

华北显晶质石墨矿床

刘敬党 肖荣阁 张艳飞 梁 帅 赵 青 等 著
白凤军 张永兴 王继春 杨培奇 刘 剑



科学出版社

华北显晶质石墨矿床

刘敬党 肖荣阁 张艳飞 梁 帅 赵 青
白凤军 张永兴 王继春 杨培奇 刘 剑 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

石墨矿床及石墨矿物是现代矿床及矿物材料研究的热点。本书从地球动力学和生态演化、石墨岩系形成地质背景分析入手,根据含矿建造、沉积相、变质作用、同位素年代学、岩石地球化学、石墨矿物学、矿化特征、石墨碳同位素组成等测试资料的系统研究,总结了石墨矿床的成因类型。根据石墨矿物晶体结构、矿石类型、含矿建造类型,划分石墨矿床为深变质矿床、浅变质矿床和煤变质矿床三种主要成因类型。总结石墨的成矿模式:原生碳沉积富集→高温热变质无定形碳转变为石墨核晶→碳硅有机热液氧化还原交代石墨核晶生长形成鳞片状粗晶石墨,定义为石墨矿床三阶段成矿模式:简称为“碳质沉积富集—有机碳热结晶—碳硅有机热液交代成矿模式”。分不同石墨矿带论述了华北古陆显晶质石墨矿床成矿背景、矿床矿石类型及矿化特征。

本书是一部全面系统研究石墨矿床成因、成矿作用及矿石矿物类型的学术专著,对矿产地质勘查、科研、教学具有重要参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

华北显晶质石墨矿床/刘敬党等著. —北京: 科学出版社, 2017.4

ISBN 978-7-03-052136-1

I. ①华… II. ①刘… III. ①石墨矿床—研究—华北地区 IV. ①P619.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 052552 号

责任编辑: 王 运 李 静/责任校对: 贾伟娟 彭珍珍

责任印制: 肖 兴/封面设计: 铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 4 月第 一 版 开本: 889×1194 1/16

2017 年 4 月第一次印刷 印张: 46 1/4

字数: 1 400 000

定价: 478.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

石墨是碳素材料的基础原料矿产，由于其特殊的物理化学性质，在现代工业具有广泛的用途，是不可替代的矿物材料矿产。近年来石墨烯的发现与开发，增加了石墨的新用途，使得石墨矿床勘探及研究成为热点。

中国石墨矿产资源丰富，矿床类型齐全，晶质石墨资源储量居世界前列，对系统研究石墨矿床成因，总结石墨矿床成矿理论具有天然的有利条件。该书从地球动力学和生态演化、石墨岩系形成地质背景分析入手，通过含矿建造、沉积相、变质作用、同位素年代学、岩石地球化学、石墨矿物学、矿化特征、石墨碳同位素组成等测试资料的系统研究，总结了石墨矿床的成因类型。对华北古陆鳞片状晶质石墨矿床进行重点研究论述，按不同石墨矿带分析其成矿背景、矿床矿石类型及矿化特征。

该书概述了如下主要研究成果：

(1) 根据石墨矿物晶体结构、矿石类型、含矿建造类型，将石墨矿床划分为深变质矿床、浅变质矿床和煤变质矿床三种主要成因类型。深变质矿床以粗晶鳞片状石墨为主，浅变质以微晶石墨为主，煤变质则属于隐晶质土状石墨。

深变质石墨矿床是我国主要石墨矿床类型，其矿石矿物都是粗晶鳞片状晶质石墨，主要产于早前寒武纪孔兹岩系深变质杂岩中，含矿岩石是片麻岩、蚀变大理岩、变粒岩、麻粒岩、斜长角闪岩及混合岩；浅变质石墨矿床，以晚前寒武纪浅变质岩型石墨矿床为主，分布较广，主要形成于黑色岩系的动力变质带，或热动力变质带；煤变质石墨矿床，是品位高储量大的土状石墨，我国煤变质石墨分布广泛，资源储量较大。受接触变质的煤层一般为高级无烟煤—亮煤深变质煤，在石墨与无烟煤之间有石墨与煤的过渡带，从接触带向外渐次为：石墨—半石墨—无烟煤。

(2) 根据锆石 U-Pb 同位素系统测试，获得华北古陆各石墨矿带深变质型石墨岩系沉积年龄比较一致，基本是古元古代晚期 2.0Ga 前后的年龄，随后发生了吕梁运动，导致广泛强烈的区域变质作用，形成含石墨深变质岩系。

(3) 系统的岩石地球化学研究揭示了深变质晶质石墨矿床沉积建造属于滨海—浅海相裂谷、陆棚环境沉积孔兹岩系和黑色岩系，包括了各种与黑色页岩共生的细碎屑岩和化学沉积岩，其物源系海源陆源物质不同含量的混合物，因此其岩石化学组成有较大的差异，海源物质以化学沉积为主，陆源物质以碎屑沉积为主，化学沉积物胶结碎屑物质一般为海陆混合物源。

(4) 矿床变质相及矿化蚀变研究显示，石墨矿床的矿化蚀变是与区域变质作用同时发生的，因此矿化蚀变强弱与变质程度有关。

深变质型石墨矿床孔兹岩系的变质程度一般为高角闪岩相到麻粒岩相，以含蓝晶石的麻粒岩相矿物组合为标志。具有混合岩化作用和蛇纹石化、透辉石化、透闪石化、阳起石化、金云母化等蚀变，热液交代现象比较明显。浅变质岩型石墨矿床黑色岩系是低压片岩相，以含红柱石、夕线石片岩为特征，不发育混合岩化作用，热液交代作用也较弱。

(5) 石墨碳同位素组成，显示石墨碳同位素的组成介于无机碳酸盐碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=0\pm\text{‰}$) 和有机碳同位素 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=-30\text{‰}\sim-35\text{‰}$) 组成之间，深变质型石墨矿碳同位素偏离有机同位素，浅变质型石墨矿碳同位素接近有机碳同位素一端。

