

李超, 王登红, 周利敏, 等. 湖南鲁塘石墨矿 Re - Os 同位素研究[J]. 岩矿测试, 2017, 36(3): 297 - 304.

LI Chao, WANG Deng-hong, ZHOU Li-min, et al. Study on the Re-Os Isotope Composition of Graphite from the Lutang Graphite Deposit in Hunan Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(3): 297 - 304.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201704060050】

湖南鲁塘石墨矿 Re - Os 同位素研究

李超^{1,2,3}, 王登红¹, 周利敏³, 赵鸿³, 李欣尉³, 屈文俊³

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

2. 北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871;

3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 石墨具有较高的 Re、Os 含量, 可望成为理想的 Re - Os 同位素测年对象, 但迄今国内外研究较少, 尤其在煤层经变质作用形成石墨过程中, 其中 Re - Os 同位素体系的变化还有待研究。湖南鲁塘石墨矿是我国典型的隐晶质石墨矿床之一, 矿体产于二叠系龙潭组煤系地层中。本文采用 Carius 管逆水溶解样品, 直接蒸馏、微蒸馏分离纯化 Os, 丙酮萃取法分离富集 Re, 热表面电离质谱法对鲁塘矿区石墨样品以及外围原煤进行了 Re - Os 同位素分析。结果表明: 鲁塘石墨的 Re 含量为 0.901 ~ 9.794 ng/g, Os 含量为 7.3 ~ 189.5 pg/g, Re - Os 同位素等时线年龄为 155.6 ± 3.6 Ma, 该年龄与鲁塘石墨矿东侧骑田岭岩体第二阶段中粒黑云母花岗岩锆石 U - Pb 年龄 153 ~ 157 Ma 一致, 表明了龙潭组煤层受到骑田岭岩体“烘烤”作用, 发生热接触变质作用, 使得靠近骑田岭岩体原煤变质为石墨, 形成石墨矿床。通过对比石墨、原煤和骑田岭岩体 Re、Os 含量及比值, 发现石墨中的 Re、Os 主要来源于原煤, 并根据石墨 Re - Os 等时线初始 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$)_i 值 (0.686 ± 0.032), 推测骑田岭岩体在侵入煤系地层过程中, 有少量具有较低 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值的 Os 被碳质吸附。

关键词: 鲁塘; 石墨矿; 成因; Re - Os 同位素; 定年

中图分类号: P619.252; O657.63; P597.3 **文献标识码:** A

Re - Os 同位素亲有机的特性被越来越多的地质学家所认识, 早期研究表明, Re、Os 可能以络合物的形式赋存于沉积岩、原油、沥青、石墨等富有机质样品中。Re - Os 同位素测试技术作为一种强有力的技术手段, 在富有机质沉积地层的年代学研究中得到了广泛应用, 在物质来源研究、古海洋和古气候演化研究发挥了重要作用^[1-3]。Selby 等(2009)^[4]利用黑色页岩 Re - Os 同位素测试技术对多个地质界线年龄进行了精确厘定。李超等(2014)^[5]总结了已发表的富有机质沉积岩 Re - Os 同位素数据, 汇总了不同时代海水的 Os 同位素组成, 绘制了 ~2.7 Ga 至今海水 Os 同位素组成演化曲线, 反映了自元古代开始地球大气从还原性逐渐过渡到氧化性的过程, 揭示出不同时期海水 Os 同位素组成变化对

陨石撞击、雪球地球、区域构造隆升等地质事件的响应。在富有机质沉积岩作为烃源岩发生熟化成油的过程中, 有机质中的 Re、Os 也会随有机质一起进入原油^[6-9]。在随着有机质熟化迁移的过程中, Os 同位素能够重新达到平衡, 重新计时。因此, 油砂 Re - Os 同位素年龄能够反映生烃年龄^[10], 沥青 Re - Os 同位素年龄能够反映有机质发生运移或油气藏破坏年龄^[11]。

石墨是特殊地质作用的产物, 也是新兴产业发展的重要原材料, 并且有望成为 Re - Os 同位素研究的理想对象之一, 但国内外研究并不多见。已有一些学者对发生变质作用的富碳质地层开展了 Re - Os 同位素研究。例如, Hannah 等(2008)^[12]对来自 Karelia 变质油页岩地层中的脉状和碎屑角砾状

收稿日期: 2017-04-06; 修回日期: 2017-05-26; 接受日期: 2017-06-01

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41673060); 中国地质调查局地质调查项目(DD20160095)

