

# 黄陵基底穹隆北部石墨矿床成矿物质来源的地球化学约束

万传辉<sup>1</sup>, 张瑜<sup>2</sup>, 王莎莎<sup>1</sup>, 郭威<sup>1</sup>, 黄德将<sup>1</sup>

(1. 中南冶金地质研究所, 湖北 宜昌 443003; 2. 西北大学, 陕西 西安 710127)

**摘要:** 在黄陵基底穹隆北部已发现的几个大鳞片晶质石墨矿区中采取少量新鲜石墨样品(含少量大理岩围岩)进行了矿石岩相学及地球化学测试, 通过相应分析、图解, 探讨其成矿物质来源。该区石墨矿石赋存于黄凉河岩组( $Pt_1h$ )一套孔兹岩系内, 主要矿石类型为石墨片岩及石墨片麻岩。根据其主微量元素及碳同位素分析, 恢复矿石原岩为一套含炭质的(砂)泥质沉积岩, 其固定碳质绝大多数来源于有机物而不是大理岩中的无机碳。根据矿层的元素组成及古地史证据, 推测黄凉河岩组的蚀源区以野马洞岩组( $Ar_{2y}$ , 拉斑玄武质)为主, 东冲河片麻杂岩( $Ar_2D$ , 花岗质)次之, 而不是前人认为的单一“以花岗质岩石为蚀源区”。从供给源到成矿母岩的演化过程中, 发生了强烈的地球化学变化, 而不只是物质简单的机械转移。

**关键词:** 扬子陆块; 黄陵基底穹隆; 大鳞片石墨; 黄凉河岩组; 古元古代

中图分类号: P595; P619.25<sup>+2</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2020)05-0569-14

## Geochemical constraints on the source of ore-forming materials of graphite deposits in the northern part of Huangling basement dome

WAN Chuan-hui<sup>1</sup>, ZHANG Yu<sup>2</sup>, WANG Sha-sha<sup>1</sup>, GUO Wei<sup>1</sup> and HUANG De-jiang<sup>1</sup>

(1. Central South Institute of Metallurgical Geology, Yichang 443003, China; 2. Northwest University, Xi'an 710127, China)

**Abstract:** A few fresh graphite samples including a small amount of marble surrounding rock were taken from several large scale crystalline graphite mining areas in the north of Huangling basement dome for ore petrographic and geochemical analysis, and the source of ore-forming materials was discussed through corresponding analyses and diagrams. The graphite ore in this area occurs in a set of khondalite series of Huanglianghe Formation ( $Pt_1h$ ), and the main ore types are graphite schist and graphite gneiss. According to the analyses of major and trace elements and carbon isotopes, the recovered ore protolith was a set of carbonaceous (sand) argillaceous sedimentary rocks, and the graphite carbon almost came from organic matter rather than from inorganic carbon in marble. According to the element composition and paleogeological evidence of the deposit, it is inferred that the source area of the Huanglianghe Formation was mainly Yemadong Formation ( $Ar_{2y}$ , tholeiitic), followed by Dongchonghe gneissic complex ( $Ar_2D$ , granitic), rather than the single “granitic rock as the source area” as previously thought. During the conversion process from the supply source to the ore-forming parent rock, strong geochemical changes took place rather than simple mechanical transfer of materials.

收稿日期: 2020-01-06; 接受日期: 2020-07-16; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 湖北省国土资源厅科技计划项目(ETZ2017A07)

作者简介: 万传辉(1985- ), 男, 汉族, 硕士, 助理研究员, 岩石矿物及矿床学专业, 现从事地质矿产研究及勘查工作; E-mail: chuanhuiwan@163.com。

**Key words:** Yangtze block; Huangling basement dome; crystal graphite; Huanglianghe Formation; Paleo-proterozoic

**Fund support:** The Science and Technology Program of Department of Natural Resources of Hubei Province (ETZ2017A07)

石墨是一种特殊的非金属材料,但有金属的优良性能,具有涂敷性、润滑性、可塑性、导热性、导电性和化学稳定性,且耐高温、耐腐蚀、耐酸碱。其熔点高达 $3\ 850 \pm 50^{\circ}\text{C}$ ,沸点 $4\ 250^{\circ}\text{C}$ ,膨胀系数很小,在 $20\sim100^{\circ}\text{C}$ 时为 $1.2 \times 10^{-6}$ (邵厥年等,2014)。因其结构特殊而具有独特的物理化学性质,广泛应用于耐火材料、铸造模具、电池、润滑剂等中,约占石墨总用量的85%(高照国等,2018)。随着科技的发展,其应用领域不断扩大,石墨也成为一种备受关注的资源。据估计,柔性石墨生产线可能是增长最快的市场;大规模燃料电池的应用正在开发中,其石墨消耗量将达到所有其他用途的总和<sup>①</sup>。

自然界中的石墨矿物呈鳞片状、条纹状、块状或土状集合体散布在变质岩中。根据结晶程度石墨又分为晶质石墨(又称鳞片石墨,片径大于 $1\ \mu\text{m}$ )和隐晶质石墨(又称土状石墨、微晶质石墨或无定型石墨,片径 $0.1\sim1\ \mu\text{m}$ )两大类。晶质石墨因具有较大的鳞片和较好的可选性而具有很好的工业价值,属于不可再生资源(岑对对等,2017)。

石墨在世界的分布比较广泛,但储量分布相对集中。欧亚板块产出石墨最多,矿床类型和矿石类型都较齐全。据USGS《Mineral Commodity Summaries 2020》<sup>①</sup>,2019年底全球石墨保有储量约3.0亿吨,其中保有储量前三为:土耳其0.9亿吨,中国0.73亿吨,巴西0.72亿吨。2018年、2019年我国石墨产量约占世界总产量的61.9%、63.6%,且长期稳居世界第一。近年来,虽然我国晶质石墨储量呈增加态势,但是大鳞片优质石墨储量减少到不足500万吨(尹丽文,2011)。

我国石墨矿床类型有区域变质型(黑龙江柳毛、内蒙古黄土窑、山东南墅、四川攀枝花扎壁石墨矿等)、接触变质型(如湖南鲁塘、广东连平石墨矿等)和岩浆热液型(新疆奇台苏吉泉石墨矿等)3种(莫如爵等,1989),以区域变质型最为重要,不仅矿床规模大、储量多,而且质量好。我国区域变质型石墨

矿床分布规律明显,主要分布在古老陆块周缘,以华北古陆块与扬子古陆块周缘分布最多,品质最好,成矿时代从新太古代到早寒武世,其中以新元古代最为重要,北方多为新太古代至新元古代,南方多为新元古代至早寒武世。华北古陆块周缘分布有内蒙古兴和、山东南墅、黑龙江鸡西柳毛和萝北云山特大型石墨等一系列矿床;扬子古陆块周缘分布四川攀枝花中坝、湖北宜昌三岔垭等典型矿床(李超等,2015;王力等,2017)。近年来在华北古陆块周缘的河南淅川、黑龙江双鸭山、内蒙古阿拉善盟都相继发现了大型—特大型的大鳞片晶质石墨矿床,而扬子古陆块周缘大鳞片晶质石墨矿的研究及找矿进展缓慢。

黄陵基底穹隆也称黄陵背斜或黄陵断穹,位于湖北省宜昌市西北部,因其核部出露扬子陆块最老的基底变质岩系(3 290 Ma)(熊成云等,2004; Gao et al., 2011)而备受地质学界瞩目(高山等,1990,2001; 郑永飞,2003; 郑永飞等,2007; 魏运许等,2018),其北部是我国区域变质型晶质石墨矿的集中产区之一。区内石墨矿工业类型为区域变质型晶质(大鳞片状)石墨矿,石墨片径大部分为 $0.15\sim2\text{ mm}$ ,最大片径达 $4\sim5\text{ mm}$ (邱凤等,2015),以鳞片石墨品位高、片度大、可选性好而知名。研究总结其已有矿床的地球化学特征,探讨成矿物质来源及成因,对本区大鳞片晶质石墨矿地质勘查及研究具有重要意义。

目前学界对于本区石墨矿的成矿物质来源观点不一。一般认为来自一个经受了强烈化学风化的富钾花岗质深成侵入体(姜继圣,1990);湖北省地质调查院(2015)<sup>②</sup>认为:本区孔兹岩系的原岩主要为长石质细砂岩和富粘土质粉砂岩夹粘土质页岩及粘土岩,属于以花岗质岩石为蚀源区的细陆屑沉积,对应的为东冲河片麻杂岩(原岩为花岗质侵入体)。本文选取三岔垭、二郎庙、谭家河、谭家沟、葛藤垭、东冲河、青茶园、坦荡河等矿产地采取了10组石墨矿石样品(图1)进行了主量、微量、稀土元素及碳同位

① 美国地质调查局(USGS). 《Mineral Commodity Summaries 2020》(<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/>).

② 湖北省地质调查院. 2015. 荆门市幅1:25万区域地质调查报告. 内部资料.

