

胶北荆山群南墅石墨矿形成时代及成因分析

杨焰海^{1,2}, 朱建江², 王志伟¹

(1. 河北省战略性关键矿产资源重点实验室, 河北地质大学, 石家庄 050031; 2. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

摘要: 胶-辽-吉带是华北克拉通最具代表性的一条古元古代造山带, 它不仅接受了古元古代巨量的陆壳物质沉积, 而且发育有大量的古元古代石墨矿床, 是研究早前寒武纪石墨成因机制和地球早期气候特征的天然实验室。本文对胶-辽-吉造山带南部胶北地区的南墅石墨矿床进行了详细的岩相学、地球化学、拉曼光谱学、碳同位素及锆石年代学等方面的研究。研究表明, 南墅石墨矿的含矿岩石主要为含石墨透辉石英片麻岩、含石墨石榴长英质片麻岩和含石墨二辉麻粒岩, 石墨呈鳞片状或粒状均匀分布在各含矿岩石中, 其石墨碳同位素值分别为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -13.42\text{‰} \sim -10.17\text{‰}$ 、 $-21.00\text{‰} \sim -17.28\text{‰}$ 和 $-12.99\text{‰} \sim -12.65\text{‰}$ 。地球化学特征表明, 含石墨岩石的原岩主要为未经长距离搬运的砂岩和页岩, 属于活动大陆边缘的产物。石墨拉曼温度计计算结果表明含矿岩石经历了高角闪岩相至麻粒岩相的变质作用 ($693 \sim 796^\circ\text{C}$)。研究认为南墅石墨矿的碳源主要来自有机物, 混杂有少量的无机碳, 有机物在埋藏变质过程中的脱碳 (CH_4) 作用, 是导致石墨碳同位素正向偏移的一个重要原因。此外, 含石墨透辉石英片麻岩原岩在高温变质过程中会通过变质反应 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2\text{CO}_2$ 释放无机碳源, 也是造成其石墨碳同位素变重的因素。含石墨透辉石英片麻岩锆石的 U-Pb 定年结果表明其碎屑锆石年龄范围在 $3.617 \sim 2.054\text{ Ga}$, 主要集中在 2.46 Ga , 变质锆石的年龄为 1.82 Ga 。结合前人荆山群碎屑锆石年龄数据, 我们将南墅石墨矿的沉积时代限定为 $2.1 \sim 1.9\text{ Ga}$, 变质成矿时代为 1.82 Ga , 认为在 $2.1 \sim 1.9\text{ Ga}$, 有大量的有机物伴随陆源碎屑快速沉积在弧后盆地活动大陆边缘环境, 在后期的弧-陆碰撞造山过程中有机物经石墨化过程转变成石墨, 并进一步汇聚形成石墨矿床。

关键词: 胶-辽-吉带; 变质演化; 古元古代; 石墨矿; 碳同位素

中图分类号: P619.25⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2026)01-0046-25

Geochronology and genesis of the Nanshu graphite deposit in the Jingshan Group, Jiaobei terrane

YANG Yan-hai^{1,2}, ZHU Jian-jiang² and WANG Zhi-wei¹

(1. Hebei Key Laboratory of Strategic Critical Resources, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China;

2. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The Jiao-Liao-Ji Belt is the most representative Paleoproterozoic orogenic belt in the North China Craton. It not only hosts massive Paleoproterozoic continental crustal sediments but also contains abundant Paleoproterozoic graphite deposits, making it an ideal natural laboratory for investigating the genesis of Early Precambrian graphite and early Earth's climatic conditions. We conducted detailed petrographic, geochemical, Raman spectroscopic, carbon

收稿日期: 2025-08-28; 接受日期: 2025-11-12; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42372076, 42002060); 中国地质科学院基本科研业务费项目 (JKYQN202318); 中国地质调查局项目 (DD20221817, DD20242923)

作者简介: 杨焰海 (2001-), 男, 硕士研究生, 地质学专业, E-mail: yyh512627234@163.com; 通讯作者: 朱建江 (1990-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事变质地质学及变质流体成矿相关研究, E-mail: zjj19901216@126.com。

isotopic, and zircon geochronological studies on the Nanshu graphite deposit in the Jiaobei area, southern Jiao-Liao-Ji Orogenic Belt. The results show that the ore-bearing rocks in the Nanshu deposit are primarily graphite-bearing diopside quartz gneiss, graphite-bearing garnet felsic gneiss, and graphite-bearing two-pyroxene granulite. Their carbon isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$) range from -13.42‰ to -10.17‰ , -21.00‰ to -17.28‰ , and -12.99‰ to -12.65‰ , respectively. Graphite occurs as flaky or granular crystals uniformly distributed within these rocks. Geochemical characteristics indicate that the protoliths of the graphite-bearing rocks are mainly sandstone and shale that did not undergo long-distance transportation, and are products of an active continental margin. Raman carbon thermometry yields peak metamorphic temperatures of $693\sim 796^{\circ}\text{C}$, corresponding to the high- amphibolite to granulite facies. We propose that the carbon source of the Nanshu graphite deposit was primarily organic matter mixed with minor inorganic carbon. Decarbonation (CH_4) during burial metamorphism contributed significantly to the positive shift in graphite carbon isotopes. Additionally, in the protolith of diopside-quartz gneiss, inorganic carbon released through the metamorphic reaction $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2\text{CO}_2$, also contributed to the enrichment of heavy carbon isotopes. Zircon U-Pb dating of graphite-bearing diopside quartz gneiss yielded detrital zircon ages ranging from 3.617 to 2.054 Ga, with a dominant peak at 2.46 Ga, and metamorphic zircon ages of 1.82 Ga. Integrating previous data from the Jingshan Group, we constrain the depositional age of the deposit to 2.1~1.9 Ga and the metamorphic-mineralization age to 1.82 Ga. We conclude that during 2.1~1.9 Ga, substantial organic matter was rapidly deposited together with terrigenous elastics in a back-arc basin along an active continental margin. This organic material was subsequently transformed into graphite and concentrated into economic deposits during graphitization associated with the arc-continent collision orogeny.

Key words: Jiao-Liao-Ji orogenic belt; metamorphic evolution; Paleoproterozoic; graphite deposit; carbon isotope
Fund support: National Natural Science Foundation of China (42372076, 42002060); Chinese Academy of Geological Sciences Basal Research Fund (JKYQN202318); The Project of China Geological Survey (DD20221817, DD20242923)

石墨是地表和地壳中常见的一种碳元素结晶矿物,因其具有良好的导热性、导电性、耐腐蚀性、耐高温性、润滑性以及可塑性,在军事、工业材料、新能源汽车及石墨烯高科技材料等领域具有广泛的应用 (Crossley, 2000; Novoselov *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 2011; Beyssac and Rumble, 2014; Luque *et al.*, 2014; 肖克炎等, 2016; Jara *et al.*, 2019)。根据石墨的结晶程度,可以将石墨分为非晶质和晶质两种类型,非晶质石墨结构无序,呈隐晶质或具土状结构,石墨化程度低;晶质石墨有序度高,呈鳞片状,石墨化程度高,各种物理性能都优于非晶质石墨,具有更高的工业价值 (Beyssac and Rumble, 2014)。从全球范围来看,石墨矿床分布相对集中,主要分布在中国、巴西、土耳其、斯里兰卡、坦桑尼亚、莫桑比克等少数几个国家 (李超等, 2015; 张艳飞等, 2022; 王陆新等, 2024)。中国的石墨资源非常丰富,以晶质石墨矿为主,隐晶质石墨矿次之,是全球石墨生产和消费的大国,但是石墨品质参差不齐,研究程度低,在开发利用方面仍处于石墨产业链

的中低端 (李超等, 2015; 王陆新等, 2024; 朱建江等, 2024)。因此,了解我国天然石墨资源的基本特征,深入探讨石墨矿床的成因机制以及成矿分布规律,对于我国石墨矿床的勘探以及石墨产业的发展具有重要意义。

中国石墨矿床分布具有一定的时间和空间分布特征。从时间上来看,石墨矿床主要形成于元古宙和太古宙,少量形成于古生代和中、新生代;在空间分布上,呈现出东多西少的规律,主要受到东部特定构造环境的影响,矿床多分布在古老地台的周缘地区 (李超等, 2015)。中国大约 74% 的晶质石墨矿都位于华北克拉通周缘,主要位于华北克拉通周缘 3 条古元古代石墨成矿带中 (李超等, 2015; 肖克炎等, 2016; 朱建江等, 2024)。这些石墨矿主要形成于古元古代,属于区域变质型石墨矿床,反映了地球早期特殊的环境演化过程 (朱建江等, 2024)。

