

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2020.03.020

陕西商南湘河晶质石墨矿床地质特征与成因探讨

蔡文春¹, 曾忠诚^{1,2}, 宋曙光³, 李景晨¹, 吴昊¹, 陈艳⁴

(1. 陕西省矿产地质调查中心, 陕西 西安 710068; 2. 陕西省地质调查院, 陕西 西安 710054; 3. 陕西省矿产资源调查评审指导中心, 陕西 西安 710082; 4. 陕西省地质调查规划研究中心, 陕西 西安 710068)

摘 要:新发现的商南湘河晶质石墨矿位于秦岭-大别新元古—中生代造山带, 赋存于新太古界—古元古界陡岭岩群湘河片麻岩中, 目前圈定晶质石墨矿体 33 条, 初步估算晶质石墨矿物量达超大型规模。笔者在成矿地质背景、矿床地质特征、矿床地球化学、矿石矿物赋存状态及特征研究的基础上, 对矿床的成因进行了初步探讨, 对找矿标志进行总结。研究表明: 含矿岩性主要为石墨(黑云)斜长片麻岩, 原岩为富含碳质的细碎屑岩, 石墨中的碳质来源主要为生物有机碳, 矿床成因类型为区域变质型, 后期热液变质及构造改造特征明显。

关键词:晶质石墨矿; 地质特征; 矿床成因; 商南湘河

中图分类号:P611.3; P619.2

文献标志码:A

文章编号:1009-6248(2020)03-0220-13

Geological Characteristics and Genesis of the Xianghe Crystalline Graphite Deposit in Shangnan County of Shaanxi Province

CAI Wenchun¹, ZENG Zhongcheng^{1,2}, SONG Shuguang³, LI Jingchen¹, WU Hao¹, CHEN Yan⁴

(1. Shaanxi Mineral Resources and Geological Survey, Xi'an 710068, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Institute of Geological Survey, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 3. Shaanxi Mineral Resources Investigation and Evaluation Guidance Center, Xi'an 710082, Shaanxi, China; 4. Shaanxi Geological Survey and Planning Research Center, Xi'an 710068, Shaanxi, China)

Abstract: The newly discovered Xianghe crystalline graphite deposit is located in the Qinling-Dabie orogenic belt, hosted in Neoarchean-Paleoproterozoic Douling Group Xianghe gneiss. 33 crystalline graphite ore bodies have been circumscribed here and the mineral content is preliminarily estimated to be a massive scale. This paper discussed the genesis of the deposit and summarized the prospecting criteria on the basis of the metallogenic background, Geological features of the ore deposit, geochemistry of mineral deposits and geochemistry characteristics, and the occurrence state and characteristics of ore mineral. Research shows that the ore-bearing rock is graphite-bearing plagioclase gneiss. The Carbon sources of the graphite deposit are derived from organic matter. Comprehensive studies of the Xianghe crystalline graphite deposit show that the genetic type of the deposit is regional metamorphic-type graphite deposit, and it has a later distinctive hydrothermal and tectothermal transformation.

收稿日期: 2020-01-22; 修回日期: 2020-04-06

基金项目: 陕西省公益性地质项目“陕西省商南赵川-湘河一带晶质石墨矿调查评价”(20170103)

作者简介: 蔡文春(1987-), 男, 工程师, 从事基础地质调查与矿产勘查及研究工作。E-mail: geo_cai@163.com

Keywords: crystalline graphite deposit; geological feature; ore genesis; Xianghe in Shangnan County

石墨是一种特殊的非金属材料,广泛应用于化工、冶金、国防、核工业等领域(王广等,2017)。近年来,石墨功能材料在新能源、新材料等高科技、新技术领域取得了一系列引人注目的成果。

以往,认为陕西省石墨矿主要分布在小秦岭、北秦岭、佛坪隆起及周边,主要含矿层位为新太古界太华岩群、古元古界长角坝岩群、秦岭岩群和陇山岩群、中新元古界宽坪岩群、志留系黑色岩系和石炭系煤系地层等(李方周等,2017;寿立永,2018)。陕西省矿产地质调查中心承担的“陕西省商南赵川—湘河一带晶质石墨矿调查评价”项目在南秦岭东部商南湘河地区新太古界—古元古界陡岭岩群中新发现晶质石墨矿,圈定晶质石墨矿体33条,晶质石墨资源量达超大型规模。笔者在成矿地质背景、矿床地

质特征、矿床地球化学、矿石矿物赋存状态及特征研究的基础上,探讨矿床成因,总结找矿标志。

1 区域成矿地质背景

商南湘河晶质石墨矿地处秦岭—大别新元古—中生代造山带,位于南秦岭边缘海盆的古老结晶基底陡岭—两陨穹隆核部(图1)。经历了新太古代—古元古代原始陆壳形成(2 800~1 800 Ma),中元古代—青白口纪原始陆壳裂解与拼合(1 800~780 Ma),南华纪—中三叠世超大陆裂解和增生造山(780~227 Ma),晚三叠—全新世上叠盆地和陆内造山(227~现代),形成了现今的构造格局(陕西省地质调查院,2017)。

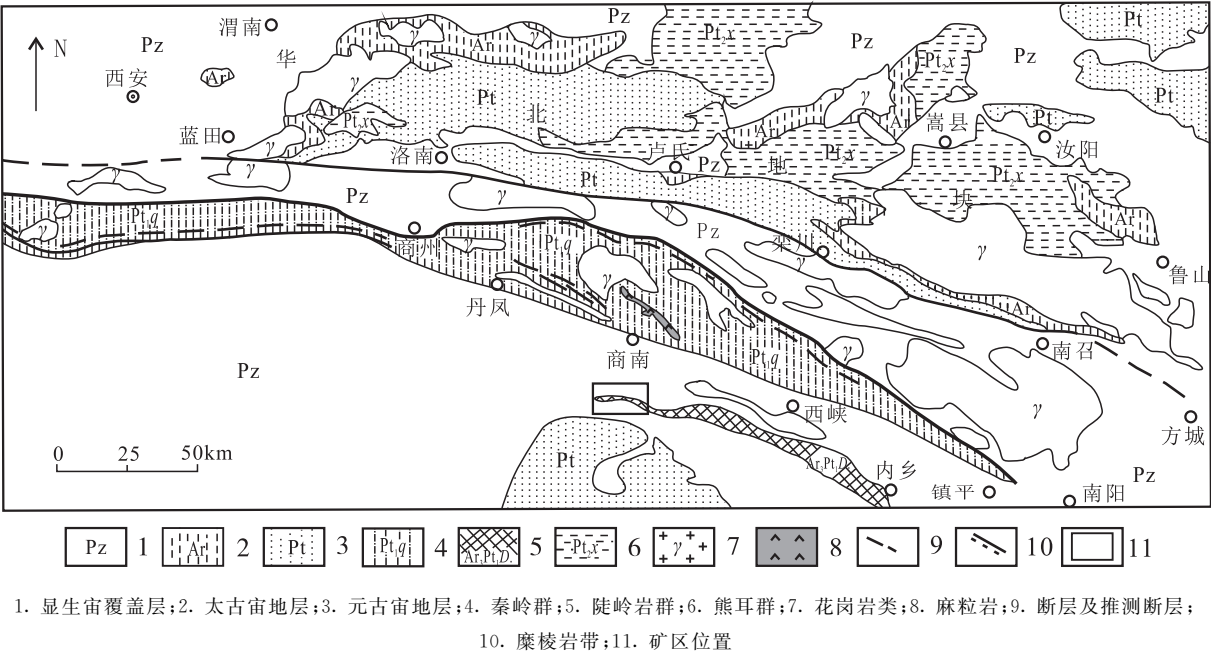


图1 东秦岭区域地质简图(据刘敬党等,2017 改编)
Fig. 1 Geological sketch map of the east Qinling area (Modified from LIU, et al., 2017)