作者简介: 李超, 副研究员, 从事 Re - Os 同位素研究。E-mail: Re - Os@163.com。

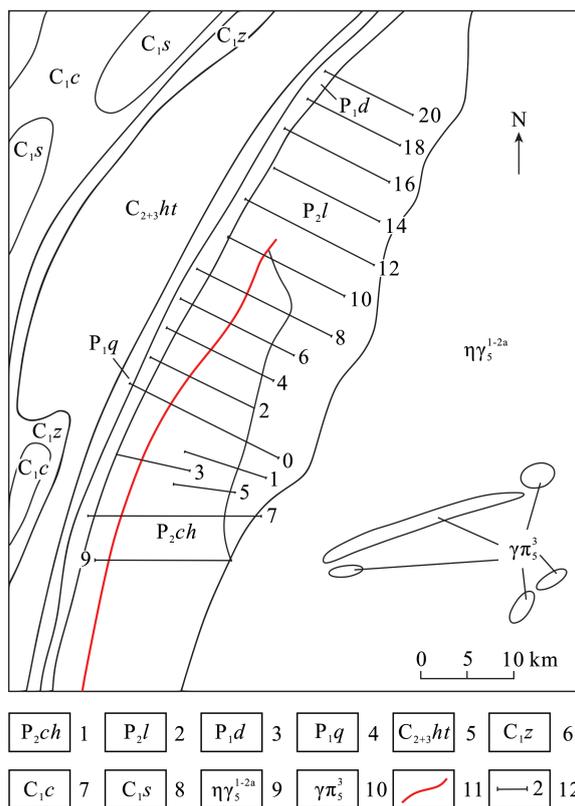
的次石墨岩进行 Re - Os 同位素分析,获得了较为精确的 Re - Os 同位素年龄(2050 Ma),该年龄与前人利用 Pb - Pb 法和 Sm - Nd 法对围岩进行分析所获得的同位素年龄在误差范围内基本一致,反映了地层沉积年龄。陈郑辉等(2010)^[13]对江西长寿源铅锌矿共生的石墨样品进行了 Re - Os 同位素研究,认为矿体在变质过程中,富有机质沉积地层中的 Re - Os 同位素计时发生了重置。

由于石墨矿床中缺少适合定年的矿物,石墨矿床的直接定年问题一直很难得到解决。湖南鲁塘石墨矿品位较高,固定碳含量为 75% ~ 80%,矿体赋存于上古生界上二叠系龙潭组地层中。前人研究表明,海陆交互相形成的原煤中 Re、Os 含量较高,并且封闭性较好^[14]。鲁塘石墨矿同样是由海陆交互相原煤经过变质作用形成的石墨,那么,由煤发生变质作用形成石墨过程中,Re - Os 同位素体系是否能够发生重置而重新计时值得开展研究。本文将 Re - Os 同位素直接用于鲁塘石墨矿床的年代学研究,不仅为石墨矿床定年提供一种新的技术手段,而且对于研究煤系地层在变质过程中 Re - Os 同位素体系的变化具有重要意义。

1 地质背景

湖南鲁塘石墨矿位于郴州市西南约 40 km,郴县、桂阳、临武三县交界处,属鲁塘、荷叶、太和、沙田四乡管辖。矿区位于耒阳—临武南北向构造带上,由上古生界组成的沙田—鲁塘复式向斜东翼^[15],其东侧为印支—燕山期花岗岩侵入(骑田岭岩体)。由向斜轴部向外依次出露有上二叠统长兴组硅质岩、硅质灰岩、含有菊石化石粉砂岩、龙潭组碎屑岩及煤层(石墨);下二叠统当冲组硅质岩、栖霞组灰岩及中、上石炭统壶天群白云质灰岩。

矿区南北长 17 km,东西宽 3.1 km,含煤(石墨)盆地面积 54 km²。由于矿区东侧骑田岭花岗岩体的侵入,致使矿区含煤系地层全部变质,由东而西由石墨→石墨化无烟煤→无烟煤逐渐过渡^[16]。矿体赋存于上古生界上二叠系龙潭组地层中(图 1)。龙潭组分为上下两段,总厚约 600 m。下段以粉砂岩、粉砂质泥岩为主。上段由泥岩、粉砂岩、长石石英砂岩、石英砂岩和煤层(有的已变质成石墨)组成,厚度 130 ~ 324 m^[17]。地层走向北北东,组成鲁塘—沙田复式向斜中次一级向斜,两翼产状较平缓,倾角为 30° ~ 40°。骑田岭复式花岗岩体与含矿地层的接触界线呈北北东方向,多与围岩呈齿状或枝



1—二叠系长兴组;2—二叠系龙潭组;3—二叠系当冲组;4—二叠系栖霞组;5—石炭系上统壶天群;6—石炭系下统梓门桥组;7—石炭系下统浏水组;8—石炭系下统石碇子组;9—二长花岗岩;10—花岗岩;11—矿体;12—勘探线。

图 1 湖南鲁塘石墨矿区地质图(据 1:25000 湖南省郴州市鲁塘矿区边深部煤(石墨)矿普查地质图)

Fig. 1 Geological map of graphite deposits in Hunan (according to 1:25000 general survey geological map of the boundary and depth coal (graphite) ore deposits in Lutang, Chenzhou, Hunan)

