

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

李小东¹, 杜玉雕¹, 徐波¹, 潘宇观², 田晶³, 张宜勇¹, 徐刚⁴, 汪欢⁵

1. 安徽省地质调查院, 合肥 230001; 2. 南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023;
3. 中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550081; 4. 长安大学 地球科学与资源学院, 西安 710054;
5. 北京燕都中实测试技术有限公司, 北京 100089

摘要: 为查明安徽凤阳地区晶质石墨的矿物学特征, 运用岩石矿物学、X射线粉晶衍射、能谱分析、扫描电镜及拉曼光谱等多种手段对凤阳地区晶质石墨样品进行成分、结构及性质的分析研究。结果表明, 该区石墨已基本结晶成形, 多呈鳞片状集合体; 具典型的2H型石墨特征, 轴长 a 为0.245 99~0.246 04 nm, c 为0.671 83~0.672 02 nm, 晶胞体积为0.035 21~0.035 22 nm³, 晶胞体积随晶体结构中氧含量的增加而增大。石墨晶片厚度26.6~28.8 nm, 石墨化度0.74~0.80, 3R多型含量14.81%~16.69%, C原子含量69%~81%; 石墨峰值变质温度估算成矿变质温度为410~430 °C, 属区域变质成因; $\delta^{13}\text{C}$ 值为-15.23‰~-24.90‰, 均值为-19.91‰ \pm 0.2‰ ($n=6$), 与我国的柳毛、南墅、兴和等典型区域变质型石墨矿相当, 表明石墨碳质主要来源为地层中同源沉积的生物有机碳。

关键词: 安徽凤阳; 晶质石墨; 矿物学特征; 晶胞参数

中图分类号: P578.1+6 文章编号: 1007-2802(2022)02-0260-14 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2021.40.100

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

LI Xiao-dong¹, DU Yu-diao¹, XU Bo¹, PAN Yu-guan², TIAN Jing³, ZHANG Yi-yong¹, XU Gang⁴, WANG Huan⁵

1. Geological Survey of Anhui Province, Hefei 230001, China; 2. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 4. College of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China;
5. Yanduzhongshi Geological Analysis Laboratories Ltd., Beijing 100089, China

Abstract: To investigate the mineralogical characteristics of crystalline graphite in the Fengyang area, Anhui Province, in this paper, the compositions, structures and properties of crystalline graphite samples in the Fengyang area have been studied by using various methods of petrology and mineralogy, including XRD, EDS, SEM, and Raman spectroscopy. The results show that the graphite, which was basically crystallized, occurred mostly as scaly aggregates, with typical 2H-graphite structure, unit cell parameters including a values varying from 0.245 99 nm to 0.246 04 nm and c values varying from 0.671 83 nm to 0.672 02 nm, and the unit cell volumes (V), varying from 0.03521 nm³ to 0.03522 nm³, which are increased with O contents of the crystalline structure of graphite samples. The graphite samples have wafer thicknesses varying from 26.6 nm to 28.8 nm, graphitization degrees varying from 0.74 to 0.80, 3R-graphite structure percentages varying from 4.84% to 16.69%, and C atomic contents varying from 69% to 81%. The estimated ore-forming temperatures vary from 410 °C to 430 °C based on the peak metamorphic temperatures of graphite samples. Therefore, the graphite was formed by the regional metamorphism. The studies of C isotopes of graphite samples show that $\delta^{13}\text{C}$ values vary from -15.23‰ to -24.90‰, with the mean value of -19.91‰ \pm 0.2‰ ($n=6$). They are similar to those of the typical regional metamorphic graphite ores in the Liuniao, Nanshu, and Xinghe deposits. This indicates that the graphite carbon

收稿编号: 2021-121, 2021-7-20 收到, 2021-10-21 改回

基金项目: 安徽省公益性地质工作项目(2018-g-8)

第一作者简介: 李小东(1983-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 成矿规律及找矿预测. E-mail: echinas@126.com.

should be mainly sourced from the bio-organic carbon deposited homologously in the stratum.

Key words: the Fengyang area of Anhui province; crystalline graphite; mineralogical characteristics; unit cell parameters

0 引言

石墨具有诸多优良的物理、化学性质,在新能源、核工业、电子信息及航空航天等方面有着巨大的应用潜力,已成为国民经济发展所必需的战略资源。在地学领域,石墨对于揭示地球早期生命活动(Schiffbauer et al., 2007; Lepland et al., 2011; Yang et al., 2014)、探究地球深部圈层成份(Glassley, 1982; Pearson et al., 2012)、解析构造变形与变质作用特征(Upton and Craw, 2008; Oohashi et al., 2012; Nakamura et al., 2015)、追索成矿流体演化过程(Pitcairn et al., 2005; Hu et al., 2015; Khanchuk et al., 2015)等方面能够发挥重要的作用(姜高珍, 2016)。

通过对石墨晶体的形态特征、纹理结构及碳同位素等矿物学研究,有效反映研究区石墨碳质来源、成矿演化过程、变质作用强度及峰值温度等信息(Luque et al., 1998; Hu et al., 2015),并以此揭示石墨矿的成因。同时,石墨矿物学特征的研究对石墨深加工制品的开发和应用也具有重要意义(段佳琪等, 2016)。对于石墨矿物学特征的研究最早可追溯到 20 世纪 50 年代, Bacon (1952) 采用 X 射线衍射分析(XRD)等手段对石墨的晶体结构、成分及性质进行了研究;国内对石墨结构的研究则开始于 20 世纪 80 年代末,郭海珠(1989)运用 XRD、热分析、化学分析、电子探针、扫描电镜分析(SEM)等手段对我国典型晶质石墨矿的晶体结构进行了分析;王克勤等(1989, 1990)、丛秋滋等(1992)、谢有赞和聂荣华(1994)对石墨 C 含量、灰分及杂质矿物等开展了研究;近年来,国内外学者多针对晶质石墨开展了化学成分、晶体结构及热稳定性等研究(茆德俊等, 1994; Marques et al., 2009; 鲜海洋等, 2015; 姜高珍, 2016; 刘剑, 2017; 崔先健等, 2018; 马彩凤等, 2018; 马彩凤, 2019; 周小康等, 2019; 汪欣林等, 2019; 程思雨等, 2020);不同学者还研究了微晶石墨的矿物学特征(段佳琪等, 2016; 孙红娟等, 2017)。

安徽省石墨矿产勘查及研究相对我国东北及华北地区较为滞后,省内目前上表的石墨矿床仅有怀宁县横山石墨矿和宣城市申家冲石墨矿两处,其规模均为小型。2018 年实施的“安徽省凤阳地区石墨矿产调查评价”是皖东地区首次以石墨为主攻矿种的地质调查项目。而蚌埠-凤阳地区的研究工作

多集中在变质岩石学、变质 $p-t$ 条件、岩浆岩、年代学、构造及金矿、铅锌矿等方面(李建设等, 2002; 靳克等, 2003; 许文良等, 2004, 2006; 徐祥等, 2005; 杨德彬等, 2005, 2006, 2009; 贺超, 2007; 王安东等, 2009; 郭素淑和李曙光, 2009a, 2009b; 李印等, 2010; Zhao and Zhai, 2013; 王娟等, 2014, 2016; 李加好等, 2015; 刘贻灿等, 2015; 汪佩佩等, 2016; 宋利宏等, 2016; 李梦婵等, 2017; Shi, 2017; 钟华明等, 2018; 刘超辉等, 2019; 夏成章, 2020; 康丛轩等, 2021),缺少石墨方面的研究。

本文依托安徽省凤阳地区晶质石墨矿调查评价项目,通过详细的野外地质调查并运用 XRD、激光拉曼光谱分析(Raman)、SEM 等多种测试方法,对安徽凤阳地区晶质石墨的矿物学特征开展研究,揭示凤阳地区晶质石墨矿的特征属性,为该区石墨资源的勘查、开发及利用提供理论参考,以期填补凤阳地区乃至安徽省石墨矿物学特征研究的空白。

1 地质背景

蚌埠隆起区保存有华北克拉通古老的变质岩基底,主要为五河岩群和凤阳群变质岩(Zhao and Zhai, 2013; 刘贻灿等, 2015; Shi, 2017),其中以五河岩群出露范围最广(图 1)。凤阳地区位于蚌埠隆起带东段南侧,东侧紧邻郟庐断裂带,主体构造格架清晰;区域片麻理、岩体展布等构造线及重力、磁法异常走向皆近东西向(安徽省地质局, 1979a),反映区域基本构造格架为东西向,同时,还发育有南北向、北北东向两种构造型式。

凤阳地区地表露头较少,以五河岩群变质岩为主,地层由老至新有庄子里岩组、峰山李岩组、小张庄岩组及殷家涧岩组,地表未见西垵堆岩组;南部凤阳山一带为凤阳群地层(安徽省地质局, 1979b)。通过对安徽省地矿局 312 地质队(2012、2014、2017 年在该区开展了工作)、蚌埠市东方矿业发展有限责任公司(2017 年在该区开展了工作)等单位在区内施工的以往勘查钻孔的观察,区内石墨矿(化)点主要分布在西芦山、傅庄、潘家湾、焦台陈及江山一带的五河岩群庄子里岩组内,庄子里岩组为火山复理石建造,岩性主要有大理岩、白云岩、浅粒岩、变粒岩、斜长角闪岩、斜长角闪片麻岩等,石墨矿(化)点呈北西向和近北东向分布(图 1),与区内激电异常及构造线方向近一致。