新太古代—古元古代早期原始地壳增生期,形成了一套含碳、富铝陆源碎屑—碳酸盐岩表壳岩系,对石墨的空间分布具有重要的控制作用。

经历长期、多体制、复杂的构造演化过程,变质变形强烈,成矿条件优越,形成了浙川县五里梁、长岭沟、小陡岭等石墨矿床(曹芳芳等,2012;谢小芳等,2015;刘新新,2015),构成南秦岭山阳—西峡石墨

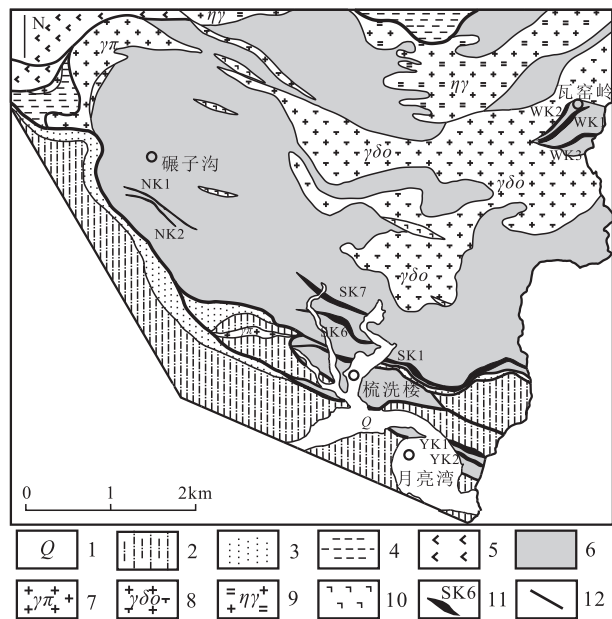
矿带(刘敬党等,2017)。新发现的商南湘河晶质石墨矿处于该矿带西段。

2 矿区地质特征

2.1 地层

研究区出露地层主要为新太古界—早元古界陡

岭岩群(Ar_3Pt_1D),少量新元古界耀岭河岩组(Pt_3y)、下震旦统陡山沱组(Z_1d)和上震旦统灯影组(Z_2dn)(图2)。陡岭岩群(Ar_3Pt_1D)新元古代(780~840 Ma)经历了中压高角闪岩相(650~730℃、0.8~1.2 GPa)变质作用(胡娟,2015),为一套中、深变质岩系,由变质深成岩和变质表壳岩组成,为孔兹岩系(刘新新,2015)。根据岩性组合细分为湘河片麻岩(Ar_3Pt_1Xgn)、楼房沟角闪岩(Ar_3Pt_1Lam)、红岩沟大理岩(Ar_3Pt_1Hmb)和转路沟石英岩(Ar_3Pt_1Zgt)4个非正式填图单元。研究区只出露湘河片麻岩(Ar_3Pt_1Xgn)和楼房沟角闪岩(Ar_3Pt_1Lam)。其中湘河片麻岩(Ar_3Pt_1Xgn)为晶质石墨赋矿层位,岩性主要为含石榴子石黑云斜长片麻岩、石墨斜长片麻岩、含石墨黑云斜长片麻岩、混合岩化黑云斜长片麻岩和石墨片岩等,发育大量中酸性、基性脉体和条带状混合岩化。



1. 第四系;2. 灯影组;3. 陡山沱组;4. 耀岭河岩组;5. 陡岭岩群楼房沟角闪岩;6. 陡岭岩群湘河片麻岩;7. 花岗斑岩;8. 英云闪长岩;9. 二长花岗岩;10. 辉绿岩;11. 晶质石墨矿体;12. 断层

图2 商南湘河石墨矿区地质图

Fig. 2 Geological map of Xianghe graphite mining area in Shangnan

2.2 构造

区域上主构造线为北西西向,形成了一系列向北逆冲的叠瓦状构造(朱广彬等,2007),区域性深大断裂均具有多期次、长期活动的特征(李文勇等,

2004)。矿区主要表现为断裂构造,有湘河-月亮湾断裂和耀岭河-楼房沟断裂。湘河-月亮湾逆冲断裂主断面倾向北北东—北东,倾角 $40^{\circ}\sim 70^{\circ}$,断裂带宽约100 m,断裂带内主要为挤压透镜体、片理化带,并保留有早期韧性变形构造特征;耀岭河-楼房沟断裂近东西向,发育10~200 m宽糜棱岩带,晚期由北向南逆冲的脆性断裂叠加在韧性变形带之上,形成挤压破碎带、构造透镜体等。

2.3 岩浆岩

区内岩浆活动较强烈,主要有柳树沟岩体和梳洗楼岩体。

柳树沟岩体呈不规则的小岩株近东西向展布(图2),侵位于陡岭岩群湘河片麻岩(Ar_3Pt_1Xgn),主要岩性为二长花岗岩和花岗斑岩,发育不同程度的片(麻)理化,片(麻)理与围岩片麻理一致。通过锆石 SHRIMP U-Pb 年代学研究,岩体侵位年龄为 $(1\ 207\pm 30)$ Ma,并认为柳树沟岩体形成于晋宁期陆缘弧环境(陕西省矿产地质调查中心,2018)。

梳洗楼岩体呈不规则状展布于柳树沟岩体南侧,主要岩石类型为英云闪长岩、奥长花岗岩和花岗闪长岩,为TTG岩套。通过锆石 U-Pb 测年获得锆石的结晶年龄 (871 ± 11) Ma,即岩体的侵位时代为新元古代(陕西省矿产地质调查中心,2018)。

3 矿床地质特征

3.1 矿体地质特征

矿区圈定晶质石墨矿体33条,主矿体5条,分别为SK1、SK7、YK4、WK3和HK1矿体。矿体走向以北西西—南东东向为主,局部为北东—南西,矿体呈似层状、层状、透镜状,总体较连续,矿体长480~2 994 m,平均厚度2.04~50.48 m,固定C品位为2.83%~11.83%。主要矿体特征详见表1。

矿体均赋存于陡岭岩群湘河片麻岩(Ar_3Pt_1Xgn)中,含矿岩性为灰黑色含石墨(黑云)斜长片麻岩和石墨片岩;矿体顶、底板围岩多为黑云斜长片麻岩,界线清晰,与矿体呈渐变过渡或互层。矿带内岩浆岩脉体较发育(图3a),一类为早期条带状混合岩化脉体,颜色较浅,宽度2~50 cm,岩性为英云闪长岩,与含石墨黑云斜长片麻岩呈条带状夹互产出,产状与片麻理一致;另一类为晚期侵入的脉体,宽度一

般 0.5~5 m,岩性为花岗岩,产状与片麻理斜交。(面),在多期构造应力的作用下,发育脆-韧性断裂
矿体总体产状较稳定,但石墨含矿层为应力薄弱带(图 3b)。

表 1 湘河矿区主要矿体特征表
Tab. 1 The characteristics of the major orebodies in Xianghe Crystalline graphite deposit

编号	形态	长度(m)	平均厚度(m)	平均品位 固定 C(%)	产状(°)
SK1	带状、似层状	2 994	29. 87	7. 93	358~22∠33~80 局部 165~255∠25~85
SK7	似层状	1 683	31. 34	9. 69	351~50∠23~65
YK4	似层状	1 203	12. 83	4. 25	10∠51
WK3	似层状	818	42. 80	10. 34	280~350∠41~73
HK1	似层状	1 327	33. 01	5. 61	346~15∠58~75