叉状侵入接触,由于岩体侵入热力影响,促使岩体西侧外接触带宽约 900 m 范围内的地层变质,靠近岩体的煤变质成了石墨,形成矿体形态复杂的隐晶质石墨矿床。在石墨矿层与煤层之间通常有一个石墨无烟煤混生带(即半石墨带),石墨、半石墨和煤层的分带大致与花岗岩体平行,随着离岩体由近而远,变质矿物种类和矿石类型、结构皆有明显变化。矿石的主要矿物成分为石墨,其次为石英、绢云母、方解石、红柱石等,具土状或致密块状构造、鳞片变晶结构。呈钢灰色,具金属光泽和强的滑腻感。

2 样品及实验方法

2.1 样品制备

所采集的石墨样品主要以块状产出,呈钢灰色,

半金属光泽,块状原煤样品为黑色,污手。首先将手标本用滤纸包好,用干净的地质锤凿碎,选取其中一小块(约1 g)完整的新鲜石墨(原煤),避免选取靠近方解石脉的石墨(原煤)样品,以避免方解石对石墨(原煤)Re-Os 同位素体系的热扰动作用。并用玛瑙研磨至200目,样品的纯度为99%以上。在选取每件样品之前,用酒精棉球将地质锤和玛瑙研磨擦拭干净,以防止交叉污染。

2.2 溶样

准确称取0.2 g待分析样品,通过细颈漏斗加到长20 cm的Carius管底部。缓慢加液氮到有半杯乙醇的保温杯中,使成黏稠状(-80~-50℃)。将装好样品的Carius管置于该保温杯中,用3 mL经二次蒸馏纯化10 mol/L盐酸通过细颈漏斗把准确称取的¹⁸⁵Re和¹⁹⁰Os混合稀释剂转入Carius管底部。再次加入液氮,待Carius管中溶液冻住之后,再依次加入5 mL经二次蒸馏纯化15 mol/L硝酸和1 mL 30% MOS级过氧化氢^[18]。再次加入液氮,当Carius管底溶液冻实后用液化石油气和氧气火焰加热封好Carius管的细颈部分。擦净表面残存的乙醇,放入不锈钢套管内。轻轻将套管置于鼓风烘箱内,待回到室温后逐渐升温到230℃,加热24 h。取出,冷却后在底部冻实的情况下,用玻璃刀将Carius管打开。

2.3 蒸馏法分离富集 Os

直接蒸馏:将溶好冰冻的Carius管在细颈处打开,蒸馏前放在冰水浴中回温后,加入15 mL超纯水,把事先准备好的穿有两根聚四氟乙烯细管(内径0.5 mm,外径0.9 mm)的胶头套在Carius管的细颈部分。吸收管内装有5 mL 50%氢溴酸(冰水浴)吸收蒸馏出的OsO₄。把Carius管插入盖子上有孔的电蒸笼中,送气管插入Carius管内溶液底部,待气路通畅后再将排气管插进吸收管吸收液底部,100℃电蒸笼蒸汽加热50 min^[19]。所得OsO₄-氢溴酸吸收液置于80℃烘箱中,加热2 h。

微蒸馏:将氢溴酸吸收液转移至100 mL聚四氟乙烯蒸发皿中,浓缩至大约100 μL,然后用移液枪转移至倒置的尖底瓶盖子上,在100℃电热板上加热至完全干,在5 mL尖底瓶底部加入10 μL四次蒸馏纯化的氢溴酸;将40 μL 9 mol/L硫酸-三氧化铬溶液覆盖在蒸干的氢溴酸溶液上面,并迅速将尖底瓶倒置拧紧;然后将尖底瓶(除了顶部加有氢溴酸部分)包上铝箔,置于85℃电热板上蒸馏4 h;将尖底瓶盖上的硫酸-三氧化铬溶液用超纯水冲洗干

净,然后拧紧尖底瓶盖并置于80℃烘箱中加热2 h,将尖底瓶盖打开再加热0.5 h,可直接用于点带测定Os同位素比值。

2.4 丙酮萃取法富集 Re

将Carius管蒸馏残液转入150 mL聚四氟乙烯烧杯中,将其置于电热板上,加热近干。加少量水,加热近干,重复两次以降低酸度。加入10 mL 12 mol/L氢氧化钠(如果碱化后沉淀量过多,可适当增加氢氧化钠用量),稍微加热,促进样品转为碱性介质。转入50 mL聚四氟乙烯离心管中,加入10 mL丙酮,振荡1 min,萃取Re。以2000 r/h离心10 min后,用滴管直接取上层丙酮相到20 mL已加有3 mL 12 mol/L氢氧化钠的聚四氟乙烯离心管中,振荡1 min,以2000 r/h离心10 min,用一次性滴管取上层5 mL丙酮于洗干净的装有1 mL超纯水聚四氟乙烯烧杯中,然后在电热板上80℃加热除去丙酮,将电热板温度升至120℃加热至干,加数滴浓硝酸和30%过氧化氢,加热蒸干以除去残存的有机质。加入5 μL超纯水,用热电质谱法(TIMs)测定Re同位素比值^[20]。