胶-辽-吉石墨成矿带位于华北克拉通的东部,本文研究区南墅石墨矿位于胶-辽-吉带南部的胶北地区,该地区石墨矿资源丰富,是我国石墨矿重要开

发基地(颜玲亚等,2020;孔凡梅等,2024)。尽管南墅石墨矿从20世纪五六十年代就开始开采,但前人对该区域研究的文献并不多,矿区地质工作多集中于20世纪60年代。山东省地矿局所属地勘单位对矿区区域地质特征、地层、构造和矿床特征做了细致的基础性研究工作,发现区域地层主要为古元古代荆山群,大多被第四系覆盖。关于南墅石墨矿床成因问题,周洪生(1978)通过分析当时已有的地质工作资料,认为南墅石墨矿为区域变质加热液交代双重成因。兰心俨(1981)通过碳同位素研究,认为石墨中的碳并非来源于周围的大理岩或其他岩石中的碳酸盐矿物,而是更可能来源于有机物,经过沉积变质作用和混合岩化作用的改造,有机物最终形成了石墨。王克勤(1988)通过对南墅矿床的成因研究,认为该地区的石墨矿床是由富含有机物的陆源碎屑沉积和含有硅质白云质碳酸盐的基性火山岩,在经历角闪岩相的区域变质作用和长英质混合岩化作用的影响下,形成了区域变质类型的石墨矿床。综上所述可以看出,目前关于该地区石墨矿成因机制、形成构造背景、物质来源、沉积和成矿时代仍缺乏系统的研究,因此,本文拟通过岩相学、地球化学、拉曼光谱学以及石墨碳同位素分析等方法,研究南墅石墨矿的成因机制和碳质来源,并通过锆石 U-Pb 定年并结合该地区前人发表地质年代学数据,对南墅石墨矿的沉积和成矿时代进行限定,进一步探讨该地区巨量石墨矿床对地球早期环境演化的启示。

1 区域地质背景及样品岩石学特征

1.1 区域地质概况

华北克拉通作为全球最古老的陆块之一,其演化历史超过38亿年,记录了自地壳早期发展以来多阶段构造演化历史(翟明国,2010;Zhao and Zhai,2013)。在大地构造位置上,华北克拉通被4个造山带围绕,北接中亚造山带,南邻秦岭-大别造山带,东西部分别为苏鲁造山带以及祁连造山带,总面积约为 $1.5 \times 10^6 \text{ km}^2$ 。相较于其他克拉通,华北克拉通构造演化路径具有显著独特性,表现为多期次陆块拼合、裂解与再造的复杂过程(翟明国,2019)。近20年来,许多研究者依据岩石组合、变质作用、地球化学、地球物理和同位素年代学等方面的差异,在华北克拉通识别出3条古元古代活动造山带,自东向西分别是胶-辽-吉造山带、中部造山带和孔兹岩带

(Zhao *et al.*, 2001, 2005),也被称为辽吉造山带、晋豫造山带和丰镇造山带(翟明国等,2007;Zhai and Santosh, 2011, 2013)。其中,中央造山带将华北克拉通分为东部陆块和西部陆块,而胶-辽-吉带进一步将东部陆块分割为南部的狼林地块和北部的龙岗地块,孔兹岩带将西部陆块分割为南部的鄂尔多斯地块和北部的阴山地块(Zhao *et al.*, 2005, 2012)。

胶-辽-吉带位于华北克拉通东部,呈北北东走向延伸近1200 km,宽约50~300 km,向东可能延伸至朝鲜北部,向西南可能穿越郯庐断裂延伸至徐州-蚌埠一带(Zhao *et al.*, 2005, 2012; Cai *et al.*, 2020)。胶-辽-吉带北部龙岗地块以新太古代 TTG 岩系(白瑾等,1994;万渝生等,2001;Wan *et al.*, 2005)及鞍山群变质表壳岩(翟明国,1990)为主体,南部狼林地块则发育新太古代闪长岩-英云闪长岩-花岗闪长岩侵入体(路孝平等,2004;Zhao *et al.*, 2006),同位素年代学揭示其主体为1.9~1.8 Ga 古元古代岩系(吴福元等,2016),显示其与胶-辽-吉造山带具有亲缘性。胶-辽-吉带物质组成丰富,分布有巨量的火山沉积岩系,经历了十分复杂的构造演化过程,记录了多期岩浆、变质事件(刘福来等,2015)。胶-辽-吉带古元古代地层包括吉南地区的集安岩群和老岭群、辽东地区的南辽河和北辽河岩群、胶北地区的荆山群和粉子山群(刘福来等,2015)。从岩石组合的空间分布和变质作用特征来看,集安群、南辽河群和荆山群可以对比,而老岭群、北辽河群可以和粉子山群对比(贺高品等,1998a, 1998b; Zhao *et al.*, 2012; 刘福来等, 2015)。

1.2 南墅石墨矿产出层位及岩石学特征

南墅石墨矿位于胶-辽-吉带南部,主要赋存于荆山群陡崖组徐村段,行政区划位于山东省平度市南墅镇,大地构造位置隶属于鲁东地块(Ⅱ级构造单元)的胶东隆起(Ⅲ级构造单元)栖霞复背斜的南翼,整个区域呈 NNE-SSW 向,略呈平行四边形的下降断块。东西长约8 km,南北宽约1.5 km,面积约100 km²(兰心俨,1981;牛玉生,2017)(图1)。荆山群自下而上可划分为禄格庄组、野头组和陡崖组,主要分布在莱阳荆山、旌旗山和莱西南墅等地。岩性主要为一套由夕线石榴黑云片岩/片麻岩、石墨片岩/片麻岩、大理岩、黑云变粒岩和长石石英岩等组成的孔兹岩系岩石,普遍经历了角闪岩相到麻粒岩相变质作用(周喜文等,2004;刘平华等,2011)。其

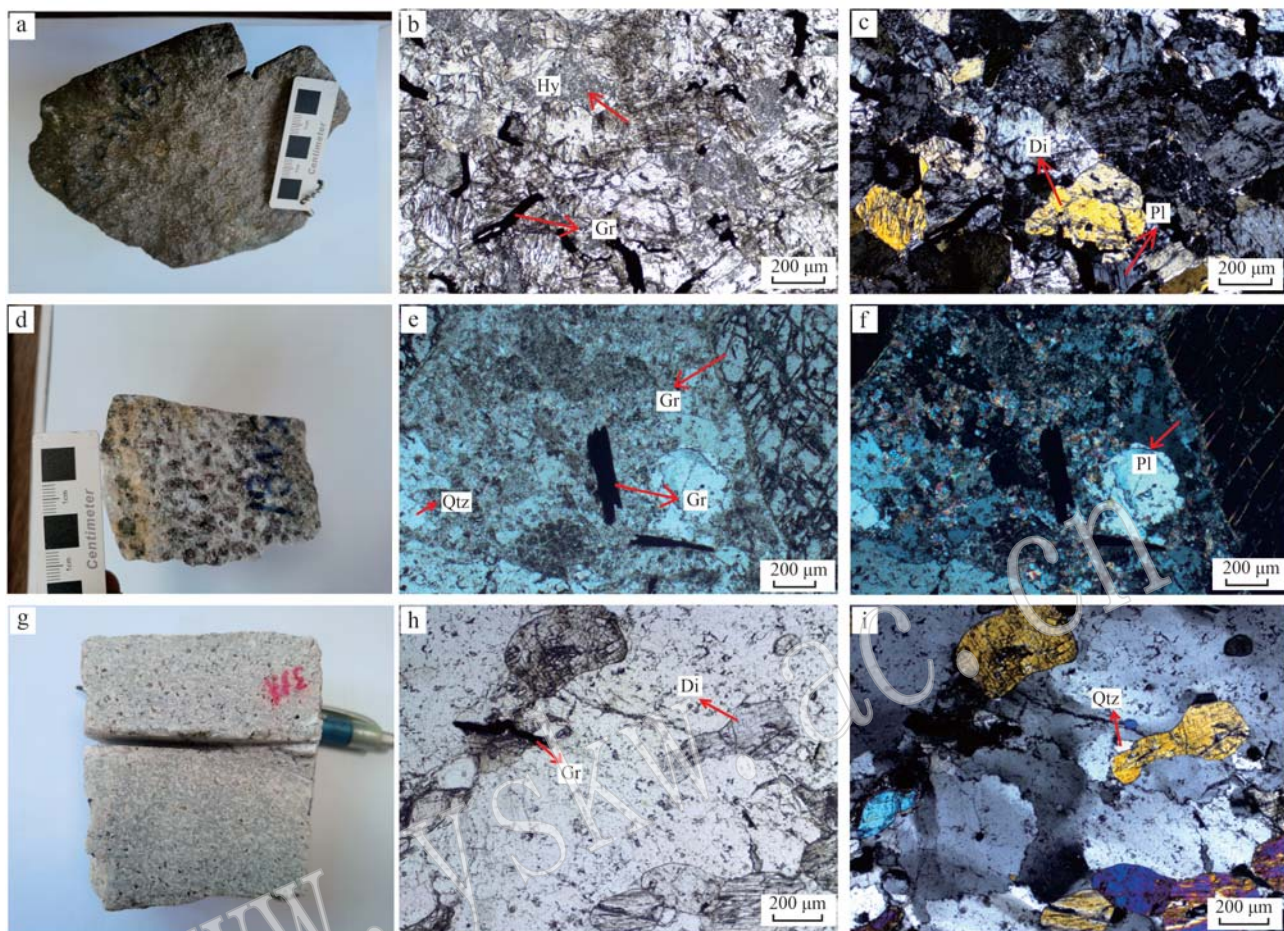


图2 南墅石墨矿手标本(a、d、g)和显微镜下照片(b、e、h为单偏光, c、f、i为正交偏光)

Fig. 2 Representative photos of the hand specimen (a, d, g) and photomicrographs of the Nanshu graphite deposit (b, e, h are plane-polarized light; c, f, i are cross-polarized light)

a~c—含石墨二辉麻粒岩; d~f—含石墨石榴长英质片麻岩; g~i—含石墨透辉石英片麻岩; 矿物缩写据 Whitney 和 Evans (2010):