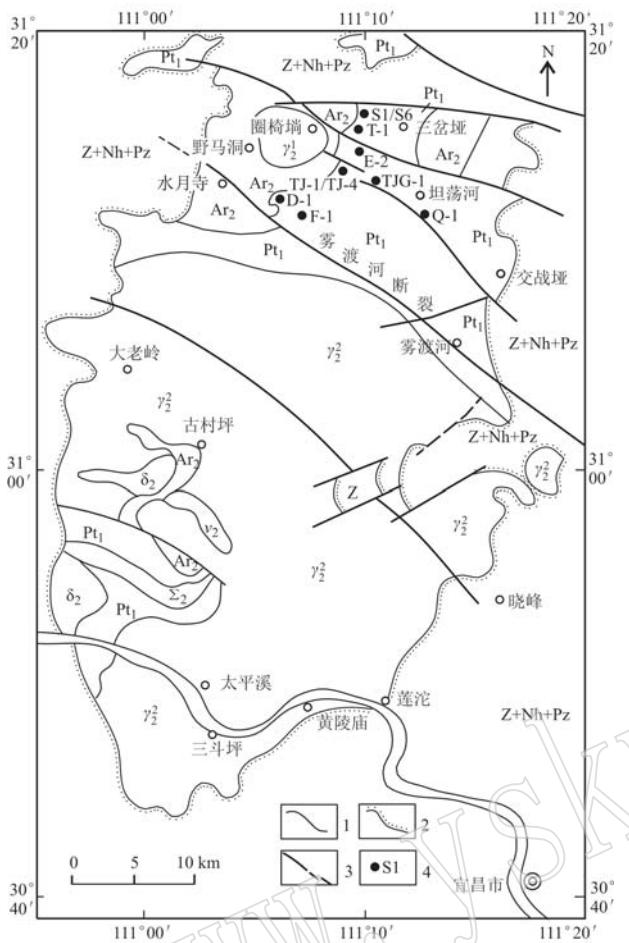


图1 黄陵断穹核部地质略图(据马大铨等, 1997)

Fig. 1 Simplified geological map of the core of Huangling fault dome (after Ma Daquan *et al.*, 1997)  
 1—地质界线; 2—不整合界线; 3—断层; 4—采样位置及编号; Ar<sub>2</sub>—基底片麻岩; Pt<sub>1</sub>—表壳岩; Σ<sub>2</sub>—橄榄岩;  
 ν<sub>2</sub>—辉长岩; δ<sub>2</sub>—闪长岩; γ<sub>2</sub><sup>1</sup>—圈椅端花岗岩; γ<sub>2</sub><sup>2</sup>—黄陵花岗岩; Z + Nh + Pz—震旦系、南华系及古生界  
 1—geological boundary; 2—unconformity boundary; 3—fault; 4—sampling location and serial number; Ar<sub>2</sub>—basement gneiss; Pt<sub>1</sub>—supracrustal rock; Σ<sub>2</sub>—peridotite; ν<sub>2</sub>—gabbro; δ<sub>2</sub>—diorite; γ<sub>2</sub><sup>1</sup>—Quanyitang granite; γ<sub>2</sub><sup>2</sup>—Huangling granite; Z + NH + PZ—Sinian, Nanhua and Paleozoic

素(包括少量围岩大理岩)分析测试, 在详细的野外观察及岩石学、矿物学研究的基础上, 进行专门的岩石地球化学研究, 试图解释其成矿物质来源及成因, 以提高该区石墨矿地质研究程度, 为寻找大鳞片石墨矿提供思路和线索。

## 1 区域地质背景及矿区地质特征

黄陵基底穹隆周缘被若干断裂围割, 呈椭圆形穹窿型式。核部被一系列基底构造断裂切割, 断裂

主要为北西方向, 其中雾渡河断裂将其核部分为南北两部分。北部主要为太古宙和古元古代代表壳岩和变质深成侵入岩的分布区, 南部则为新元古代花岗岩和花岗闪长岩分布区(图1)。

近年来, 区调和高精度测年资料显示, 黄陵地区出露的最古老地层为太古宇, 划归为中太古界野马洞岩组(Ar<sub>2y</sub>), 镐石U-Pb同位素年龄为3.2~2.7 Ga(高山等, 2001; 魏君奇等, 2012), 呈残片状、大小不一的包体群零星产于中太古代东冲河片麻杂岩中(Ar<sub>2D</sub>)。野马洞岩组为一套斜长角闪岩、黑云斜长变粒岩、黑云角闪斜长片麻岩、石英片岩、角闪片岩和黑云片岩组合, 相当于“绿岩组合”, 原岩是一套拉斑玄武质-英安质火山岩建造。

东冲河片麻杂岩(Ar<sub>2D</sub>)镐石U-Pb同位素年龄为2.9~2.7 Ga(高山等, 2001)。主要岩性为英云闪长质片麻岩、花岗闪长质片麻岩和奥长花岗质片麻岩组合(TTG), 3种岩性在组成的比例上以英云闪长质片麻岩居多, 奥长花岗质片麻岩、花岗闪长质片麻岩较少, 零星可见石英闪长质片麻岩, 并与英云闪长质片麻岩呈过渡。分布于黄陵穹窿北部的水月寺-坦荡河、交战垭-雾渡河一带及穹窿南部太平溪一带。区内大面积出露, 且与古元古代黄凉河岩组呈北东方向带状相间分布。

黄凉河岩组(Pt<sub>1h</sub>)并覆于中太古代TTG片麻岩和野马洞岩组之上, 沿三岔垭、二郎庙、谭家河、谭家沟、葛藤垭、东冲河、青茶园、坦荡河一带展布。黄凉河岩组变粒岩和斜长角闪岩镐石U-Pb一致曲线年龄分别为2 427 Ma和2 031 Ma(马大铨等, 1997); 黄凉河岩组中获得了镐石U-Pb一致线年龄2 332 Ma, 同时利用Rb-Sr全岩等时线法获得的年龄值为2 010 Ma(姜继圣, 1986)。这些年龄数据限定了黄凉河岩组形成时代应为古元古代。

岩石组合具有典型孔兹岩系特征, 主要由4类岩石类型组成: ①富铝片岩-片麻岩及榴线英岩类; ②长英质粒岩类; ③斜长角闪岩类; ④大理岩及钙镁硅酸盐岩类。原岩为一套硅铝铁质陆源碎屑沉积建造。岩石普遍遭受了角闪岩相至麻粒岩相的区域变质作用。

各类岩石在空间上分层产出, 并有一定的周期性。黄凉河岩组的下部由含石墨、富铝铁矿物片岩、片麻岩夹数层白云石大理岩、钙镁硅酸盐岩组成, 局部见磁铁石英岩及薄层透镜状斜长角闪岩。黄凉河岩组上部主要为石墨、富铝矿物片岩、片麻岩互层、

黑云斜长片麻岩、黑云片岩、二云片岩有规律交替出现,石墨在地层中断续出现,含量较下部明显减少。大理岩、钙硅酸盐岩消失,并以此与下部岩组相区分。本区石墨富矿层均赋存于黄凉河岩组下段。

石墨矿成矿后与其有关的岩浆岩分为两类:一类以规模较大的圈椅端钾长花岗岩体为代表,锆石U-Pb年龄为1 854 Ma(熊庆等,2008),可能与后期的混合岩化作用有重要关系(内部资料,暂未发表);另一类为矿区普遍可见的岩脉(辉绿岩脉、煌斑岩脉),发生在石墨矿形成后,穿插破坏矿体。

区内混合岩化普遍而且强烈,含矿岩石无一例外地遭受到混合岩化,成为混合岩化石墨片岩、混合岩化含石墨黑云斜长片岩。混合花岗岩在空间上与石墨矿密切相关,多数石墨矿中都有混合花岗岩(白岗岩、二长花岗岩、二长伟晶岩)分布,与矿层直接接触,多层次产出,在矿层中作为夹层。

石墨矿区一般为单斜构造,其构造线走向与区域韧性剪切带的方向基本一致,主要为北东向和北东东向。后期北西向区域性大断裂(交战垭断裂、雾渡河断裂等)错断含矿岩系和韧性剪切带。矿区次级北西向脆性断裂则直接错断石墨矿体,并常被后期岩脉充填。

## 2 成矿地质特征

### 2.1 矿床及矿体特征

黄陵基底穹隆核部是我国区域变质型晶质石墨矿的集中产区之一,也是扬子陆块区唯一的大鳞片石墨矿产地。黄凉河岩组为赋矿层位,是由含石墨片岩、片麻岩、大理岩及钙硅酸盐岩组成的一套孔兹岩系,区内含矿岩系广泛分布。

石墨矿床的形成和赋存严格受控于地层、变质作用及构造的影响。石墨矿体一般呈层状、似层状和透镜状产出,总体上分布较为稳定,沿走向一般延长百米到1 000余米,个别达3 000余米;矿层厚度几米到30多米不等。顶底板主要为黑云斜长片麻岩、透辉岩、辉绿岩、大理岩或白岗岩。矿体产状与地层产状基本一致,与顶底板围岩多为渐变过渡或迅速过渡关系,局部界限清楚。

黄凉河岩组下段下亚段( $Pt_1h_1^1$ )为研究区最重要的含矿段,北起夷陵区周家湾,向南西至兴山东冲河一带,主要有三岔垭、二郎庙、谭家河、东冲河等矿区。其次为圈椅端背斜北西翼兴山大垭一带。单个

矿体长度100~3 750 m,厚度1~38.17 m。产于黄凉河岩组下段上亚段( $Pt_1h_1^3$ )的石墨矿主要分布在土地岭-连三坡一带,已发现的矿点有连三坡、石板垭、横凳坡、土地岭等,单个矿体长度100~1 600 m,厚度1~6.18 m。矿体埋深0~1 500 m。矿体品位(固定碳含量,质量分数)4.84%~11.53%,平均7.52%。

### 2.2 矿石特征

石墨为铁黑色至钢灰色片状矿物,具有金属光泽,并以此与共生的黑云母相区别。石墨的硬度低(摩氏硬度1~2),质软、污手,有滑感,具挠性,定向排列,沿片理、片麻理分布。透射显微镜下(薄片)石墨完全不透明,只能见到它的轮廓。在反光显微镜下(光片),不同切面石墨形态不同,在平行片理的切片中可见到石墨的底面多为不规则状,有时可见到六边形底面,并且有三角形条纹。与片理垂直的切面石墨为片状,解理纹细而清晰。石墨反射率较低,但有很强的双反射,因此比较醒目(图2)。

