI X, XIE S C. 2014. Shallow stratification prevailed for ~1700 to ~1300 Ma ocean: evidence from organic carbon isotopes in the North China Craton[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 400: 219-232.
- LUQUE F J, CRESPO-FEO E, BARRENECHEA J F, ORTEGA L. 2012. Carbon isotopes of graphite: implications on fluid history[J]. *Geoscience Frontiers*, 3(2): 197-207.
- LUQUE F J, PASTERIS J D, WOPENKA B, RODAS M, BARRENECHEA J F. 1998. Natural fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formation[J]. *American Journal of Science*, 298(6): 471-498.
- MAFRA D L, KONG J, SATO K, SAITO R, DRESSELHAUS M S, ARAUJO P T. 2012. Using gate-modulated Raman scattering and electron-phonon interactions to probe single-layer graphene: a different approach to assign phonon combination modes[J]. *Physical Review B*, 86(19): 195434.
- MIZUTANI S, SATISH-KUMAR M, YOSHINO T. 2014. Experimental determination of carbon isotope fractionation between graphite and carbonated silicate melt under upper mantle conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 392: 86-93.
- SANYAL P, ACHARYA B C, BHATTACHARYA S K, SARKAR A, AGRAWAL S, BERA M K. 2009. Origin of graphite, and temperature of metamorphism in Precambrian eastern Ghats Mobile Belt, Orissa, India: a carbon isotope approach[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 36(2-3): 252-260.
- SATISH-KUMAR M, JASZCZAK J A, HAMAMATSU T, WADA H. 2011. Relationship between structure, morphology, and carbon isotopic composition of graphite in marbles: implications for calcite-graphite carbon isotope thermometry[J]. *American Mineralogist*, 96(4): 470-485.
- SFORNA M C, VAN ZUILEN M A, PHILIPPOT P. 2014. Structural characterization by Raman hyperspectral mapping of organic carbon in the 3.46 billion-year-old Apex chert, western Australia[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124: 18-33.
- SHI G, GONG Z, HUANG N, YE J, ZHOU D R, SHAO W, TENG L, LIAO S B, LI J Q. 2023. The main controlling factors of the gas content in the Permian Dalong Formation of the Xuanjing area, the lower Yangtze region: a case study of Gangdi 1 Well[J]. *East China Geology*, 44(1): 93-102 (in Chinese with English abstract).
- SHI H, BARKER J, SAIDI M Y, KOKSBANG R. 1996. Structure and lithium intercalation properties of synthetic and natural graphite[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(11): 3466-3472.
- SONIBARE O O, HAEGER T, FOLEY S F. 2010. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy[J]. *Energy*, 35(12): 5347-5353.
- SUN H J, DUAN J Q, PENG T J. 2017. Study on mineralogical characteristics of microcrystalline graphite. *Bulletin of mineralogy*[J]. *Petrology and Geochemistry*, (36): 37 (in Chinese).
- TUINSTRA F and KOENIG JL. 1970. Raman spectrum of graphite[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3): 1126-1130.
- VAN ZUILEN M A, FLIEGEL D, WIRTH R, LEPLAND A,