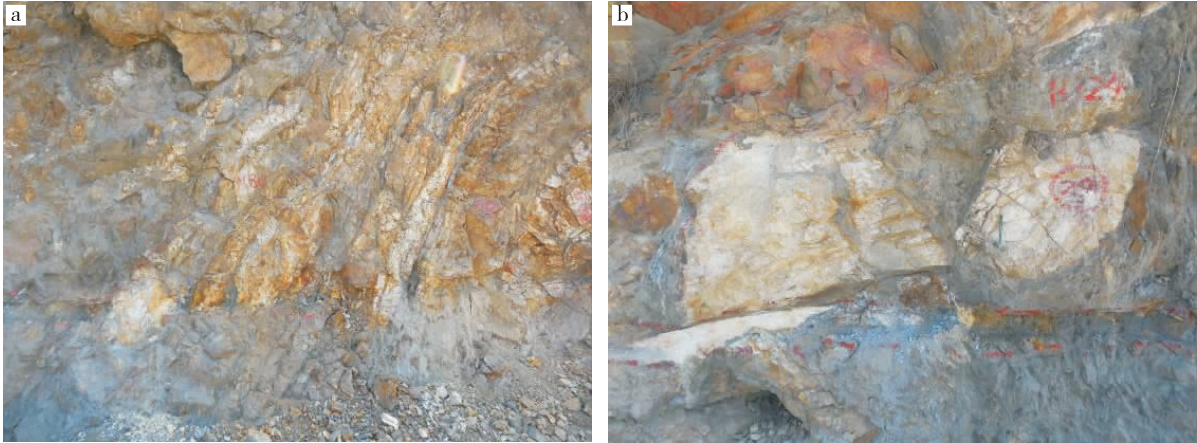


图 3 晶质石墨矿体与脉体宏观特征图
Fig. 3 Macroscopic characteristics of the crystalline graphite orebody and veins

3.2 矿石质量特征

3.2.1 矿石矿物组成

湘河晶质石墨矿床的含矿岩性主要为石墨(黑云)斜长片麻岩,其次为石墨片岩。

石墨(黑云)斜长片麻岩:新鲜矿石呈灰黑色-深灰色,鳞片、粒状变晶结构,弱片麻状-条纹状片状构造;岩石主要由斜长石(10%~45%)、石英(10%~20%)、黑云母(5%~20%)和石墨(10%~35%)组成,另见少量白云母、绢云母和微量黄铁矿、赤铁矿。石墨在镜下呈浅棕灰色,反射率约 5%~20%,具特强的双反射和非均质性,大片晶可见波状消光,大部分呈半自形晶片状结构和他形晶板状粒状结构,浸染状构造(图 4a)、条带-皱纹状构造(图 4b),且具有

一定的定向性,延长方向和矿石片麻理方向一致;斜长石、石英均为他形粒状,定向拉伸特征明显,部分可见聚片双晶,为更长石;黑云母、白云母、绢云母为片状、鳞片状,多与石墨伴生,定向分布。石墨(黑云)斜长片麻岩型晶质石墨矿石粉晶 X 衍射物相半定量分析结果见表 2,与光薄片镜下鉴定结果一致。

石墨片岩:新鲜矿石呈灰黑色,显微鳞片、粒状变晶结构,片状构造,主要由石墨、绢云母和石英组成,少量金红石,以及个别的黄铁矿;石英呈他形粒状;绢云母呈鳞片状、条带状定向分布;石墨多呈短板状和薄片状;金红石呈柱状,顺石墨条带分布,是石墨同构造期的矿物。

表 2 晶质石墨矿石 X 衍射定性半定量分析结果表(%)

Tab. 2 X-ray diffraction (XRD) analysis results of the Xianghe crystalline graphite ore(%)

序号	石英	云母	蒙脱石	斜长石	高岭石	透辉石	钠铁钒	闪石	楣石	菱铁矿	黄铁矿	针铁矿	金红石	石墨
1	37.3	4.4	\	12.6	\	\	2.5	\	0.9	\	\	\	\	42.3
2	37.7	8.0	21.3	16.8	\	2.0	\	\	\	0.3	\	0.3	\	32.7
3	39.5	11.5	\	7.4	1.4	6.3	\	\	\	\	\	\	\	33.9
4	45.5	10.7	\	9.1	4.6	0.6	1.0	\	\	\	\	\	\	28.5
5	32.4	5.3	\	10.1	13.0	0.5	0.5	0.3	\	\	1.0	3.0	1.4	32.5
6	16.3	2.0	\	41.7	\	\	1.1	0.8	\	\	\	\	\	38.1

注:测试单位为国土资源部西安矿产资源监督检测中心。

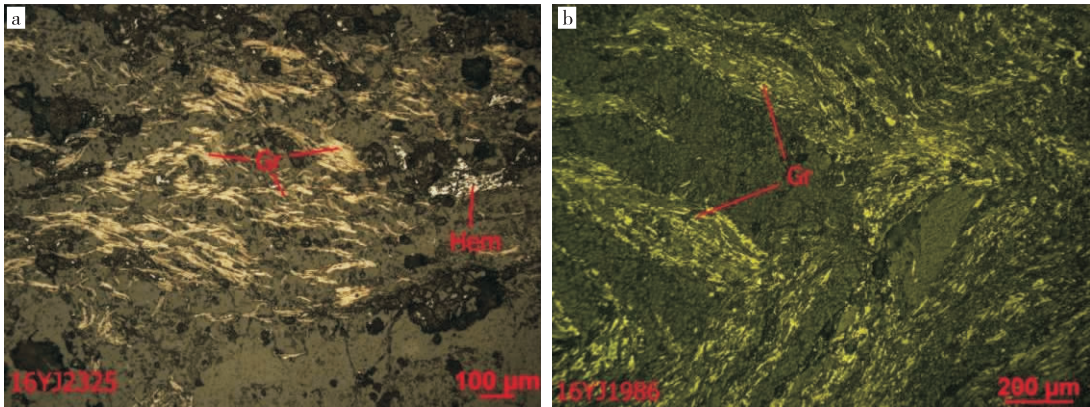


图 4 晶质石墨矿显微照片

Fig. 4 Macro features of the crystalline graphite ore

3. 2. 2 石墨矿物特征

在西南科技大学分析测试中心采用场发射扫描电镜对石墨矿石进行显微形貌分析,并用能谱仪进行能谱测试。显微形貌的 SEM 图中石墨均呈片层状(图 5),集合体为板层状,可见一组极完全节理,

鳞片表面较为平整,片径为 3.5~75 um。石墨样品的 EDS 半定量成分分析结果见表 3,其主要成分为 C,其次含有 O 和少量 Al、Si、K、Fe、Na 等,天然石墨中除 C 以外,其他元素主要与样品中石英等杂质矿物有关,其次还与石墨结构中引入杂质元素有关。

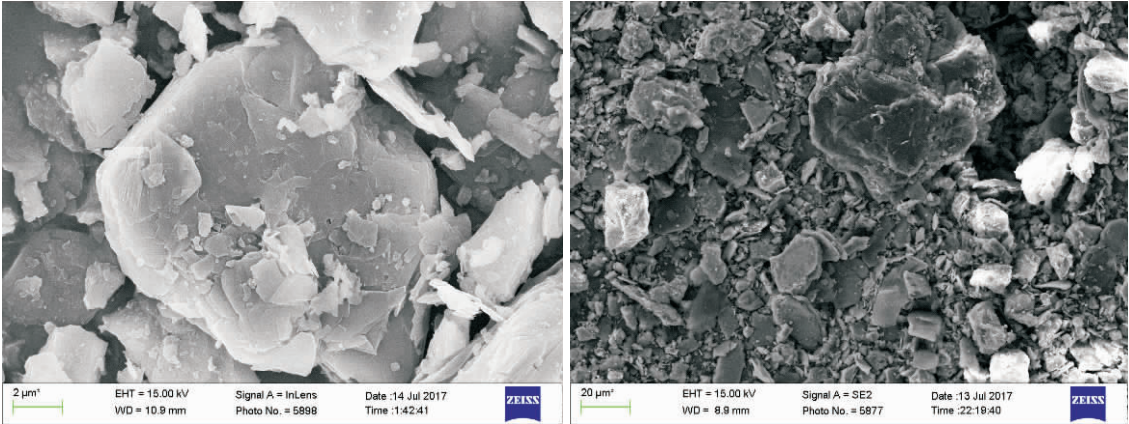


图 5 晶质石墨样品的 SEM 图

Fig. 5 SEM images for crystalline graphite samples

表 3 晶质石墨 EDS 半定量成分分析结果表(%)
Tab. 3 EDS analysis results of the Xianghe crystalline graphite ore(%)