石墨的产出状态大致可分为两类:①平行片理、片麻理排列,密集分布,与云母紧密共生,嵌生于云母解理间或两者平行连生;②不规则排列分布于长石、石英间,或切穿长石、石英。由于受应力作用,石墨片晶常弯曲成弧形,甚至S形(图2)。

选取谭家沟、二郎庙、葛藤垭、三岔垭、谭家河、青茶园等6个矿区的具代表性的标本切制一定数量平行片理的光片,初步统计石墨矿物原始片径的分布范围结果显示,80目(0.18 mm)以上片径的占比约为75%以上,50目(0.30 mm)以上片径的占比约50%以上。

区内矿石自然类型主要有两类:片岩型富矿石(云母石墨片岩、石墨云母片岩)和片麻岩型贫矿石(石墨黑云斜长片麻岩)。其矿物组合特征如下:

**片岩型:**包括云母石墨片岩和石墨云母片岩。主要矿石矿物为石墨,脉石矿物为石英、黑云母、绢云母及长石,含少量锆石、电气石、黄铁矿及次生褐铁矿等。石墨呈鳞片状,鳞片直径0.01~2 mm,定向排列,与黑云母、绢云母等矿物紧密共生。矿石为花岗鳞片变晶结构,片状构造,局部可见片麻状及眼球状构造。

**片麻岩型:**主要矿石矿物为石墨,脉石矿物为石英、长石、黑云母、绢云母,含少量白云母、榍石、锆石、石榴子石,石墨呈鳞片状,鳞片直径0.02~1.5 mm,与黑云母、绢云母等片状矿物共生。矿石为花岗

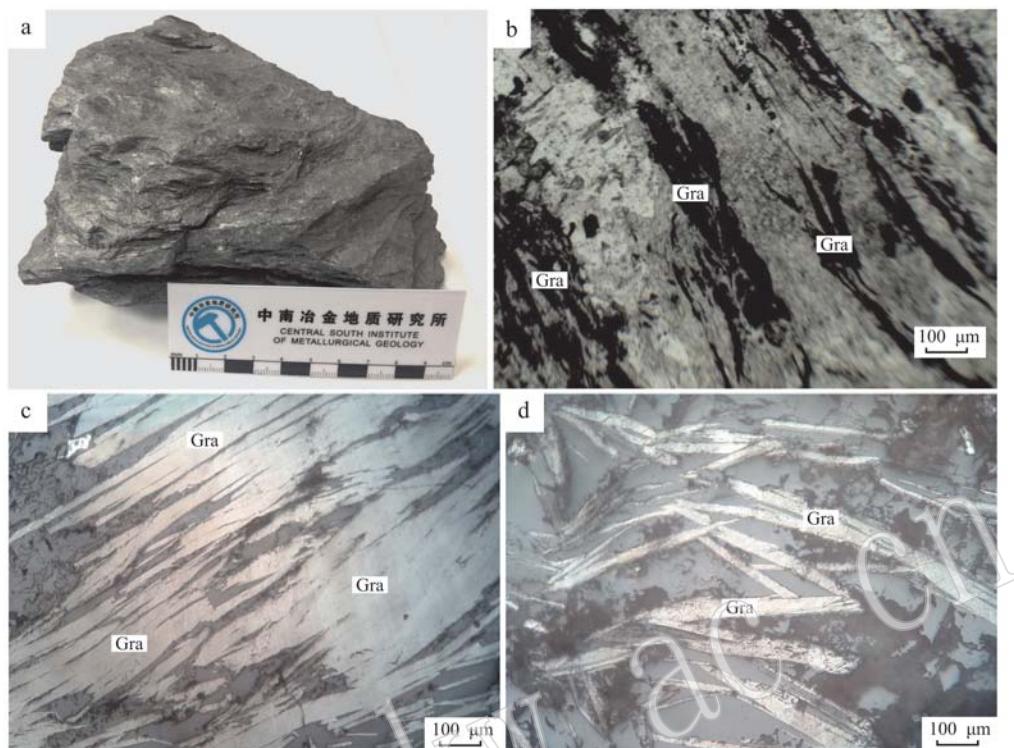


图2 三岔垭矿区矿石特征

Fig. 2 Ore characteristics of the Sanchaya mining area

a—三岔垭矿区石墨云母片岩(矿石)标本; b—垂直片理切面薄片透射显微镜照片(-); c—石墨矿反光显微照片, 近平行片理切面; d—石墨矿反光显微照片, 垂直片理切面; Gra—石墨  
 a—sample of graphite mica schist (ore) in the Sanchaya mining area; b—transmission microscope photo of vertical schistosity section (-);  
 c—reflection microscope photograph of graphite ore, near parallel schistosity section; d—reflection microscope photo of graphite ore,  
 vertical schistosity section; Gra—graphite

鳞片变晶结构, 片状及片麻状构造。

混合岩化在本区比较常见, 常见条带状混合岩、肠状混合岩及眼球状混合岩。对石墨矿石影响较大的为条带状混合岩和眼球状混合岩。条带状混合岩(脉体)以条带状顺片理、片麻理注入石墨矿层(基体)中。脉体成分以长英质、花岗质、伟晶质为主注入石墨矿层中形成混合岩化石墨云母片岩、混合岩化石墨黑云斜长片麻岩。眼球状混合岩具有特征的眼球构造, 基体多为石墨云母片岩。浅色的“眼球”大小数毫米至数厘米不等, 实际为变斑晶, 成分主要是酸性斜长石、石英或钾长石。当“眼球”密集并成串珠状排列时可逐步过渡为条带状混合岩。在石墨片岩中“眼球”所占比例不大, 称为眼球状混合岩化石墨片岩。在透射显微镜下可以清晰看到粗粒长石、石英透镜状、团状注入到云母、石墨形成的片理间。

### 3 取样及分析方法

用于分析的样品均为新鲜岩矿石, 清除表面杂质后破碎缩分出300 g在无污染的环境下粉碎至200目( $75 \mu\text{m}$ )以下, 所有样品的分析测试均委托具国家计量资质的澳实矿物实验室(广州)完成。分析采用先进的制样设备和分析仪器, 按照澳实全球统一的质量标准和流程完成。

**主量元素:** 样品置于马弗炉1 000℃有氧灼烧后, 加入包含硝酸锂在内的助熔剂, 充分混合后, 高温熔融。熔融物倒入铂金模子形成扁平玻璃片后, 再用X射线荧光光谱仪(XRF, 荷兰 PANalytical, 型号 PW2424)分析。分析精度及准确度优于5%。

**稀土、微量元素:** 样品置于马弗炉750℃有氧灼烧后, 用高氯酸、硝酸、氢氟酸和盐酸消解及稀盐酸

定容,再用电感耦合等离子体质谱( ICP-MS, 美国 Agilent, 型号 7700x)分析。分析精度及准确度优于 10%。

固定碳: 试样经稀盐酸消解去除无机碳; 然后过滤、滤渣经去离子水洗净并干燥后, 于 425℃ 灼烧去除有机碳, 剩余残渣用碳硫分析仪(美国 LECO, 型号 CS844)高温红外光谱测定固定碳含量。分析精度优于 10%, 准确度优于 7%。

## 4 结果

### 4.1 主量元素

主量元素分析结果见表 1。区内石墨矿的有用组分为固定碳, 呈晶质石墨的形态存在, 有用组分固

定碳的含量为 1.86% ~ 19.10%, 平均为 8.74%。有害组分主要为 S 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 主要以黄铁矿、磁黄铁矿、褐铁矿等形式存在。

各矿区石墨矿石主成分相似, 最主要的成分为 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。SiO<sub>2</sub> 的含量 46.51% ~ 67.56%, 平均为 60.24%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量 11.41% ~ 15.24%, 平均为 14.02%。其次为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、MgO。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 3.21% ~ 7.42%, 平均为 5.41%; K<sub>2</sub>O 的含量为 2.67% ~ 4.48%, 平均为 3.31%; MgO 的含量为 1.28% ~ 2.64%, 平均为 2.02%; 再次为 CaO、S, CaO 的含量为 0.12% ~ 1.19%, 平均为 0.57%; S 的含量为 0.04% ~ 3.55%, 平均为 1.03%。总体特征为富 Si、Al, MgO > CaO, 碱质含量低且 K<sub>2</sub>O > Na<sub>2</sub>O。

表 1 石墨矿石主成分含量  
Table 1 Major components of graphite ore

样号	采样地点	固定碳	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	S	LOI	合计	<i>w<sub>B</sub>/%</i>
S1	三岔垭	7.39	65.11	11.76	4.86	1.19	1.98	2.70	1.19	1.73	2.30	100.41	
S6	三岔垭	3.91	61.47	14.96	7.42	0.32	1.84	3.96	1.14	1.12	3.24	99.38	
TJ-1	谭家河	17.85	46.51	14.80	7.17	0.92	2.52	2.67	2.20	3.01	3.05	100.90	
TJ-4	谭家河	12.60	59.45	13.04	3.70	0.24	2.22	3.13	0.42	0.06	3.13	98.17	
E-2	二郎庙	8.25	63.62	11.41	6.02	0.89	2.06	2.99	0.87	3.55	1.56	101.42	
F-1	葛藤垭	19.10	53.15	14.32	3.21	0.12	1.28	3.70	0.29	0.04	2.95	98.36	
D-1	东冲河	6.02	61.23	14.64	7.15	0.15	1.76	3.06	1.04	0.04	3.68	98.97	
Q-1	青茶园	6.86	61.63	14.98	4.83	0.50	1.94	3.45	1.20	0.06	3.26	98.91	
T-1	坦荡河	3.55	62.67	15.24	5.68	0.38	2.64	4.48	1.04	0.04	2.55	98.48	
TJG-1	谭家沟	1.86	67.56	15.05	4.01	1.01	1.92	2.97	2.81	0.60	1.56	99.55	