(6) 综合石墨矿床矿化特征及地球化学特征，系统总结了石墨的成矿模式：原生碳沉积富集→高温热变质无定形碳转变为石墨核晶→碳硅有机热液氧化还原交代石墨核晶生长形成鳞片状粗晶石墨，因

二、主要研究成果

以往的矿产地质研究中,石墨矿床是研究比较薄弱的矿床,本次从地球动力学演化、构造背景、岩石建造、成矿地球化学、成矿模式各个方面进行全面研究总结,获得如下 11 点系统认识。

1. 石墨矿物学

石墨是单元素矿物,晶体构造为典型的层状构造,晶体形态呈六方片状,集合体常呈鳞片状、土状、块状。石墨呈现铁黑色或钢灰色,条痕为黑色;沿底面{0001}解理完全,易剥成薄片,一般为鳞片构造。石墨具很低的表面能(约 $119 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$),平行解理面的硬度只有 1~2,垂直解理面的硬度达 5.5,易污手,手摸具滑感;呈现光学非均质性,半金属光泽,不透明;密度低,几个典型矿床测试的石墨比重只有 $2.25 \sim 2.37 \text{g/cm}^3$ 。

石墨具可曲性或挠性但无弹性;耐高温、熔点 3652°C ,沸点 4200°C ,在 4500°C 左右升华;热传导性能良好,具高度的导电性,电阻率为 $10^{-6} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$;化学稳定性强,不溶于酸碱,在有氧气的条件下, $620 \sim 670^\circ\text{C}$ 燃烧。

石墨矿物以结晶性质为分类依据,分为晶质鳞片石墨和隐晶质石墨。晶质鳞片石墨,系指石墨单晶大于 $1\mu\text{m}$ 的石墨;隐晶质石墨,系指由细小的微晶粒($0.01 \sim 1\mu\text{m}$)构成的致密状石墨块体,其结晶只有用高倍显微镜才能辨别。隐晶石墨也称无定形石墨、土状石墨,也称“非晶质石墨”,实质上所有的石墨都是结晶的,隐晶石墨只不过要在显微镜下才能观察到结晶,即显微晶质。

石墨晶体的基本结构是六方晶格,单位晶胞含有六个原子,具典型的层状结构。碳原子排列成六方网状层,层内碳原子成三角形排列,其配位数为 3,间距为 $1.42\text{\AA}$,相互之间以 120° 排列,具共价-金属键。面网结点上的碳原子连接于上下邻层构成网格的中心,层与层间以分子键相连,间距为 $3.40\text{\AA}$ 。正是由于石墨中碳原子的这种层状结构和多键型化学键性,决定了它的物理性质上的一系列特点,如有一组完全的底面解理{0001},良导电性等。

只有 $1.42\text{\AA}$ 厚度的单层石墨称为石墨烯,既是最薄的材料,也是最强韧的材料,同时它又有很好的弹性;石墨烯结构致密,即使是最小的气体原子(氢原子)也无法穿透;石墨烯透光率高,几乎完全透明,只吸收 2.3% 的光。石墨烯这些特征使得它适合作为透明电子产品的原料,制造透明的触摸显示屏、发光板和太阳能电池板,并将成为硅的替代品,制造超微型晶体管。

2. 石墨矿理学

按矿化岩石、矿石矿物成分、结构构造划分石墨矿石的成因类型,分为硅酸盐岩型片麻岩石墨矿石、黑云斜长变粒岩石墨矿石、绢云石英片岩石墨矿石、千枚岩石墨矿石、变质煤层矿石、花岗岩石墨矿石等;碳酸盐岩及蚀变碳酸盐岩型大理岩石墨矿石、透辉透闪变粒岩石墨矿石等。以工业类型划分为鳞片晶质石墨矿石、微晶-隐晶质石墨矿石、混合晶型石墨矿石等。或者可按风化程度分原生石墨矿石和风化石墨矿石,按品位的相对高低分为石墨富矿石和石墨贫矿石工业类型等。

矿石矿物石墨光学性质具有半金属光泽,属于不透明矿物,在矿相显微镜下为低反射率,灰褐色反射色,强多色性、强非均质性。石墨的光学性质和石墨化程度有关,角闪岩相和麻粒岩相中的石墨呈六方形片状、板状及鳞片状,显微镜下边缘平直,其单晶大小 0.10mm 至几毫米不等,呈单体或集合体出现。石墨化程度差的绿片岩相的石墨,往往呈隐晶质或极细小的鳞片集合体,在透射光下一般不透明,特别薄的薄片微弱透光,呈浅绿灰-深蓝灰色,折射率为 $1.83 \sim 2.07$,一轴晶负光性。在反射光下反射色、反射多色性和双反射均很显著,显示较强的非均质性。 R_0 灰色带橙棕色, R_c 深蓝灰色,多色性为稻草黄-暗棕、紫灰色。其反射率随着石墨化程度(μm)的增强而增加,沸石相 $R_u\%$ (最大) < 3.0 ,绿色片岩相为 $3.0 \sim 9.0$,角闪岩相和麻粒岩相 > 9.0 。

3. 石墨岩系锆石 U-Pb 测年

石墨岩系是沉积变质岩系,理论上说利用锆石测年不能够直接获得沉积年龄,岩石中锆石或者是沉积期间搬运来的沉积前的碎屑锆石,或者是后期区域变质过程中重结晶的变质锆石,因此石墨岩系的沉积年龄介于最年轻的碎屑锆石和最早的变质锆石年龄之间。但是这个区间往往很长,很难获得准确的年龄,因此经常在同位素年龄曲线上以实测的变质锆石的和谐曲线与年龄曲线的上交点年龄推测沉积年龄。上交点年龄的主要依据,是假设区域变质作用是在一个封闭体系中完成的,这个体系中放射铅同位素的含量可以改变,但放射铅的相对比值,即 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 对 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{Th}$ 相对值是不变的, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 对 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{Th}$ 和谐线将与年龄线相交。但是地质作用中很难保持完全的封闭体系,每次构造变质或者岩浆作用都会有外来物质加入改变岩石体系中同位素的相对比值,因此实际利用中需要分别考虑不同阶段或者不同成因锆石的特征。本书研究测得华北古陆各石墨矿带深变质型石墨岩系沉积年龄比较一致,基本是古元古代晚期 2.0Ga 前后的年龄,随后发生了吕梁运动,导致广泛强烈的区域变质作用,形成深变质岩系。