2.5 点带

首先将焊好的铂带在空气中以4.5 A的电流去气0.5 h,然后用微量移液器将溶液小心地点在铂带上(每次取0.2 μL),以1 A电流蒸干。当溶液全部转移完全蒸干后,缓慢升高电流至1.5 A,持续1 min赶尽多余的杂质,随后降低电流。用微量移液器取发射剂0.5 μL氢氧化钡溶液点在试样上,以0.6 A电流蒸干,可看到乳白色的沉淀覆盖在铂带上。随后缓慢升高电流至乳白色沉淀开始熔化成像冰一样的状态,而后降低电流。

2.6 热表面电离质谱测量

采用Triton-plus热表面电离质谱仪(美国ThermoFisher公司)测定同位素比值。对于Re:采用静态Faraday模式测定¹⁸⁵ReO₄、¹⁸⁷ReO₄;对于Os,采用CDD多接收模式测定¹⁸⁶OsO₃、¹⁸⁷OsO₃、¹⁸⁸OsO₃、¹⁹⁰OsO₃、¹⁹²OsO₃,同时测定¹⁸⁵ReO₃以扣除¹⁸⁷ReO₃对¹⁸⁷OsO₃的影响^[21]。

2.7 数据处理

对测量数据利用O同位素自然丰度采用逐级剥谱法进行O同位素干扰校正。采用普通Re的¹⁸⁵Re/¹⁸⁷Re=0.59738作为外标进行Re同位素质量分馏校正,采用¹⁹²Os/¹⁸⁸Os=3.0827作为内标迭代法对Os进行质量分馏校正。

3 结果与讨论

3.1 鲁塘石墨和原煤样品的 Re-Os 含量特征

石墨、原煤样品中 Re-Os 同位素数据见表 1。Re、Os 含量的不确定度包括样品和稀释剂的称量误差、同位素组成误差、稀释剂的标定误差、质谱测量的分馏校正误差和待分析样品同位素比值误差。整个分析流程的空白为: Re 3 pg, 普通 Os 0.05 pg, ^{187}Os 0.02 pg, 即相对于样品中的 Re、Os 含量此空白可以忽略不计。从表 1 中的数据可以看出, 石墨样品的 Re 含量介于 0.901 ~ 9.794 ng/g, 普通 Os 和 ^{187}Os 含量分别为 0.0051 ~ 0.1650 ng/g 和 0.0022 ~ 0.0245 ng/g。6 件原煤样品的 Re 含量介

于 6.56 ~ 23.66 ng/g, 普通 Os 和 ^{187}Os 的含量分别为 0.0738 ~ 0.1639 ng/g 和 0.0123 ~ 0.0400 ng/g。石墨和原煤样品的 Re、Os 含量相对于其地壳丰度显著富集^[22-23], 与一般的黑色岩系样品中 Re、Os 含量相近^[10,24-25]。这表明了在原煤沉积以及石墨变质过程中 Re、Os 存在一定的富集作用。通过对比石墨、原煤和骑田岭岩体 Re、Os 含量及其比值, 不难发现石墨中的 Re、Os 主要来源于原煤, 虽然在变质过程中 Re、Os 有一定丢失, 但是在高温条件下, 在原煤变质成石墨的过程中, 剩余的 Os 能够发生均一化, 使得 Re-Os 同位素体系重新计时, 记录变质作用的发生时代。

表 1 鲁塘石墨矿样品 Re-Os 同位素数据

Table 1 Re-Os isotope data of Lutang graphite deposit

样品种类	原样编号	样品质量 (g)	Re 含量 (ng/g)		普通 Os 含量 (ng/g)		^{187}Os 含量 (ng/g)		$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$		$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	
			测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度
石墨	LT2-1	0.2017	6.037	0.018	0.1650	0.001	0.0245	0.0004	176.1	0.8	1.137	0.018
	LT2-2	0.20031	8.021	0.024	0.0891	0.001	0.0212	0.0003	433.6	3.0	1.824	0.029
	LT3-1	0.20086	0.901	0.003	0.0073	0.000	0.0022	0.0000	597.3	6.0	2.275	0.031
	LT3-2	0.20108	1.214	0.004	0.0051	0.000	0.0024	0.0000	1147	6	3.659	0.024
	LT2-3	0.21409	5.447	0.016	0.1562	0.001	0.0230	0.0002	167.9	1.1	1.128	0.010
	LT2-4	0.20301	9.794	0.029	0.0900	0.001	0.0238	0.0002	524.0	3.4	2.029	0.019
	LT2-5	0.20114	8.156	0.026	0.1009	0.001	0.0222	0.0002	389.0	3.2	1.684	0.018
原煤	13LT-10-1	0.25023	12.39	0.13	0.0727	0.001	0.0123	0.0002	820.5	12.0	1.297	0.028
	13LT-10-2	0.25063	15.73	0.22	0.1190	0.001	0.0400	0.0006	636.4	11.6	2.574	0.051
	13LT-10-3	0.25052	10.55	0.04	0.0979	0.001	0.0262	0.0002	518.9	5.9	2.052	0.029
	13LT-10-4	0.25081	6.56	0.081	0.1639	0.001	0.0271	0.0002	192.7	2.8	1.265	0.015
	13LT06-1	0.20035	23.66	0.08	0.1509	0.001	0.0259	0.0002	754.9	4.7	1.316	0.011
	13LT06-2	0.20029	15.20	0.06	0.0738	0.001	0.0177	0.0002	991.0	11.2	1.837	0.026
花岗岩	QTL-12	4.001	0.0217	0.0005	0.0066	0.0001	0.00043	0.00001	15.80	0.45	0.4985	0.0130
	QTL-14	4.000	0.0629	0.0005	0.0034	0.0000	0.00040	0.00001	90.25	1.01	0.9210	0.0130
	QTL-22	4.000	0.0177	0.0006	0.0023	0.0000	0.00026	0.00000	37.45	1.46	0.8882	0.0159