通过对主量元素含量的相关系数矩阵分析(表 2), 具有确定相关关系(相关系数  $\gamma$  显著)的元素对为: 固定碳 - SiO<sub>2</sub> ( $\gamma = -0.8688$ )、CaO - K<sub>2</sub>O

( $\gamma = -0.6102$ ) 为负相关关系; CaO - Na<sub>2</sub>O ( $\gamma = 0.6416$ )、CaO - S ( $\gamma = 0.6736$ ) 为正相关关系。

表 2 矿石主成分相关系数矩阵  
Table 2 Correlation coefficient matrix of ore major components

固定碳	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	S
固定碳	-0.8688	-0.1405	-0.2216	-0.1573	-0.1510	-0.2562	-0.3131	0.1988
SiO <sub>2</sub>		-0.2322	-0.1666	0.2157	-0.0775	0.0999	0.0797	-0.2086
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.1703	-0.4188	0.0412	0.4911	0.3552	-0.5337
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.0304	0.3303	0.0057	0.2114	0.4304
CaO					0.3130	-0.6102*	0.6416*	0.6736*
MgO						0.0312	0.3023	0.2933
K <sub>2</sub> O							-0.3707	-0.5117
Na <sub>2</sub> O								0.2674

注: 表示相关系数在 0.01 水平上显著(双侧); \* 表示相关系数在 0.05 水平上显著(双侧)。

## 4.2 稀土元素和微量元素

稀土、微量元素分析结果见表3。石墨矿石稀土元素总量  $122.48 \times 10^{-6}$  ~  $270.36 \times 10^{-6}$ (平均  $195.03 \times 10^{-6}$ ), 变化范围较大; 轻重稀土元素比值 LREE/HREE = 3.83 ~ 11.48(平均 6.56), 轻稀土元素富集;  $\delta\text{Eu} = 0.36 \sim 0.87$ (平均 0.55), 显示 Eu 负异常;  $\delta\text{Ce}$

= 0.34 ~ 0.90(平均 0.79), 显示 Ce 负异常。

矿石经原始地幔标准化的微量元素图解和经球粒陨石标准化的稀土元素配分型式图见图3。石墨样品具有明显的 Nb、Ta、Sr、Ti、Zr、Hf 负异常和 Tb 正异常。稀土元素配分型式为右倾型式, 为轻稀土元素富集型, 存在明显的 Eu 负异常。

表3 石墨矿石微量和稀土元素分析结果

Table 3 Trace and REE elements data of graphite ore

$w_{\text{B}}/10^{-6}$

样号	S1	S6	TJ-1	TJ4	E-2	F-1	D-1	Q-1	T-1	TJG-1	平均
La	49.60	54.00	55.40	38.30	37.10	44.00	31.60	42.20	48.70	31.30	43.20
Ce	99.40	103.50	105.50	57.40	68.90	32.60	49.00	70.80	95.80	61.20	74.40
Pr	11.95	11.70	12.35	7.43	8.31	9.11	5.70	8.98	10.40	7.02	9.30
Nd	43.80	43.40	43.40	24.90	30.00	32.20	18.70	30.20	36.70	24.20	32.80
Sm	8.68	7.28	7.66	4.28	5.64	5.70	3.05	5.00	6.50	4.46	5.83
Eu	0.95	1.09	1.28	0.49	1.02	1.00	0.75	0.97	0.93	0.96	0.94
Gd	6.89	5.97	5.36	2.92	4.62	4.13	1.98	3.25	4.05	3.25	4.24
Tb	3.02	0.83	1.52	0.87	2.04	0.63	0.64	1.16	0.49	0.65	1.19
Dy	6.06	4.75	4.31	2.17	4.19	2.35	1.51	2.78	2.49	2.25	3.29
Ho	1.30	0.90	0.84	0.40	0.86	0.37	0.29	0.56	0.39	0.38	0.63
Er	3.55	2.47	2.18	0.95	2.36	0.87	0.72	1.45	0.77	0.88	1.62
Tm	0.50	0.34	0.28	0.13	0.34	0.11	0.10	0.20	0.09	0.17	0.25
Yb	3.02	2.23	1.52	0.87	2.04	0.63	0.64	1.16	0.49	0.65	1.33
Lu	0.44	0.34	0.25	0.11	0.31	0.10	0.10	0.17	0.07	0.10	0.20
Y	31.20	27.00	19.80	9.60	22.90	9.20	7.70	16.40	8.50	9.20	16.20
LREE	214.38	220.97	225.59	132.80	150.97	124.61	108.80	158.15	199.03	129.14	166.44
HREE	55.98	44.83	36.06	18.02	39.66	18.39	13.68	27.13	17.34	17.53	28.86
$\Sigma\text{REE}$	270.36	265.80	261.65	150.82	190.63	143.00	122.48	185.28	216.37	146.67	195.31
L/H	3.83	4.93	6.26	7.37	3.81	6.78	7.95	5.83	11.48	7.37	6.56
$\delta\text{Eu}$	0.36	0.49	0.58	0.40	0.59	0.60	0.87	0.69	0.52	0.74	0.55
$\delta\text{Ce}$	0.90	0.88	0.87	0.70	0.84	0.34	0.74	0.77	0.90	0.89	0.79
Ba	720	734	1 240	1 695	3 060	1 875	1 140	1 500	930	681	1 357
Be	2.11	1.74	2.08	1.70	2.61	0.88	2.26	0.92	0.96	0.35	1.56
Cr	80	120	110	110	90	130	150	140	130	90	115
Ni	44	53	27	23	68	36	103	39	32	41	47
Ta	0.90	0.75	0.60	1.30	0.90	0.70	1.00	0.60	0.80	0.60	0.81
Th	18.10	19.10	24.60	22.10	13.30	17.95	13.40	25.50	22.50	12.50	18.90
U	4.77	3.97	3.34	5.35	2.94	2.13	1.94	2.26	2.90	2.97	3.25
Cd	0.02	0.04	0.02	<0.02	5.44	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.57
Co	8.90	15.00	12.20	2.60	18.60	4.80	22.30	11.80	11.80	10.80	11.90
Cs	11.75	9.58	6.34	9.92	3.55	3.13	3.26	4.29	6.74	7.67	6.62
Cu	124.50	76.20	62.20	29.70	116.50	35.00	151.00	145.00	81.70	30.70	85.30
Ga	17.35	22.80	21.30	23.00	16.00	22.50	22.50	21.90	23.50	16.25	20.70
Ge	0.20	0.26	0.21	0.16	0.18	0.17	0.16	0.20	0.23	0.19	0.20
Hf	0.20	5.80	0.30	0.30	0.10	0.30	0.40	0.10	0.10	0.30	0.80
Nb	11.30	13.50	7.00	7.50	3.80	11.10	5.90	10.60	14.10	8.10	9.30
Rb	159.50	198.50	110.50	144.00	106.50	133.00	147.00	135.50	201.00	131.00	146.70
Sr	77.30	47.00	128.00	53.90	71.40	34.50	39.50	92.70	77.70	158.50	78.10
Zr	7.30	211.00	8.10	10.80	1.80	8.90	11.30	4.30	4.30	3.50	27.10
Ti	2 280	4 230	2 410	2 710	1 450	3 360	1 990	3 480	3 890	2 170	2 800

注:  $\delta\text{Eu} = 2 \text{Eu}_{\text{N}} / (\text{Sm}_{\text{N}} + \text{Gd}_{\text{N}})$ ,  $\delta\text{Ce} = 3 \text{Ce}_{\text{N}} / (2 \text{La}_{\text{N}} + \text{Nd}_{\text{N}})$ ; 下标 N 表示球粒陨石标准化, 标准化数据据 Sun and McDonough(1989)。

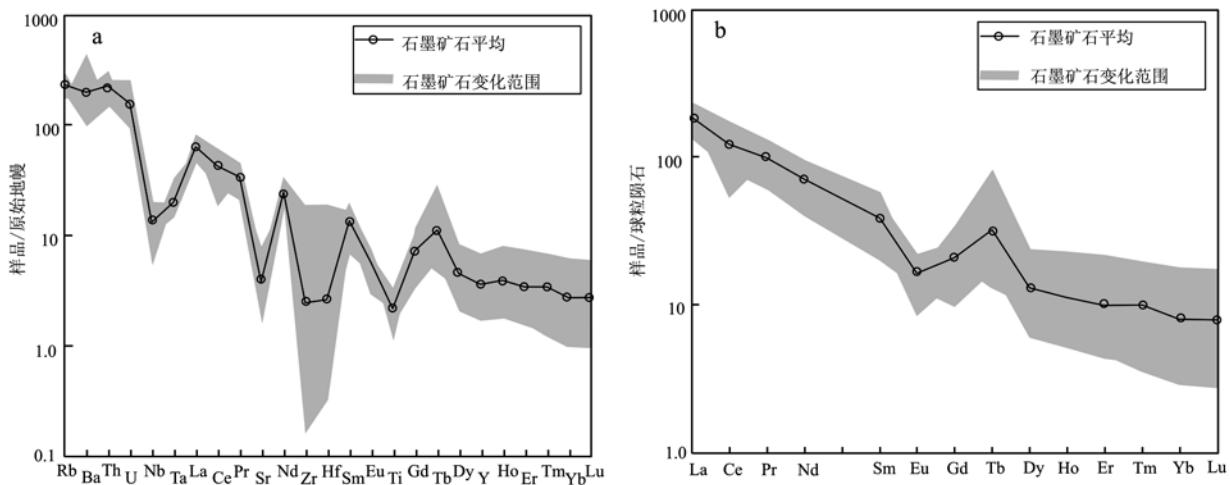


图3 石墨矿微量元素原始地幔标准化蛛网图(a)及稀土球粒陨石标准化配分型式图(b)(标准化数值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 3 Primitive mantle-normalized trace element spidergram (a) and chondrite-normalized REE patterns (b) of graphite ore (PM and chondrite data after Sun and McDonough, 1989)