4. 石墨岩系物源性质及沉积环境

石墨矿床成矿岩系,简称石墨岩系有三种原岩建造,即形成深变质岩型石墨矿床的孔兹岩系、形成浅变质岩型石墨矿床的黑色岩系和形成热变质型石墨矿床的煤系建造。孔兹岩系和黑色岩系是同类岩石建造,孔兹岩系是早前寒武纪深变质的黑色岩系。

沉积变质岩岩石化学分析结果显示,晶质石墨矿床沉积建造属于滨海-浅海相孔兹岩系和黑色岩系,含有机碳的孔兹岩系和黑色岩系中包括了各种与黑色页岩共生的细碎屑岩和化学沉积岩,其物源系海源陆源物质不同含量的混合物,因此其岩石化学组成有较大的差异,硅质页岩的 SiO_2 含量在 80%,甚至 90%以上,化学沉积碳酸盐岩、菱锰矿、磷块岩等, SiO_2 含量小于 30%,一般黑色页岩 SiO_2 含量为 50%~70%。海源物质以化学沉积为主,陆源物质以碎屑沉积为主,化学沉积物胶结碎屑物质一般为海陆混合物源。

孔兹岩系及黑色岩系的沉积环境,主要是一些裂谷、海床、陆棚沉积环境,这种环境沉积矿源岩可以划分为海源和陆源物质来源,除了一般沉积分异富集的元素之外,海相与陆相沉积富集元素有一定区别。海床沉积岩物质来源大部分来自玄武岩洋壳海蚀作用剥蚀的碎屑及化合物,以富含 Na_2O 、 TiO_2 、 CaO 、 FeO 、 MgO 、 Sr 、 Ni 、 Co 、 V 、 Cu 、 Au 等为特征,其元素地球化学特征与洋壳及幔源物质具有可比性;而浅海陆棚及陆相裂谷沉积岩物质来源主要为陆源风化碎屑及化合物,以富含 K_2O 、 Al_2O_3 、 Mo 、 W 、 Rb 、 Zr 等为特征,其元素地球化学与陆壳物质具有可比性。

根据碳酸盐岩 MgO/CaO 值分析沉积区域的水体盐度条件,辽吉石墨矿带、胶北石墨矿带、乌拉山—太行山地区石墨矿带均属于高盐度裂谷环境,而佳木斯地区石墨矿带及东秦岭地区石墨矿带都属于低盐度开阔海环境,与区域地质背景研究吻合。开阔海沉积区域的构造稳定性划分为活动陆缘区域及被动陆缘区域沉积环境,以被动陆缘区域构造最稳定,沉积物分选好,富含钾铝,海洋岛弧区域最活跃,沉积物分选差,富含铁镁。

5. 石墨岩系微量元素地球化学

微量元素含量变化规律与元素本身地球化学相容性及沉积环境有关,不相容元素与碱性不相容元素化合物组相关性好,并且具有相似的演化规律,如 Rb 、 Nb 、 Th 、 U 等与 K_2O 、 Na_2O 一样随着 SiO_2 含量升高而升高。相容元素与铁镁相容元素化合物组相关,并且具有相同的演化趋势,如 Cr 、 Ni 、 Co 、 Sr 与 FeO 、 MgO 一样,随着 SiO_2 含量升高而降低。根据岩石地球化学分析及图解资料,通常以 Rb 、 Sr 、 Ba 、 Zr 、 Hf 、 Th 、 U 、 Y 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Ni 、 Co 、 V 等微量元素组成及其相对变化规律分析判别沉积环境及其分异作用,因此有必要首先分析这些元素的地球化学性质。

6. 石墨岩系稀土元素地球化学

稀土元素中(不包括 Pm 和 Y), La—Eu 元素称为轻稀土元素, 具有较大的离子半径(La 115pm)和较高的电荷, 其性质类似 Th、U, 是不相容元素; Gd—Lu 元素称为重稀土元素, 具有较小的离子半径(Lu 93pm)和较低的电荷, 与某些矿物是相容的, 如在石榴子石(以下简称石榴石)中可以替代 Al^{3+} 进入矿物晶格(Hanson, 1980)。在还原条件下, Eu 以 Eu^{2+} 存在时, 可以进入斜长石晶格替代 Ca^{2+} , 因此斜长石中出现正铈异常, 而与斜长石平衡的其他相则出现铈亏损形成负铈异常(Drake et al., 1975)。在海水及潮坪相沉积物中, Ce 以 Ce^{4+} 存在, 经常与其他稀土元素分离, 出现负铈异常(Elderfield et al., 1982)。

本书系统总结了稀土元素判别沉积岩形成环境的标志, 以稀土元素总量(ΣREE)、轻重稀土元素比值(LREE/HREE)、 δCe 、 δEu 特征值及其相互关系来判别沉积环境和沉积物来源。一般碎屑沉积岩中稀土元素总量较高, 轻重稀土元素分异明显; 而化学沉积岩中稀土元素较低, 轻重稀土元素分异较弱。统计分析显示石墨岩系中 δCe 正负范围较宽, 滨浅海潮坪相沉积显示负铈异常, 中深海沉积显示正铈异常; 一般正常沉积的沉积岩中 δEu 值均小于 1, 显示负铈异常, 只有热水沉积岩显示大于 1, 显示正铈异常。

海源海相沉积岩中 LREE/HREE- ΣREE 一般呈正相关, 即稀土元素总量越高轻重稀土元素比值越大, 稀土元素配分曲线斜率越大, 显示稀土元素总量主要与轻稀土元素含量相关; δEu -LREE/HREE 呈负相关, 即斜率越大的稀土元素配分曲线负铈异常越明显, 显示轻重稀土元素分异过程中造成 Eu 元素逐渐亏损; δCe -LREE/HREE 呈正相关, 即斜率越大的曲线正铈异常越显著, 表示海源物质越多, Ce 元素含量越高。