Gr—石墨; Pl—斜长石; Qtz—石英; Di—透辉石; Hy—紫苏辉石

a~c—graphite-bearing two-pyroxene granulite; d~f—graphite-bearing garnet felsic gneiss; g~i—graphite-bearing diopside quartz gneiss; mineral abbreviations after Whitney and Evans (2010): Gr—graphite; Pl—plagioclase; Qtz—quartz; Di—diopside; Hy—hypersthene

(广州)有限公司进行。剥离祛除岩石表面的风化层,并用去离子水和软刷清洗样品表面,去除杂质和泥土,选择没有裂隙和脉体的新鲜干净的样品用破碎机进行粉碎,并用去离子水再次洗净,在玛瑙研钵将样品研磨至200目以下的粉末。主量元素的测试采用X射线荧光光谱法(XRF, X射线荧光光谱仪PANalytical Axios)分析,烧失量的测试是在1000℃的灼烧温度下对1.0000±0.0005g的样品进行灼烧,计算灼烧前后差值得到,主量元素的分析误差(1σ)小于1%。微量元素的分析步骤如下:称取0.2g的样品,与0.9g的偏硼酸锂均匀混合并在1000℃的温度下熔化,待其自然冷却后加入到100 mL 4% HNO₃或2%的HCL溶液中溶解,对溶液

进行测试,仪器为电感耦合等离子体质谱仪(Perkin Elmer Elan 9000)。选用GSR-1和GSR-3作为标样使用,实验相对误差小于10%。

2.2 石墨碳稳定同位素分析

样品的碳同位素测试在中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素地球化学实验室完成,仪器为ThermoFisher 253质谱仪,搭配GasBench II系统。称取一定质量的样品粉末,粉碎至200目,与6N的HCL反应24h,祛除样品中的碳酸盐矿物。使用离心机将HCL与样品分离,使用去离子水多次冲洗样品直至中性,最后在80℃的温度下去除水分,将干燥的样品放入锡胶囊中,将锡胶囊密封后加入EA送样机中灼烧,产生的CO₂气体被导入质谱仪中进行同

位素测量。标样采用已知碳同位素的石墨(GBW04407)和尿素(IVA),并进行重复性测量,误差为0.15‰。采用南卡罗来纳州白垩纪皮迪建造中的箭石(VPDB, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$)进行碳同位素标准化。

2.3 拉曼光谱学分析

石墨晶体的激光拉曼光谱分析测试在中国地质科学院地质研究所显微激光拉曼实验室完成,拉曼光谱仪型号为 Horiba LabRAM HR Evolution,激光光源为 double Nd:YAG laser,波长为 532 nm,发射功率为 80 mW,搭载的显微镜为 Olympus BX41,使用 100 倍数的物镜。在对石墨的分析中,为避免由于激光诱导加热引起的对石墨拉曼谱峰的干扰,将激光功率设置在 1 mW,信号采集时间在 5~10 s 之间变化,激光束斑为 1~2 μm ,光谱分辨率为 $\pm 0.59\text{ cm}^{-1}$,每次测试前使用单晶硅进行校正,测试过程参照 Bessac 等(2003)的步骤。数据处理阶段采用 Origin 软件处理拉曼光谱仪器所测得的激光谱峰数据,绘制相应的谱峰图像,同时对 D 带和 G 带峰的相关参数进行计算。

2.4 锆石 U-Pb 同位素定年

锆石颗粒采用常规重液及磁选法分选,并在双目显微镜下人工精选。将选定的锆石颗粒固定于环氧树脂靶上,经抛光处理至颗粒中心充分暴露,抛光后在超纯水中超声清洗,分析前用分析级甲醇擦拭样品表面。利用阴极发光(CL)成像技术表征锆石的内部结构。CL 图像在南京宏创勘探技术服务有限公司完成,使用配备牛津仪器公司(英国)Gatan 阴极发光探测器的 TESCAN-MIRA3 型扫描电子显微镜获取图像。

LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年测试分析在北京科荟测试技术有限公司完成,所用仪器为 Agilent 7500 ICP-MS 及与之配套的 RESolution 193 nm 准分子激光剥蚀系统。实验以氦气(He)作为剥蚀物质的载气,氩气(Ar)为补偿气;补偿气经三通接头(T-connector)与载气混合后导入 ICP。激光重复频率 10 Hz,束斑直径 24 μm ,每个分析点包含约 15~20 s 背景信号(气体空白)采集及后续 45 s 样品信号采集。离线数据处理包括原始数据筛选、时间漂移校正及 U-Pb 定年定量校准,均采用 ICPMSDataCal 软件(Liu *et al.*, 2010)完成。锆石标准物质 GJ-1 作为 U-Pb 定年的外标,每分析 5~10 个样品即穿插分析 2 次。U、Th、Pb 元素浓度以 NIST 610 玻璃标准物质校准。稀土元素含量以 Si 作为内标、NIST 610 作为

外标进行校正。谐和图绘制及加权平均年龄计算均使用 Isoplot/Ex_ver3 软件(Ludwig, 2003)完成。单个分析点误差为 1σ ,加权平均年龄的不确定度为 2σ (95%置信度)。

3 测试结果

3.1 南墅石墨矿样品全岩主、微量元素特征

南墅石墨矿样品的主、微量元素数据详见表 1。其中 4 件含石墨石榴长英质片麻岩样品的 $\text{SiO}_2 = 56.50\% \sim 69.48\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 14.89\% \sim 21.04\%$, $\text{CaO} = 1.56\% \sim 2.92\%$, $\text{MgO} = 1.90\% \sim 4.20\%$, $\text{TFe}_2\text{O}_3 = 5.79\% \sim 12.50\%$ 。4 件含石墨透辉石英片麻岩样品的 $\text{SiO}_2 = 81.17\% \sim 83.65\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.56\% \sim 0.90\%$, $\text{CaO} = 7.40\% \sim 8.37\%$, $\text{MgO} = 5.95\% \sim 6.39\%$, $\text{TFe}_2\text{O}_3 = 0.45\% \sim 1.56\%$ 。片麻岩样品中 18NS02-04-4 和 18NS04-04-2 石墨含量最高(2%),其余样品石墨含量为 0.2%,烧矢量(LOI)均较少(0.16%~0.93%)。4 件含石墨二辉麻粒岩样品与片麻岩相比呈现明显地球化学差异, $\text{SiO}_2 = 47.58\% \sim 48.63\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9.44\% \sim 9.79\%$, $\text{CaO} = 11.40\% \sim 13.60\%$, $\text{MgO} = 8.85\% \sim 9.03\%$, $\text{TFe}_2\text{O}_3 = 5.90\% \sim 6.16\%$ 。石墨含量(5%~9%)普遍较高,其中 18NS04-07-4 样品石墨含量较低, SO_3 含量较高(3.26%,其他样品 0.06%~0.07%),样品烧矢量(LOI)偏高(10.66%~11.42%)。

在 $\lg(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}) - \lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 地球化学判别图解中,南墅石墨矿样品主要位于砂岩和页岩区域内,其中含石墨透辉石英片麻岩投影在石英砂屑岩端员区(图 3a)。在 $\text{La}/\text{Yb} - \sum \text{REE}$ 图解中,南墅石墨矿样品主要位于砂质岩杂砂岩和页岩黏土岩区域,其中含石墨透辉石英片麻岩(18NS02-4)接近页岩黏土岩区域(图 3b)。南墅石墨矿样品的投点在 $\text{Th}/\text{Sc} - \text{Zr}/\text{Sc}$ 图解中呈正相关性,沿源区组分变化线分布, Zr/Sc 值未显著增加(图 3c),表明原岩未经后期沉积再循环。含石墨石榴长英质片麻岩和含石墨二辉麻粒岩具有和上地壳组分相似的微量元素特征(图 4)。然而含石墨透辉石英片麻岩的微量元素特征则和其他两类含石墨岩石具有很大差异,其微量元素和稀土元素丰度都远低于上地壳值(图 4),这主要是其矿物组合中石英含量高(>80%)导致的,石英的微量和稀土元素含量非常低(Götze, 2009),因此导致全岩具有非常低的微量和

表 1 南墅石墨矿样品主量 ($w_B/\%$)、微量 ($w_B/10^{-6}$) 元素特征
Table 1 Major ($w_B/\%$) and trace ($w_B/10^{-6}$) elements characteristics of representative samples from the Nanshu graphite deposit