#### 4.3 碳同位素

本区9个石墨矿石及4个围岩大理岩的碳同位素分析结果见表4。本区石墨与大理岩的同位素分布区间完全不同,石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-25.35\text{\textperthousand} \sim -9.69\text{\textperthousand}$ ,大理岩为 $2.95\text{\textperthousand} \sim 11.32\text{\textperthousand}$ ,两者没有重叠区。

表4 碳同位素测定结果

Table 4 Carbon isotope determination results

样品编号	采样地点	样品名称	$\delta^{13}\text{C}$
S1	三岔垭	石墨片岩	-13.38
TJ-1	谭家河外围	石墨片岩	-9.69
TJ-4	谭家河矿区	石墨片岩	-14.06
E-2	二郎庙	石墨片岩	-17.90
F-1	葛藤垭	石墨片岩	-17.91
D-1	东冲河	石墨片岩	-14.21
Q-1	青茶园	石墨片岩	-22.13
T-1	坦荡河	石墨片岩	-25.35
TJG-1	谭家沟	石墨片岩	-17.82
S3	三岔垭	大理岩	8.94
TJ-5	谭家河外围	大理岩	11.32
E-1	二郎庙	大理岩	7.13
G-1	葛藤垭	大理岩	2.95

注:  $\delta^{13}\text{C}/\text{\textperthousand} = 1000(R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}})/R_{\text{标准}}$ ,  $R$  表示同位素比值  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 。

## 5 讨论

### 5.1 原岩恢复

根据野外地质产状、岩石组合特征、成分、副矿物以及岩相学、岩石地球化学标志可以推断矿石的

原岩类型。

#### (1) 地质产状

黄凉河岩组内,各类岩石都呈(似)层状产出。斜长片麻岩、石墨片岩、大理岩、石英岩、榴线英岩反复互层,韵律性重复,保留了沉积岩地质产状特点。大理岩层状产出,沿走向延伸,蜿蜒分布,是较为典型的沉积碳酸盐岩的特征,可排除其为岩浆碳酸岩的可能。

#### (2) 岩石组合特征及副矿物

黄凉河岩组内的高铁铝片岩、片麻岩、碳酸盐岩岩石组合特征可与国内外前寒武纪沉积变质岩系——孔兹岩系对比,具有相似的构造环境、形成时代和矿物岩石地球化学特征。

岩石中副矿物种类多,以锆石、磷灰石、榍石为特征,锆石颜色杂,磨圆度高,常呈麦粒状,糙面显著,呈毛玻璃状。在重结晶的自形锆石中,常见浑圆状深色锆石的核心,具典型的沉积特征。据此可初步推断其原岩为沉积岩。

#### (3) 岩相标志

岩石矿物排列除变质形成片状、片麻状构造外,尚可见到条带状、纹层状构造,反映原始沉积层理。有的石英颗粒尚保留碎屑形态,偶见变余碎屑结构及交错层理。

#### (4) 岩石化学标志

在变质岩研究的领域里,采用岩石化学方法恢复变质前原岩比较成熟,其中西蒙南[(al + fm) -

( $c + alk$ )]-Si 图解对于原岩是沉积岩的副变质岩判别误差较小(周世泰, 1984), 使用比较广泛。本文计算的矿石化学成分西蒙南参数见表 5、图 4。

表 5 矿石成分西蒙南参数

Table 5 Simonen parameters of ore composition

样号	矿区	西蒙南参数						石墨品位
		Si	al	fm	c	alk	(al + fm) - (c + alk)	
S1	三岔垭	367	39	37	7	16	53	中
S6	三岔垭	292	42	39	1	17	63	低
TJ-1	谭家河	202	38	41	4	17	58	高
TJ-4	谭家河	365	47	37	1	14	69	高
E-2	二郎庙	347	37	43	5	15	60	中
F-1	葛藤垭	343	54	28	1	17	64	高
D-1	东冲河	309	43	40	1	15	67	中
Q-1	青茶园	321	46	34	3	18	59	中
T-1	坦荡河	292	42	38	2	18	60	低
TJG-1	谭家沟	329	43	28	6	23	42	低

注: 石墨品位固定碳的质量分数 > 10% 为高品位, 10% ~ 5% 为中品位, < 5% 为低品位。Si 表示岩石化学成分中  $\text{SiO}_2$  的总分子数; al 表示岩石化学成分中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的总分子数; fm 表示  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{MgO}$  分子数之和; c 表示  $\text{CaO}$  分子数; alk 表示岩石化学成分中  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  分子数之和; 具体计算方法见刘昌实等(1987)。

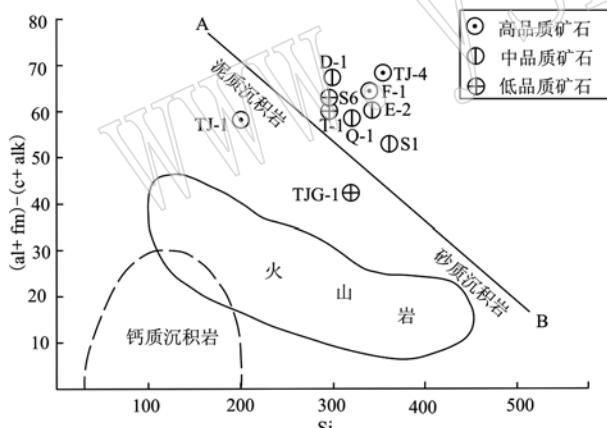


图 4 石墨矿石成分参数西蒙南图解投点(底图据 Simonen, 1953)

Fig. 4 The [ $(al + fm) - (c + alk)$ ]-Si diagram of original-rock recovery (after Simonen, 1953)

石墨矿石在西蒙南图解中投点相对集中, 分布于  $Si = 202 \sim 367$ 、 $(al + fm) - (c + alk) = 53 \sim 69$  的范围内(图 4)。多数投点在 AB 线靠近泥岩一端。AB 线实际上是陆源碎屑岩组成的演变线, 靠 A 端为泥质, 靠 B 端为砂质。本区石墨矿石投点位置说明石墨矿含矿岩石原岩为含一定数量砂质的泥岩, 矿石原岩贫

钙的特征明显。

### (5) 岩石全成分对比

变质岩原岩恢复的基本方法就是将变质岩的化学组成与火成岩、沉积岩的成分对比, 根据相似性确定原岩的种类。为详细推断矿石原岩的种类, 将矿石全部主量成分与扬子陆块各类沉积岩相应成分进行对比, 结果见表 6、图 5。

矿石成分与粉砂岩、粉砂质泥岩成分相似程度较低, 说明粉砂岩和粉砂质泥岩不是成矿原岩; 矿石成分与泥岩成分相似程度较高, 但含碳量高、 $\text{CaO}$  含量较低、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量较高; 矿石成分与富铝泥质岩相比,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、C 含量差别都很大, 说明富铝泥质岩不是成矿原岩; 矿石成分与炭质泥岩相似程度最高, 成分曲线(图 6)最为吻合, 两者的全成分相似系数为 0.9974, 因此, 石墨矿成矿母岩应是炭质泥岩。但是, 本区石墨矿成矿母岩与一般炭质泥岩相比, C 的富集程度更高,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  的含量也较高,  $\text{CaO}$  含量较低, 是成分较为特殊的一种炭质泥岩。

### 5.2 物质来源

对孔兹岩系原岩的物质来源, 一般认为来自于一个经受了强烈化学风化的富钾花岗质深成侵入体(姜继圣, 1990)。湖北省地质调查院(2015)<sup>①</sup>认为, 本区孔兹岩系的原岩主要为长石质细砂岩和富粘土质粉砂岩夹粘土质页岩及粘土岩, 属于以花岗质岩石为蚀源区的细陆屑沉积, 具体落实到东冲河片麻杂岩。但是根据孔兹岩系有富铁岩石的存在(除榴线英岩外, 还夹有磁铁石英岩), 笔者认为, 其物质来源不应只是花岗质深成岩体, 还应有别的来源。因为东冲河片麻杂岩全铁的含量一般只有 2% ~ 3%, 而中太古代野马洞组铁的含量达 12.56%, 所以野马洞组很可能是孔兹岩系更重要的来源。

#### (1) 古地史证据

太古宙时期, 在泛大洋的背景下, 由于洋内俯冲而逐步演化出零散分布的陆核和地块。中晚太古代岩浆系列组成了原始陆块, 早元古代在构造运动中发生隆升差异, 隆起区为古陆, 凹陷区为盆地。隆起区岩石风化剥蚀的产物成为盆地区沉积的物源。

在早元古代原始古陆形成时, 野马洞岩组为表壳岩出露地表, 东冲河片麻杂岩原岩为深成岩体, 距地表至少 3 000 m。黄凉河期沉积盆地形成初期, 盆地周围古陆地壳表层均为野马洞基性火山岩, 接受风化剥

<sup>①</sup> 湖北省地质调查院, 2015. 荆门市幅 1:25 万区域地质调查报告.