样品序号	C	O	Al	Si	K	Fe	Na
1	47.49	38.69	1.65	10.27	0.33	0.81	0.77
2	67.22	24.89	1.66	4.55	0.39	1.29	0.00
3	55.77	31.68	2.92	6.70	0.72	2.20	0.00
4	55.00	31.51	2.53	8.72	1.05	1.18	0.00
5	68.93	24.53	1.11	4.34	0.22	0.60	0.27
6	51.11	37.03	1.98	7.87	0.49	0.83	0.70

注:测试单位为西南科技大学分析测试中心。

采用德国 Zeiss Libra200FE 型透射电镜对样品进行显微形貌和电子衍射分析。晶质石墨样品在 TEM 下呈片状颗粒(图 6a),通过放大可直接获得清晰的 a-b 方向的晶格条纹像(图 6b)。在电子束垂直于晶质石墨鳞片片层方向入射的电子衍射图案中, *hko* 面网的衍射斑点呈典型的六方形(图 6c),说明石墨样品中各鳞片为单晶石墨,且石墨晶体结构较完善;石墨矿的矿物学特征研究表明,石墨化程度在 0.508~0.732(周小康等,2019)。上述特征与中国典型石墨矿山内蒙兴和黄土夭石墨矿及吉林磐石石墨矿石墨的矿物学特征基本一致(鲜海洋等,2015)。

3.3 矿石类型及品级

矿石固定碳单样含量为 2.5%~21.27%,矿床平均品位为 7.73%,矿石矿物组成较简单,伴生 V₂O₅, V₂O₅ 平均品位为 0.22%。区内矿石薄片镜下片度统计结果见表 4,石墨片径最大为 0.35 mm,最小为 0.001 mm,Ⅱ号矿段石墨片径主要集中在 0.075~0.147 mm,其他矿段则主要集中在 0.001~0.045 mm。石墨片度统计结果显示,条带状混合岩

化脉体密集发育地段石墨具有富集及结构变粗的特征,而断裂发育部位石墨片径相对较小。说明后期条带状混合岩化作用促使石墨进一步结晶长大,而断裂构造层次相对较浅,变质作用温度及压力较低;晚期脆性断裂对石墨晶体主要起破碎作用。

根据矿石的物质成分、结构、构造及石墨矿物特征,研究区矿石自然类型主要为石墨(黑云)斜长片麻岩型矿石,工业类型为晶质(鳞片状)石墨矿石。

4 矿床地球化学

4.1 主量元素特征

矿区晶质石墨矿石的化学成分分析结果见表 5,具有高 Si、Al,低碱,低 Ca、Mg 的特点,A/CNK 均大于 1.1,平均为 2.54,显示有独立硅铝矿物存在。石墨斜长片麻岩在 si-(al+fm)-(c+alk)图(SIMONEN A,et al.,1953)上投点落入泥质、砂质沉积岩区(图 7a),在 Zr/TiO₂-Ni 图解(WINCHESTER J A,et al.,1980)上全部落入沉积岩区(图 7b)。

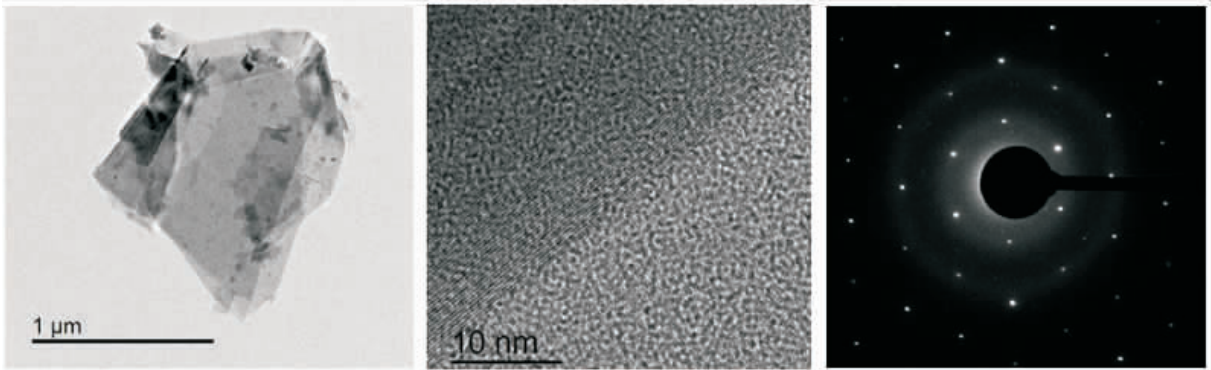


图 6 晶质石墨样品的 TEM 图

Fig. 6 TEM images for crystalline graphite samples

表 4 晶质石墨矿片度统计结果
Tab. 4 Statistical results of wafer degree in crystalline graphite ore

矿石类型	粒级(mm)	I 号矿段(%)	II 号矿段(%)	III 号矿段(%)
隐晶质	<0.001	0.1	/	0.5
晶质	0.045~0.001(~325 目)	40.8	4.6	97.3
	0.075~0.045(200~325 目)	50.7	28	1.9
	0.147~0.075(100~200 目)	8	49.5	0.3
	0.287~0.147(50~100 目)	0.41	17.9	/

注:测试单位为国土资源部西安矿产资源监督检测中心。

表 5 晶质石墨矿石主量元素分析结果(%)
Tab. 5 Major elements data of the Xianghe crystalline graphite ore(%)

序号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	烧失量	固定碳	A/CNK
1	69.78	12.40	1.30	0.02	0.09	6.53	0.34	0.05	0.02	0.78	9.14	6.97	1.10
2	63.19	14.51	3.04	1.71	0.25	2.41	3.60	0.03	0.07	1.49	9.94	5.98	1.75
3	61.14	10.14	2.09	1.08	0.03	0.01	1.97	0.01	0.04	0.71	23.23	10.70	4.60
4	58.67	14.57	3.57	1.02	0.09	1.76	1.50	0.04	0.03	0.82	18.06	11.85	3.11
5	60.71	11.74	7.15	0.83	0.07	1.60	2.54	0.05	0.03	0.74	14.65	7.14	2.13
平均值	62.70	12.67	3.43	0.93	0.11	2.46	1.99	0.04	0.04	0.91	15.00	8.53	2.54

注:测试单位为核工业二〇三研究所分析测试中心。

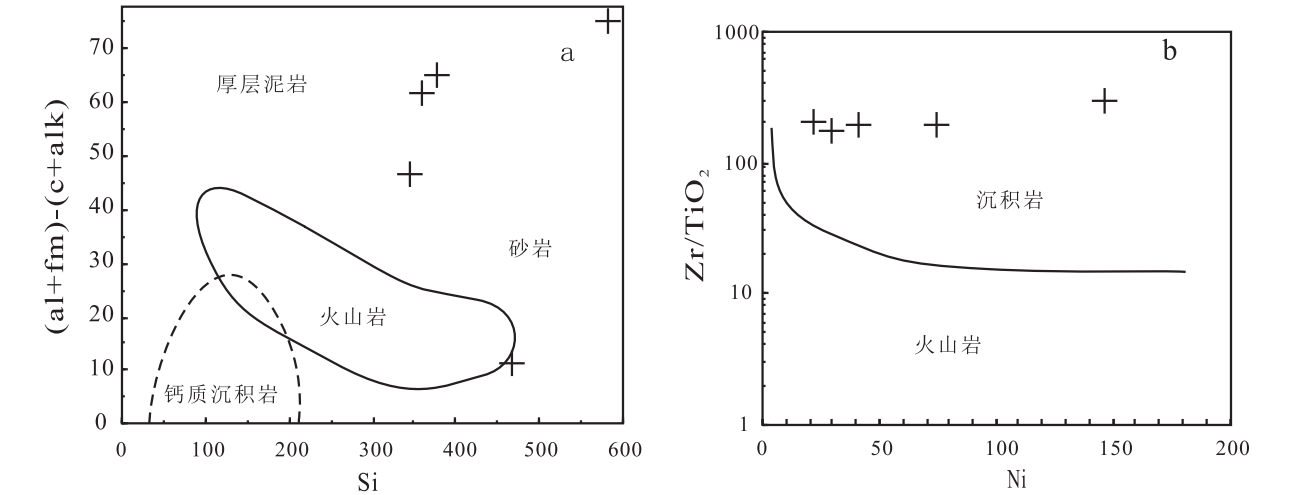


图 7 (a)Si-(al+fm)-(c+alk)图解(据 A Simonen,1953)和(b)Zr/TiO₂-Ni 图解(据 J A WINCHESTER ,et al. ,1980)
Fig. 7 (a)Si-(al+fm)-(c+alk) (After SIMONEN A,1953)and (b)Zr/TiO₂-Ni diagram(After WINCHESTER J A, et al. , 1980) of the Xianghe crystalline graphite ore