样品号	18NS02-4-1	18NS02-4-2	18NS02-4-3	18NS02-4-4	18NS04-4-1	18NS04-4-2	18NS04-5-1	18NS04-5-2	18NS04-7-1	18NS04-7-2	18NS04-7-3	18NS04-7-4	PAAS	上地壳
岩性	含石墨透辉石英片麻岩	含石墨透辉石英片麻岩	含石墨透辉石英片麻岩	含石墨透辉石英片麻岩	含石墨透辉石英片麻岩	含石墨透辉石英片麻岩	含石墨透辉石英片麻岩	含石墨透辉石英片麻岩	含石墨二辉麻粒岩	含石墨二辉麻粒岩	含石墨二辉麻粒岩	含石墨二辉麻粒岩	(Taylor and McLennan, 1985)	(Rudnick and Gao, 2003)
SiO ₂	81.17	82.44	81.76	83.65	59.94	56.50	67.42	69.48	47.78	47.89	47.58	48.63	62.80	66.62
TiO ₂	0.02	0.02	0.02	0.01	0.69	0.80	0.32	0.27	0.48	0.48	0.46	0.50	0.99	0.64
Al ₂ O ₃	0.90	0.74	0.70	0.56	16.80	21.04	16.03	14.89	9.44	9.50	9.60	9.79	18.80	15.40
TFe ₂ O ₃	1.24	1.26	1.56	0.45	12.50	9.69	6.78	5.79	5.90	6.05	6.16	6.08	6.50	5.04
MnO	0.02	0.02	0.02	0.01	0.21	0.15	0.12	0.10	0.07	0.07	0.07	0.08	0.11	0.10
MgO	6.29	5.95	6.39	6.27	4.20	3.79	2.14	1.90	9.03	8.89	8.99	8.85	2.19	2.48
CaO	8.26	7.40	8.37	8.34	1.56	1.66	2.92	2.78	13.60	12.95	12.70	11.40	1.29	3.59
Na ₂ O	0.10	0.09	0.10	0.08	1.80	2.46	3.08	2.95	1.58	1.64	1.72	1.80	1.19	3.27
K ₂ O	0.36	0.29	0.34	0.26	2.27	3.71	1.17	1.07	0.87	0.91	0.81	1.48	3.68	2.80
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.04	0.02	0.02	0.13	0.14	0.15	0.14	0.16	0.15
LOI	0.93	0.89	0.60	0.69	-0.07	0.43	0.16	0.39	10.66	11.10	11.15	11.42		
Total	99.30	99.11	99.87	100.33	99.93	100.27	100.16	99.64	99.54	99.62	99.39	100.17	97.71	100.09
Li	7.60	7.30	8.00	8.00	8.00	18.30	3.70	3.40	11.50	9.20	10.10	6.30		21.00
Be	0.19	0.19	0.15	0.17	0.16	0.16	0.31	0.33	2.48	2.09	2.74	2.22		2.10
Sc	0.70	0.60	0.60	0.40	28.10	18.60	17.10	15.20	10.90	9.10	10.60	10.00	16.00	14.00
Ti	0.02	0.02	0.01	0.01	0.16	0.14	0.10	0.09	0.26	0.26	0.25	0.26		3836.00
V	6.00	5.00	5.00	4.00	122.00	115.00	62.00	52.00	262.00	266.00	260.00	244.00	96.00	97.00
Mn	130.00	130.00	145.00	106.00	1540.00	1130.00	878.00	776.00	519.00	516.00	541.00	568.00		
Cr	<1	<1	<1	3.00	180.00	190.00	100.00	90.00	100.00	120.00	110.00	92.00	110.00	92.00
Co	1.20	1.20	1.30	0.70	30.50	27.40	17.30	14.70	22.00	17.80	21.20	23.10	23.00	17.30
Ni	3.00	3.20	3.10	2.10	41.30	120.50	58.90	44.20	56.00	46.70	54.70	67.20	55.00	47.00
Cu	4.10	4.70	5.60	2.50	6.80	8.20	12.80	7.20	44.60	36.90	44.40	54.70		28.00
Ga	1.10	1.50	0.90	0.82	16.70	24.30	17.50	17.60	15.00	15.20	15.40	13.20		17.50
Rb	10.70	8.80	9.50	6.30	72.20	107.50	25.90	23.60	25.00	27.40	25.10	36.60	160.00	84.00
Sr	47.40	42.60	49.60	47.00	258.00	359.00	372.00	369.00	118.50	119.00	124.00	129.00	200.00	320.00
Y	2.30	2.50	2.40	2.30	48.40	31.00	27.60	28.20	45.90	47.40	47.10	40.00		21.00
Zr	29.00	31.00	31.00	9.00	152.00	134.00	184.00	221.00	135.00	135.00	133.00	98.00	210.00	193.00

续表 1
Continued Table 1

样品号	18NS02-4-1	18NS02-4-2	18NS02-4-3	18NS02-4-4	18NS04-4-1	18NS04-4-2	18NS04-5-1	18NS04-5-2	18NS04-7-1	18NS04-7-2	18NS04-7-3	18NS04-7-4	PAAS	上地壳
岩性	含石墨透 辉石英片 麻岩	含石墨透 辉石英片 麻岩	含石墨透 辉石英片 麻岩	含石墨透 辉石英片 麻岩	含石墨石 榴长英质 片麻岩	含石墨石 榴长英质 片麻岩	含石墨石 榴长英质 片麻岩	含石墨石 榴长英质 片麻岩	含石墨二 辉麻粒岩	含石墨二 辉麻粒岩	含石墨二 辉麻粒岩	含石墨二 辉麻粒岩	(Taylor and McLennan, 1985)	(Rudnick and Gao, 2003)
Nb	0.50	0.50	0.40	0.30	11.30	11.50	3.70	4.10	10.30	11.00	9.90	9.40	1.90	12.00
Sn	0.30	0.30	0.40	0.20	0.20	0.20	0.20	<0.2	0.80	0.60	0.80	0.80		2.10
Cs	0.38	0.33	0.34	0.19	0.54	0.40	0.19	0.16	0.32	0.37	0.33	0.38		4.90
Ba	88.20	74.70	85.90	74.30	912.00	1 520.00	356.00	341.00	193.50	201.00	186.00	344.00	650.00	624.00
La	3.90	3.90	4.50	6.20	28.50	39.80	24.40	26.00	68.00	66.60	68.10	64.20	38.00	31.00
Ce	7.50	7.60	8.40	11.60	48.70	66.30	41.20	42.70	144.00	143.00	148.00	130.00	79.60	63.00
Pr	0.79	0.83	0.83	1.04	4.75	6.39	3.98	4.20	14.85	15.10	15.45	13.35	8.83	7.10
Nd	2.90	3.00	3.00	4.00	17.00	22.30	13.50	14.20	58.50	60.80	60.60	51.90	34.00	27.00
Sm	0.52	0.55	0.54	0.69	3.60	4.26	1.97	2.05	9.88	10.15	10.20	8.32	5.55	4.70
Eu	0.11	0.10	0.11	0.11	1.35	1.74	1.60	1.79	1.64	1.67	1.63	1.54	1.08	1.00
Gd	0.44	0.45	0.44	0.47	4.86	4.32	2.08	2.34	7.74	8.47	8.00	6.84	4.66	4.00
Tb	0.07	0.07	0.07	0.08	0.99	0.72	0.49	0.52	1.22	1.32	1.26	0.97	0.77	0.70
Dy	0.38	0.43	0.38	0.40	7.24	5.09	3.91	4.01	6.88	7.25	7.01	5.97	4.68	3.90
Ho	0.08	0.08	0.08	0.08	1.59	1.03	0.97	1.02	1.38	1.49	1.41	1.26	0.99	0.83
Er	0.21	0.22	0.21	0.21	4.64	3.03	2.99	3.20	3.81	3.94	3.82	3.45	2.85	2.30
Tm	0.03	0.03	0.03	0.03	0.65	0.47	0.43	0.53	0.52	0.58	0.53	0.51	0.41	0.30
Yb	0.19	0.19	0.20	0.20	3.88	3.14	3.12	3.51	3.33	3.49	3.35	3.33	2.82	2.00
Lu	0.03	0.04	0.03	0.03	0.59	0.44	0.50	0.62	0.53	0.56	0.53	0.51	0.43	0.31
Hf	0.70	0.70	0.70	0.30	3.50	3.70	4.40	5.60	3.10	3.30	3.10	2.70	5.00	5.30
Ta	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.50	0.10	0.20	0.30	0.80	0.90	0.80	0.61		0.90
Th	1.10	1.19	1.26	1.08	3.55	3.87	1.32	1.37	11.40	10.75	10.40	11.55	14.60	10.50
U	0.46	0.48	0.51	0.45	0.54	0.55	0.35	0.29	7.86	7.56	7.16	8.29	3.10	2.70
ΣREE	17.15	17.49	18.82	25.14	128.34	159.03	101.14	106.69	322.28	324.42	329.89	292.15		
La/Yb	20.53	20.53	22.50	31.00	7.35	12.68	7.82	7.41	20.42	19.08	20.33	19.28		
Eu/Eu*	0.69	0.60	0.67	0.56	0.99	1.23	2.40	2.49	0.55	0.54	0.53	0.61		

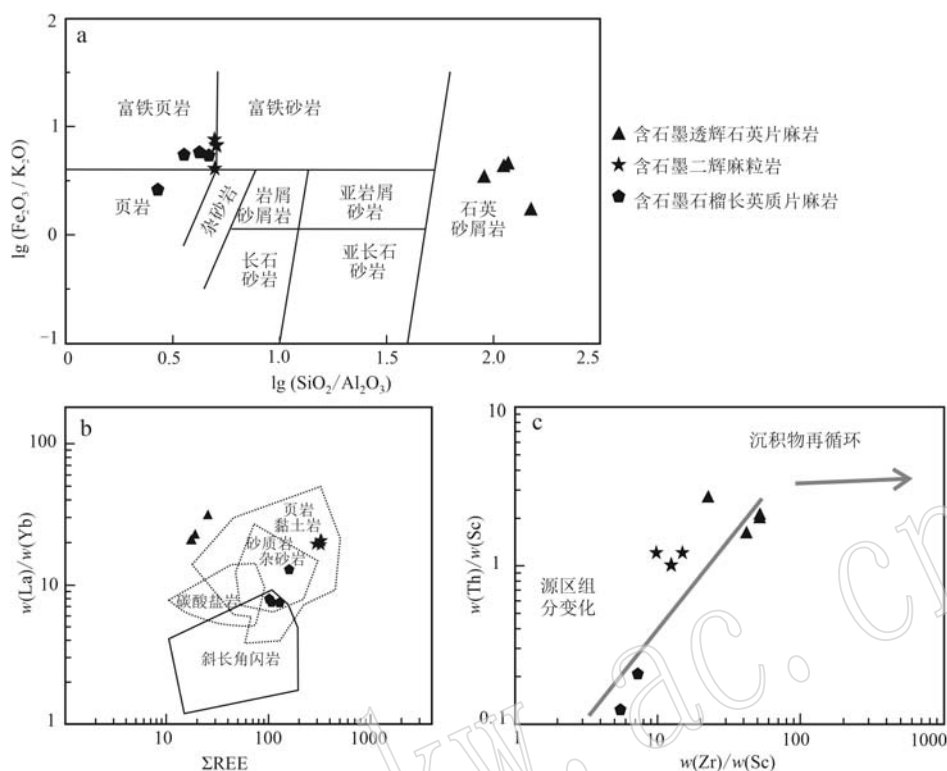


图 3 南墅石墨矿 $\lg(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ - $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ 分类图解(a, 据 Herron, 1988)、 $\text{La}/\text{Yb}-\Sigma\text{REE}$ 图解