表6 石墨矿石主要成分与扬子陆块几类岩石对比

 $w_B/\%$ 

Table 6 Comparison of main composition of graphite ore with several types of rocks in Yangtze block

类别	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	C	数据来源
本区石墨矿石平均	60.24	14.02	5.41	0.57	2.016	3.37	1.22	8.74	实测
扬子陆块粉砂岩平均	69.08	13.00	4.59	1.93	1.50	2.74	1.32	0.20	
扬子陆块泥岩平均	61.98	16.24	4.51	1.81	1.96	3.61	0.88	0.30	
扬子陆块粉砂质泥岩平均	65.57	14.24	5.27	2.01	1.73	3.27	0.96	0.32	鄢明才等, 1997
扬子陆块炭质泥岩平均	63.23	16.07	3.54	0.82	1.27	4.17	0.49	2.21	
扬子陆块富铝泥质岩平均	54.82	24.90	5.95	0.89	0.79	2.76	0.35	0.30	
野马洞岩组	45.63	10.57	12.56	9.36	8.31	1.98	2.88		湖北省地 质调查院,
东冲河片麻杂岩	68.58	14.43	3.25	2.12	1.29	4.17	4.53		
黄凉河岩组	50.89	14.31	12.04	7.74	5.16	1.15	0.51		2015 <sup>①</sup>

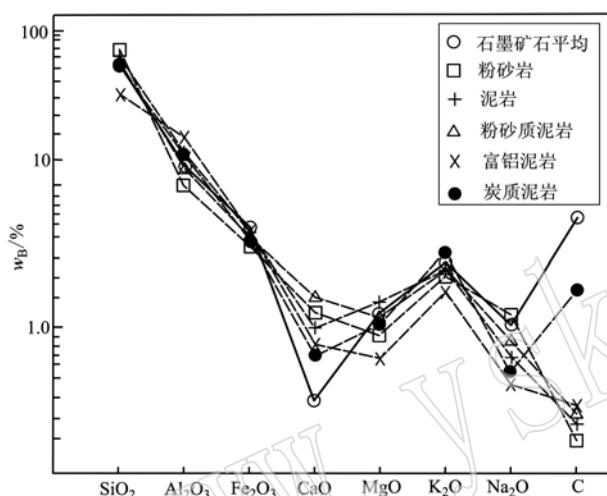


图5 石墨矿主要成分与扬子陆块几类岩石对比图  
(数据引自鄢明才等, 1997)

Fig. 5 Comparison diagram of the main composition of graphite ore with several types of rocks in the Yangtze block  
(data after Yan Mingcai et al., 1997)

蚀, 最后剥蚀成残片状。东冲河片麻杂岩应在基性火山岩剥蚀殆尽、出露地表时才开始成为物源。随着剥蚀加深, 东冲河片麻杂岩出露面积不断扩大, 其作为黄凉河岩组物源的比例才逐渐增加。因此, 原岩为玄武岩和英安岩的野马洞岩组为黄凉河岩组初始沉积物提供的物源占比应该更大。

## (2) 主要元素溯源

由表6知, 黄凉河岩组  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量高(12.04%), 而东冲河片麻杂岩  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量低(3.25%), 如果只是东冲河片麻杂岩提供物源, 则提供不了这么高含量的铁。镁、钙的情况也是如此, 黄凉河岩组  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  含

量均高于东冲河片麻杂岩。因此, 推断黄凉河岩组中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  等组分主要来自野马洞岩组, 而  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等组分则主要来自东冲河片麻杂岩。根据化学成分分析结果可以粗略推算黄凉河岩组物源的组成, 如以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  为标准, 野马洞岩组占比 77.55%, 东冲河片麻杂岩占 22.45%; 如以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为标准, 野马洞岩组占 66.43%, 东冲河片麻杂岩占 33.57%。因此, 黄凉河岩组的主要物源应来自野马洞岩组, 其次为东冲河片麻杂岩, 而不只是单一的东冲河片麻杂岩。

## (3) 微量元素示踪

根据石墨矿石造岩组分对蚀源区岩石组分的继承性, 也可推断源岩。石墨矿石与本区野马洞岩组、东冲河片麻杂岩微量元素含量的对比见图6。

本区野马洞岩组斜长角闪岩以富集 Cr、Ni、Co、V 等, 相对亏损 Rb、Sr、Ba、Th 等微量元素为特征, 与大洋拉斑玄武岩特征相近(陈骏等, 2004), 而与东冲河片麻杂岩迥异(图6a)。东冲河片麻杂岩与中国奥长花岗岩的微量元素组合相似, 其原岩为英云闪长岩、奥长花岗岩和花岗闪长岩组合(TTG)(湖北省地质调查院, 2015<sup>①</sup>)。

石墨矿石微量元素特征显示双重性: 除少量元素含量略低于或略高于野马洞岩组斜长角闪岩及东冲河片麻杂岩外, 大部分元素处于二者之间, 兼具二者的特征。这种微量元素特征的双重性说明本区石墨矿造岩组分的多源性, 野马洞岩组和东冲河片麻杂岩应共同为石墨矿的物源之一。

石墨矿石与野马洞岩组斜长角闪岩和东冲河片麻杂岩、英云闪长质片麻岩稀土元素配分型式见图

① 湖北省地质调查院. 2015. 荆门市幅1:25万区域地质调查报告. 内部资料.

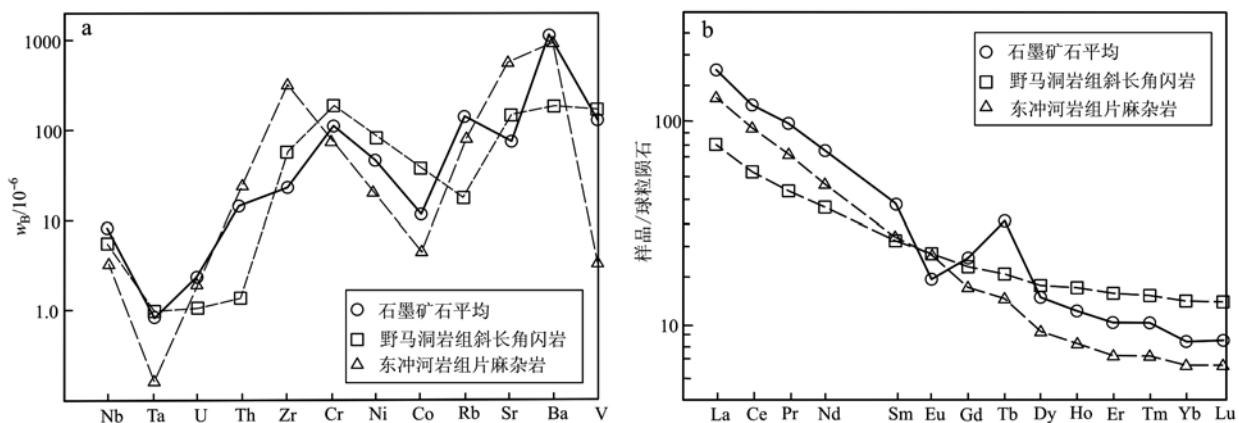


图 6 石墨矿石与野马洞岩组、东冲河岩组微量元素特征(a)及稀土配分型式(b)(球粒陨石数据据 Sun and McDonough, 1989; 野马洞岩组、东冲河岩组数据引自湖北省地质调查院, 2015<sup>①</sup>)

Fig. 6 Trace element characteristics (a) and chondrite-normalized REE patterns (b) of graphite ore, Yemadong and Dongchonghe Formation (chondrite data after Sun and McDonough, 1989; Yemadong and Dongchonghe Formation data after Hubei Geological Survey, 2015<sup>①</sup>)

6b。野马洞岩组斜长角闪岩稀土元素配分型式为微右倾曲线, 以 LREE 轻微富集为特征, 与产于高重力异常和高热梯度的海底高原洋中脊上的 E-型洋中脊玄武岩形态相似(Saunders and Tarney, 1984), 富含不相容元素。原岩恢复为拉斑玄武岩(湖北省地质调查院, 2015)<sup>①</sup>。

东冲河片麻杂岩稀土元素配分型式曲线为右倾型, 富集 LREE, 亏损 HREE, 低 Y、Yb, 与全球太古宙 TTG 曲线基本一致(陈骏等, 2004); 表现出 Eu 正异常, 而与显生宙以来的花岗岩类明显不同, 应该是玄武质岩浆源产生的(湖北省地质调查院, 2015)<sup>①</sup>。

石墨矿石与野马洞岩组斜长角闪岩稀土元素配分型式差别很大, 轻稀土元素部分石墨矿石含量比斜长角闪岩高很多, 重稀土元素部分两者含量开始接近。石墨矿石存在明显的负 Eu 异常。石墨矿石与东冲河片麻杂岩相比, 差别也明显, 轻稀土元素部分两者接近( $\text{La} \sim \text{Eu}$ ); 自 Gd 开始, 差别显现, 东冲河片麻杂岩  $\text{Gd} \sim \text{Lu}$  的含量比石墨矿石低很多。东冲河片麻杂岩显示为正 Eu 异常, 与石墨矿石不同。

不同的矿物具有不同的稀土元素分配系数, 斜长石对 Eu 的分配系数远远大于其它稀土元素。在岩浆分离结晶过程中, 斜长石的大量晶出将导致残余熔体中形成明显的负 Eu 异常, 如 A 型花岗岩即具有明显的负 Eu 异常。圈椅端 A 型花岗岩位于石墨矿区正西部 10 km 以内, 钨石 U-Pb 年龄为 1 854 Ma, 属古元古