4.2 微量元素特征

晶质石墨矿石微量元素的含量及其特征参数见表 6。

在微量元素原始地幔标准化蜘蛛图(图 8a)和微量元素球粒陨石标准化蜘蛛图(图 8b)中表现出大离子亲石元素 Rb、Ba、Th、U 强烈富集(相对原始

地幔强烈富集,矿石有害放射性元素绝对含量低,不影响利用),高场强不相容元素 Ta、Nb、Zr、Hf 相对稳定,出现明显的 Ti、P 负异常,且异常幅度较小,显示出副片麻岩的特点,同时出现了明显的 U 正异常和 Sr 负异常。Rb/Sr 值大于 Sr/Ba 值,显示近海陆缘物源特征。

表 6 晶质石墨矿石微量元素分析结果及特征参数表
Tab. 6 Trace element analyses and parmeters of the Xianghe crystalline graphite ore

序号	检 测 结 果($\times 10^{-6}$)											
	Sc	Ti	V	Cr	Ga	Sr	Zr	Ba	Rb	Te	U	Co
1	10. 6	4067	539	128	13. 4	37. 1	162	111	36	0. 10	4. 65	2. 18
2	25. 4	9 423	840	174	20. 6	80. 1	261	859	112	0. 38	11. 0	2. 58
3	16. 1	4 621	1 690	387	13. 4	50. 2	138	994	108	0. 31	5. 65	3. 41
4	21. 3	4 356	1 628	395	18. 8	51. 6	160	839	107	0. 34	6. 56	6. 64
5	20. 8	3 625	1 630	337	17. 0	39. 4	217	509	78. 9	0. 17	8. 73	18. 6
平均值	18. 8	5 218	1 265	284	16. 6	51. 6	187	662	88. 3	0. 26	7. 32	6. 68

序号	检 测 结 果($\times 10^{-6}$)								特 征 参 数		
	Ni	Nb	Cs	Hf	Ta	Th	Se	Sr/Ba	Rb/Sr	V/Cr	V/(V+Ni)
1	21. 8	17. 5	0. 48	4. 10	1. 19	5. 96	5. 92	0. 33	0. 97	4. 21	0. 96
2	30. 2	25. 0	1. 74	4. 12	1. 21	5. 34	0. 92	0. 09	1. 40	4. 83	0. 97
3	40. 5	13. 0	1. 54	3. 58	1. 13	6. 82	2. 11	0. 05	2. 15	4. 37	0. 98
4	74. 3	18. 8	2. 07	4. 29	1. 20	7. 94	3. 99	0. 06	2. 07	4. 12	0. 96
5	146	16. 1	2. 42	5. 65	1. 24	7. 46	7. 43	0. 08	2. 00	4. 84	0. 92
平均值	62. 5	18. 0	1. 65	4. 35	1. 19	6. 70	4. 07	0. 12	1. 72	4. 47	0. 96

注:测试单位为核工业二〇三研究所分析测试中心。

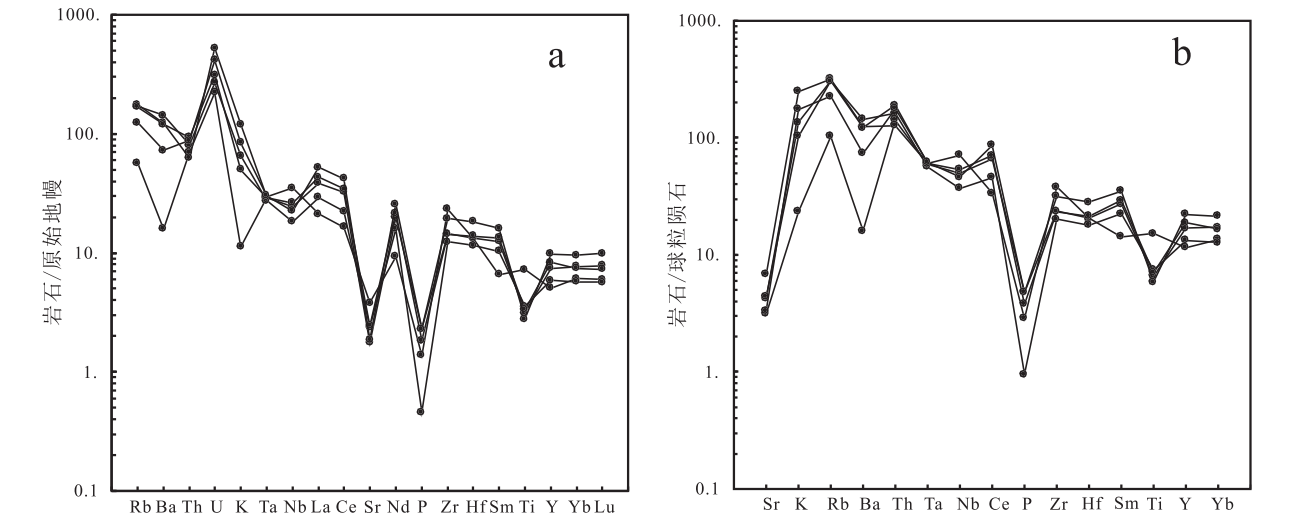


图 8 (a)晶质石墨矿石微量元素原始地幔标准化蛛网图和(b)球粒陨石标准化蛛网图(标准值据 SUN , et al. ,1989)
Fig. 8 (a)Primitive mantle-normalized trace element spider diagrams and(b) chondrite-normalized trace element spider diagrams of the Xianghe crystalline graphite ore (chondrite normalization date after SUN , et al. ,1989)

4.3 稀土元素特征

晶质石墨矿石稀土元素含量及特征参数见表 7, ΣREE 为 $77.84 \times 10^{-6} \sim 191.25 \times 10^{-6}$, 平均为 136.70×10^{-6} ; LREE/HREE 值为 $4.53 \sim 5.82$, 平均为 5.44 , $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 值平均为 4.97 , 轻重稀土有一定分

异,具有弱负 Ce 异常和弱负 Eu 异常。稀土元素配分曲线表现为轻稀土富集重稀土亏损的右倾曲线,配分曲线基本平行,形态一致(图 9)。在 $w(\Sigma\text{REE})-w(\text{La})/w(\text{Yb})$ 图上(韩吟文等,2003),样品点落在沉积岩、钙质泥岩区域(图 10),说明为副变质岩。

表 7 晶质石墨矿石稀土元素分析结果及特征参数表
Tab. 7 REE analyses and parmeters of the Xianghe crystalline graphite ore