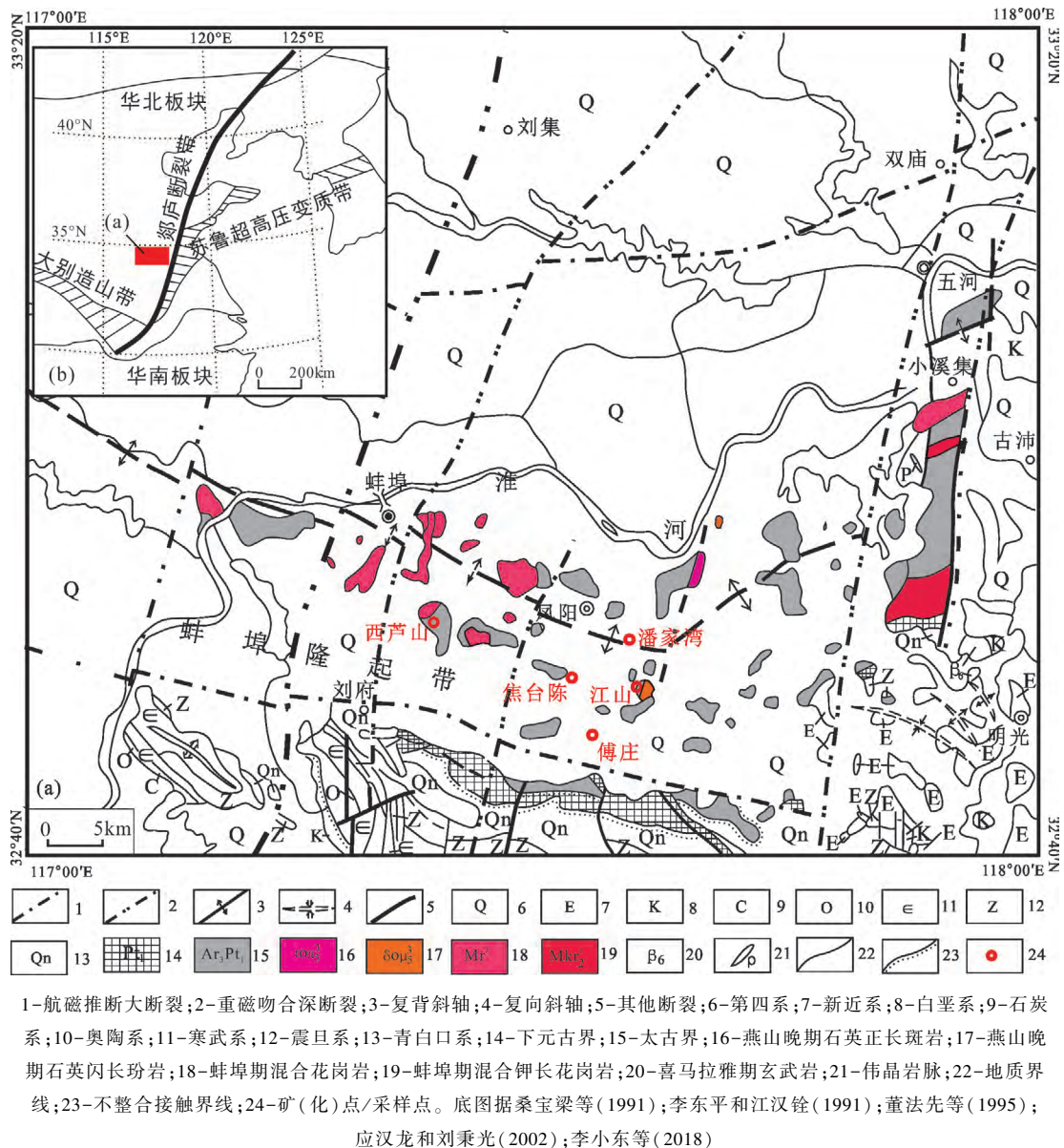


图1 安徽省蚌埠-凤阳-五河地区地质简图

Fig. 1 Geological sketch map of the Bengbu-Fengyang-Wuhe area in Anhui province

2 样品及分析方法

本文以五河岩群庄子里岩组石墨矿石为研究对象。由于凤阳地区为浅覆盖区,因此石墨矿石均为钻孔岩心样(图2)。采样点有5处,分别为西芦山、潘家湾、傅庄、焦台陈、江山(图1)。

所采样品首先进行岩矿石光片、薄片镜下鉴定、石墨单矿物挑选、Raman、XRD、SEM、X射线能谱分析(EDS)及碳同位素分析等矿物学分析及测试。

石墨单矿物挑选及激光拉曼光谱分析由北京燕都中实测试技术有限公司完成。激光拉曼分析所使用仪器为英国Renishaw公司生产RM-2000型显微激光拉曼光谱仪,激光波长为514 nm,激光功

率为20 mW,激光光束斑最小直径为1 μm ,光谱分辨率1~2 cm^{-1} 。测试数据运用Origin 2019b进行处理,拉曼特征参数及计算见下文(3.4节)。

石墨矿物扫描电镜分析(SEM)由长安大学成矿作用及其动力学教育部重点实验室完成,分析仪器为FEI公司Quanta 650型环境扫描电子显微镜,工作电压15 kV,并采用英国牛津仪器公司INCA能谱(EDS)辅助开展石墨矿物半定量确认。

X射线衍射分析由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,分析仪器为德国布鲁克(Bruker)公司生产的D8 Advance型X射线衍射仪,测试条件为陶瓷Cu靶,管压40 kV,电流40 mA,光源狭缝0.6 mm加2.5°索拉狭缝,样品台



(a) 含石墨大理岩化二长片麻岩
 (b) 含石墨片麻岩
 (c) 含石墨片岩
 (d) 含石墨浅粒岩
 (e) 含石墨斜长角闪岩

图2 凤阳地区不同类型石墨矿石

Fig. 2 Different types of graphite ores in the Fengyang area

防散射狭缝为自动模式,样品台转速 15 r/min,探测器段狭缝是 2.5°索拉狭缝,测试条件是连续扫描模式,等效步进角 0.02°,计数时间 0.3”。测试数据运用 MDI Jade6.5 软件进行处理、分析及成图,粉晶衍射特征参数及计算见文中 3.3 节。

碳同位素分析采用 Thermo Fisher 公司的 MAT253 气体同位素比值质谱仪,检测依据为 GB/T18340.2-2010,标准物质为 IAEA-CH3; $\delta^{13}\text{C} = -24.724$ 。处理好的样品,根据测定的含量包样上机测量,通过 CF-IRMS 测量。测试条件为:氧化还

原炉温度 960 °C,分析过程插入标准物质做对照,以校正系统误差,总精度控制在 0.2‰以下。

3 石墨晶体矿物学特征

3.1 光片、薄片镜下特征

石墨是薄片状六方晶系不透明矿物,反射光下呈浅灰、灰白色,金属光泽。不同成因的石墨镜下形态不尽相同,区域变质成因石墨以优质的大鳞片状为主,晶片形态稳定、定向性强;热接触变质成因石墨多为隐晶质或微晶质;富碳流体沉淀的石墨多

以集合体形式呈块状、球状或囊状,石墨晶片大小不一且排列无定向性(Crespo et al., 2004; Rawat and Sharma, 2011; 姜高珍, 2016)。

凤阳地区含石墨矿石的光片、薄片的显微镜下特征见表1。石墨矿石的主要矿物组成有斜长石、白云母、绢云母、黑云母、碳酸盐、石英、角闪石、少量辉石和石墨等。石墨主要为叶片浸染状晶体(图3),即石墨呈叶片状、束状,部分呈较大片状,浅灰色-深灰色,多沿岩石纹理断续分布,少量连续分布,部分构成皱纹状构造,片径0.1~2.5 mm,含量1%~3%,整体排列具有一定的定向性。

3.2 SEM 显微形貌与 EDS 能谱分析

本文选取凤阳地区典型石墨矿石样品(4件)进行扫描电镜分析,结果清晰地展示了石墨矿物的形态特征(图4):石墨晶形较固定,多呈鳞片状集合体,且鳞片厚度较小,石墨矿物长短轴区分不明显,片径长度较大,一般大于100 μm ,边缘不平整,呈不规则锯齿状;石墨矿物鳞片表面整体较为平整,表面白色斑点状物质可能为微晶石英颗粒。

对应的EDS分析结果(图4)显示,石墨矿物中碳原子含量约为69%~81%,氧原子含量约为24.05%~37.30%,另含有少量的Si、Al、In等。

石墨的鳞片结构及不同形态特征指示凤阳地区石墨矿应为变质成因,且变质温压系统可能存在一定的不稳定性。

对石墨的SEM及EDS的测试表明,凤阳地区石墨已结晶成形。石墨矿物样品的主要化学成分为C,同时含有少量O、Si、Al等其他原子,C原子含量高。如含有的Al、Si原子相对较少的话,石墨质量则较高。但凤阳地区石墨中C原子含量均没有