代(熊庆等, 2008)。石墨矿石中多见眼球状混合岩, 浅色的“眼球”大小数毫米至数厘米不等, 透镜状、不规则粒状, 边缘多不规则, 密集散布于岩石中。若混合岩化作用与圈椅端岩体密切相关, 则很容易引起石墨矿石稀土元素配分型式出现明显的负 Eu 异常。

前述石墨矿石常量元素和微量元素地球化学特征指示野马洞岩组和东冲河片麻杂岩是石墨矿石造岩组分的供给源, 反映两者地球化学特征的继承性, 而稀土元素分配型式的差异则表明从供给源到炭质泥岩这一过程发生了强烈的地球化学变化, 而不只是物质的机械转移。源区岩石经受了强烈的化学风化, 矿物被氧化、溶解、水解及离子交换, 加上后期混合岩化作用影响, 稀土元素发生强烈分异、重组, 从而形成石墨矿石稀土元素独特的配分型式。

#### (4) 碳质来源

石墨矿最重要的组分是其中的固定碳。长期以来, 石墨矿床的碳源属性(有机成因或无机成因)一直是成因上争论焦点(王时麟, 1989; 章少华, 1995; 陈衍景等, 2000; 李超等, 2015; 王力等, 2017)。另外争议点还有: 元古宙早期能否有大量微生物繁殖, 以提供足够的有机质来源; 若主要为有机成因, 是否还有其它形式的碳源参与。

孔兹岩系原岩建造的发育需要除了稳定的构造环境外, 且更依赖特定的表生环境, 尤其需要浅海环境和生物大量发育(陈衍景等, 2000)。本区黄凉河、

<sup>①</sup> 湖北省地质调查院. 2015. 荆门市幅 1:25 万区域地质调查报告.

王家台等地黄凉河岩组的大理岩、石墨云母片岩中含有大量微古植物化石: *Leiominuscula* aff. *minuta* Naum (光面小球藻)、*Leiopsophosphaera* sp. (光面球藻)、*Protoleiosphaeridium solidum* (原光球藻)、*Trematosphaeridium* sp. (穴面球形藻)、*Polyporata obsoleta* 等。化石大部分直径在 20  $\mu\text{m}$  以下, 小-很小型个体, 类型单调, 结构简单(湖北省地质矿产局, 1987)。样品由湖北省地质矿产局不同单位采集、鉴定, 并经南京地质古生物研究所审定, 说明存在微古植物化石无疑。早元古代的古气候分析认为当时是湿热气候(杜汝霖, 1990), 十分适合古球藻类的大量繁殖。大量的藻类遗体埋藏在泥砂沉积物中, 经成岩作用及后期混合岩化作用变质成石墨矿。因此本区石墨矿中碳的来源为有机成因的推断是有可靠依据的。地球化学数据也可以间接证明这一推断。

碳在地球化学元素分类中被列为亲石元素、中性岩浆元素、矿化剂或挥发分元素, 它的地球化学性质表现了强烈的亲石性、亲氧性和亲生物性。碳的同位素主要有 $^{12}\text{C}$ (98.893%)、 $^{13}\text{C}$ (1.107%)和微量放射性同位素 $^{14}\text{C}$ (莫如爵等, 1989), 通常以 $\delta^{13}\text{C}$ 来表示碳的同位素组成, 用来判断固定碳源属性, 从而揭示矿床的形成历史。

矿石中固定碳同位素 $\delta^{13}\text{C} = -25.4\text{\textperthousand} \sim -9.69\text{\textperthousand}$ , 与世界各地不同时代有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值接近, 落入地质碳库的沉积有机物、石油和煤及海洋、非海洋生物区间内, 显示其碳主要来自生物遗体。围岩大理岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值( $2.95\text{\textperthousand} \sim 11.32\text{\textperthousand}$ )落入全球不同时代海洋碳酸盐和淡水碳酸盐区间, 表明大理岩中碳来自碳酸盐。二者 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显不同(图7)。

这些证据均表明本区石墨矿石的碳质绝大部分来源于有机碳, 不排除变质过程中存在有机碳与无机碳之间的同位素交换, 但即使有无机碳的参与也应可以忽略不计。

## 6 结论

(1) 黄陵基底穹隆本部晶质石墨矿赋存于黄凉河岩组( $\text{Pt}_1\text{h}$ )一套孔兹岩系内, 自然类型分为片岩型(一般为富矿石)和片麻岩型(一般为贫矿石), 受后期混合岩化作用影响强烈。

(2) 主量元素特征显示石墨矿的碳质含量在不同矿区和矿区不同层位之间都有较大的变化, 说明了成矿背景的复杂性。根据矿石主量元素化学成分的

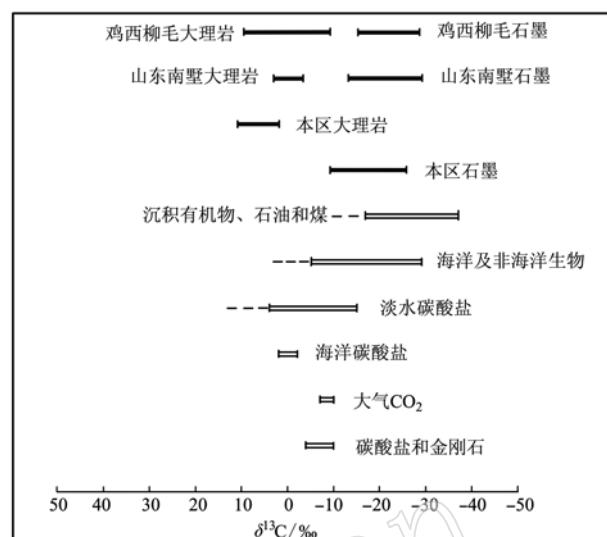


图 7 碳同位素分布区间(自然界碳库  $\delta^{13}\text{C}$  值据 Hoefs, 2009; 柳毛、南墅石墨矿数据据莫如爵等, 1989)

Fig. 7 Carbon isotope distribution interval ( $\delta^{13}\text{C}$  value of natural carbon pool after Hoefs, 2009; data of Liumao and Nanshu graphite deposits after Mo Ruijie, 1989)

图解推断矿石成矿原岩为含一定数量砂质的炭质泥岩, 成分较一般炭质泥岩碳的富集程度更高,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  的含量也较高,  $\text{CaO}$  含量较低。主要物源为野马洞岩组( $\text{Ar}_2\text{y}$ )和东冲河片麻杂岩( $\text{Ar}_2\text{D}$ ), 前者所占的比例相对较高, 而非前人认为单一地来源于花岗质的东冲河片麻杂岩。

(3) 石墨矿石微量元素特征兼具野马洞岩组斜长角闪岩和东冲河片麻杂岩微量元素特征的双重性, 说明本区石墨矿造岩组分的多源性, 野马洞岩组和东冲河片麻杂岩共同为石墨矿的物源之一。

(4) 石墨矿石与野马洞岩组、东冲河片麻杂岩稀土元素分配型式的差异表明, 从供给源到成矿母岩的过程中, 发生了强烈的地球化学变化, 而不只是物质简单的机械转移。源区岩石经受了强烈的化学风化, 矿物被氧化、分解、水解及离子交换, 并遭受后期的混合岩化作用, 稀土元素发生分异、重组, 形成石墨矿石稀土元素独特的配分型式。

(5) 石墨矿石碳同位素组成为 $\delta^{13}\text{C} = -25.4\text{\textperthousand} \sim -9.69\text{\textperthousand}$ , 大理岩的碳同位素组成为 $\delta^{13}\text{C} = 2.95\text{\textperthousand} \sim 11.32\text{\textperthousand}$ , 两者没有重叠区, 说明它们的碳质具有不同来源。推测石墨碳源主要为有机质沉积物, 即使有无机碳的参与也可以忽略不计。