序号	检 测 结 果($\times 10^{-6}$)														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
1	26.4	57.5	6.90	26.9	5.53	1.45	5.51	0.94	5.20	1.28	3.57	0.58	3.78	0.58	33.7
2	14.6	29.1	3.51	12.6	2.91	1.04	2.93	0.58	3.46	0.88	2.35	0.45	2.99	0.44	23.1
3	20.1	39.5	5.51	21.6	4.56	1.30	4.58	0.81	4.34	1.06	2.86	0.44	2.81	0.42	26.6
4	29.5	60.9	7.50	29.2	5.95	1.75	6.34	1.10	6.12	1.48	3.77	0.61	3.66	0.54	37.6
5	35.7	74.8	9.05	34.6	7.14	1.89	7.52	1.26	7.00	1.67	4.47	0.72	4.70	0.73	44.6
平均值	25.26	52.36	6.49	24.98	5.22	1.49	5.38	0.94	5.22	1.27	3.40	0.56	3.59	0.54	33.12

序号	稀 土 元 素 特 征 参 数						
	Σ REE	LREE	HREE	LREE/HREE	La_N/Yb_N	δEu	δCe
1	146.12	124.68	21.44	5.82	5.01	0.79	1.02
2	77.84	63.76	14.08	4.53	3.50	1.08	0.96
3	109.89	92.57	17.32	5.34	5.13	0.86	0.90
4	158.42	134.80	23.62	5.71	5.78	0.87	0.98
5	191.25	163.18	28.07	5.81	5.45	0.78	0.99
平均值	136.70	115.80	20.91	5.44	4.97	0.88	0.97

注:测试单位为核工业二〇三研究所分析测试中心。

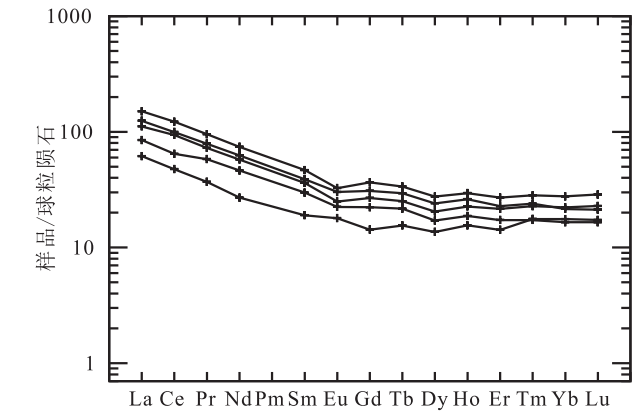


图 9 晶质石墨矿石稀土元素球粒陨石标准化图解(标准值据 SUN, et al.,1989)

Fig. 9 Chondrite-normalized REE diagram of the Xianghe crystalline graphite ore (Chondrite normalization date after SUN, et al., 1989)

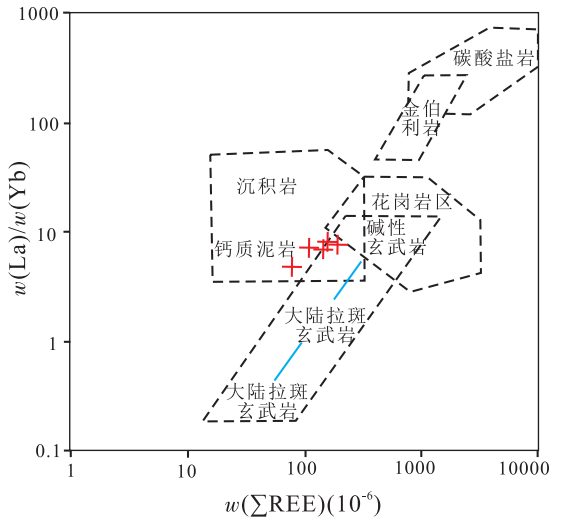


图 10 $w(\Sigma REE)-w(La)/w(Yb)$ 图解
(据韩吟文等,2003)

Fig. 10 $w(\Sigma REE)-w(La)/w(Yb)$ diagram of the Xianghe crystalline graphite ore(According to HAN Yinwen ,et al., 2003)

5 矿床成因探讨

5.1 原岩建造性质

湘河晶质石墨矿赋存于陡岭岩群湘河片麻岩

(Ar_3Pt_1Xgn)中。岩性组合主要为含石榴子石黑云斜长片麻岩、石墨斜长片麻岩、含石墨黑云斜长片麻岩、混合岩化黑云斜长片麻岩及石墨片岩,属孔兹岩系变质表壳岩组合(刘新新,2015)。孔兹岩系的原岩建造为碳硅泥岩建造,原岩的沉积环境为稳定的

生物繁盛浅海-滨海相(陈衍景等,1992;卢良兆等,1996;杜乐天,1996)。陡岭岩群片麻岩的地球化学特征同样表明其原岩为一套泥砂质沉积碎屑岩(赵子然等,1995)。

湘河晶质石墨矿体呈层状、似层状,矿体与孔兹岩系区域岩石展布一致,与围岩渐变过渡;矿石中脉石矿物组合与围岩中的造岩矿物基本一致,并出现石榴子石、夕线石等富铝矿物;矿石化学成分具有高 Si、Al,低碱,低 Ca、Mg 的变质沉积岩主量元素地球化学特征;稀土元素含量较高,并具有与典型碎屑沉积岩相同的(轻重稀土分异明显、负 Eu 异常)稀土元素分配形式;大离子亲石元素强烈富集,高场强不相容元素相对稳定,出现明显的 Ti、P 负异常,且异常幅度较小,显示出副片麻岩的特征。因此,含矿岩系的原岩属正常沉积岩,大体与碳质页岩和碳泥质粉砂岩相当。

5.2 碳质来源

石墨矿的碳质来源是矿床成因研究的重要依据,碳质来源分为原始生物有机碳、碳酸盐岩围岩和幔源岩浆等,稳定碳同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 可对其进行有效区分(SANYAL P, et al., 2009; LUO G, et al., 2014; MIZUTANI S, et al., 2014)。以国际标准物

质(PDB)为基准,幔源成分 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 -7‰ ,普通石灰岩、大理岩等碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值集中于 $(0 \pm 2)\text{‰}$,生物有机质碳 $\delta^{13}\text{C}$ 在 $-40\text{‰} \sim 6\text{‰}$,均值约为 -25‰ (LUQUE F J, et al., 2012; SANTOSH M, et al., 2003)。

湘河晶质石墨矿区采集了 10 件矿石样品,在中科院油气资源研究重点实验室采用 EA-IRMS 联用法进行碳同位素测定,使用设备为美国 Thermo Finnigan 公司生产的 Flash EA 1112 型元素分析仪和 MAT 253 同位素比值质谱仪进行测定,连续流接口为 ConFlo III。元素分析仪条件:EA 元素分析仪以 Cr_2O_3 为氧化剂,Cu 为还原剂, $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 为脱硫剂, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 和 CO_2 为吸收剂,玻璃碳为裂解剂;炉温 950°C ,柱温 50°C ,He 流量 300 mL/min , O_2 注入流量为 175 mL/min ,通氧时间设定为 3s;ConFlo III 氦气压力为 120 kPa, CO_2 压力为 150 kPa;IRMS 真空度为 $2.6 \times 10^{-8}\text{ kPa}$,发射电流为 1.5 mA;测定 $^{13}\text{C}\delta$ 时,IRMS 监测离子(m/z)为 44、45、46 测试样品以国际标准物质 PDB 为标准。碳同位素测定结果见表 8。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 $-26.51 \sim -19.95\text{‰}$,平均为 -23.82‰ ,数值集中,且偏差较小。与生物有机质碳 $\delta^{13}\text{C}$ 含量基本一致。

表 8 晶质石墨矿石碳同位素分析结果表
Tab. 8 Carbon isotope analysis of the Xianghe crystalline graphite ore

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$	-26.44	-25.47	-22.99	-21.05	-19.95	-21.80	-23.94	-24.24	-25.79	-26.51
平均值	-23.82‰									

注:测试单位为中科院油气资源研究重点实验室。

本区石墨矿石伴生 V_2O_5 ,显示矿石中 V 元素含量较高,与庙坪石墨矿具有相似的特征(汤贺军等,2015)。关于沉积岩中 V_2O_5 含量高的问题,前人通过元素地球化学及对中国早前寒武纪沉积变质型晶质石墨矿床的研究,认为其与海生生物的富集有关(刘英俊等,1984;姜继圣等,1992),在有机质堆积多的地方 V 的含量高(巩丽等,1998)。