(b, 据王仁民等, 1987) 和 $\text{Th}/\text{Sc}-\text{Zr}/\text{Sc}$ 判别图解(c, 据 McLennan *et al.*, 1993)

Fig. 3 $\lg(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ - $\lg(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ (a, adapted from Herron, 1988), $\text{La}/\text{Yb}-\Sigma\text{REE}$ (b, adapted from Wang Renmin *et al.*, 1987) and $\text{Th}/\text{Sc}-\text{Zr}/\text{Sc}$ (c, adapted from McLennan *et al.*, 1993) classification diagrams of the Nanshu graphite deposits

稀土元素含量。3 类含石墨岩石样品都具有 Th、U 元素正异常, Nb、Ta、Ti 元素负异常的特征, 和上地壳组分的微量元素特征相似(图 4a)。

3.2 南墅石墨矿碳同位素特征

南墅石墨矿样品石墨碳同位素结果列在表 2 中。这些样品的石墨碳同位素值具有比较宽的变化范围($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -21.00\text{‰} \sim -10.17\text{‰}$), 平均值为 -14.88‰ 。其中含石墨透辉石英片麻岩碳同位素值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -13.42\text{‰} \sim -10.17\text{‰}$, 含石墨石榴石英片麻岩碳同位素值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -21.00\text{‰} \sim -17.28\text{‰}$, 含石墨二辉麻粒岩碳同位素值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -12.99\text{‰} \sim -12.65\text{‰}$ 。

3.3 石墨拉曼光谱学特征

石墨的拉曼光谱分为两个主要区域: 一级谱峰区($1100 \sim 1800\text{ cm}^{-1}$), 以 G 峰(约 1580 cm^{-1}) 为特征峰, 其尖锐程度与结晶程度正相关(Beyssac *et al.*, 2002)。此外, 该区域还存在 D1 峰(约 1350 cm^{-1}) 和 D2 峰(约 1620 cm^{-1}) 两个缺陷峰, 随结晶程度的

提高, 缺陷峰面积减少(Beyssac *et al.*, 2002)。二级谱峰区($2500 \sim 3100\text{ cm}^{-1}$) 的特征峰 S1 峰(约 2700 cm^{-1}) 形态与结晶度密切相关, 随着结晶度的提高, S1 峰的对称性会降低, 而在结晶度较高的石墨中, S1 峰会分裂成两个峰, 通过其对称性可以判断石墨的结晶程度(Tuinstra and Koenig, 1970; Nemanich and Solin, 1979; Beyssac *et al.*, 2002)。

我们对南墅石墨矿含石墨透辉石英片麻岩、含石墨石榴长英质片麻岩以及含石墨二辉麻粒岩中的石墨进行了详细的显微拉曼光谱学分析, 获得的相关参数信息列在表 3 中。3 类样品中的石墨具有相似的拉曼谱峰特征(图 5), 石墨整体上都有具有非常尖锐的 G 峰, 并伴随有微弱的 D1、D2 缺陷峰, 二级谱峰区 S1 峰都显示不对称特征, 表明南墅石墨矿中的石墨都具有比较高的结晶度(Beyssac *et al.*, 2002)。总体来看, 石墨晶体的 D1 峰的强度弱于 G 峰的强度, 谱峰强度比 D1/G 在 $0.01 \sim 0.47$ 之间, 均值为 0.19 。D1 峰半高宽(FWHM) 范围在 $35.23 \sim 55.39$

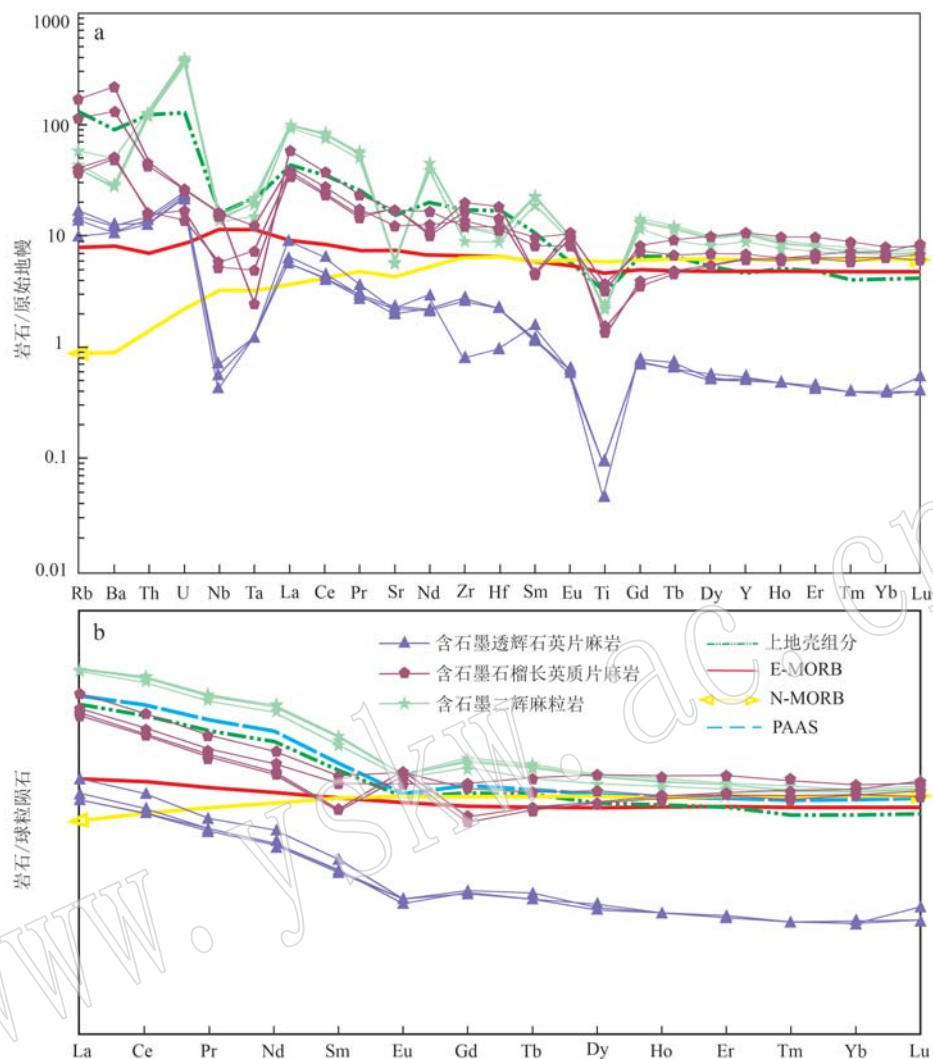


图 4 南墅石墨矿原始地幔标准化微量元素蛛网图(a)和球粒陨石标准化稀土元素配分图(b) (标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 4 Primitive mantle-normalized trace element diagram (a) and chondrite-normalized REE patterns (b) for the Nanshu graphite deposits (normalization values after Sun and McDonough, 1989)

上地壳组分引自 Rudnick and Gao, 2003; PAAS—太古宙后澳大利亚平均页岩 (引自文献 Taylor and McLennan, 1985); E-MORB—富集洋中脊玄武岩; N-MORB—正常洋中脊玄武岩

The data of upper continental crust are from Rudnick and Gao, 2003; PAAS—post-Archean Australian average shales (from Taylor and McLennan, 1985); E-MORB—enriched mid-ocean ridge basalt; N-MORB—normal mid-ocean ridge basalt

表 2 南墅石墨矿碳同位素测试结果
Table 2 Carbon isotopic characteristics of the Nanshu graphite deposit

样品编号	岩性	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$
18NS02-4-1	含石墨透辉石英片麻岩	-10.17
18NS02-4-2	含石墨透辉石英片麻岩	-13.42
18NS02-4-3	含石墨透辉石英片麻岩	-13.16
18NS04-4-1	含石墨榴长英质片麻岩	-17.28
18NS04-5-1	含石墨榴长英质片麻岩	-21.00
18NS04-5-2	含石墨榴长英质片麻岩	-20.57
18NS04-7-1	含石墨二辉麻粒岩	-12.71
18NS04-7-2	含石墨二辉麻粒岩	-12.99
18NS04-7-3	含石墨二辉麻粒岩	-12.65