- QU Y G, SCHREIBER A, ROMASHKIN A E, PHILIP-POT P. 2012. Mineral-templated growth of natural graphite films [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 83: 252-262.
- WANG K Q. 1989. A preliminary discussion on the basic properties of natural graphite and its relation to the metamorphic grade [J]. *Nonmetallic Geology*, (6): 11-17 (in Chinese with English abstract).
- WANG K Q. 1990. A study on the structure of graphite crystals in Nanshu graphite deposit, Shandong Province [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 10(2): 106-114 (in Chinese with English abstract).
- WU J X, XU H, ZHANG J. 2014. Raman spectroscopy of graphene [J]. *Acta Chimica Sinica*, 72(3): 301-318 (in Chinese with English abstract).
- WU Y K. 2022. Research on the mineralization of graphite in the Lutang coal measures of Hunan Province [D]. Beijing: China University of Mining and Technology (in Chinese with English abstract).
- XIAN H Y, PENG T J, SUN H J, WU X. 2015. Mineralogical characteristics of some typical graphite samples in China [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(3): 395-405 (in Chinese with English abstract).
- YANG R. 2021. Study on the microstructure characteristics of coal bearing graphite—taking the Lutang mining area in Hunan Province as an example [D]. Handan: Hebei University of Engineering (in Chinese with English abstract).
- ZHAO B S, LIU J J, WANG J P, ZHAI Y S, PENG R M, WANG S G, SHEN C L. 2007. Trace elements geochemistry of the black rock series from Bayan Obo Group and their geological implications [J]. *Geoscience*, 21(1): 87-94 (in Chinese with English abstract).
- ZHAO W Z, XIE X, ZHANG B B, ZHANG J T, HE T. 2024. Application of deep eutectic solvent extraction in eco-geochemical sample analysis [J]. *East China Geology*, 45(1): 78-87 (in Chinese with English abstract).
- 陈蔚然. 1990. 石墨的晶体结构 [J]. 炭素技术, (4): 39-40.
- 崔先健, 刘钦甫, 李阔, 余力, 毋应科. 2018. 湖南鲁塘煤系晶质石墨矿物学特征 [J]. 矿物学报, 38(2): 142-151.
- 段佳琪. 2017. 湖南郴州微晶石墨矿物学及开发利用研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学.
- 段佳琪, 孙红娟, 彭同江. 2016. 湖南郴州微晶石墨的矿物学特征 [J]. 矿物岩石, 36(3): 7-14.
- 郭海珠. 1989. 中国鳞片石墨的研究 [J]. 水泥与房建材料, (3): 267-278.
- 黄海波, 袁静, 凌波, 白晓, 李民敬, 刘建坤. 2023. 电弧发射光谱技术发展及其在地质领域的应用 [J]. 华东地质, 44(1): 103-117.
- 姜高珍. 2016. 内蒙古白云鄂博裂谷系金矿石墨矿成矿预测综合研究 [D]. 北京: 中国地质大学.
- 姜高珍, 李以科, 王安建, 杨轩, 杨彪, 马莉. 2017. 内蒙古乌拉特中旗大乌淀石墨矿成因特征分析 [J]. 地学前缘, 24(5): 306-316.
- 兰心伟. 1981. 山东南墅前寒武纪含石墨建造的特征及石墨矿床的成因研究 [J]. 长春地质学院学报, (3): 30-42.
- 李小东, 杜玉雕, 徐波, 潘宇观, 田晶, 张宜勇, 徐刚, 汪欢. 2022. 华北板块东南缘蚌埠隆起带东段安徽凤阳地区晶质石墨矿物学特征研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 41(2): 260-273.
- 李勇, 马冬, 吴仁飞. 2022. 安徽怀宁象山石墨矿床地质特征及找矿方向 [J]. *安徽地质*, 32(1): 33-36, 92.
- 李美芬, 曾凡桂, 齐福辉, 孙蓓蕾. 2009. 不同煤级煤的 Raman 谱特征及与 XRD 结构参数的关系 [J]. 光谱学与光谱分析, 29(9): 2446-2449.
- 刘剑. 2017. 天然石墨的成因、晶体化学特征及对石墨烯产业化的约束 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京).
- 石刚, 龚赞, 黄宁, 叶隽, 周道容, 邵威, 滕龙, 廖圣兵, 李建青. 2023. 下扬子宣泾地区二叠系大隆组页岩含气量主控因素分析——以港地 1 井为例 [J]. 华东地质, 44(1): 93-102.
- 孙红娟, 段佳琪, 彭同江. 2017. 微晶石墨的矿物学特征研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, (36) 增刊: 37.
- 王克勤. 1989. 石墨矿物的一些基本性质及与变质程度关系初探 [J]. 建材地质, (6): 11-17.
- 王克勤. 1990. 山东南墅石墨矿石墨晶体结构的研究 [J]. *矿物学报*, 10(2): 106-114.
- 吴娟霞, 徐华, 张锦. 2014. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用 [J]. 化学学报, 72(3): 301-318.
- 毋应科. 2022. 湖南鲁塘煤系石墨成矿作用研究 [D]. 北京: 中国矿业大学.
- 鲜海洋, 彭同江, 孙红娟, 吴逍. 2015. 我国若干典型石墨矿山石墨的矿物学特征 [J]. 矿物学报, 35(3): 395-405.
- 杨瑞. 2021. 煤系石墨微观结构特征研究-以湖南鲁塘矿区为例 [D]. 邯郸: 河北工程大学.
- 赵百胜, 刘家军, 王建平, 翟裕生, 彭润民, 王守光, 沈存利. 2007. 白云鄂博群黑色岩系微量元素地球化学特征及地质意义 [J]. *现代地质*, 21(1): 87-94.
- 赵文志, 谢旭, 张兵兵, 张锦涛, 何添. 2024. 深共晶溶剂在生态地质样品分析中的应用研究 [J]. 华东地质, 45(1): 78-87.

## 附中文参考文献

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准  
化管理委员会. 2010. GB/T18340.2—2010 地质样品有机

地球化学分析方法 第2部分: 有机质稳定碳同位素测定  
同位素质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 5-8.

## Study on the mineralogical characteristics of crystalline graphite from Xiangshan graphite deposit in Huaining County, Anhui Province

LI Xiaodong<sup>1</sup>, LI Yong<sup>2</sup>

(1. Geological Survey of Anhui Province(Anhui Institute of Geological Science), Hefei 230001, Anhui, China;  
2. 326 Geological Prospecting Party, Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration of  
Anhui Province, Anqing 246003, Anhui, China)

**Abstract:** In this paper, the researchers have employed a variety of analytical testing methods and research techniques to conduct the first study on the crystalline graphite mineralogical characteristics of Xiangshan graphite deposit in Huaining County, Anhui Province. The crystalline graphite of the Xiangshan deposit has a relatively complete crystal form and appears as flake aggregates. Energy spectrum analysis shows that the content of C atom in the crystalline graphite ranges from 91.99% to 92.74%. Laser Raman spectroscopy shows that graphite has a high degree of crystallinity and an orderly complete carbon atomic structure. Its laser Raman characteristic spectrum lacks D<sub>1</sub> and D<sub>2</sub> peaks, similar to the Raman spectroscopy in graphene. Powder X-ray diffraction (XRD) reveals that the crystalline graphite exhibits characteristics of 2H type graphite, with an axis length a=0.246 1~0.246 6 nm, c=0.669 3~0.670 0 nm, and a unit cell volume V=0.035 1~0.035 29 nm<sup>3</sup>. The thickness of graphite flake varies from 37.1~43.3 nm, the degree of graphitization 82~96, the estimated metamorphic temperature 542.4~587.2 °C, the content of 3R polymorphism 9.03%~10.37% and δ<sup>13</sup>C value -29.223‰~-26.926‰. These findings all suggest that the graphite carbon derived from bio-organic carbon deposited in the strata, which is closer to the level of peat and modern organic matter. Besides, there is no evidence of carbon-containing fluid brought in by magma and inorganic carbon resulting from carbonate rock decomposition.

**Key words:** Huaining County, Anhui Province; Xiangshan graphite deposit; crystalline graphite; mineralogical characteristics