超过90%,表明石墨的结晶程度不是很高,可能是由于样品中含有石英等杂质矿物,也可能是石墨形成时有杂质元素进入晶体结构内部。

3.3 晶体结构特征

XRD分析显示,石墨的晶体结构是从非晶质碳质物质→石墨的递增渐进变化过程,石墨的结晶程度与变质程度密切相关。天然石墨的晶体结构常呈2H多型,但与理想的2H多型结构存在差异,即在结构中存在非理想的ABAB...堆垛或出现非石墨结构。石墨化度(r),即C原子形成密切排列成六方晶体结构的程度,晶格尺寸越接近理想石墨晶胞参数,对应的石墨化度越高,这是衡量石墨晶体程度的重要指标(鲜海洋等,2015)。

3.3.1 晶胞参数 凤阳地区石墨样品的XRD图(图5)显示其为典型的2H型石墨,所有样品具有相似的衍射图谱特征。样品中主要出现了2H型石墨(Shi et al., 1996)的 d_{002} 、 d_{100} 、 d_{101} 、 d_{102} 、 d_{103} 等衍射峰。除石墨衍射峰外,还有微弱的石英等杂质矿物的衍射峰(XLSZK801)。样品JSZK3525-b1的 d_{002} 衍射峰较其他两件样品略宽,表明其结晶程度可能较其他样品低。

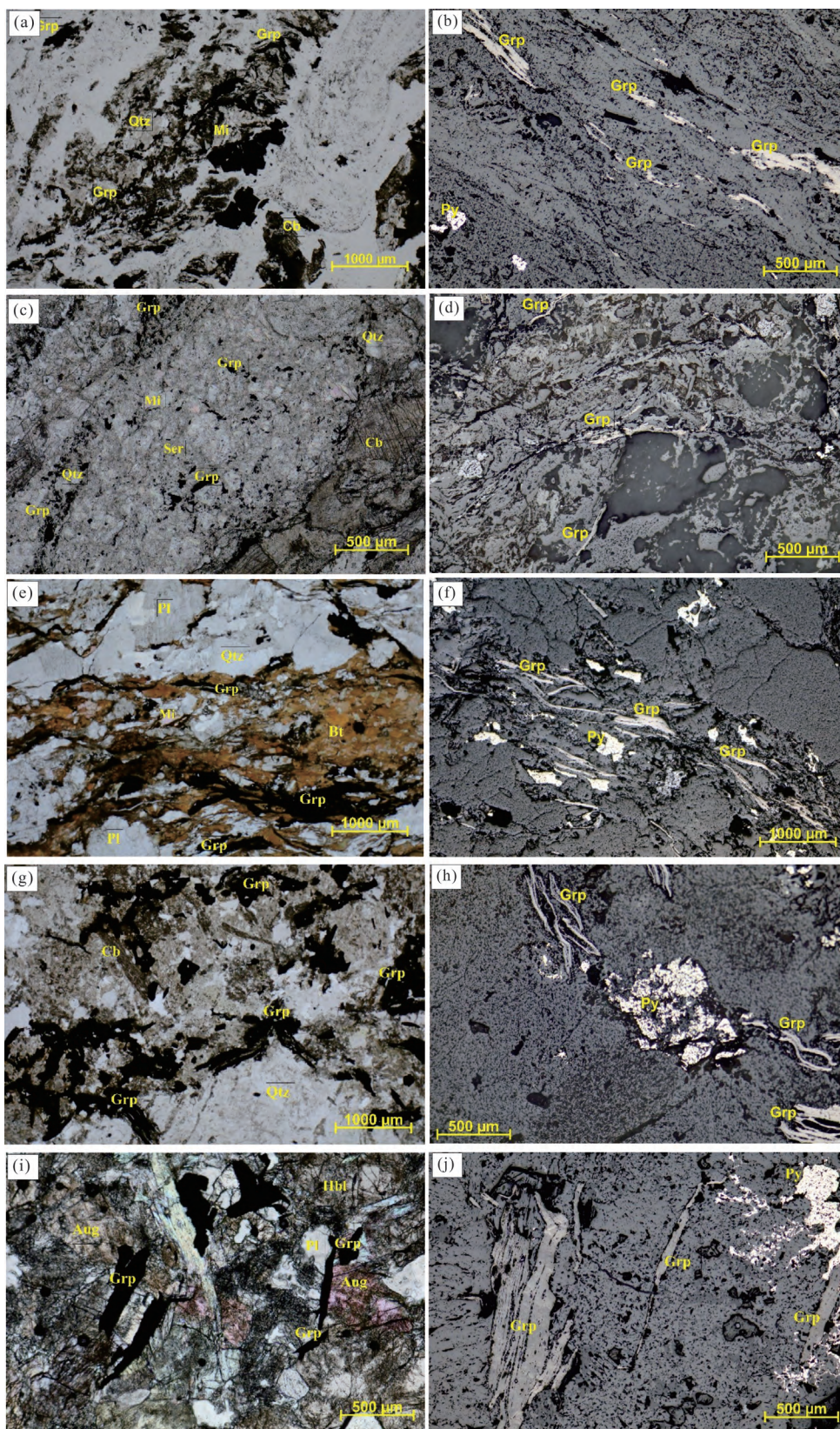
对衍射图谱进行拟合,经晶胞参数精修后获得凤阳石墨样品的晶胞参数,结果见表2。凤阳地区石墨样品的轴长 a 为0.245 99~0.246 04 nm, c 为0.671 83~0.672 02 nm,晶胞体积 V 为0.035 21~0.035 22 nm^3 。可以看出,凤阳地区石墨的晶体结构与我国典型的晶质石墨矿石墨的晶体结构相似,特别是鸡西柳毛石墨矿,对比度较高。

根据石墨样品EDS分析结果,结合表2,可以看出随着氧原子的增加,石墨样品晶胞体积也在增

表1 凤阳地区主要含石墨矿石样品特征

Table 1 Characteristics of main graphite-bearing ore samples in the Fengyang area

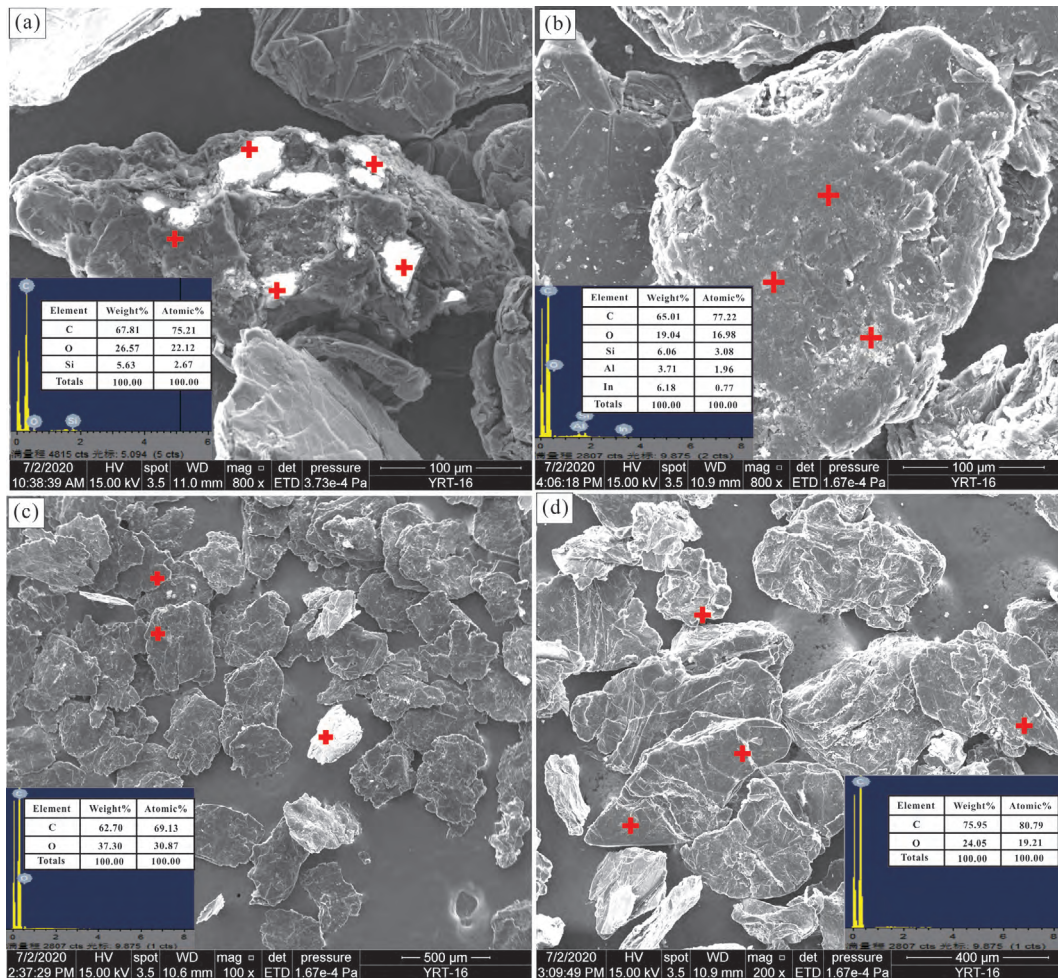
样号	岩性	主要矿物	组构
JSZK3525-b1	含石墨浅粒岩	石英、绢云母、白云母、碳酸盐、鳞片状石墨	石墨鳞片0.2~0.5 mm,叶片状变晶结构,束状构造,皱纹状构造
JSZK3506-b3	含石墨白云片岩	石英、白云母、碳酸盐、鳞片状石墨	石墨鳞片0.5~2 mm,叶片状变晶结构,束状构造,皱纹状构造
XLSZK801-b1	含石墨大理岩化二长片麻岩	斜长石、正长石、石英、碳酸盐、鳞片状石墨	石墨鳞片0.5~1.2 mm,叶片状变晶结构,束状构造
PJWZK02-b5	含石墨斜长片麻岩	斜长石、石英、黑云母、绢云母、鳞片状石墨	石墨鳞片1.0~2.5 mm,叶片状变晶结构,束状构造,皱纹状构造
ZK101-b2	含石墨斜长角闪岩	斜长石、角闪石、辉石、石英、鳞片状石墨	石墨鳞片0.2~2 mm,叶片状变晶结构,束状构造
FZZK003-b4	含石墨黑云斜长片麻岩	斜长石、石英、黑云母、石榴石、绢云母、鳞片状石墨	石墨鳞片0.5~2 mm,叶片状变晶结构,束状构造,皱纹状构造