7. 石墨岩系变质及矿化蚀变

晶质石墨矿床属于沉积变质矿床, 与岩浆侵入及热液矿床的矿化蚀变类似, 具有明显的热液交代及花岗岩脉侵入导致矿化蚀变, 但是与热液矿床又明显不同, 岩浆侵入和热液交代不能带入成矿物质, 而只是导致成矿物质的再分配和矿物结构的变化。石墨矿床的矿化蚀变是与区域变质作用同时发生的, 因此矿化蚀变强弱与变质程度有关。

深变质型石墨矿床孔兹岩系的变质程度一般为高角闪岩相到麻粒岩相, 变质峰期的温度、压力, 分别达 760°C 、1000MPa, 形成中-高压麻粒岩相变质阶段的矿物组合, 以含蓝晶石的麻粒岩相矿物组合为标志。该阶段重要的岩石的物相变化, 是长英质低熔点矿物的部分熔融, 及变质矿物的脱水作用释放大量的变质热液交代周围岩石, 尤其是交代碳酸盐岩形成蛇纹石化、透辉石化、透闪石化、阳起石化、金云母化等蚀变。因此晶质石墨矿床变质过程中的矿化蚀变包括部分熔融硅酸盐岩浆的混合岩化作用和碳酸盐岩被硅铝质热液交代作用。深变质石墨矿床中石墨矿物重结晶次生富集的现象和热液交代及构造富集的现象都比较明显, 表明石墨矿物不是简单的热变质结晶, 而是具有复杂的热液交代成矿特征。

浅变质岩型石墨矿床黑色岩系是低压变质相, 典型低温矿物组合有石英、白云母、黑云母、绿泥石、红柱石; 泥质变质岩中 K_2O 过剩, 泥质变质岩中出现石英、白云母、黑云母、斜长石和微斜长石; 如果 K_2O 不足, 可出现一系列高铝硅酸盐矿物, 如红柱石、堇青石等, 不与钾长石共生。高温矿物组合为红柱石、夕线石、堇青石、钾长石和石英, 少见白云母和石英的组合; 钙质变质岩的矿物组合有斜长石、透辉石、钙铝榴石、符山石和硅灰石。岩浆接触低压高温变质矿物组合富铝泥质变质岩的矿物组合多为铝红柱石、夕线石、堇青石、透长石、钙长石、磷石英等, 有时甚至出现玻璃质称玻化岩。浅变质岩型矿床中, 基本不发育混合岩化作用, 热液交代作用也较弱。

8. 石墨碳同位素组成

石墨碳同位素研究是探讨石墨物质来源的有效方法, 对于石墨矿床的碳质来源, 即生物碳或非生

物碳的研究形成石墨矿床有机成因和无机成因两种认识。

有机论认为,石墨由有机碳变质形成的,嵌留在各种片岩、千枚岩、板岩、生物灰岩和变质无烟煤里的有机物碎屑,被视为有机成因的有力证据。油母页岩、沥青、石墨色素、石墨尘、石墨纹层和石墨晶片等被解释为水生植物及微体古生物在外生作用、区域变质作用和接触热变质作用的不同阶段的产物。一些矿床学家明确指出,区域变质石墨矿床是一种变成矿床,它是由原始沉积的沥青质的岩层受区域变质作用而成的,结晶石墨主要属于角闪岩相深变质产物,致密石墨则主要属于绿片岩相浅变质产物。

无机成因认为石墨是脱碳酸盐化作用产生的二氧化碳,提供了石墨碳的无机来源(Hapuarachehi, 1977),无机脱碳酸盐反应的矿物组合是那些在与石墨产状密切相关的变质沉积物中大量存在的矿物组合。含镁橄榄石、镁橄榄石-透辉石、镁橄榄石-金云母或镁橄榄石-透辉石-金云母的不纯的大理岩和含硅灰石的钙-麻粒岩,都是脱碳蚀变矿物,因为它们可能都是形成石墨碳所必需的二氧化碳的来源。

我们测试了石墨碳同位素的组成,与无机碳酸盐碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = 0 \pm \text{‰}$)和有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -30 \text{‰} \sim -35 \text{‰}$)进行比较,一般介于有机碳和无机碳同位素组成之间,深变质型石墨矿碳同位素偏离有机同位素,浅变质型石墨矿碳同位素接近有机同位素。因此认为,石墨是有机碳与无机碳混合的产物。

9. 地球动力学及生态演化

前人资料和我们的研究都明确了石墨岩系是 20 亿年前的深变质岩系,石墨碳是有机碳为主,这就涉及远古时期有机质来源和生态系统的问题。

地球的史前时期冥古宙(Hadean Eon)始于地球形成之初,结束于 38 亿年前,这一时期地球由熔融岩浆球逐渐冷却发生从外向内的物质分异,依次出现大气—海洋—地壳—地幔—地核逐渐完善的地球层圈,理论推测地壳岩石形成的顺序是岩浆岩—化学沉积岩—碎屑岩,在化学沉积岩出现时,地球上开始出现生命。在澳大利亚西北 3.47Ga 的披巴拉群(Pilbara Supergroup)岩层中发现有蓝藻沉积的燧石(Apex cherts),是最古老的化石,而在更古老的沉积岩(3.7~3.9Ga 前)中发现有机碳存在,表明冥古宙晚期地壳形成时期地球上就有生命出现。在石墨岩系广泛大量沉积的 2.0Ga 前后,生命已经接近高级形态的复杂生态系统,是原核生物进化到真核生物的时代,并且生物更加繁盛,随着气候变暖,出现了生物爆发的发展期,为石墨形成奠定了物质基础。

10. 晶质石墨矿床成矿模式

综合石墨矿床矿化特征及地球化学特征,总结石墨的成矿模式:原生碳沉积富集→高温热变质无定形碳转变为石墨核晶→碳硅有机热液氧化还原交代石墨核晶生长形成鳞片状粗晶石墨,定义为石墨矿床三阶段成矿模式:简称为“碳质沉积富集—有机碳热结晶—碳硅有机热液交代成矿模式”。