3.2 鲁塘石墨的 Re-Os 年龄及石墨矿床成因分析

鲁塘石墨矿石墨样品的 Re-Os 同位素比值等时线如图 2 所示^[26]。所得到的 Re-Os 同位素年龄为 155.6 ± 3.6 Ma ($n=7$, MSWD = 2.3), Os 同位素初始比值 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$)_i = 0.686 ± 0.032 。所获得的 Re-Os 同位素等时线年龄明显晚于周围二叠纪长兴组—斗岭组泥岩地层沉积岩年龄, 而与鲁塘石墨矿东侧上骑田岭第二期浅灰色斑状二长花岗岩侵入时代 153 ~ 157 Ma 在误差范围内相一致^[27]。在空间位置关系上, 鲁塘石墨矿在越靠近骑田岭岩体的位置, 其品位也越高, 显然, 鲁塘石墨矿为岩浆热接触成因, 表明了龙潭组煤层受到岩浆“烘烤”作用, 发生热接触变质作用, 使得靠近骑田岭岩体煤层变质为石墨, 从而形成石墨矿床。这说明石墨的成因与区域上骑田岭

第二期岩体的侵入存在密切联系。靠近岩体位置的龙潭组煤层, 在高温高压缺氧条件下发生强烈变质作用, 有机质发生脱氢脱氧反应, 有机碳最终转化为无机碳, 煤层变质形成石墨矿, 而在距岩体大约 2 km 以外的煤层并未发生变质。即燕山期岩浆的侵入活动, 使得靠近骑田岭岩体的沉积地层发生了强烈的变质作用, 随着含矿地层与岩体的距离越近, 地层发生的变质作用越强烈, 石墨矿的品位越高。

3.3 鲁塘石墨中 Os 的来源

沉积岩系中的 Os 来源于海水^[28-29], 从元古宙到显生宙沉积岩系 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$)_i 值均介于 0.3 ~ 1.0^[5], 而在一些由富有机质沉积岩演变而成的地质样品中, 如油砂、沥青等均具有较高的 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$)_i 值 (大于 1.5)^[8,10], 这主要是由于 Re-Os 同

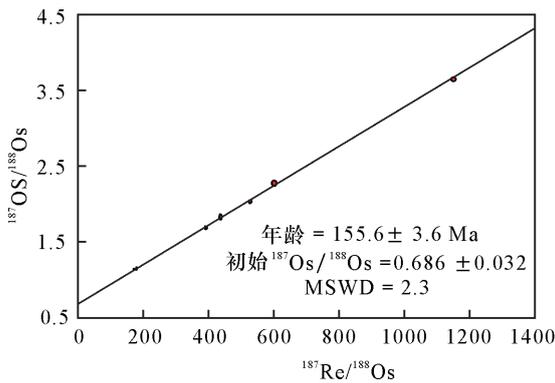


图2 鲁塘石墨矿石墨样品 Re-Os 等时线图

Fig. 2 Re-Os isochron of graphite in Lutang graphite deposit

位素体系发生重置重新计时的结果。石墨是由较老的煤发生变质作用而成的,理论上应该具有一个较高的($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$)_i值,而鲁塘石墨矿的 Os 同位素初始比值为 0.686,很显然比理论值偏低。当煤层在高温高压条件下转化成石墨矿的过程中,其中的 Os 同位素能够发生均一化过程,使得 Re-Os 同位素体系能够重新计时。有两种可能性造成了石墨 Os 同位素初始比值偏低:第一,煤的沉积环境具有一个极低的 Os 同位素比值,因此由煤转化成石墨后,其 Os 同位素初始比值同样较低;第二,在石墨形成过程中,一个具有较低 Os 同位素比值的端元组分加入石墨中,与煤层中较高的 Os 同位素比值端元发生混合,故得到现在的 Os 同位素初始比值 0.686。