(a)(b)含石墨浅粒岩;(c)(d)含石墨白云片岩;(e)(f)含石墨碳酸盐化片麻岩;(g)(h)含石墨大理岩化二长片麻岩;(i)(j)含石墨斜长角闪岩。矿物符号:Grp-石墨;Cb-碳酸盐矿物;Ser-绢云母;Mi-云母;Ms-白云母;Bt-黑云母;Pl-斜长石;Qtz-石英;Aug-辉石;Hbl-角闪石;Py-黄铁矿

图3 凤阳地区石墨矿石(薄片、光片)显微镜下特征

Fig. 3 Microscopic characteristics of graphite ores (thin sections and polished blocks) in the Fengyang area



(a) 含石墨大理岩化二长片麻岩; (b) 含石墨黑云斜长片麻岩; (c) 含石墨片岩; (d) 含石墨浅粒岩

图4 凤阳地区石墨矿物 SEM 显微图像及对应的 EDS 分析结果

Fig. 4 SEM images and corresponding EDS analytical compositions of graphite minerals in ores of the Fengyang area

大,说明氧原子的引入平衡了样品的小尺寸效应,进而导致石墨晶胞的增大(鲜海洋等,2015)。

3.3.2 石墨化度与 3R 多型含量 石墨化度(r)是衡量天然石墨晶体结构接近完善石墨的程度。表3为石墨样品的 d_{002} 与采用贝康对富兰克林的修正式(陈蔚然,1983,1990)(式1)计算所获得样品的石墨化度结果,其中 d_{002} 为晶面间距(nm):

$$d_{002} = 3.440 - 0.086r - 0.064(1-r) - 0.03(1-r)^2 \quad (1)$$

石墨鳞片厚度可根据 Scherrer 公式(2),通过估算晶体 c 轴(002)方向的衍射峰得到垂直于晶面方向的平均厚度 L (nm)。其中 K 为 Scherrer 常数,一般取值为 0.89, β 是半波峰宽度(rad), θ 为衍射角($^\circ$), λ 为 X 射线波长(0.154 056 nm):

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Wada 等(1994)提出碳质材料的石墨矿化程度

DG 与其 XRD 衍射特征的经验式(3)(Baiju et al., 2005; Satish-Kumar et al., 2011; 姜高珍,2016),也可计算出石墨化程度或鳞片厚度 L_c (002)。

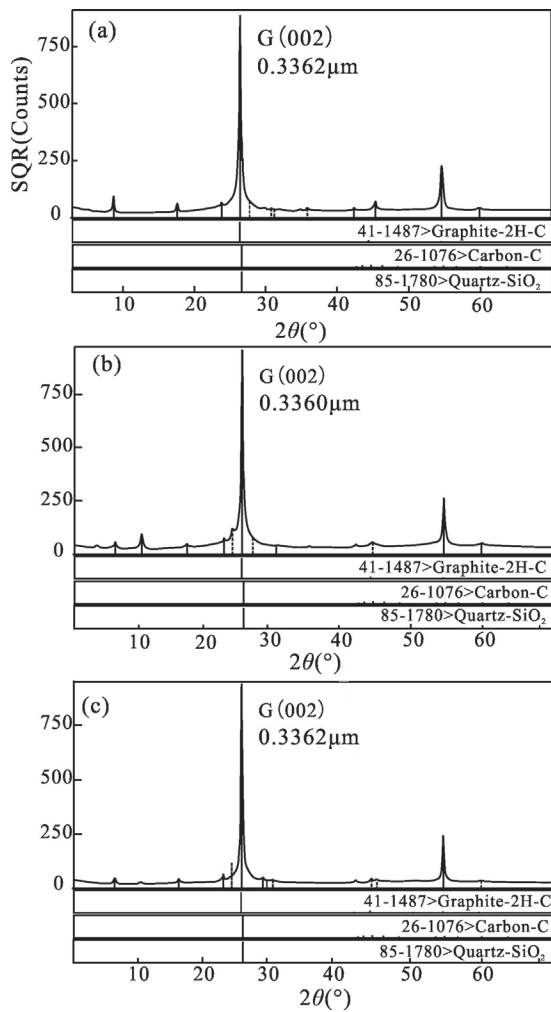
$$DG = (d_{002} - 3.7) / \log[L_c(002)/1000] \times 100 \quad (3)$$

而石墨化度 r 与变质温度 t ($^\circ\text{C}$)呈线性相关(式4)(Baiju et al., 2005; Satish-Kumar et al., 2011; 姜高珍,2016)。变质温度越高,石墨矿化程度越高。

$$t = 3.2 \times r \times 100 + 280 \quad (4)$$

根据研究区石墨样品的 XRD 衍射图谱(图6)及反演参数(表3),样品具相似的衍射图谱特征,样品中与石墨晶体(002)方向位置处出现了最为显著的衍射峰,并对应着石墨晶片(002),即鳞片厚度 c 轴方向上的特征,对应的 2θ 在 26.50° 附近,石墨片层间距 d_{002} 在 $0.3360 \sim 0.3362$ nm。

石墨化程度越高或变质程度越深,碳的含量就越高,反映在 d_{002} 的数值就越小。根据公式(1)—



(a) 含石墨浅粒岩; (b) 含石墨大理岩化二长片麻岩;
(c) 含石墨黑云斜长片麻岩

图5 凤阳地区石墨样品 XRD 特征图谱

Fig. 5 XRD patterns of graphite samples in the Fengyang area

(4) 计算结果(表4),可见凤阳地区石墨矿石晶片厚度为 26.6~28.8 nm,石墨化度为 0.74~0.80,变质温度为 516~536 ℃,这与拉曼光谱特征估算的变质温度范围相比略高一些。理想的石墨片层间距为 0.3354 nm,对应的石墨化度为 1。因此,凤阳地区石墨矿物的 XRD 图谱进一步表明该区石墨晶体已具备较完整晶型,石墨化度也较高。

3R 多型含量也是衡量石墨晶体结构完整程度的重要指标。 d_{002} 和 r 分别与 3R 多型含量呈正比与反比关系,计算公式(王克勤,1990)为式(5)和(6),计算得出各样品 3R 多型含量列于表4中。

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

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

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

对于晶质石墨,其变质程度越低,鳞片越小,石墨化度越低,3R 多型含量越多(鲜海洋等,2015)。我们通过对凤阳地区石墨矿石样品的 XRD 图谱特征及反演参数得出,与山东平度、南墅及黑龙江鸡西等典型石墨矿床相比,凤阳地区石墨矿化度较高,3R 多型含量为 14.81%~16.69%,平均 16.06%,比典型区域变质型的 3R 型石墨晶体结构与石墨矿化度稍微差一些。

有研究表明(刘敬党等,2017),在高级变质麻粒岩相中, Rh 为 8.58%~13.53%;中级变质角闪岩相的 Rh 为 14.10%~21.83%;低级变质的绿片岩-角闪岩相、绿片岩-黑云母带、接触和区域变质带的 Rh 为 16.80%~21.83%。可以看出,随着变质程度的不断加深, Rh 含量也逐渐减少。因此,凤阳地区