以石墨与黑色页岩有机碳同位素和大理岩无机碳同位素比较,估算深变质鳞片状石墨碳来源一般有 70% 的有机来源和 30% 的无机来源混合作用的结果,这个结果与封闭环境高碳氢化合物与无机二氧化碳的氧化还原公式比较吻合。在开放环境中由于空气中游离氧的氧化作用,石墨碳同位素将保持有机碳为主, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 基本没有明显变化。以此可以判别,石墨 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值较小的是开放环境成矿, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值较大的是封闭环境成矿。而事实上很多石墨矿床是在半开放半封闭环境成矿,既有有机碳和无机碳的氧化还原反应,也有有机碳的氧化作用。

11. 石墨矿床类型

根据石墨矿床石墨晶体结构、矿石类型、含矿建造类型,石墨矿床主要是沉积变质成因,可以划分深变质矿床、浅变质矿床和煤变质矿床,深变质矿床是粗晶鳞片状石墨为主,浅变质是微晶石墨为主,煤变质则属于隐晶质土状石墨。

深变质石墨矿床,是我国主要石墨矿床类型,其矿石矿物都是粗晶鳞片状晶质石墨,具有较大的工业价值。此类矿床主要产于早前寒武纪孔兹岩系深变质杂岩中,含矿岩石是片麻岩、蚀变大理岩、变粒岩、麻粒岩、斜长角闪岩及混合岩。含矿岩石构造变形变质复杂,岩浆活动强烈,混合岩化作用普遍。石墨矿层有一定层位,常多层产出,一般规模较大,单矿层厚度数米至数十米,延长数百米至数千千米。矿石自然类型有石墨片麻岩、石墨大理岩、石墨透辉岩、石墨变粒岩及石墨长英岩脉。矿石共生矿物主要为硅酸盐矿物,少量碳酸盐矿物,有长石、石英、云母、方解石(或白云石)等,特征矿物有透辉石、透闪石、红柱石、夕线石、石榴石、硬柱石、阳起石、黝帘石、硬绿泥石、蓝闪石及橄榄石、蛇纹石等。

浅变质石墨矿床,以晚前寒武纪浅变质岩型石墨矿床分布较广。石墨矿床主要形成于黑色岩系的动力变质带,矿床呈线形分布,矿体边界附近及内部个别地段可有超深断裂和复杂褶皱构造,并伴有超基性-基性岩活动。常受多期变质作用,变质梯度较大,温压范围变化大,为低(中)温高(中)压相系,属于热动力或动力型变质。变质程度低,混合岩化作用微弱,但构造痕迹明显。晚前寒武纪浅变质岩型石墨矿床一般为细晶或者微晶石墨,微晶致密石墨,形成于绿片岩相,形成温度为 300~550℃,压力 200~500MPa。以秦岭祁连一带、华北北缘及滇藏三江褶皱带最有特征,典型矿有四川坪河、陕西骊山、江西金溪峡山、内蒙古大乌淀、辽宁北镇等石墨矿床。

煤变质石墨矿床,是品位高储量大的土状石墨,我国煤变质石墨分布广泛,资源储量较大,于环太平洋构造域及西部一些主干岩浆构造带,更多地集中于郯庐断裂(包括北段依兰—依通一线)以东地区,有 31 个重要成矿区。该类矿床系由岩浆侵入煤系地层引起煤层接触变质而成,接触变质晕可达 2~3km。接触变质晕内,形成各种板岩、千枚岩、变质砂页岩及煤变成的石墨。侵入岩体一般为中生代中酸性花岗岩、闪长岩。受接触变质的煤层一般为高级无烟煤—亮煤深变质煤,在石墨与无烟煤之间有石墨与煤的过渡带,从接触带向外渐次为:石墨—半石墨—无烟煤。

三、撰写工作

本书从地球动力学演化及生命起源、生态演化开始,逐步深入研究石墨矿床的沉积环境、沉积建造、变质作用、岩石矿床地球化学及主要的成矿作用,全面系统地总结了成矿模式及石墨矿床类型。刘敬党教授在指导石墨矿床勘探过程中,结合石墨资源及石墨矿物作为新型材料的发展前景,首先提出对石墨矿床成矿作用和矿床类型进行深入系统研究的总体思路,以填补国内外在石墨矿床系统研究方面的空白。肖荣阁教授结合矿床学及成矿理论研究的经验,制订了系统的研究计划,并指导承担了主要的研究内容。

本书研究历时 5 年时间,调查了十几个典型矿床,查阅检索了上千篇文献资料,采集了近千件岩石样品进行分析鉴定和系统测试,在此基础上进行全面总结分析,完成项目研究和学术专著的撰写工作。

全书共十一章:第一章综述石墨矿床的基本知识,从碳原子化学性质、赋存状态、矿物学特征,到矿石矿床及成矿作用的基本特征,归纳总结石墨矿床类型;第二章综述地球演化动力学、生命起源及生态演化,分析石墨碳起源的基础,论述石墨碳无机起源或者有机来源的碳酸盐岩或者生态演化的机理;第三章阐述产生石墨岩系的地质背景及其共生沉积建造,如 TTG 岩系及绿岩岩系特征,重点分析含碳质黑色岩系的沉积环境标志;第四章主要研究华北古陆前寒武纪大地构造演化、地质背景及沉积建造特征;第五章重点研究华北古陆早前寒武纪石墨岩系及孔兹岩系及石墨矿床区带分布规律,并对主要石墨矿床产出地质背景、矿化特征进行对比分析;第六章到第十章分别介绍各区带深变质型石墨矿床的构造背景、石墨岩系特征、地层年龄及主要石墨矿床矿化特征;第十一章分别介绍内蒙古乌拉特中旗大乌淀浅变质石墨矿床和辽宁北镇浅变质石墨矿床和南秦岭浅变质石墨矿床的构造背景、石