综上所述,湘河晶质石墨矿与生物有机质碳 $\delta^{13}\text{C}$ 含量基本一致,且矿石中 V 元素含量较高;指示赋矿岩石原岩中沉积的有机质为石墨的物质来源,即碳质来源以有机碳为主。这与中国北方石墨矿床及赋矿孔兹岩系的碳同位素特征研究结果一致(陈

衍景等,2000)。

5.3 矿床成因

湘河晶质石墨矿赋矿地层为典型的孔兹岩系,含矿岩性为副片麻岩,原岩建造为正常沉积岩;石墨矿体(层)呈层状、似层状产出,具有多层性,矿体与围岩渐变过渡,矿体产状与围岩片麻理产状一致;矿石矿物成分简单而稳定,石墨呈显微鳞片-鳞片状分布于脉石矿物颗粒间,矿石中脉石矿物组合与围岩中的造岩矿物相似;矿体碳质来源于生物有机碳,经中压高角闪岩相区域变质作用形成石墨;后期条带状混合岩化作用促使石墨进一步结晶长大,晚期受构造作用叠加使石墨晶体破碎。综上,湘河晶质石

墨矿成因类型为区域变质型,矿床后期热液变质及构造改造特征明显。

5.4 找矿标志

陡岭岩群湘河片麻岩为本区石墨矿直接找矿层位;含石墨(黑云)斜长片麻岩与石墨片岩出现,并有轻微混合岩化地段,为成矿有利部位;灰黑色、质软、有油腻感、污手的石墨矿物可直接指示石墨矿的存在。石墨是良导体,具有低阻高极化的特征,激电异常可作为石墨矿间接找矿标志。

5.5 成矿模式

在上述研究的基础上,初步建立了湘河晶质石墨矿成矿模式(图 11)。在新太古代—古元古代原始陆壳形成阶段(2 800~1 800 Ma),在陆缘滨浅海沉积环境下沉积了一套富含原生生物有基质的黑色岩系沉积体,形成碳的初始富集;在中元古代—青白口纪原始陆壳裂解与拼合阶段(1 800~780 Ma),受区域变质作用,在高温缺氧条件下,原岩中的碳氢化合物分步裂解形成单质碳,并由无定形碳进一步转变为定形石墨核晶;在接下来漫长的区域变质作用过程中,随着温度、压力的升高,形成了碳硅有机热液,碳硅有机热液中的碳氢化合物敷罩在石墨晶核周围,氧化还原交代石墨核晶,生长形成鳞片状石墨。新元古代岩浆活动的条带状混合岩化作用使含矿岩系中的石墨发生局部活化迁移,并进一步结晶长大,使矿床的石墨粗鳞片比例提高。在南华纪—中三叠世超大陆裂解和增生造山(780~227 Ma)及晚三叠—全新世上叠盆地和陆内造山(227~现代)过程中,矿体受构造作用叠加有一定的动力作用,形成构造叠加变质特点,使石墨发生局部活化迁移,但变质温度、压力较低,主要表现为对矿体的破坏及对石墨的摩擦破碎,导致石墨片度降低。

6 结论

(1)湘河晶质石墨矿赋存于新太古界—早元古界陡岭岩群湘河片麻岩(Ar_3Pt_1Xgn)中,矿区内共圈定 33 条晶质石墨矿体,含矿岩石为石墨(黑云)斜长片麻岩;石墨的晶体结构较为完善,石墨片径主要集中在 100 目以下,为细鳞片状晶质石墨矿;矿石 V_2O_5 平均品位为 0.22%,为伴生钒的晶质石墨矿床。

(2)该区晶质石墨矿石具有高 Si、Al,低碱,低

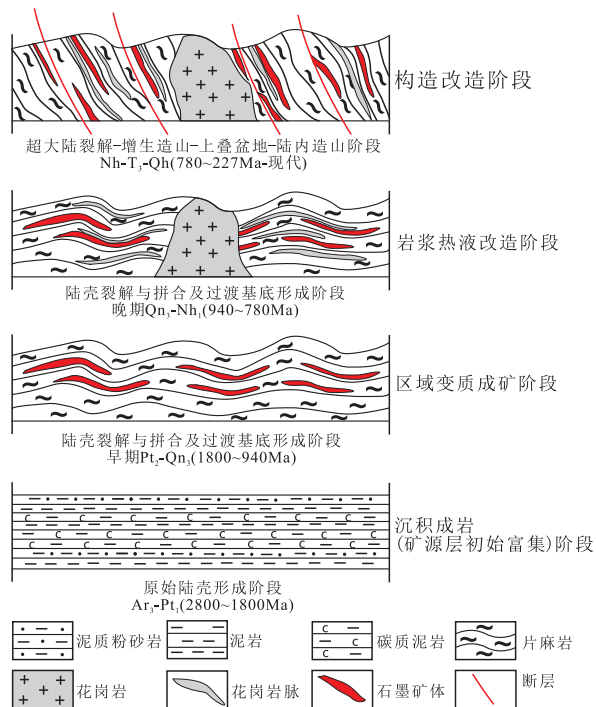


图 11 湘河晶质石墨矿床成矿模式图
Fig. 11 Metallogenic model of the Xianghe crystalline graphite deposit

Ca、Mg 的变质沉积岩主量元素地球化学特征;具有轻重稀土分异明显、负 Eu 异常的碎屑沉积岩稀土元素分配形式;具有大离子亲石元素强烈富集,高场强不相容元素相对稳定,明显 Ti、P 负异常的副片麻岩微量元素地球化学特征。

(3)该区石墨矿原岩建造为富硅、铝含碳的细碎屑岩; $\delta^{13}C_{PDB}$ 值为 -26.51% ~ -19.95% ,平均为 -23.82% ,碳质来源以有机碳为主;经中压高角闪岩相区域变质作用形成石墨,后期条带状混合岩化作用促使石墨进一步结晶长大,晚期受构造作用叠加使石墨晶体破碎、片度降低。湘河晶质石墨矿成因类型为区域变质型,矿床后期热液变质及构造改造特征明显。

参考文献(References):

- 曹芳芳,王喜亮,耿同升. 浙川县五里梁石墨矿区地质特征及成因浅析[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012, (1): 43-44, 30.
- CAO Fangfang, WANG Xiliang, GENG Tongsheng. Geological Characteristics and Genesis Analysis of Wuliliang