由于鲁塘石墨矿煤层的沉积环境为海陆交互沼泽相,煤的沉积环境不太可能具有较低的 Os 同位素比值特征。鲁塘石墨矿为岩浆热接触变质成因,可以认为在石墨的形成过程中,骑田岭花岗岩起到了十分重要的作用,而且从骑田岭第二阶段花岗岩 Re-Os 研究来看,其形成的确存在幔源物质的参与^[30]。因此可以认为,骑田岭花岗岩不仅为石墨矿的形成提供了热源,而且一些岩浆流体可能与石墨矿发生了物质上的交换。

3.4 鲁塘原煤 Re-Os 体系封闭性

对鲁塘石墨矿区外围原煤进行 Re-Os 同位素研究表明,其 Re-Os 同位素体系的封闭性较差,并未得到等时线年龄(图3)。由于原煤沉积的环境处于海陆交互相,如果与海水接触时间较短,很可能造成初始 Os 同位素比值不一致,因此,不满足获得 Re-Os 等时线年龄的前提。还有一种可能,即原煤中的 Re-Os 体系在沉积过程中是封闭的,由于骑田岭岩体的侵入,该岩体的初始岩浆温度为 950°C ^[31],并且骑田岭复式岩体总出露面积约 520

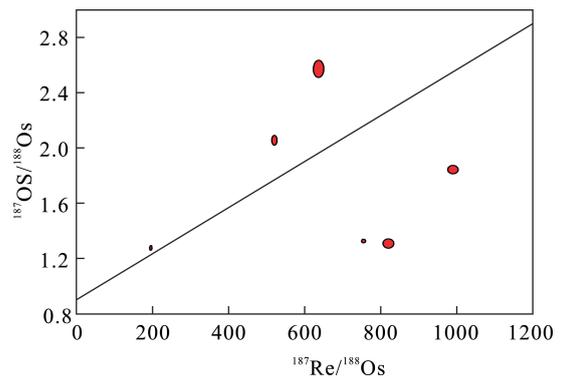


图3 鲁塘石墨矿原煤样品 Re-Os 等时线图

Fig. 3 Re-Os isochron of coal in Lutang graphite deposits

km^2 ,持续时间长达十几个 Ma^[27],由于煤田深部存在如此大规模的岩浆活动,较长期地处于高温条件下,完全有可能使得原煤中 Re-Os 体系受到扰动,对石墨矿床体系的形成产生影响。

4 结论

鲁塘石墨矿产于二叠系龙潭组煤系地层中,在越靠近骑田岭岩体的位置,其品位也越高,Re-Os 同位素等时线年龄为 $155.6 \pm 3.6 \text{ Ma}$,该年龄与鲁塘石墨矿东侧骑田岭岩体第二阶段二长花岗岩锆石 U-Pb 年龄 153~157 Ma 一致。表明龙潭组煤层受到骑田岭岩体“烘烤”作用,发生热接触变质作用,使得靠近骑田岭岩体原煤变质为石墨,形成石墨矿床,由此也表明该矿床为热接触变质成因。

本研究对远离骑田岭岩体没有变质的原煤进行 Re-Os 同位素分析表明,虽然结构并未发生改变,但是其中 Re-Os 同位素体系封闭性已经受到破坏,可能是受到岩浆烘烤作用,同位素体系发生扰动。通过对比鲁塘石墨、原煤和骑田岭岩体 Re-Os 同位素特征,指示石墨中的 Re、Os 主要来源于原煤,在变质过程中,原煤中的 Re-Os 同位素体系发生重置,重新计时。鲁塘石墨矿 Os 同位素初始比值为 0.686,与原煤沉积时海水的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值一致,如果石墨中 Os 源于原煤,那么理论上该值应该大于 0.686。由此推测,骑田岭岩体在侵入煤系地层过程中,少量 Os 可能由侵入的骑田岭岩体提供。

5 参考文献

- [1] Cohen A S, Coe A L, Bartlett J M. Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1999, 167: 159-173.