之间,均值为 47.94,相比之下,G 峰半高宽较小,16.48~26.19,均值为 20.81。二级谱峰区的 S1 峰位置在 2 702.73~2 713.31 cm^{-1} 范围之间,半高宽的范围在 64.58~82.56,平均为 75.29。

3.4 锆石 U-Pb 定年结果

我们对含石墨透辉石英片麻岩样品 18NS02-4 中的锆石进行了 CL 及 LA-ICP-MS 定年研究,定年数据见表 4。根据 CL 图像,可以将锆石分为两组:第 1 组锆石颗粒呈自形至半自形,发育清晰明亮的振荡环带(图6),Th、U 含量分别为 $22 \times 10^{-6} \sim 566 \times$

表 3 南墅石墨矿样品石墨拉曼光谱参数

Table 3 Raman spectral characteristics of graphite samples from the Nanshu graphite deposit															
样号	D1 峰位置 /cm ⁻¹	G 峰位置 /cm ⁻¹	G 峰强度	D1/G 强度 比值	S1 峰位置 /cm ⁻¹	S1 峰强度	S1 峰 FWHM	S1 峰面积	S1/G 强度 比值	D1 峰 FWHM	D1 峰面积	G 峰 FWHM	G 峰面积	t ₁ /°C (据 Busemann (据 et al., 2007)	t ₂ /°C (据 Cody et al., 2008)
18NS02-4															
1-1	1 348.53	1 579.08	2 104.33	0.12	2 704.39	648.56	81.46	56 236.11	0.31	42.48	11 804.93	22.53	50 477.58	730.79	775.00
1-2	1 347.28	1 578.75	2 453.04	0.18	2 703.37	676.61	78.80	56 751.13	0.28	49.66	23 530.96	22.96	59 964.97	700.16	754.36
2-1	1 348.03	1 579.67	2 672.13	0.34	2 704.15	754.95	77.55	62 323.00	0.28	49.45	47 948.09	23.07	65 618.08	701.05	754.97
2-2	1 348.10	1 580.03	1 957.90	0.34	2 703.97	614.02	82.56	53 963.38	0.31	45.65	32 696.69	22.92	47 770.06	717.16	765.87
3-1	1 348.49	1 579.74	2 281.25	0.29	2 705.26	696.87	78.53	58 252.69	0.31	47.05	33 329.72	22.45	54 519.96	711.20	761.85
4-1	1 348.16	1 579.63	2 746.51	0.37	2 703.08	843.50	78.04	70 068.97	0.31	47.84	52 329.89	23.23	67 928.71	707.84	759.58
5-1	1 349.12	1 579.08	2 082.82	0.04	2 709.91	524.26	71.18	39 724.82	0.25	51.30	4 981.08	18.34	40 655.76	693.33	749.69
6-1	1 347.25	1 579.11	2 073.46	0.01	2 711.48	535.80	64.58	36 833.58	0.26	51.10	1 547.43	16.48	36 374.28	694.16	750.26
7-1	1 347.65	1 579.81	2 169.47	0.08	2 710.50	571.64	69.99	42 586.63	0.26	48.33	8 883.73	18.75	43 303.40	705.78	758.18
8-1	1 349.26	1 579.84	1 991.60	0.02	2 713.31	515.03	65.08	35 677.88	0.26	55.39	2 005.81	16.99	36 008.86	676.41	738.01
9-1	1 347.38	1 580.04	1 660.93	0.47	2 702.73	519.57	76.14	42 108.11	0.31	49.19	40 725.91	26.19	46 310.94	702.13	755.70
18NS04-4															
1-1	1 349.83	1 580.56	2 271.39	0.01	2 708.40	500.42	82.39	43 888.36	0.22	35.23	1 168.85	17.51	42 336.89	762.61	795.94
2-1	1 348.28	1 579.35	2 493.86	0.29	2 704.95	710.28	78.69	59 497.77	0.28	47.49	3 6534.85	22.31	59 222.64	709.30	760.57
18NS04-7															
1-1	1 351.90	1 578.79	1 887.82	0.09	2 710.95	481.10	68.71	35 188.24	0.25	55.13	9 922.56	19.55	39 277.60	677.51	738.78
2-1	1 348.67	1 578.98	3 605.91	0.15	2 707.14	934.68	75.73	75 351.01	0.26	46.44	26 997.69	19.89	76 342.62	713.78	763.60
3-1	1 348.71	1 580.17	2 209.22	0.36	2 705.19	682.06	80.10	58 157.79	0.31	48.66	41 280.99	24.11	56 699.36	704.36	757.22
4-2	1 348.76	1 579.19	2 412.77	0.09	2 708.57	669.96	75.97	54 178.89	0.28	43.31	9 514.66	20.33	52 201.09	727.17	772.58
5-2	1 348.02	1 579.19	2 176.47	0.09	2 709.05	565.40	72.42	43 588.68	0.26	46.74	9 212.74	18.73	43 391.79	712.51	762.74
6-2	1 349.88	1 580.09	2 573.29	0.19	2 710.22	718.59	72.52	55 474.97	0.28	50.42	26 093.13	19.12	52 370.01	696.98	752.19

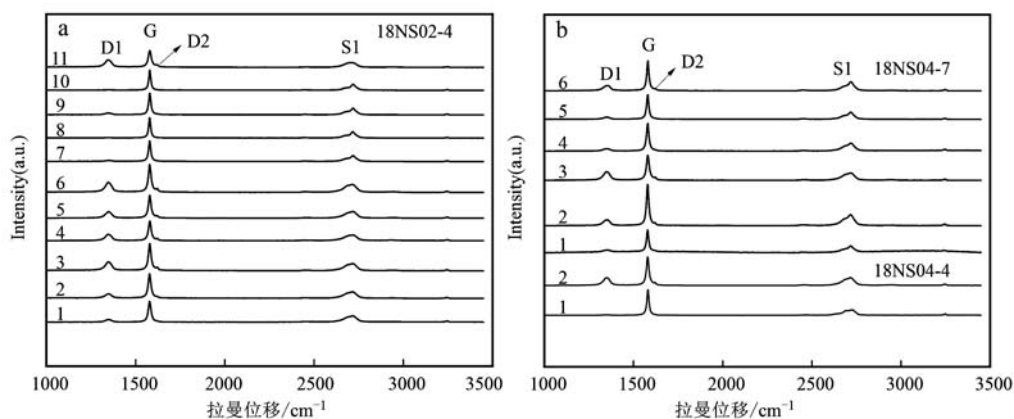


图5 南墅石墨矿不同含石墨岩石中石墨拉曼光谱学特征

Fig. 5 Raman spectra of graphite in different graphite-bearing rock samples from the Nanshu graphite deposit

10^{-6} 和 $37 \times 10^{-6} \sim 2.648 \times 10^{-6}$, 具有较高的 Th/U 值 ($0.15 \sim 3.18$), 指示其具岩浆成因 (Rubatto, 2017)。球粒陨石标准化稀土元素配分模式显示其具重稀土元素 (HREE) 富集、轻稀土元素 (LREE) 亏损、具正 Ce 异常和负 Eu 异常特征 (图 7e), 符合岩浆锆石的典型地球化学特征 (Hoskin and Black, 2000)。定年结果表明其 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{U}$ 年龄范围为 $3.617 \sim 2.054$ Ma, 并且在 2.462 Ma 处存在年龄峰值 (图 7a、7b), 25 个分析点的加权平均 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄为 $2.464.5 \pm 7.4$ Ma (MSWD=1.5, $n=25$) (图 7c)。第 2 组锆石在 CL 图像中呈灰色发光, 无内部结构, 锆石颗粒呈自形-半自形, 具有低 Th ($44 \times 10^{-6} \sim 213 \times 10^{-6}$)、高 U ($846 \times 10^{-6} \sim 4.235 \times 10^{-6}$) 含量特征, Th/U 值低 ($0.03 \sim 0.06$)。球粒陨石标准化稀土元素配分模式显示稀土元素总量低, 无显著分异, 符合变质锆石成因特征 (图 7f)。对该组锆石相似域进行的 20 个分析点获得加权平均 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄为 $1.822.9 \pm 5.0$ Ma (MSWD=1.14, $n=20$) (图 7d)。

4 讨论

4.1 南墅石墨矿形成变质温度

有机物在埋藏之后会发生变质作用逐渐脱去 H、O、N、S 等有机杂质, 转变成石墨单质碳。该石墨化过程主要受到温度的控制, 随着变质温度的升高, 形成石墨的结晶度越高 (Nishimura *et al.*, 2000; Beyssac *et al.*, 2002)。石墨的拉曼谱峰形态对其结构变化很敏感, 其中 G 峰 (约 1580 cm^{-1}) 和石墨结构中芳香碳原子的面内振动有关, 结晶度越高, G 峰越尖锐; G 峰附近的两个缺陷峰 D1 和 D2 峰与石墨

晶体层间存在的杂环原子有关, 结晶度越低, 两个 D 峰越强 (Beyssac *et al.*, 2002)。由于有机物的石墨化过程是不可逆的, 结晶度不受退变质作用的影响 (Beyssac *et al.*, 2002, 2019)。因此, 石墨的拉曼光谱特征和其经历的变质温度具有很好的相关性, 许多学者通过定量化石拉曼光谱峰特征来计算其经历的变质峰期温度 (Beyssac *et al.*, 2002; Busemann *et al.*, 2007)。