表2 凤阳石墨样品的晶胞参数

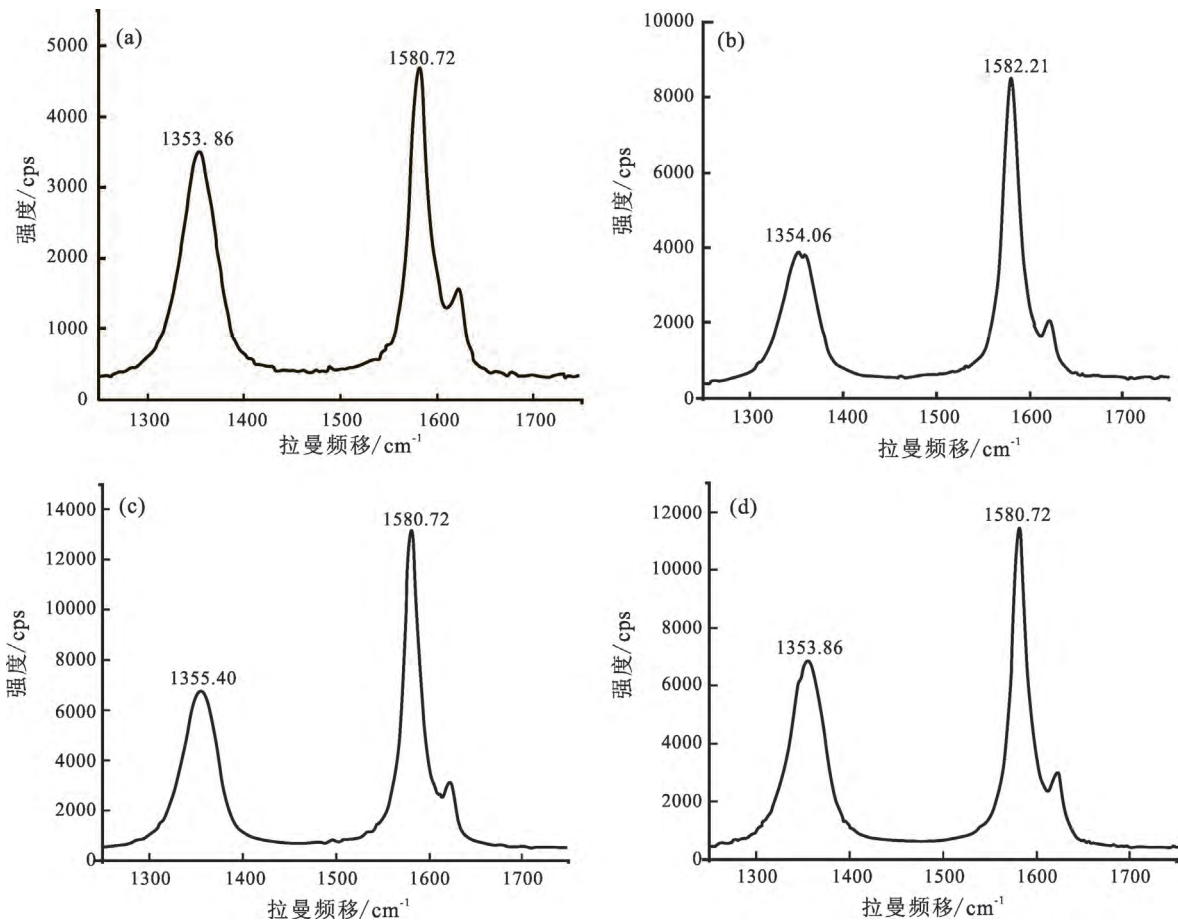
Table 2 Unit cell parameters of the graphite in samples from the Fengyang area

产地	样品编号	类型	晶胞参数			数据来源
			a/nm	c/nm	V/nm^3	
安徽凤阳	JSZK3506	晶质	0.245 99	0.671 87	0.035 21	本文
	XLSZK801		0.246 04	0.671 83	0.035 22	
	PJWZK02		0.246 00	0.672 02	0.035 22	
山东平度			0.247	0.673	0.0356	鲜海洋等(2015)
黑龙江鸡西		晶质	0.246	0.671	0.0352	郭海珠(1989)
山东南墅			0.246	0.672	0.0353	王克勤(1990)

表3 凤阳地区石墨样品 XRD 特征及反演参数统计

Table 3 Statistics of XRD characteristics and inversion parameters of graphite samples in the Fengyang area

样品编号	$\beta_{(002)}/^\circ$	$2\theta/^\circ$	d_{002}/nm	$Lc_{(002)}/\text{nm}$	r	DG	$t/^\circ\text{C}$
JSZK3506(a)	0.213	26.487	0.3362	28.8	0.7388	74	516
XLSZK801(b)	0.173	26.505	0.3360	26.6	0.8002	80	536
PJWZK02(c)	0.220	26.487	0.3362	28.8	0.7388	74	516



(a) 含石墨片岩; (b) 含石墨浅粒岩; (c) 含石墨黑云斜长片麻岩; (d) 含石墨大理岩化二长片麻岩

图6 凤阳地区石墨矿物拉曼光谱特征

Fig. 6 Raman spectroscopic characteristics of graphite minerals in the Fengyang area

表4 典型石墨矿床和凤阳石墨样品的石墨化度与3R多型含量

Table 4 Graphitization degrees and 3R polytype percentages of graphites in typical graphite deposits and the Fengyang area

产地	样品编号	d_{002}/nm	r	$Rh^{(1)}/\%$	$Rh^{(2)}/\%$	$Rh/\%$	数据来源
安徽凤阳	JSZK3506-1	0.3362	0.7388	15.66	17.72	16.69	本文
	XLSZK801-1	0.3360	0.8002	13.28	16.35	14.81	
	PJWZK02-5	0.3362	0.7388	15.66	17.72	16.69	
山东平度		0.3361	0.7753	14.24	17.03	15.64	鲜海洋等(2015)
山东南墅		0.3358	0.8549	11.15	14.98	13.07	王克勤(1990)
黑龙江鸡西		0.3362	0.7521	15.14	17.72	16.43	鲜海洋等(2015)

石墨矿(Rh 为14.81%~16.69%)多形成于中级变质角闪岩相,与山东平度、南墅及黑龙江鸡西等典型区域变质型石墨矿一致。

3.4 激光拉曼光谱特征

碳原子的不同排列构成具有特定性质的各种碳材料,而石墨就是由碳原子的六边形网格平面构成的,通过对石墨样品的拉曼光谱分析,对石墨晶体结构的有序度和完整性进行解析,并具有突出的解析效果(Sforna et al., 2014; 吴娟霞等, 2014; 姜高珍, 2016)。石墨分子中有序排列的六元环碳共价

键结构使其具有独特的拉曼光谱响应,其中石墨片层内六元环碳-碳键的伸缩振动(振动模式 E_{2g})能够引起 -1580 cm^{-1} 拉曼频谱位移处出现拉曼振动峰(Graphite峰,又称G带);片层内的晶格缺陷、边缘无序排列和碳结构的非对称性则会诱发碳原子集体呼吸振动(振动模式 A_{1g}),引起 -1350 cm^{-1} (Disorder峰,又称无序带 D_1 带)和 -1620 cm^{-1} (D_2 带)处的拉曼峰;而片层间结构的无序缺陷与杂原子会导致 -1500 cm^{-1} (D_3 带)和 $-1190\sim 12\ 500\text{ cm}^{-1}$ (D_4 带)处的微弱振动峰。另外,泛音与共振作用还能

够引起 2400、2700、2900 和 3300 cm^{-1} 等处的频谱振动 (Beyssac et al., 2002; Sforza et al., 2014; Hu et al., 2015; 姜高珍, 2016)。

同时,石墨矿化程度越高,其碳原子排列结构则越有序,对应拉曼光谱中的 G 带振动强度越大,波峰越锋利;而无序带 (D_1 、 D_2 带等) 则越不明显,峰值越低 (Beyssac et al., 2002; 李东风等, 2007; Aoya et al., 2010; van Zuilen et al., 2012)。因此,可以通过 D_1 无序带与 G 带或石墨矿物主要拉曼特征带的相对面积比值来评价碳质材料的石墨矿化度, R 值会随着石墨矿化度升高而降低 (张薇薇和王树浩, 2006):

$$R_1 = A_{D1}/A_G \quad (8)$$

$$R_2 = A_{D1}/(A_{D1} + A_{D2} + A_G) \quad (9)$$

研究显示,石墨材料的拉曼光谱特征与石墨矿化的峰值变质温度存在一定的相关关系, Beyssac 等 (2002) 拟合出 R_2 值与峰值变质温度 t_{max} 之间的线性相关关系 (式 10), Aoya 等 (2010) 进一步推算出接触变质与区域变质两种条件下二者的二次相关关系 (式 11、12), 即石墨矿物可作为一种有效的地质温度计来估算变质作用峰值的变质温度:

$$t_{\text{max}} = -445 \times R_2 + 641 (\text{°C}) \quad (10)$$

$$t_{\text{max}} = 221.0 \times R_2^2 - 637.1 \times R_2 + 672.3 (\text{°C}) \quad (11)$$

$$t_{\text{max}} = 91.4 \times R_2^2 - 556.3 \times R_2 + 676.3 (\text{°C}) \quad (12)$$

图 6 与表 5 展示出了凤阳地区不同石墨矿石样品的石墨拉曼光谱数据图形及参数。根据拉曼光谱形态及求取的 R_1 、 R_2 的值可以看出, 凤阳地区的石墨矿物已具备一定的晶型, 相对应的石墨矿化程度一般, 含石墨浅粒岩的晶体有序度和矿化程度较其他类型的石墨矿石较好。G 带波峰锐利强烈, 中心波数位于 1580.72 cm^{-1} 处; D_1 带波峰宽, 个别偏高, 中心波数在 $1354.30 \pm 1.1 \text{ cm}^{-1}$, D_2 无序带的频移振动则相对微弱。对应的 R_1 约为 1, R_2 为 0.5, 二者数值均相对较大, 加之石墨样品 D 峰明显偏高, 可能反映了石墨晶体结构的有序度与完整性一