- [2] Hannah J L, Bekker A, Stein H J, et al. Primitive Os and 2316Ma age for marine shale: Implications for Paleoproterozoic glacial events and the rise of atmospheric oxygen [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 225: 43 – 52.
- [3] 赵鸿, 李超, 江小均, 等. Re – Os 同位素精确厘定长兴“金钉子”灰岩沉积年龄 [J]. *科学通报*, 2015, 60 (23): 2209 – 2215.
Zhao H, Li C, Jiang X J, et al. Direct radiometric dating of limestone from Changxing Permian-Triassic boundary using the Re-Os geochronometer [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2015, 60(23): 2209 – 2215.
- [4] Selby D, Mutterlose J, Condon D J. U-Pb and Re-Os geochronology of the Aptian/Albian and Cenomanian/Turonian stage boundaries: Implications for timescale calibration, osmium isotope seawater composition and Re-Os systematics in organic-rich sediments [J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(3): 394 – 409.
- [5] 李超, 屈文俊, 王登红, 等. Re – Os 同位素在沉积地层精确定年及古环境反演中的应用进展 [J]. *地球学报*, 2014, 35(4): 405 – 414.
Li C, Qu W J, Wang D H, et al. The progress of applying Re-Os isotope to dating of organic-rich sedimentary rocks and reconstruction of palaeoenvironment [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2014, 35(4): 405 – 414.
- [6] Barre A B, Prinzhofer A, Allegre C J. Osmium isotopes in the organic matter of crude oil and asphaltenes [J]. *Terra Abstracts*, 1995, 7: 199.
- [7] Woodland S J, Ottley C J, Pearson D G, et al. Microwave digestion of oils for analysis of platinum group and rare earth elements by ICP-MS [J]. *Managerial & Decision Economics*, 2001, 20(14): 635 – 636.
- [8] Selby D, Creaser R A, Dewing K, et al. Evaluation of bitumen as a ^{187}Re - ^{187}Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A case study from the Polaris MVT deposit [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 235(1/2): 1 – 15.
- [9] Finlay A J, Selby D, Gröcke D R. Tracking the Hirnantian glaciation using Os isotopes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 293(3): 339 – 348.
- [10] Selby D, Creaser R A. Direct radiometric dating of the Devonian—Mississippian time-scale boundary using the Re-Os black shale geochronometer [J]. *Geology*, 2005, 33(7): 545 – 548.
- [11] 陈玲, 马昌前, 凌文黎, 等. 中国南方存在印支期的油气藏——Re – Os 同位素体系的制约 [J]. *地质科技情报*, 2010, 29(2): 95 – 99.
Chen L, Ma C Q, Ling W L, et al. Indosinian hydrocarbon accumulation in South China: A Re-Os isotope constrain [J]. *Geological Science & Technology Information*, 2010, 29(2): 95 – 99.
- [12] Hannah J L, Stein H J, Zimmerman A, et al. Re-Os geochronology of shungite: A 2.05Ga fossil oil field in Karelia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72, A351.
- [13] 陈郑辉, 李超, 屈文俊, 等. 石墨 Re – Os 同位素分析及其在成矿年代学中的初步运用 [J]. *岩石学报*, 2010, 26(11): 3411 – 3417.
Chen Z H, Li C, Qu W J, et al. Research and preliminary application in metallogenic chronology of Re-Os isotope system in graphite samples [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26(11): 3411 – 3417.
- [14] Tripathy G R, Hannah J L, Stein H J, et al. Radiometric dating of marine-influenced coal using Re-Os geochronology [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 432: 13 – 23.
- [15] 黄存基. 鲁塘石墨矿床的构造控制 [J]. *非金属矿*, 1982(2): 35 – 39.
Huang C J. Structural control of graphite deposit [J]. *Non-Metallic Mines*, 1982(2): 35 – 39.
- [16] 邵志富, 车勤建. 桂阳县荷叶石墨矿床地质特征 [J]. *湖南地质*, 1988, 7(1): 25 – 30.
Shao Z F, Che Q J. Geological characteristics of Heye graphite deposit of Guiyang county [J]. *Hunan Geology*, 1988, 7(1): 25 – 30.
- [17] 蒋宏意. 湖南省类石墨矿床成因类型及其地质特征 [J]. *非金属矿*, 1994(4): 12 – 16.
Jiang H Y. Genetic types and geological characteristics of graphite deposits in Hunan Province [J]. *Non-Metallic Mines*, 1994(4): 12 – 16.
- [18] 李超, 屈文俊, 王登红, 等. 沥青样品铷 – 钷同位素分析溶解实验研究 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30(6): 688 – 694.
Li C, Qu W J, Wang D H, et al. Dissolving experimental research of Re-Os isotope system for bitumen samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(6): 688 – 694.
- [19] 李超, 屈文俊, 周利敏, 等. Carius 管直接蒸馏快速分离钷方法研究 [J]. *岩矿测试*, 2010, 29(1): 14 – 16.
Li C, Qu W J, Zhou L M, et al. Rapid separation of osmium by direct distillation with carius tube [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(1): 14 – 16.
- [20] 李超, 屈文俊, 杜安道, 等. 铷 – 钷同位素定年法中丙酮萃取铷的系统研究 [J]. *岩矿测试*, 2009, 28(3): 233 – 238.
Li C, Qu W J, Du A D, et al. Comprehensive study on