Beyssac 等 (2002) 通过分析对比大量石墨碳的拉曼光谱学特征, 得出两个与 G 峰和 D 峰有关的参数: $R1$ (D1 峰与 G 峰强度的比值) 和 $R2$ (D1、D2 与 G 峰面积的比值), 以此进行定量分析, 发现 $R2$ 值与石墨经历的峰期变质温度 (t) 之间有很好的相关性, 并得出经验公式: $t = -445 R2 + 641$, 该公式的温度适用范围为 $330 \sim 650^\circ\text{C}$, 误差范围为 $\pm 50^\circ\text{C}$ 。针对经历更高峰期温度的碳质物质, Busemann 等 (2007) 通过对一系列陨石样本的拉曼光谱参数与已知的峰期变质温度进行拟合, 得到了 D 峰的半峰宽与陨石样品经历的最高变质温度之间的相关性公式: $t = 931 - 5.10 \Gamma_D + 0.0091 \Gamma_D^2$ (Γ_D 为 D 峰的半高宽值)。Cody 等 (2008) 同样对球粒陨石的有效温度进行估算, 获得了 Γ_D 和 Γ_G 的参数公式, 分别为 $t = 899.9 - 3.0 \Gamma_D + 1.4 \times 10^{-3} \Gamma_D^2$ 与 $t = 1594.4 - 20.4 \Gamma_G + 5.8 \times 10^{-2} \Gamma_G^2$ 。

前人研究表明荆山群岩石普遍经历了角闪岩相到麻粒岩相的变质作用, 经历的变质温度超过了 Beyssac 等 (2002) 的经验公式范围, 因此我们选取了 Busemann 等 (2007) 与 Cody 等 (2008) 的经验公式来计算南墅石墨矿的变质峰期温度, 结果显示, 由 Busemann 等 (2007) 得出的温度范围为 $693.33 \sim$

表4 南墅含石墨透辉石英片麻岩样品 18NS02-4 的 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年结果
Table 4 LA-ICP-MS zircon U-Pb dating results for the graphite-bearing diopside quartz gneiss sample 18NS02-4 from the Nanshu graphite deposit

样品 分析点号	$w_B/10^{-6}$		Th/U	同位素比值				同位素年龄/Ma				谐和 度/%				
	Th	U		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ					
18NS02-4-01	63.66	1 123.38	0.06	0.11 072	0.000 86	5.069 38	0.078 25	0.331 94	0.004 67	1 812.96	13.42	1 831.00	13.09	1 847.80	22.61	99%
18NS02-4-02	172.49	4 111.35	0.04	0.11 015	0.000 75	4.790 22	0.056 22	0.315 35	0.003 48	1 802.16	11.88	1 783.18	9.86	1 767.00	17.05	99%
18NS02-4-03	459.62	2 601.57	0.18	0.11 716	0.000 76	5.662 65	0.092 33	0.350 39	0.005 28	1 913.27	11.73	1 925.69	14.07	1 936.45	25.19	99%
18NS02-4-04	43.65	860.24	0.05	0.11 080	0.000 75	5.102 59	0.076 75	0.334 04	0.004 86	1 812.96	6.94	1 836.54	12.77	1 857.91	23.48	98%
18NS02-4-05	129.76	2 793.77	0.05	0.11 144	0.000 66	5.113 49	0.076 12	0.332 77	0.004 80	1 833.34	11.12	1 838.35	12.64	1 851.82	23.20	99%
18NS02-4-06	121.97	3 350.29	0.04	0.11 143	0.000 65	5.101 91	0.080 07	0.332 03	0.004 94	1 833.34	11.12	1 836.42	13.32	1 848.23	23.92	99%
18NS02-4-07	151.67	2 343.43	0.06	0.12 094	0.000 99	5.940 71	0.145 94	0.355 06	0.006 54	1 970.06	14.82	1 967.21	21.35	1 958.73	31.10	99%
18NS02-4-08	44.58	1 045.54	0.04	0.11 179	0.000 65	5.240 81	0.088 80	0.339 91	0.005 35	1 828.70	10.50	1 859.28	14.45	1 886.23	25.76	98%
18NS02-4-09	44.05	845.87	0.05	0.11 110	0.000 65	5.210 82	0.073 79	0.340 18	0.004 59	1 817.59	10.80	1 854.39	12.06	1 887.55	22.10	98%
18NS02-4-10	263.62	343.24	0.77	0.14 472	0.001 04	8.180 99	0.097 12	0.410 32	0.005 01	2 284.26	13.12	2 251.24	10.74	2 216.38	22.90	98%
18NS02-4-11	79.10	2 279.05	0.03	0.11 074	0.000 62	5.084 90	0.079 21	0.333 10	0.005 09	1 812.96	5.40	1 833.59	13.22	1 853.38	24.62	98%
18NS02-4-12	129.21	2 777.89	0.05	0.11 178	0.000 64	5.159 91	0.077 18	0.334 81	0.004 78	1 828.70	10.50	1 846.03	12.72	1 861.63	23.09	99%
18NS02-4-13	255.20	1 184.40	0.22	0.16 660	0.001 00	10.601 85	0.206 96	0.460 94	0.007 74	2 523.76	43.06	2 488.87	18.12	2 443.72	34.18	98%
18NS02-4-14	360.60	2 010.40	0.18	0.13 917	0.000 88	7.394 02	0.111 61	0.385 20	0.005 13	2 216.97	10.81	2 160.25	13.50	2 100.54	23.89	97%
18NS02-4-15	109.11	2 689.24	0.04	0.11 154	0.000 68	4.995 82	0.072 78	0.324 91	0.004 65	1 824.38	10.81	1 818.61	12.33	1 813.65	22.62	99%
18NS02-4-16	313.93	218.60	1.44	0.16 347	0.001 15	10.384 66	0.156 91	0.460 86	0.006 76	2 491.67	11.73	2 469.68	14.00	2 443.36	29.85	98%
18NS02-4-17	143.39	3 453.16	0.04	0.11 242	0.000 66	5.136 85	0.082 20	0.331 10	0.004 52	1 839.20	10.96	1 842.22	13.60	1 843.73	21.91	99%
18NS02-4-18	115.08	2 565.73	0.04	0.11 183	0.000 64	4.999 17	0.077 80	0.324 02	0.004 47	1 829.32	9.72	1 819.18	13.17	1 809.31	21.78	99%
18NS02-4-19	58.82	1 630.59	0.04	0.11 142	0.000 64	4.937 03	0.067 33	0.321 19	0.003 82	1 833.34	10.04	1 808.61	11.52	1 795.54	18.64	99%
18NS02-4-20	204.54	4 235.48	0.05	0.11 088	0.000 60	4.924 17	0.057 17	0.322 13	0.003 73	1 813.89	13.89	1 806.41	9.80	1 800.12	18.18	99%
18NS02-4-21	186.62	434.63	0.43	0.15 246	0.000 94	9.063 46	0.128 63	0.431 12	0.005 77	2 373.77	9.72	2 344.43	12.98	2 310.78	25.98	98%
18NS02-4-22	106.81	2 382.56	0.04	0.112 28	0.000 66	5.053 33	0.087 11	0.326 19	0.005 00	1 836.73	9.72	1 828.31	14.61	1 819.88	24.32	99%
18NS02-4-23	98.38	2 095.71	0.05	0.111 99	0.000 60	4.991 07	0.063 39	0.323 28	0.004 12	1 831.79	10.34	1 817.81	10.74	1 805.72	20.09	99%
18NS02-4-24	212.78	3 925.81	0.05	0.111 75	0.000 63	5.025 82	0.072 54	0.326 16	0.004 51	1 828.09	10.65	1 823.68	12.22	1 819.74	21.92	99%
18NS02-4-25	131.47	2 549.84	0.05	0.112 32	0.000 77	5.124 63	0.100 96	0.330 48	0.005 52	1 838.89	12.35	1 840.20	16.74	1 840.69	26.73	99%
18NS02-4-26	129.42	2 748.85	0.05	0.110 93	0.000 67	5.034 17	0.074 19	0.329 15	0.004 72	1 814.50	11.11	1 825.09	12.48	1 834.26	22.91	99%
18NS02-4-27	291.35	1 388.95	0.21	0.151 13	0.001 02	9.149 47	0.152 25	0.438 74	0.006 45	2 358.95	11.42	2 353.07	15.23	2 345.00	28.88	99%
18NS02-4-28	507.99	2 648.46	0.19	0.128 22	0.000 97	6.368 95	0.091 20	0.360 31	0.004 92	2 073.76	12.81	2 028.00	12.57	1 983.65	23.32	97%
18NS02-4-29	451.61	331.57	1.36	0.159 84	0.001 25	9.977 18	0.130 03	0.452 86	0.005 76	2 454.01	17.59	2 432.67	12.03	2 407.95	25.54	98%
18NS02-4-30	84.77	1 877.59	0.05	0.110 11	0.000 83	4.919 19	0.068 97	0.323 97	0.004 10	1 811.11	14.66	1 805.55	11.83	1 809.09	19.97	99%
18NS02-4-31	100.84	473.75	0.21	0.157 25	0.001 62	9.527 47	0.164 99	0.439 25	0.006 12	2 427.78	17.28	2 390.20	15.92	2 347.30	27.43	98%
18NS02-4-32	231.47	1 539.71	0.15	0.142 69	0.001 31	6.694 43	0.070 17	0.340 43	0.003 78	2 261.12	15.74	2 071.89	9.26	1 888.73	18.18	90%
18NS02-4-33	505.51	204.27	2.47	0.161 58	0.001 42	10.715 06	0.169 70	0.481 23	0.007 26	2 471.91	14.82	2 498.73	14.71	2 532.64	31.61	98%