墨岩系特征、地层年龄及主要石墨矿床矿化特征。

本书特色是突出岩石化学、微量元素及稀土元素地球化学、同位素地球化学的研究,做到以数据分析为依据,配合地质矿化特征的观察描述,进行综合归纳总结,结合理论推测,获得依据充分可靠的结论。

参加本书科研工作及著作编写的有辽宁省化工地质勘查院、河南省有色金属地质勘查总院、内蒙古自治区地质调查院、山西省地质勘查局 217 地质队、黑龙江佳木斯地质调查院的勘查技术人员和肖荣阁教授指导的 2012~2014 级硕士研究生。山东科技大学魏久传教授及河北联合大学许英霞博士无私提供了有关研究、测试资料。

刘敬党教授负责项目研究指导及辽东、内蒙古自治区石墨矿床勘查规划和专著内容结构安排;肖荣阁教授负责地球动力学、生态演化、沉积建造的研究撰写,并统编全部书稿;张艳飞、梁帅、赵青、白凤军、张永兴、王继春、杨培奇、刘剑承担了有关矿床的地质调查、采样和有关典型矿床章节的撰写工作;柴丽洁、闫涛、刘新新、崔蒙、姜雨奇、卞玉捷、丁赛、史会娟、张腾飞、涂建等负责项目资料收集、数据分析;陈婷芳、龙涛、孟辉、韩玥等负责数据收集及图件清绘等工作;刘剑、韩玥、兰开军、赵鹏、程先钰等,进行了校对工作。参加项目研究生结合项目专题研究,其中有两人完成了博士学位论文,九人完成硕士学位论文。

所有石墨都是晶质的,石墨矿物间的区别只是结构粗细大小,是可见与不可见的区别,不是晶质与非晶质的区别,所以书名定义为显晶质石墨矿床,旨在研究传统的晶质石墨或鳞片状石墨矿床。

封面图案设计为突出石墨矿床研究方法,左边大图是石墨矿床照片,右边叠置图底部向上依次是地层学研究照片—含矿岩石学研究照片—矿化蚀变研究照片—石墨矿物学研究照片。

本书是多个地勘单位技术人员和研究生共同参与完成的一项浩大工程,没有这些单位支持和人员参加,很难在短时间内完成如此大工作量的研究成果和撰写工作,因此这一专著成果是大家共同努力的结果。

四、致 谢

本书研究中得到辽宁省化工地质勘查院、内蒙古自治区地质调查院、山西省地质勘查局 217 地质队、河南省有色金属地质勘查总院、黑龙江省第六地质勘查院、河南省淅川县矿管局及黑龙江省萝北县云山石墨矿、鸡西县柳毛石墨矿、内蒙古自治区兴和县黄土窑石墨矿及河南省淅川县五里梁石墨矿、镇平县小岔沟石墨矿等矿山公司给予支持、配合。

本书参考引用了近 20 年来发表的国内外文献期刊资料及研究生的学位论文资料,其中包括地球动力学演化、大地构造研究、区域地质地层测年资料、典型岩系、石墨矿床地质资料、岩石化学、微量元素、稀土元素地球化学及碳同位素等资料。根据本书研究需要和认识,对数据资料重新进行了统计分析,并大量补充了岩石地球化学测试资料,进行印证,使得矿床研究资料更加系统完善,此处对前人的工作和提供的研究资料深表感谢。

由于时间仓促,文中引用的一些资料来源恐有遗漏,深表歉意。

作 者

2016 年 12 月

目 录

序

前言

第一章 概论	1
第一节 碳元素地球化学	1
一、碳元素	1
二、碳同位素	4
第二节 石墨矿物学及工业价值	11
一、石墨矿物学	11
二、石墨的工业价值	27
第三节 石墨矿石	32
一、矿石类型	32
二、矿石的化学成分	37
三、石墨岩系地球化学	40
第四节 石墨矿床	44
一、世界石墨矿床	44
二、成矿模式	47
三、石墨矿床类型	53
第二章 前寒武纪地球动力学及地质事件	69
第一节 古地壳结构	69
一、早前寒武纪地壳	69
二、晚前寒武纪地壳	76
三、前寒武纪地层划分	79
第二节 主要地质事件	81
一、前寒武纪地质事件年代表	81
二、前寒武纪古地质事件记录	84
第三节 生命起源与生态演化	89
一、前寒武纪大气和水	89
二、太古宙地球表层环境	90
三、生命起源	91
四、生态演化	93
第三章 前寒武纪沉积建造	97
第一节 高温 TTG 岩系	97
一、岩石学特征	97
二、成因分析	104
三、动力学环境	105
第二节 孔兹岩系	106

一、一般特征	107
二、白云岩建造	111
三、富硼岩系	115
第三节 绿岩岩系	119
一、花岗绿岩带	119
二、科马提岩	123
三、BIF 建造	126
第四节 黑色(石墨)岩系	133
一、黑色岩系分布及主要岩性	134
二、黑色页岩中有机质	136
三、黑色岩系地球化学	146
第四章 华北古陆地质背景	177
第一节 大地构造背景及构造演化	177
一、大地构造背景	177
二、大地构造演化	178
三、地层划分对比	182
第二节 早前寒武纪变质岩系	191
一、TTG 岩系	191
二、花岗—绿岩带	202
三、BIF 岩系	212
四、含磷岩系	233
五、硼镁岩系	241
第三节 晚前寒武纪裂谷建造	260
一、沉积岩类	261
二、岩浆岩类	269
第五章 中国孔兹岩系及石墨矿床	291
第一节 中国孔兹岩系	291
一、孔兹岩系分布	291
二、华北孔兹岩系岩石学	296
三、石墨矿石 Rb/Sr-Sm/Nd 同位素	312
四、孔兹岩系变质温压条件	317
第二节 中国石墨矿床	319
一、深变质型石墨矿床	319
二、浅变质及煤变质型石墨矿床	321
三、中国石墨矿床成矿时代及资源量	322
第三节 华北古陆深变质石墨矿床	329
一、含矿地层对比	329
二、岩石化学特征	332
三、矿化特征	335
第六章 佳木斯地区石墨矿床	351
第一节 成矿地质背景	351
一、主要成矿带含矿地层	351