**致谢** 本文在实验和撰文过程中得到了姚敬劬教授的悉心指导和帮助, 匿名评审专家对本文提出了非常宝贵的意见, 在此一并致谢!

## References

- Bureau of Geology and Mineral Resources of Hubei Province. 1987. 1:50 000 Geological Map and Description of East of Xingshan and Shuiyuesi [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~58 (in Chinese).
- Cen Duidui, Zhang Tao, Cheng Feifei, et al. 2017. Experimental research on the protection of large flake graphite in Heilongjiang Province [J]. Carbon Techniques, 36(5): 44~48 (in Chinese with English abstract).
- Chen Jun and Wang Henian. 2004. Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1~488 (in Chinese).
- Chen Yanjing, Liu Congqiang, Chen Huayong, et al. 2000. Carbon isotope geochemistry of graphite deposits and ore-bearing khondalite series in North China: Implications for several geoscientific problems [J]. Acta Petrologica Sinica, 16(2): 233~244 (in Chinese with English abstract).
- Du Rulin. 1990. The Proterozoic climate [J]. Journal of Hebei College of Geology, 13(3): 243~254 (in Chinese with English abstract).
- Gao Shan, Qiu Y M, Ling Wenli, et al. 2001. SHRIMP U-Pb chronology of single-grain zircon from Kongling high-grade metamorphic terrain: Discovery of continental crust material of Yangtze Craton >3.2 Ga [J]. Science in China (Series D), 31(1): 27~35 (in Chinese).
- Gao S, Yang J, Zhou L, et al. 2011. Age and growth of the Archean Kongling terrain, South China, with emphasis on 3.3 Ga granitoid gneisses [J]. American Journal of Science, 311: 153~182.
- Gao Shan and Zhang Benren. 1990. The discovery of Archean TTG gneisses in the northern Yangtze platform and their implications [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 15(6): 675~679 (in Chinese with English abstract).
- Gao Zhaoguo, Liu Hongzhao, Yang Huipeng, et al. 2018. General distribution and demand-supply tendency for worldwide graphite resources [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 39(3): 30~33 (in Chinese with English abstract).
- Hoefs J. 2009. Stable Isotope Geochemistry [M]. Berlin: Springer-Verlag, 48~53.
- Jiang Jisheng. 1986. Isotopic geochronology and crustal evolution in Huangling metamorphic terrain [J]. Journal of Changchun University of Earth Science, 16(3): 1~11 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Jisheng. 1990. A review of researchs in Khondalite series [J]. Journal of Changchun University of Earth Science, 20(2): 167~175 (in Chinese with English abstract).
- Li Chao, Wang Denghong, Zhao Hong, et al. 2015. Minerogenetic regularity of graphite deposits in China [J]. Mineral Deposits, 34(6): 1223~1236 (in Chinese with English abstract).
- Liu Changshi, Mou Weixi and Xin Keli. 1987. Petrochemistry and Multivariate Statistics [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~256 (in Chinese).
- Ma Daquan, Li Zhichang and Xiao Zhifa. 1997. The constitute, geochronology and geologic evolution of the Kongling complex, Western Hubei [J]. Acta Geoscientia Sinica, 18(3): 233~241 (in Chinese with English abstract).
- Mo Ruijie, Liu Shaobin, Huang Cuirong, et al. 1989. Geology of Graphite Deposits in China [M]. Beijing: China Construction Industry Press, 1~290 (in Chinese).
- Qiu Feng, Gao Jianying, Pei Yin, et al. 2015. Geological characteristics and metallogenetic regularity of graphite ore of Huangling anticline [J]. Resources Environment & Engineering, 29(3): 280~285 (in Chinese with English abstract).
- Saunders A D and Tarney J. 1984. Geochemical characteristics of basaltic volcanism within back-arc basins [J]. Geological Society, London, Special Publications, 16(1): 59~76.
- Shao Juenian and Tao Weiping. 2014. Manual of Industrial Requirements for Mineral Resources [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~58 (in Chinese).
- Simonen A. 1953. Stratigraphy and sedimentation of the Svecofennidic, Early Archean supracrustal rocks in Southwestern Finland [J]. Bulletin de la Commission Geologique de Finlande, 160: 1~64.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. Geological Society, London, Special Publications, 42(1): 313~345.
- Wang Li, Fan Junlei, Li Lei, et al. 2017. Graphite resource and metallogenetic regularities of crystalline graphite in China [J]. Journal of Geology, 41(2): 310~317 (in Chinese with English abstract).
- Wang Shiqi. 1989. Characteristics of ore-bearing formation and genesis of the Xinghe graphite deposit in Inner Mongolia [J]. Mineral Deposits, 8(1): 85~96 (in Chinese with English abstract).
- Wei Junqi and Wang Jianxiong. 2012. Zircon age and Hf isotope compositions of amphibolite enclaves from the Kongling Complex [J]. Geological Journal of China Universities, 18(4): 589~600 (in Chinese with English abstract).
- Wei Yunxu, Xu Dalibang, Zhou Wenxiao, et al. 2018. 3.00~2.93 Ga metamorphic event found in the middle Archean granitic complex in the Huangling area of the Yangtze craton core [J]. Earth Science, 43

- (7): 2 309 ~ 2 312 (in Chinese).
- Xiong Chengyun, Wei Changshan, Jin Guangfu, et al. 2004. Pre-Sinian Paleostructural framework and major geological events in the Huangling anticline, western Hubei [J]. Journal of Geomechanics, 10 (2): 97 ~ 112 (in Chinese with English abstract).
- Xiong Qing, Zheng Jianping, Yu Chunmei, et al. 2008. Zircon U-Pb ages and Hf isotopes of A-type granites in Yichang and Paleoproterozoic cratonization of the Yangtze continent [J]. Chinese Science Bulletin, 53(22): 2 782 ~ 2 792 (in Chinese).
- Yan Mingcai and Chi Qinghua. 1997. Chemical Composition of Crust and Rocks in Eastern China [M]. Beijing: Science Press, 1 ~ 124 (in Chinese).
- Yin Liwen. 2011. Current situation of development and utilization of world graphite resources [J]. Land and Resources Information, 12(6): 29 ~ 32 (in Chinese).
- Zhang Shaohua. 1995. A new understanding of the genesis of graphite deposits in Southwest Henan [J]. China's Non-Metallic Minerals Industry, 16(1): 2 ~ 29 (in Chinese).
- Zheng Yongfei. 2003. Neoproterozoic magmatism and global change [J]. Journal of Chinese Science Bulletin, 48(16): 3 ~ 18 (in Chinese).
- Zheng Yongfei and Zhang Shaobing. 2007. The formation and evolution of Precambrian continental crust in South China [J]. Journal of Chinese Science Bulletin, 52(1): 1 ~ 10 (in Chinese).
- Zhou Shitai. 1984. Examination of 17 petrochemical methods of restoring protoliths of metamorphic rocks [J]. Geological Review, 30(1): 81 ~ 84 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 岑对对, 张 韶, 程飞飞, 等. 2017. 大鳞片石墨保护试验研究 [J]. 碳素技术, 36(5): 44 ~ 48.
- 陈 骏, 王鹤年. 2004. 地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1 ~ 418.
- 陈衍景, 刘从强, 陈华勇, 等. 2000. 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, 16(2): 233 ~ 244.
- 杜汝霖. 1990. 元古宙的古气候 [J]. 河北地质学院学报, 13(3): 243 ~ 254.
- 高 山, 张本仁. 1990. 扬子地台北部太古宙 TTG 片麻岩的发现及其意义 [J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 15(6): 675 ~ 679.
- 高 山, Qiu Yumin, 凌文黎, 等. 2001. 岷山高级变质地体单颗粒锆石 SHRIMP U-Pb 年代学研究——扬子克拉通 >3.2 Ga 陆壳物质的发现 [J]. 中国科学(D辑), 31(1): 27 ~ 35.
- 高照国, 刘红召, 杨卉卉, 等. 2018. 世界石墨资源分布概况及供求变化趋势 [J]. 矿产综合利用, 39(3): 30 ~ 33.
- 湖北省地质矿产局. 1987. 荆山东半幅、水月寺幅 1:50 000 区域地质图说明书 [M]. 北京: 地质出版社, 1 ~ 58.
- 姜继圣. 1986. 黄陵变质地区的同位素地质年代及地壳演化 [J]. 长春地质学院学报, 16(3): 1 ~ 11.
- 姜继圣. 1990. 孔兹岩系及其研究概况 [J]. 长春地质学院学报, 20 (2): 167 ~ 175.
- 李 超, 王登红, 赵 鸿, 等. 2015. 中国石墨矿床成矿规律概要 [J]. 矿床地质, 34(6): 1 223 ~ 1 236.
- 刘昌实, 卞惟熹, 辛克礼. 1987. 岩石化学与多元统计 [M]. 北京: 地质出版社, 1 ~ 256.
- 马大铨, 李志昌, 肖志发. 1997. 鄂西崆岭杂岩的组成、时代及地质演化 [J]. 地球学报, 18(3): 233 ~ 241.
- 莫如爵, 刘绍斌, 黄翠蓉, 等. 1989. 中国石墨矿床地质 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1 ~ 290.
- 邱 凤, 高建营, 裴 银, 等. 2015. 黄陵背斜石墨矿地质特征及成矿规律 [J]. 资源环境与工程, 29(3): 280 ~ 285.
- 邵厥年, 陶维屏. 2014. 矿产资源工业要求手册 [M]. 北京: 地质出版社, 1 ~ 58.
- 王 力, 樊俊雷, 李 雷, 等. 2017. 中国石墨资源概况及晶质石墨成矿规律 [J]. 地质学刊, 41(2): 310 ~ 317.
- 王时麒. 1989. 内蒙兴和石墨矿含矿建造特征与矿床成因 [J]. 矿床地质, 8(1): 85 ~ 97.
- 魏君奇, 王建雄. 2012. 岷山杂岩中斜长角闪岩包体的锆石年龄和 Hf 同位素组成 [J]. 高校地质学报, 18(4): 589 ~ 600.
- 魏运许, 徐大良, 周文孝, 等. 2018. 扬子克拉通核部黄陵地区中太古代花岗杂岩中发现 3.00 ~ 2.93 Ga 变质事件 [J]. 地球科学, 43(7): 2 309 ~ 2 312.
- 熊成云, 韦昌山, 金光富, 等. 2004. 鄂西黄陵背斜地区前南华纪古构造格架及主要地质事件 [J]. 地质力学学报, 10(2): 97 ~ 112.
- 熊 庆, 郑建平, 余淳梅, 等. 2008. 宜昌圈椅埫 A 型花岗岩锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素与扬子大陆古元古代克拉通化作用 [J]. 科学通报, 53(22): 2 782 ~ 2 792.
- 鄢明才, 迟清华. 1997. 中国东部地壳与岩石的化学组成 [M]. 北京: 科学出版社, 1 ~ 124.
- 尹丽文. 2011. 世界石墨资源开发利用现状 [J]. 国土资源情报, 12 (6): 29 ~ 32.
- 章少华. 1995. 豫西南石墨矿床成因新认识 [J]. 建材地质, 16(1): 2 ~ 29.
- 郑永飞. 2003. 新元古代岩浆活动与全球变化 [J]. 科学通报, 48 (16): 3 ~ 18.
- 郑永飞, 张少兵. 2007. 华南前寒武纪大陆地壳的形成和演化 [J]. 科学通报, 52(1): 1 ~ 10.
- 周世泰. 1984. 对 17 种恢复变质岩原岩的岩石化学方法的检验结果 [J]. 地质论评, 30(1): 81 ~ 84.