般。进一步的峰值变质温度估算, 得出凤阳地区石墨矿成矿变质温度在 $410 \sim 430 \text{ °C}$, 平均 417.36 °C 。由表中估算温度数值判断, Beyssac 等 (2002) 的线性估算结果与 Aoya 等 (2010) 区域变质条件下二次相关公式估算结果较为接近, 说明凤阳地区石墨矿应为区域变质成因。

对于凤阳地区石墨的结构缺陷及无序度, 一般用 D 峰与 G 峰的强度比 R 来表征 (杨序纲和吴琪琳, 2008), 即 $R = I_D/I_G$, R 值越大, 说明有序程度越低, 结构中的缺陷越多。对凤阳地区石墨样品的 Raman 谱进行分峰拟合得到光谱特征参数与无序度 (R) 计算结果 (表 5)。

由表 5 可见, 凤阳地区含石墨片岩 (ZK3506) 样品的 R 值为 0.23; 含石墨浅粒岩 (ZK3525) 样品的 R 值为 0.27; 含石墨黑云斜长片麻岩 (PJWZK02) 样品的 R 值为 0.35; 含石墨大理岩化二长片麻岩 (XLSZK801) 样品的 R 值为 0.38。表明凤阳地区片麻岩型石墨样品的无序程度和结构缺陷要高于片岩型和浅粒岩型石墨, 这可能是与片麻岩的变质程度更高、受到的地质作用更强有关。

4 石墨碳源分析

本文首次采用高精度碳同位素分析技术, 对凤阳地区五河岩群庄子里岩组内石墨矿开展 C 同位素测试, 并对石墨碳质来源进行分析, 结果见表 6。

石墨矿碳质来源是揭示石墨矿化成因、追索成矿流体演化过程的重要依据。石墨矿碳质来源主要分为三类, 分别是原始生物有机质、碳酸盐岩与幔源岩浆, 三者可以依据稳定碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行有效区分 (Sanyal et al., 2009; Luo et al., 2014; Mizutani et al., 2014), 与生物成因有关的沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较高, 如石油和天然气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可达 $91.0\% \sim 94.2\%$, 而非生物成因的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则较低。

由表 6 和表 7 可见, 凤阳地区石墨矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-15.23\% \sim -24.90\%$, 均值为 $19.91\% \pm 0.2\%$

表 5 凤阳地区石墨样品拉曼光谱特征参数及对应变质温度

Table 5 Raman spectroscopic characteristics and corresponding metamorphic temperatures of some graphite samples from graphite ores in the Fengyang area

编号	G 峰/ cm^{-1}		D_1 峰/ cm^{-1}		R_1	R_2	R	$t/\text{°C}$		
	峰位	半高宽	峰位	半高宽				I_D/I_G	Beyssac	A CM
ZK3506	1580.72	30.14	1353.86	46.80	1.00	0.50	0.23	418.48	408.98	420.98
ZK3525	1582.21	25.42	1354.06	45.74	0.99	0.50	0.27	420.60	410.97	423.19
PJWZK02	1580.72	26.38	1355.40	46.12	0.99	0.49	0.35	420.30	410.69	422.88
XLSZK801	1580.72	26.97	1353.86	46.14	1.00	0.49	0.38	419.42	409.87	421.97

注: 估算温度中 Beyssac 为式 (10) 的计算结果, Aoya CM 和 Aoya RM 分别对应公式 (11) 接触变质和公式 (12) 区域变质计算结果。

($n=6$),数值较为集中、偏差小。由此我们可以推断凤阳地区石墨矿的碳质来源应为地层中同源沉积的生物有机碳质,其 $\delta^{13}C$ 值与我国的柳毛、南墅、兴和等典型区域变质型石墨矿相当(图7),这也反映出凤阳五河岩群具有较强的变质程度。

已有研究表明(姜继圣和刘祥,1992;章少华,

表6 凤阳地区石墨样品碳同位素分析结果

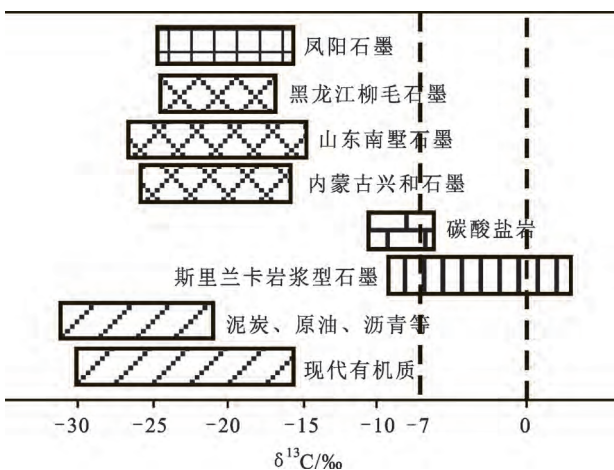
Table 6 The analytical results of carbon isotopes of graphite samples from ores in the Fengyang area

样品编号	石墨产出特征	$\delta^{13}C/\text{‰}$
JSZK3506-2	白云片岩中鳞片状石墨	-24.90
JSZK5108-1	浅粒岩中鳞片状石墨	-20.56
JSZK5520-1	浅粒岩中鳞片状石墨	-21.78
JSZK4720-1	片麻岩中鳞片状石墨	-21.70
XLSZK801-1	大理岩化片麻岩中鳞片状石墨	-15.23
PJWZK02-5	斜长片麻岩中鳞片状石墨	-15.27

表7 凤阳地区石墨样品与其他地区样品碳同位素组成对比

Table 7 Comparison of carbon isotopic compositions of graphite samples from ores in the Fengyang area and those of other graphite deposits

样品	$\delta^{13}C/\text{‰}$	资料来源
凤阳石墨	-15.23~-24.90	本文
黑龙江柳毛石墨	-16.80~-32.10	刘敬党等(2017)
内蒙古兴和石墨	-20.49~-24.13	王时麟(1989)
山东南墅石墨	-14~-26	兰心俨(1981)
煤	-21.7~-30	
沥青	-20.9	
现代有机质	-24.3~-30	



修改自:兰心俨(1981);姜高珍(2016, 2017)

图7 凤阳地区石墨样品碳同位素组成与其他地质背景中石墨碳同位素组成对比

Fig. 7 Comparison of carbon isotopic compositions of graphite samples from ores in the Fengyang area and those from other geological backgrounds

1995;陈衍景等,2000;李光辉等,2008;王凤茹和薛基强,2010;李超等,2015),区域变质型晶质石墨的碳源为有机成因的生物碳和来自沉积碳酸盐岩的无机成因碳共同为石墨成矿提供碳源。因此,凤阳地区的石墨碳源应该有两个,一是地层中同源沉积的生物有机碳质,这是凤阳石墨矿的主要来源;另一个是少量的碳酸盐岩的无机成因碳,这是凤阳地区石墨碳质来源的重要补充。

5 讨论

5.1 成矿机理

石墨成矿是一个复杂且漫长的地质过程。本文从石墨矿源层原始沉积出发,结合变质作用、热液作用及构造活动等研究,初步探讨凤阳地区石墨成矿机理。

在新太古代早期,华北地区构造活动频繁,在构造裂陷内先后沉积了一套含碳的生物碎屑的泥岩、泥质粉砂岩、碳酸盐岩等陆源碎屑岩类。随着沉积厚度的不断增加,压力逐渐增大,岩浆热液或构造热液活动加入,在这种环境下,原始沉积的生物碎屑中的有机质成分逐渐形成石墨晶体。随着热液活动的进行及加强,石墨晶体发生重结晶,石墨鳞片变大,其中杂质成分被不断清除。

在新太古代晚期-古元古代早期,华北板块内岩浆活动频繁,蚌埠隆起区在新太古代末期存在着深成岩浆活动,并在蚌埠-五河一带形成了广泛分布的TTG岩系(涂荫玖,1994);华北陆块东南缘存在古元古代岩浆活动带,其可能是胶-辽-吉古元古代活动带的西南延伸(郭素淑和李曙光,2009a)。在岩浆活动的影响下,含有机质的原岩地层接受了低角闪岩-高绿片岩相的变质作用;同时,在蚌埠运动与凤阳运动的先后作用下,加之变质热液、岩浆热液及构造热液等综合影响,石墨进一步富集,含矿层位也发生了褶皱、叠加变厚,并向浅部延伸。

进入晚元古代晚期-中元古代早期,在热液及构造活动等影响下,含碳有机质进一步变质重结晶,杂质被进一步剔除,石墨矿逐渐定型。进入到中生代,蚌埠隆起区发生板块俯冲、盖层褶皱,地层发生差异性的抬升、剥蚀及沉降,凤阳地区的石墨就是在这样一个复杂的地质背景下形成。

5.2 成矿-找矿预测地质模型

根据对凤阳地区石墨成矿地质特征、石墨矿成因等方面的研究及认识,初步提出凤阳地区区域变质型石墨矿成矿-找矿预测的地质模型(表8)。

表 8 凤阳地区石墨矿成矿-找矿预测地质模型

Table 8 Geological model for the metallogenesis and prospecting prediction of graphite deposits in the Fengyang area