二、孔兹岩系岩石地球化学	355
三、含矿地层变形变质作用	360
第二节 地层及成矿时代分析	364
一、区域对比	364
二、麻山群孔兹岩系锆石 U-Pb 年龄值	366
三、石墨矿石锆石同位素分析	372
第三节 石墨矿床	374
一、区域地质	374
二、萝北云山石墨矿床	376
三、鸡西柳毛石墨矿床	379
四、矿石地球化学	384
第七章 乌拉山—太行山地区石墨矿床	393
第一节 地质背景	393
一、主要含矿地层	393
二、含矿地层变形变质作用	396
第二节 含矿岩石地球化学分析	399
一、孔兹岩系样品分布	399
二、孔兹岩系岩石化学	400
三、物质来源及沉积环境	410
第三节 地层及成矿时代分析	411
一、乌拉山群孔兹岩系锆石年龄	411
二、集宁群上岩组锆石年龄	420
三、黄土窑石墨矿石锆石年龄	422
第四节 石墨矿床	424
一、黄土窑石墨矿床	425
二、新荣镇石墨矿床	427
三、什报气石墨矿床	437
四、矿石地球化学	440
第八章 辽吉裂谷带石墨矿床	454
第一节 地质背景	454
一、含矿地层	454
二、孔兹岩系岩石地球化学	457
三、含矿地层变形变质作用	461
第二节 地层时代分析	463
一、辽河群孔兹岩系	463
二、集安群孔兹岩系	473
三、石墨矿石同位素年龄	480
第三节 集安地区石墨矿床	480
一、矿区地质	480
二、矿层及矿体	482
三、矿石矿化	485
四、矿石地球化学	486

第四节 辽东地区石墨矿床	491
一、区域地质背景	491
二、桓仁县黑沟石墨矿	493
三、宽甸县杨木杆石墨矿	495
四、矿石地球化学	499
第九章 东秦岭石墨矿床	506
第一节 含矿地层	506
一、主要成矿带含矿地层对比	506
二、含矿地层变形变质作用	512
第二节 含矿岩石地球化学分析	514
一、太华群	514
二、秦岭群	519
三、陡岭群	523
第三节 石墨含矿地层时代分析	528
一、太华群孔兹岩系地层时代	528
二、秦岭群孔兹岩系地层时代	532
三、南秦岭孔兹岩系地层时代	545
第四节 北秦岭小岔沟石墨矿床	556
一、矿区地质	557
二、矿床矿化	559
三、矿石地球化学	560
第五节 南秦岭五里梁石墨矿床	568
一、矿区地质	568
二、矿床矿化	569
三、矿石地球化学	572
四、秦岭石墨矿碳同位素	577
第十章 胶北地区石墨矿床	579
第一节 地质背景	579
一、含矿地层	579
二、荆山群孔兹岩系岩石化学	582
三、含矿地层变形变质作用	586
第二节 地层时代分析	589
第三节 南墅石墨矿床	602
一、矿区地质	602
二、矿床矿化	605
三、矿石地球化学	607
第四节 平度刘戈庄石墨矿床	614
一、矿化特征	614
二、围岩蚀变	618
三、矿石地球化学	618
第十一章 浅变质岩型石墨矿床	624
第一节 大乌淀石墨矿床	624

一、区域地质背景	624
二、含矿地层	630
三、矿区地质	642
四、矿石矿化特征	646
第二节 辽宁北镇石墨矿床	647
一、区域地质背景	647
二、含矿地层对比	650
三、矿石地球化学特征	653
四、矿床矿化	663
第三节 南秦岭微晶石墨矿床	664
一、成矿岩系	664
二、矿层矿体	667
三、矿石矿物	667
结语	669
主要参考文献	673
附表 变质矿物代码简表	687
图版	

第一章 概 论

石墨(Graphite)是重要的非金属材料矿产,但是具有金属材料导电、导热性能、具有可塑性,并且耐高温和特殊的热性能、化学稳定性、润滑,能涂敷在固体表面等良好工艺性能,因此,石墨在冶金、机械、电气、化工、纺织、轻工、建筑及国防等许多工业部门都得到广泛的应用。

中国石墨矿产资源丰富,总资源储量位世界前列,晶质石墨资源储量也居世界领先地位。我国石墨矿产地分布广泛而又相对集中,绝大多数省、市、自治区都已发现石墨矿床,但是主要集中在华北古陆的黑龙江省鸡西、胶北、山西省、内蒙古自治区、豫西等地。近几年石墨矿床找矿勘探不断有新成果,2015年内蒙古自治区阿拉善盟探明巨大型大鳞片晶质石墨矿床,石墨资源总量达130Mt,品位5.45%;2015年四川省南江县上两庙坪发现新的高品位石墨矿床,测算石墨矿物量在10Mt以上,截止到2014年年初该区域内已查明部分石墨矿石储量为53.61Mt。

我国石墨矿石工业类型有晶质石墨矿石和隐晶质石墨矿石,而以工业利用价值高的晶质石墨为主。部分矿床大鳞片石墨含量高,矿石品位一般为3%~13.50%,部分矿石品位较高。虽多属中、低品位,但易于选矿富集;隐晶质石墨品位一般可高达60%~80%,由于进一步富集困难,其工业价值受到一定的限制。然而,我国的无论是晶质石墨或是隐晶质石墨,工艺性能均良好,与斯里兰卡、马达加斯加的优质石墨在国际市场中共享盛誉。

1949年后,我国对石墨评价及找矿勘查作了一些工作,并新发现了一大批石墨矿产地,如内蒙古自治区什报气、湖北省三岔垭、江西省金溪峡山、云南省元阳棕皮寨、新疆维吾尔自治区苏吉泉等大、中型矿床,现在已知的大、中型矿床大多已进行了勘探或详查,众多的矿点也作了不同程度的评价,探明了数量可观的资源储量,从而掌握了我国石墨资源的情况。总之,石墨地质工作程度不高,不如金属矿床受到重视,很多石墨矿床的勘探科研深度较低,甚至很多人不了解石墨矿床。近几年随着石墨开发应用的持续升温,人们开始重视石墨矿床的开发,但是科研勘探工作仍没有提上日程,因此对很多人来讲石墨矿床研究仍属于空白。