- extraction of rhenium with acetone in Re-Os isotopic dating [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28 (3): 233 - 238.
- [21] 李超,杨雪,赵鸿,等. pg-ng 级 Os 同位素热表面电离质谱高精度分析测试技术[J]. *岩矿测试*, 2015, 34 (4): 392 - 398.
- Li C, Yang X, Zhao H, et al. High precise isotopic measurements of pg-ng Os by negative ion thermal ionization mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34 (4): 392 - 398.
- [22] Esser B K, Turekian K K. The osmium isotopic composition of the continental crust [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57 (13): 3093 - 3104.
- [23] Sun W, Bennet V C, Eggins S M, et al. Enhanced mantle-to-crust rhenium transfer in undegassed arc magmas [J]. *Nature*, 2003, 422: 294 - 297.
- [24] Hannah J L, Bekker A, Stein H J, et al. Primitive Os and 2316Ma age for marine shale: Implications for paleoproterozoic glacial events and the rise of atmospheric oxygen [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 225: 43 - 52.
- [25] Hannah J L, Stein H J, Zimmerman A, et al. Precise 2004 ± 9Ma Re-Os age for Pechenga black shale; Comparison of sulfides and organic material [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: A228.
- [26] Ludwig K. Isoplot/Ex, Version 2. 0; A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel [R]. Geochronology Center. 1999.
- [27] 朱金初,黄革非,张佩华,等. 湖南骑田岭岩体菜岭超单元花岗岩侵位年龄和物质来源研究[J]. *地质论评*, 2003, 46 (3): 245 - 252.
- Zhu J C, Huang G F, Zhang P H, et al. On the emplacement age and material sources for the granites of Cailing superunit, Qitianling pluton, south Hunan Province [J]. *Geological Review*, 2003, 46 (3): 245 - 252.
- [28] Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza G. The marine osmium isotope record [J]. *Terra Nova*, 2000, 12 (5): 205 - 219.
- [29] Yamashita Y, Takahashi Y, Haba H, et al. Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater-sediment systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71 (14): 3458 - 3475.
- [30] 李超,屈文俊,王登红,等. Os 同位素在花岗岩物质来源示踪中的初步研究:以湖南骑田岭岩体为例[J]. *大地构造与成矿学*, 2012, 36 (3): 357 - 362.
- Li C, Qu W J, Wang D H, et al. A preliminary study of Os isotope in tracing of sources for granitoids: A case study of the Qitianling pluton [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2012, 36 (3): 357 - 362.
- [31] 章邦桐,吴俊奇,凌洪飞,等. 花岗岩浆侵位与结晶固化时差的研究与构造意义:以南岭骑田岭花岗岩基为例[J]. *高校地质学报*, 2010, 16 (1): 103 - 118.
- Zhang B T, Wu J Q, Ling H F, et al. On the time elapsed from magma emplacement to crystallization-solidification of granites and its tectonic implication: Taking the Qitianling granite batholith of Nanling range in South China as an example [J]. *Geological Journal of China Universities*, 2010, 16 (1): 103 - 118.

Study on the Re-Os Isotope Composition of Graphite from the Lutang Graphite Deposit in Hunan Province

LI Chao^{1,2,3}, WANG Deng-hong¹, ZHOU Li-min³, ZHAO Hong³, LI Xin-wei³, QU Wen-jun³

(1. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

2. Laboratory of Orogen and Crustal Evolution, Peking University, Beijing 100871, China;

3. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Highlights

- The age of Lutang graphite is obtained using the Re-Os isotopic dating technology.
- The Re-Os age of graphite samples identifies with the zircon U-Pb age of Qitianling pluton show that Lutang graphite deposit is thermal contact metamorphic origin.
- Re and Os in the graphite are mainly sourced from the raw coal.
- The closure of Re-Os system in raw coal samples is disturbed because of the intrusion of Qitianling pluton.

Abstract: Graphite has relatively high Re and Os contents and is an ideal mineral for Re-Os isotope dating. However, there are few studies on Re-Os dating of graphite. Particularly for the graphite which was formed by deformation of coal beds, the variation in Re-Os isotope system needs further study. The Lutang graphite deposit in Hunan is one of the typical cryptocrystalline graphite deposits in China. The ore-bodies are hosted in coals of the Permian Longtan Formation. In this study, the Re-Os isotopic compositions of the graphite samples from Lutang deposit and the raw coal samples from the peripheral area were

analyzed by digesting sample in the Carius tube, direct distilling Os from the Carius tube, extracting Re by acetone and determining Re and Os isotopes by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry. The results indicate that the Re and Os contents are 0.901 – 9.794 ng/g and 7.3 – 189.5 pg/g, respectively. The Re-Os isotope isochron age is 155.6 ± 3.6 Ma, which is consistent with the zircon U-Pb age (153 – 157 Ma) of Stage II medium-grained biotite granite of the Qitianling pluton on the east side of the deposit. It also indicates that the coal seam of the Longtan Formation is subjected to ‘baking’ by the Qitianling pluton, inducing the hot contact metamorphism and changing the raw coal near the Qitianling pluton to graphite to form a graphite deposit. The comparison of Re and Os content and Os isotopic composition between the graphite, coal and Qitianling pluton demonstrates that the Re and Os in the graphite are mainly derived from raw coal. According to the initial Os isotope ratio of 0.686 ± 0.032 , it can be concluded that minor Os with low $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ value was absorbed by carbonaceous material during the intrusion of coal seam by the Qitianling pluton.

Key words: Lu tang; graphite deposit; genesis; Re-Os isotope; dating