要素		内容
成矿要素	地质环境	构造背景 成矿环境 成矿时代 成因类型
	控矿地质要素	华北板块东南缘蚌埠隆起带东段 活动大陆边缘-裂谷构造环境 新太古代-中元古代预富集,主成矿期为晚元古代 区域变质型晶质石墨矿
控矿要素与找矿标志	控矿构造	隐伏断裂、次级断裂外围及边部,隆起带核部,较复杂的变形、 片理化、碳酸盐化及混合岩化
	赋矿地层 岩体岩脉	主要为五河岩群庄子里岩组 (Ar ₃ Pt ₁ zh) 早白垩世花岗岩、花岗闪长岩
	物探标志	重力及航磁异常 激电异常
		重力低值区、负磁异常梯度带附近 低阻高极化异常明显

6 结论

(1) 凤阳地区石墨矿化程度中等,矿物多呈鳞片状集合体,且鳞片厚度较小,石墨矿物长短轴区分不明显,片径长度一般大于 100 μm,边缘不平整,一般具不规则的锯齿状,石墨矿物鳞片表面整体较为平整,C 原子含量为 69%~81%(未超过 90%),表明区内石墨已经基本结晶成形;

(2) 区内石墨具典型的 2H 型石墨特征,轴长 *a* 为 0.245 99~0.246 04 nm,*c* 为 0.671 83~0.672 02 nm,晶胞体积 *V* 为 0.035 21~0.035 22 nm³,晶胞体积随着晶体结构中氧含量的增加而增大;石墨矿片厚度 26.6~28.8 nm,石墨化度为 0.74~0.80,3R 多型含量为 14.81%~16.69%,平均 16.06%,凤阳地区石墨矿多形成于中级变质角闪岩相;

(3) 凤阳地区石墨矿成矿变质温度为 410~430 ℃,平均 417.36 ℃,与 Aoya 等(2010)区域变质条件下二次相关公式估算结果较为接近,表明凤阳地区石墨矿应为区域变质成因;

(4) 凤阳石墨的 δ¹³C 值为 -15.23‰~-24.90‰,与我国柳毛、南墅、兴和等典型区域变质型石墨矿相当,显示其主要来源应为地层中同源沉积的生物有机碳,无机成因碳则是区内石墨碳源的重要补充。

致谢: 野外样品采集期间得到安徽省地质矿产勘查局 312 地质队及安徽凤阳中都矿产勘查开发有限公司的大力支持,在此表示衷心感谢。

参考文献 (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. *Journal of Metamorphic Geology*, 28(9): 895-914
 Bacon G E. 1952. The powder diffraction intensities of graphite for X-rays and neutrons. *Acta Crystallographica*, 5(4): 492-499
 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. *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. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(9): 859-871
 Crespo E, Luque J, Fernández-Rodríguez C, Rodas M, Díaz-Azpiroz M, Fernández-Caliani J C, Barrenechea J F. 2004. Significance of graphite occurrences in the Aracena Metamorphic Belt, Iberian Massif. *Geological Magazine*, 141(6): 687-697
 Glassley W. 1982. Fluid evolution and graphite genesis in the deep continental crust. *Nature*, 295(5846): 229-231
 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. *Ore Geology Reviews*, 70: 80-95
 Khanchuk A I, Plyusnina L P, Berdnikov N V. 2015. Noble metal and graphite formation in metamorphic rocks of the Khanka terrane, Far East Russia. *Journal of Asian Earth Sciences*, 99: 30-40
 Lepland A, van Zuilen M A, Philippot P. 2011. Fluid-deposited graphite and its geobiological implications in early Archean gneiss from Akilia, Greenland. *Geobiology*, 9(1): 2-9
 Luo G, 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. *Earth and Planetary Science Letters*, 400: 219-232
 Luque F J, Pasteris J D, Wopenka B, Rodas M, Barrenechea J F. 1998. Natural fluid-deposited graphite: Mineralogical characteristics and mechanisms of formation. *American Journal of Science*, 298(6): 471-498
 Marques M, Suárez-Ruiz I, Flores D, Guedes A, Rodrigues S. 2009. Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite. *International Journal of Coal Geology*, 77(3-4): 377-382
 Mizutani S, Satish-Kumar M, Yoshino T. 2014. Experimental determi-

- nation of carbon isotope fractionation between graphite and carbonated silicate melt under upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 392: 86–93
- Nakamura Y, Oohashi K, Toyoshima T, Satish-Kumar M, Akai J. 2015. Strain-induced amorphization of graphite in fault zones of the Hidaka metamorphic belt, Hokkaido, Japan. *Journal of Structural Geology*, 72: 142–161
- Oohashi K, Hirose T, Kobayashi K, Shimamoto T. 2012. The occurrence of graphite-bearing fault rocks in the Atotsugawa fault system, Japan: Origins and implications for fault creep. *Journal of Structural Geology*, 38: 39–50
- Pearson D G, Boyd F R, Haggerty S E, Pasteris J D, Field S W, Nixon P H, Pokhilenko N P. 1994. The characterisation and origin of graphite in cratonic lithospheric mantle: A petrological carbon isotope and Raman spectroscopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 115(4): 449–466
- Pitcairn I K, Roberts S, Teagle D A H, Craw D. 2005. Detecting hydrothermal graphite deposition during metamorphism and gold mineralization. *Journal of the Geological Society*, 162(3): 429–432
- Rawat R, Sharma R. 2011. Features and characterization of graphite in Almora Crystallines and their implication for the graphite formation in Lesser Himalaya, India. *Journal of Asian Earth Sciences*, 42(1–2): 51–64
- 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. *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. *American Mineralogist*, 96(4): 470–485
- Schiffbauer J D, Yin L M, Bodnar R J, Kaufman A J, Meng F W, Hu J, Shen B, Yuan X L, Bao H M, Xiao S H. 2007. Ultrastructural and geochemical characterization of Archean-Paleoproterozoic graphite particles: Implications for recognizing traces of life in highly metamorphosed rocks. *Astrobiology*, 7(4): 684–704
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124: 18–33
- Shi H, Barker J, Saïdi M Y, Koksang R. 1996. Structure and lithium intercalation properties of synthetic and natural graphite. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(11): 3466–3472
- Shi Y H. 2017. Petrology and zircon U-Pb geochronology of metamorphic massifs around the middle segment of the Tan-Lu fault to define the boundary between the North and South China blocks. *Journal of Asian Earth Sciences*, 141: 140–160
- Upton P, Craw D. 2008. Modelling the role of graphite in development of a mineralised mid-crustal shear zone, Macraes mine, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters*, 266(3–4): 245–255
- van Zuilen M A, Fliegel D, Wirth R, Lepland A, Qu Y G, Schreiber A, Romashkin A E, Philippot P. 2012. Mineral-templated growth of natural graphite films. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 83: 252–262
- Yang Q Y, Santosh M, Wada H. 2014. Graphite mineralization in Paleoproterozoic khondalites of the North China Craton: A carbon isotope study. *Precambrian Research*, 255: 641–652
- Zhao G C, Zhai M G. 2013. Lithotectonic elements of Precambrian basement in the North China Craton: Review and tectonic implications. *Gondwana Research*, 23(4): 1207–1240
- 安徽省地矿局. 1979a. 中华人民共和国区域地质调查报告(矿产部分)(1:20万蚌埠幅)(内部资料)
- 安徽省地矿局. 1979b. 中华人民共和国区域地质调查报告(地质部分)(1:20万蚌埠幅)(内部资料)
- 陈蔚然. 1983. 关于石墨化度计算公式. *炭素技术*, (6): 28–31, 25
- 陈蔚然. 1990. 石墨化度. *炭素技术*, (4): 40–43
- 陈衍景, 刘丛强, 陈华勇, 张增杰, 李超. 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. *岩石学报*, 16(2): 233–244
- 程思雨, 传秀云, 杨扬, 林超, 陈思雨. 2020. 烟筒山隐晶质石墨的矿物学特征及其成因指示意义. *北京大学学报(自然科学版)*, 56(2): 242–252
- 丛秋滋, 欧阳明安, 王毅, 冯淑娣, 薛群基. 1992. 天然石墨的组成和结构研究. *摩擦学学报*, 12(3): 275–284
- 崔先健, 刘钦甫, 李阔, 余力, 毋应科. 2018. 湖南鲁塘煤系隐晶质石墨矿物学特征. *矿物学报*, 38(2): 142–151
- 段佳琪, 孙红娟, 彭同江. 2016. 湖南郴州微晶石墨的矿物学特征. *矿物岩石*, 36(3): 7–14
- 董法先, 李中坚, 陈柏林, 刘建民, 孟宪刚, 王建平. 1995. 安徽五河县大矾山-荣渡地区金矿控矿构造和找矿方向. 北京: 地质出版社
- 郭海珠. 1989. 中国鳞片石墨的研究. *水泥与房建材料*, (3): 267–278
- 郭素淑, 李曙光. 2009a. 华北克拉通东南缘古元古代变质和岩浆事件的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄. *中国科学: 地球科学*, 39(6): 694–699
- 郭素淑, 李曙光. 2009b. 淡色花岗岩岩石化学特征及蚌埠淡色花岗岩. *科学通报*, 54(8): 1111–1116
- 贺超. 2007. 蚌埠隆起东端断裂构造与金矿的关系. 硕士学位论文. 合肥: 合肥工业大学
- 姜高珍. 2016. 内蒙古白云鄂博裂谷系金石墨矿成矿预测综合研究. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京)
- 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. *地学前缘*, 24(5): 306–316
- 康丛轩, 杨献忠, 蔡逸涛. 2021. 皖东凤阳地区中家山铅锌(金银)矿床硫铅同位素组成及意义. *地质找矿论丛*, 36(1): 39–47
- 姜继圣, 刘祥. 1992. 中国早前寒武纪沉积变质型晶质石墨矿床. *建材地质*, (5): 18–22
- 靳克, 许文良, 王清海, 高山, 刘晓春. 2003. 蚌埠淮光“混合花岗岩闪长岩”的形成时代及源区: 锆石 SHRIMP U-Pb 地质年代学证据. *地球学报*, 24(4): 331–335
- 兰心俨. 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. *长春地质学院学报*, (3): 30–42
- 李超, 王登红, 赵鸿, 裴浩翔, 李欣尉, 周利敏, 杜安道, 屈文俊. 2015. 中国石墨矿床成矿规律概要. 34(6): 1223–1236
- 李东风, 王浩静, 王心葵. 2007. 碳纤维在石墨化过程中的拉曼光谱. *光谱学与光谱分析*, 27(11): 2249–2253
- 李东平, 江汉铨. 1991. 蚌埠隆起的时代含义、演化历史与控煤作用. *中国煤田地质*, 3(4): 1–7
- 李光辉, 黄永卫, 吴润堂, 徐大杰. 2008. 鸡西柳毛石墨矿碳质来源及