第一节 碳元素地球化学

一、碳 元 素

碳是人类最早接触和利用的元素之一,碳元素的拉丁文名称 Carbonium 来自 Carbon 一词,就是“煤”的意思,英文名称是 Carbon。碳是作为元素出现的。碳在古代的燃素理论的发展过程中起了重要的作用,根据这种理论,碳不是一种元素而是一种纯粹的燃素,由于研究煤和其他化学物质的燃烧,拉瓦锡首先指出碳是一种元素。

碳在地壳中的质量分数为0.027%,丰度并不高,但分布相当广泛,主要集中于结晶页岩和碳酸盐岩中,至于碳在地球中的分配,大部分集中于地壳,地核中少量,地幔中极少。以化合物形式存在的碳有煤、石油、天然气、动植物体、石灰石、白云石、二氧化碳等。美国化学文摘上登记的化合物总数为18.8百万种,其中绝大多数是碳的化合物。碳构成碳氢化合物及碳水化合物是生命机体蛋白质、核酸-单细胞基本化合物。现代超深钻探证实,岩石圈的 CH_4 是颇丰富的。

1. 碳的化学性质

碳在元素地球化学分类中被列为亲石(岩)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。地壳上层, 氧化还原电位很高, 碳几乎总是与氧结合成 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 络阴离子。这是因为常见的碳离子有 C^{4+} 和 CO_3^{2-} , C^{4+} 是一种半径小而电价高的阳离子, 它电离势大, 极化力强, 往往使低价的大阴离子强烈极化而形成络阴离子, 因而在水中它易与氧结合形成 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 。这是含碳矿物大多为络阴离子化合物的原因所在。

碳在元素周期表中属第IVA族第一元素, 位于非金属性最强的卤素元素和金属性最强的碱金属之间。它的价电子层结构为 $2s^2 2p^2$, 在化学反应中它既不容易失去电子, 也不容易得到电子, 难以形成离子键, 而是形成特有的共价键, 它的最高共价数为4, 通过碳原子杂化形成各种化合物。

碳原子 sp^3 杂化: sp^3 杂化可以生成4个 σ 键, 形成正四面体构型, 如金刚石、甲烷 CH_4 、四氯化碳 CCl_4 、乙烷 C_2H_6 等。在甲烷分子中, C原子4个 sp^3 杂化轨道与4个H原子生成4个 σ 共价键, 分子构型为正四面体结构。

碳原子 sp^2 杂化: sp^2 杂化生成1个 σ 键, 2个 π 键, 平面三角形构型, 如石墨、 COCl_2 、 C_2H_4 、 C_6H_6 等。在 COCl_2 分子中, C原子以3个 sp^2 杂化轨道分别与2个Cl原子和1个O原子各生成1个 σ 共价键外, 它的未参加杂化的那个p轨道中的未成对的p电子O原子中的对称性相同的1个p轨道上的p电子生成了一个 π 共价键, 所以在C和O原子之间是共价双键, 分子构型为平面三角形。

碳原子 sp 杂化-1: 生成2个 σ 键, 未杂化轨道生成2个 π 键, 直线形构型, 如 CO_2 、HCN、 C_2H_2 等。在 CO_2 分子中, C原子以2个 sp 杂化轨道分别与2个O原子生成2个 σ 共价键, 它的2个未参加杂化的p轨道上的2个p电子分别与2个O原子的对称性相同的2个p轨道上的3个p电子形成2个三中心四电子的大 π 键, 所以 CO_2 是2个双键。在HCN分子中, C原子分别与H和N原子各生成1个 σ 共价键外, 还与N原子生成了2个正常的 π 共价键, 所以在HCN分子中是一个单键, 1个叁键。

碳原子 sp 杂化-2: 生成1个 σ 键, 1个 π 键, 未杂化轨道生成1个配位 π 键和1对孤对电子对, 直线型构型。例如, 在CO分子中, C原子与O原子除了生成一个 σ 共价键和1个正常的 π 共价键外, C原子的未参加杂化的1个空的p轨道可以接受来自O原子的一对孤电子对而形成一个配位 π 键, 所以CO分子中C与O之间是叁键, 还有1对孤电子对。

碳原子不仅仅可以形成单键、双键和叁键, 碳原子之间还可以形成长长的直链、环形链、支链等。纵横交错, 变幻无穷, 再配合上氢、氧、硫、磷和金属原子, 就构成了种类繁多的碳化合物。

2. 固态碳

碳在自然界中以非晶质无定形碳(焦炭, 木炭、活性炭和炭黑)和多种晶质同素异形体(金刚石、石墨、石墨烯、碳纳米管、 C_{60})存在。

无定形活性炭疏松多孔, 有很强的吸附能力, 可作防毒口罩的滤毒层, 或作防毒面具的滤毒罐、净水过滤器; 炭黑常温下非常稳定, 故用炭黑墨汁绘的画和书写的字经久不变色。

金刚石和石墨早已被人们所知, 拉瓦锡做了燃烧金刚石和石墨的实验后, 确定这两种物质燃烧都产生了 CO_2 , 发现金刚石和石墨中含有相同的“物质”, 称为碳。

石墨是自然界最软的矿石, 石墨的密度比金刚石小, 熔点比金刚石仅低50K, 为3773K。

在石墨晶体中, 碳原子以 sp^2 杂化轨道和邻近的三个碳原子形成共价单键, 构成六角平面的网状结构, 这些网状结构又连成片层结构。层中每个碳原子均剩余一个未参加 sp^2 杂化的p轨道, 其中有一个未成对的p电子, 同一层中这种碳原子中的m电子形成一个m中心m电子的大 π 键。这些电子在碳原子平面层中活动, 所以石墨具有层向良好的导电导热性质, 化学惰性, 耐高温, 易于加工成型。