- Graphite Mine in Xichuan[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2012, (1): 43-44,30.
- 陈衍景,富士谷. 豫西金矿成矿规律[M]. 北京:地震出版社,1992.
- CHEN Yanjing, FU Shigu. The Metallogenic Regularity of Western Henan province [M]. Beijing: Earthquake Press,1992.
- 陈衍景,刘丛强,陈华勇,等. 中国北方石墨矿床及赋矿孔达岩系碳同位素特征及有关问题讨论[J]. 岩石学报, 2000,16(2):233-244.
- CHEN Yanjing, LIU Congqiang, CHEN Huayong, et al. Carbon isotope geochemistry of graphite deposits and ore-bearing khondalite series in North China: implications for several geoscientific problems[J]. Acta Petrologica Sinica, 2000,16(2):233-244.
- 杜乐天. 烃碱流体地球化学原理[M]. 北京:科学出版社,1996.
- DU Letian, Geochemical Principle of Hydrocarbon Alkali Fluid[M]. Beijing: Science Press,1996.
- 巩丽,翟福君. 鸡西市东沟石墨矿地质特征及成因[J]. 黑龙江地质, 1998,9(1): 17-26.
- GONG Li, ZHAI Fujun. Geological features and genesis of the Dong-gou graphite deposit, Jixi city [J]. Heilongjiang Geology, 1998,9(1): 17-26.
- 韩吟文,马振东,张宏飞,等. 地球化学[M]. 北京:地质出版社,2003.
- HAN Yinwen, MA Zhendong, ZHANG Hongfei, et al. Geochemical [M]. Beijing: Geological Publishing House,2003.
- 姜继圣,刘祥. 中国早前寒武纪沉积变质型晶质石墨矿床[J]. 建材地质, 1992,(5): 18-22.
- JIANG Jisheng, LIU Xiang. China Precambrian sedimentary meta-morphic type crystalline graphite deposit [J]. Building Materials Geology, 1992, (5): 18-22.
- 李方周,陈炜华,吴军平,等. 陕西省石墨矿资源特点及找矿方向[J]. 陕西地质, 2017, 35(1): 7.
- LI Fangzhou, CHEN Weihua, WU Junping, et al. Graphite ore resources and ore prospecting in Shaanxi Province [J]. Geology of Shaanxi, 2017,35(1): 1-7.
- 李文勇,夏斌,路文芬. 东秦岭的地球物理、构造分带特征及演化[J]. 地质与勘探,2004,40(1):36-40.
- LI Wenyong, XIA Bin, LU Wenfen. Geophysical tectonic zoning character and evolution in East Qinling [J]. Geology and Exploration, 2004, 40(1): 36-40.
- 刘敬党,肖荣阁,张艳飞,等. 华北晶质石墨矿[M]. 北京:科学出版社,2017.
- LIU Jingdang, XIAO Rongge, ZHANG Yanfei, et al. North China crystalline graphite ore [M]. Beijing: Science Press,2017.
- 刘新新. 河南省淅川县小陡岭石墨矿年代学、地球化学及成因研究[D]. 北京:中国地质大学,2015,12-67.
- LIU Xinxin. Chronology, Geochemical characteristics and Genesis of the Xiaodouling graphite deposit in Xichuan county, Henan province [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015,12-67.
- 刘英俊,曹励明. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1984.
- LIU Yingjun, CAO Liming. Elemental geochemistry [M]. Beijing: Science Press,1984.
- 卢良兆,徐学纯,刘福来. 中国北方早前寒武纪孔兹岩系[M]. 长春:长春出版社,1996.
- LU Liangzhao, XU Xuechun, LIU Fulai. The early Cambrian Khondalite lithology in north china[M]. Changchun: Changchun Press,1996.
- 胡娟. 南秦岭陡岭杂的变质作用及年代学研究[D]. 北京:中国地质科学院,2013.
- HU Juan. Study on metamorphism and geochronology of the Douling Complex, South Qinling orogen[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences,2013.
- 陕西省地质调查院.《中国区域地质志·陕西志》[M]. 北京:地质出版社,2017.
- Shaanxi institute of geological survey. Monographs on regional geology of China • Regional Geology of Shaanxi Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2017.
- 陕西省矿产地质调查中心. 陕西省山阳中村-商南湘河一带基础地质调查成果报告[R],2018.
- Shaanxi Mineral Resources and Geological Survey, A report on the results of basic geological survey in Shanyang Zhong-Shangnan Xianghe area, Shaanxi Province [R]. 2018.
- 寿立永. 陕西省石墨矿成矿特征及成矿区带划分[J]. 西北地质, 2018, 51(3): 185-191.
- SHOU Liyong. Metallogenic characteristics and mineralization of granite deposits in Shaanxi Province[J]. Northwestern Geology, 2018, 51(3): 185-191 (in Chinese with English abstract).
- 汤贺军,张宝林,叶荣,等. 陕西勉县庙坪石墨矿床地质特征与成因初步探讨[J]. 地质与勘探, 2015, 51(3): 534-544.
- TANG Hejun, ZHANG Baolin, YE Rong, et al. Geological characteristics and genesis of the Miaoping graphite deposit in Mian county of Shaanxi Province [J]. Geology

- and Exploration, 2015, 51(3): 534-544.
- 王广, 高程珍, 王家昌. 中国东北部佳木斯地块石墨矿床成矿带及地质特征探讨[J]. 西北地质, 2017, 50(1): 101-109.
- WANG Guang, GAO Chenzhen, WANG Jiachang. Discussion on the graphite metallogenic belt in the Jiamusi block, North-east China and its geological features[J]. North-western Geology, 2017, 50(1): 101-109.
- 鲜海洋, 彭同江, 孙红娟, 等. 我国若干典型石墨矿山石墨的矿物学特征[J]. 矿物学报, 2015, (3): 395-405.
- XIAN Haiyang, PENG Tongjiang, SUN Hongjuan, et al. Mineralogical characteristics of some typical graphite samples in China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2015, (3): 395-405.
- 谢小芳, 周亚涛. 浙川县长岭沟石墨矿区地质特征及成因探讨[J]. 内蒙古科技与经济, 2015, (13): 71.
- XIE Xiaofang, ZHOU Yatao. Geological Characteristics and Genesis Analysis of Changlinggou Graphite Mine in Xichuan [J]. Inner Mongolia Science Technology & Economy, 2015, (13): 71.
- 赵子然, 万渝生, 张寿广, 等. 早元古陡岭群变质杂岩的岩石地球化学特征[J]. 岩石学报, 1995, 11(2): 148-159.
- ZHAO Ziran, WAN Yusheng, ZHANG Shouguang, et al. The geochemical features of the Douling metamorphic Complex [J]. Acta Petrologica Sinica, 1995, 11(2): 148-159.
- 周小康, 曹宏远, 蔡文春, 等. 陕西商南湘河石墨矿矿物学特征[J]. 矿物学报, 2019, 39(1): 92-97.
- ZHOU Xiaokang, CAO Hongyuan, CAI Wenchun, et al. Preliminary study on the mineralogical characteristics of Xianghe graphite ore in Shangnan County of Shaanxi Province[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2019, 39(1): 92-97.
- 朱广彬, 刘国范, 刘伟芳. 东秦岭铜矿床地质特征及找矿标志[J]. 地质与勘探, 2007, 43(1): 8-16.
- ZHU Guangbin, LIU Guofan, LIU Weifang. Geological features and prospecting guides of Cu deposit in the east Qingling [J]. Geology and Exploration. 2007, 43(1): 8-16.
- 颜玲亚, 高树学, 陈正国, 等. 中国石墨矿成矿特征及成矿区带划分[J]. 中国地质, 2018, 45(3): 421-440.
- YAN Lingya, GAO Shuxue, CHEN Zhengguo, et al. Metallogenic characteristics and metallogenic zoning of graphite deposits in China[J]. Geology in China, 2018, 45(3): 421-440(in Chinese with English abstract).
- LUO Genming, Junium C K, Kump L R, et al. 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, 2014, 400: 219-232.
- LUQUE F J, CRESPO-FEO E, BARRENECHEA J F, et al. Carbon isotopes of graphite: implications on fluid history[J]. Geoscience Frontiers, 2012, 3(2): 197-207.
- MIZUTANI S, SATISH-KUMAR M, YOSHINO T. Experimental determination of carbon isotope fractionation between graphite and carbonated silicate melt under upper mantle conditions[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2014, 392: 86-93.
- SANTOSH M, WADA H, SATISH-KUMRA M, et al. Carbon isotope "stratigraphy" in a single graphite crystal: implications for the crystal growth mechanism of fluid-deposited graphite [J]. American Mineralogist, 2003, 88: 1689-1696.
- SANYAL P, ACHARYA B C, BHATTACHARYA S K, et al. 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, 2009, 36(2/3): 252-260.
- SIMONEN A. Stratigraphy and Sedimentation of the Svecofennidic, Early Archean Supracrustal Rocks in South-western Finland [J]. Bulletin de La Commission Géologique de Finlande, 1953, 160: 1-64.
- SUNS-S, MCDONOUGH W F. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. In: Saunders, A. D., Norry, M. J. (Eds.), Magmatism in the Ocean Basins[J]. Geological Society Special Publications, 1989, 42: 313-345.
- WINCHESTER J A, PARK RG, HOLLAND J G. The Geochemistry of Lewisian Semipelitic Schists from the Gairloch District, Wester Ross[J]. Scottish Journal of Geology, 1980, 16(2): 165-179.