- 铀、钒的富集机制. 世界地质, (1): 19-22
- 李加好, 宋传中, 任升莲, 张妍, 杨帆, 王微, 汪佩佩. 2015. 蚌埠隆起区煌斑岩锆石 U-Pb 测年及其地质意义. 地质科学, 50(3): 773-784
- 李建设, 吴礼彬, 金世恒. 2002. 蚌埠隆起区金矿控矿条件及找矿信息标志研究. 安徽地质, 12(1): 49-55
- 李梦婵, 刘国生, 陈俊, 刘飞. 2017. 蚌埠隆起区东部变质块体的 $P-T$ 条件及锆石年代学研究. 地质论评, 63(2): 311-325
- 李小东, 王明卫, 写熹, 孔广林, 杜玉雕, 李延月. 2018. 安徽凤阳地区浅钻地球化学方法的找矿应用研究. 地质调查与研究, 41(3): 217-223
- 李印, 韩峰, 凌明星, 刘健, 李献华, 李秋立, 孙卫东. 2010. 蚌埠荆山和涂山岩体的年代学、地球化学特征及其动力学意义. 大地构造与成矿学, 34(1): 114-124
- 刘超辉, 刘福来, 蔡佳, 张文. 2019. 蚌埠地区凤阳群和五河群与胶北变沉积岩系的对比: 来自碎屑锆石的证据. 矿物岩石地球化学通报, 38(4): 681-703+661
- 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. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京)
- 刘敬党, 肖荣阁, 张艳飞, 梁帅, 赵青, 白凤军. 2017. 华北显晶质石墨矿床. 北京: 科学出版社
- 刘贻灿, 王程程, 张品刚, 聂佳珍. 2015. 华北东南缘前寒武纪下地壳的生长和变质演化. 岩石学报, 31(10): 2847-2862
- 马彩凤, 彭同江, 孙红娟, 侯兰杰, 郑文苗. 2018. 蓟北云山石墨矿床风化带中石墨矿物的矿物学特征. 矿产保护与利用, (5): 40-44, 50
- 马彩凤. 2019. 典型石墨矿床风化蚀变带中石墨的矿物学研究. 硕士学位论文. 绵阳: 西南科技大学
- 茆德俊, 张兆华, 王剑新, 董传万, 周素贤. 1994. 浙江石墨矿物学特征的初步研究. 浙江大学学报(自然科学版), 28(3): 323-330
- 桑宝梁, 陈跃志, 崔明. 1991. 蚌埠-五河地区主要金矿类型的成矿条件及其预测研究报告[安徽省地质科学研究所(现安徽省地质调查院)桑宝梁等完成的国家重点黄金科技攻关项目《中国花岗岩-绿岩地体金矿地质特征、矿床模式及远景预测(90051-01)》] 科研报告. 报告编号 90051-01-7-2]
- 宋利宏, 朱光, 赵田, 林少泽. 2016. 华北克拉通东南部蚌埠隆起晚中生代花岗岩类岩体内变形记录与构造意义. 地质论评, 62(2): 400-418
- 孙红娟, 段佳琪, 彭同江. 2017. 微晶石墨的矿物学特征研究. 见: 中国矿物岩石地球化学学会第九次全国会员代表大会暨第16届学术年会文集. 西安: 中国矿物岩石地球化学学会, 68
- 涂荫玖. 1994. 江淮地区北部晚太古宙 TTG 质片麻岩. 安徽地质, (4): 15-23
- 王安东, 刘贻灿, 古晓锋, 李曙光, 颀顽强. 2009. 蚌埠老山含石榴子石片麻状花岗岩的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其对华南俯冲陆壳再循环的意义. 矿物岩石, 29(2): 38-43
- 王凤茹, 薛基强. 2010. 河南省鲁山县背孜晶质石墨矿地质特征及成因浅析. 矿产勘查, 1(03): 248-253
- 王娟, 盛勇, 卜香萍, 康涛, 石永红. 2014. 五河杂岩的变质岩石学及 $p-t$ 条件分析——来自蒙城南 ZK02 钻孔的研究. 地质科学, 49(2): 556-575
- 王娟, 宋传中. 2016. 蚌埠隆起区石榴辉石岩变质 PT 轨迹及年代学研究. 地质科学, 51(4): 1223-1245
- 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. 建材地质, (6): 11-17
- 王克勤. 1990. 山东南墅石墨矿石石墨晶体结构的研究. 矿物学报, 10(2): 106-114
- 汪佩佩, 宋传中, 李加好, 任升莲, 张妍, 王微. 2016. 蚌埠马山推覆构造特征及年代学分析. 合肥工业大学学报(自然科学版), 39(3): 385-394
- 王时麟. 1989. 内蒙兴和石墨矿含矿建造特征与矿床成因. 矿床地质, (1): 85-96
- 汪欣林, 马彩凤, 孙红娟, 彭同江. 2019. 黑龙江柳毛石墨矿的矿物学特征研究. 矿产保护与利用, 39(6): 22-27
- 吴娟霞, 徐华, 张锦. 2014. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用. 化学学报, 72(3): 301-318
- 夏成章. 2020. 安徽江山金铅锌矿床地质特征及成因初探. 硕士学位论文. 合肥: 合肥工业大学
- 鲜海洋, 彭同江, 孙红娟, 吴道. 2015. 我国若干典型石墨矿山石墨的矿物学特征. 矿物学报, 35(3): 395-405
- 谢有赞, 聂荣华. 1994. 隐晶质石墨的结构变化. 湖南大学学报, 21(4): 55-60
- 许文良, 王清海, 杨德彬, 刘晓春, 郭敬辉. 2004. 蚌埠荆山“混合花岗岩”SHRIMP 锆石 U-Pb 定年及其地质意义. 中国科学: 地球科学, 34(5): 423-428
- 许文良, 杨德彬, 裴福萍, 杨承海, 柳小明, 胡兆初. 2006. 蚌埠隆起区五河杂岩的形成时代: 锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年证据. 中国地质, 33(1): 132-137
- 徐祥, 侯明金, 邱瑞龙, 吴礼彬, 李建设. 2005. 华北陆块东南缘蚌埠地区花岗岩与相关脉岩 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年. 中国地质, 32(4): 588-595
- 杨德彬, 许文良, 裴福萍, 王清海, 柳小明. 2005. 蚌埠隆起区花岗岩形成时代及岩浆源区性质: 锆石 LA-ICPMS U-Pb 定年与示踪. 地球化学, 34(5): 443-454
- 杨德彬, 许文良, 王清海, 裴福萍, 纪伟强. 2006. 安徽蚌埠荆山晚侏罗世花岗岩岩体成因——来自地球化学和锆石 Hf 同位素的制约. 岩石学报, 22(12): 2923-2932
- 杨德彬, 许文良, 裴福萍, 王清海. 2009. 蚌埠隆起区古元古代钾长花岗岩的成因: 岩石地球化学、锆石 U-Pb 年代学与 Hf 同位素的制约. 地球科学—中国地质大学学报, 34(1): 148-164
- 杨序纲, 吴琪琳. 2008. 拉曼光谱的分析与应用. 北京: 国防工业出版社
- 应汉龙, 刘秉光. 2002. 安徽凤阳和张八岭地区含金石英脉的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄及其地质意义. 矿床地质, 21(3): 240-245
- 张薇薇, 王树浩. 2006. 碳/碳复合材料石墨化度显微拉曼光谱研究. 复合材料-基础、创新、高效: 第十四届全国复合材料学术会议论文集(下), 577-580
- 章少华. 1995. 豫西南石墨矿床成因新认识. 建材地质, (1): 2-5+29
- 周小康, 曹宏远, 蔡文春, 张峰军, 刘向伟. 2019. 陕西商南湘河石墨矿矿物学特征. 矿物学报, 39(1): 92-97
- 钟华明, 王翔, 邓佳良. 2018. 五河岩群殷家涧岩组变质火山岩夹层锆石 U-Pb 年龄及地质意义. 安徽地质, 28(4): 254-257

(本文责任编辑:龚超颖;英文审校:张兴春)