续表 4-1
Continued Table 4-1

样品 分析点号	$w_B/10^{-6}$		Th/U	同位素比值				同位素年龄/Ma				谐和 度/%				
	Th	U		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ							
18NS02-4-34	22.20	37.05	0.60	0.208 75	0.002 63	15.258 57	0.226 33	0.531 01	0.007 22	2 895.99	20.68	2 831.52	14.14	2 745.69	30.39	96%
18NS02-4-35	157.06	149.19	1.05	0.177 81	0.001 35	11.647 30	0.213 58	0.474 83	0.007 74	2 632.41	17.75	2 576.48	17.15	2 504.72	33.84	97%
18NS02-4-36	163.65	251.31	0.65	0.170 17	0.001 23	10.620 43	0.204 34	0.452 57	0.008 16	2 561.11	12.04	2 490.50	17.86	2 406.68	36.19	96%
18NS02-4-37	191.68	258.85	0.74	0.160 93	0.002 67	8.799 57	0.146 06	0.396 91	0.004 83	2 465.12	27.78	2 317.45	15.13	2 154.78	22.31	92%
18NS02-4-38	171.60	256.73	0.67	0.180 56	0.001 40	11.889 83	0.239 61	0.476 70	0.007 54	2 658.34	8.33	2 595.76	18.88	2 512.87	32.93	96%
18NS02-4-39	205.42	286.18	0.72	0.216 38	0.001 46	16.006 98	0.235 37	0.536 87	0.008 29	2 954.01	10.80	2 877.21	14.05	2 770.34	34.79	96%
18NS02-4-40	217.78	660.14	0.33	0.145 45	0.001 00	8.235 77	0.095 85	0.410 92	0.005 18	2 294.45	11.73	2 257.28	10.54	2 219.15	23.65	98%
18NS02-4-41	211.29	264.78	0.80	0.171 51	0.001 24	11.264 19	0.127 33	0.476 37	0.005 18	2 572.53	12.04	2 545.24	10.54	2 511.45	22.64	98%
18NS02-4-42	353.83	111.86	0.32	0.156 40	0.001 14	9.546 46	0.196 19	0.442 14	0.008 03	2 416.97	11.88	2 392.03	18.89	2 360.22	35.88	98%
18NS02-4-43	202.36	1125.01	0.18	0.199 69	0.001 52	13.589 90	0.195 62	0.493 43	0.006 63	2 823.76	11.57	2 721.56	13.61	2 585.49	28.63	94%
18NS02-4-44	325.53	254.00	1.28	0.161 44	0.001 42	9.740 48	0.126 29	0.437 63	0.005 37	2 472.22	14.82	2 410.54	11.94	2 340.01	24.06	97%
18NS02-4-45	52.18	143.80	0.36	0.144 33	0.001 58	7.827 42	0.165 99	0.393 22	0.007 72	2 279.94	18.83	2 211.36	19.10	2 137.74	35.73	96%
18NS02-4-46	381.32	863.49	0.44	0.161 35	0.001 16	10.161 31	0.161 51	0.456 31	0.006 71	2 470.05	12.81	2 449.56	14.69	2 423.26	29.69	98%
18NS02-4-47	150.78	190.44	0.79	0.162 43	0.001 98	9.283 23	0.206 97	0.413 76	0.007 33	2 481.17	20.68	2 366.36	20.44	2 232.08	33.43	94%
18NS02-4-48	169.72	314.40	0.54	0.213 54	0.001 47	16.068 00	0.270 25	0.545 35	0.008 91	2 932.41	11.11	2 880.85	16.08	2 805.79	37.15	97%
18NS02-4-49	106.06	284.98	0.37	0.126 65	0.001 01	6.397 64	0.090 67	0.366 45	0.005 53	2 053.70	13.42	2 031.95	12.45	2 012.68	26.07	99%
18NS02-4-50	219.68	232.18	0.95	0.151 85	0.001 26	8.728 18	0.112 73	0.416 80	0.005 30	2 368.52	13.73	2 310.02	11.77	2 245.94	24.09	97%
18NS02-4-51	168.30	402.45	0.42	0.196 98	0.001 48	14.194 69	0.267 43	0.521 64	0.008 39	2 801.54	11.27	2 762.80	17.87	2 706.11	35.54	97%
18NS02-4-52	75.71	120.79	0.63	0.183 52	0.001 89	12.418 61	0.179 83	0.490 99	0.007 19	2 684.88	17.28	2 636.59	13.61	2 574.98	31.07	97%
18NS02-4-53	253.69	324.01	0.78	0.154 34	0.001 26	9.194 86	0.199 59	0.430 89	0.007 58	2 394.76	14.35	2 357.60	19.88	2 309.71	34.15	97%
18NS02-4-54	176.80	303.88	0.58	0.174 30	0.001 35	11.541 80	0.127 37	0.480 38	0.006 22	2 599.69	12.96	2 567.97	10.31	2 528.93	27.10	98%
18NS02-4-55	77.58	509.10	0.15	0.147 66	0.001 29	8.068 63	0.146 69	0.395 75	0.006 19	2 320.38	19.45	2 238.74	16.43	2 149.46	28.61	95%
18NS02-4-56	123.64	152.66	0.81	0.329 91	0.002 91	33.860 71	0.482 49	0.743 65	0.009 56	3 616.97	13.35	3 605.99	14.05	3 584.09	35.34	99%
18NS02-4-57	102.76	423.95	0.24	0.184 03	0.001 54	12.182 56	0.123 11	0.479 73	0.004 52	2 700.00	13.89	2 618.57	9.48	2 526.07	19.71	96%
18NS02-4-58	83.18	142.41	0.58	0.151 44	0.001 68	8.671 65	0.110 28	0.415 15	0.004 63	2 362.04	19.13	2 304.11	11.58	2 238.41	21.11	97%
18NS02-4-59	174.31	172.19	1.01	0.182 86	0.001 70	12.379 73	0.158 92	0.490 71	0.006 13	2 678.71	14.66	2 633.64	12.06	2 573.77	26.49	97%
18NS02-4-60	508.10	458.45	1.11	0.145 60	0.001 46	8.093 36	0.084 12	0.403 05	0.004 34	2 294.76	22.38	2 241.50	9.39	2 183.09	19.94	97%
18NS02-4-61	266.84	327.87	0.81	0.162 02	0.001 35	10.659 07	0.161 82	0.476 62	0.006 92	2 476.85	14.20	2 493.87	14.09	2 512.54	30.21	99%
18NS02-4-62	512.68	282.03	1.82	0.162 46	0.001 41	10.412 47	0.155 19	0.464 46	0.006 65	2 481.17	9.11	2 472.16	13.81	2 459.20	29.27	99%
18NS02-4-63	276.11	480.44	0.57	0.161 69	0.001 25	10.246 95	0.157 30	0.459 03	0.006 53	2 473.14	12.81	2 457.33	14.20	2 435.29	28.86	99%
18NS02-4-64	407.93	456.65	0.89	0.144 58	0.001 77	8.435 07	0.193 31	0.421 60	0.006 28	2 283.03	22.07	2 278.96	20.81	2 267.72	28.46	99%
18NS02-4-65	355.43	646.96	0.55	0.162 48	0.001 44	10.084 96	0.146 24	0.450 73	0.007 79	2 483.33	15.90	2 442.59	13.40	2 398.48	34.60	98%
18NS02-4-66	38.78	190.10	0.20	0.178 66	0.001 39	12.134 80	0.160 17	0.492 40	0.006 58	2 640.43	12.96	2 614.88	12.38	2 581.04	28.40	98%

续表 4-2
Continued Table 4-2

样品 分析点号	$w_B/10^{-6}$		Th/U	同位素比值				同位素年龄/Ma				谐和 度/%				
	Th	U		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ							
18NS02-4-67	333.86	621.08	0.54	0.164 77	0.001 23	10.146 03	0.124 20	0.446 40	0.005 47	2 505.25	11.57	2 448.17	11.31	2 379.22	24.38	97%
18NS02-4-68	60.37	120.37	0.50	0.162 18	0.001 92	10.334 76	0.127 42	0.462 17	0.004 46	2 479.63	20.07	2 465.22	11.42	2 449.11	19.65	99%
18NS02-4-69	332.34	469.82	0.71	0.160 52	0.001 22	10.384 70	0.169 24	0.468 70	0.006 91	2 461.41	11.88	2 469.69	15.10	2 477.84	30.33	99%
18NS02-4-70	520.82	280.75	1.86	0.161 38	0.001 24	10.285 69	0.150 80	0.461 99	0.006 36	2 470.05	12.96	2 460.82	13.57	2 448.33	28.03	99%
18NS02-4-71	134.69	232.75	0.58	0.158 22	0.001 40	9.809 17	0.135 42	0.449 50	0.005 72	2 436.72	14.82	2 417.01	12.72	2 393.04	25.43	99%
18NS02-4-72	565.85	379.06	1.49	0.159 74	0.001 40	10.128 49	0.126 97	0.459 95	0.005 66	2 453.70	19.44	2 446.57	11.59	2 439.32	25.00	99%
18NS02-4-73	561.07	1 006.80	0.56	0.159 35	0.001 45	10.237 86	0.152 95	0.466 48	0.007 56	2 450.00	15.43	2 456.50	13.82	2 468.09	33.25	99%
18NS02-4-74	42.87	68.86	0.62	0.160 00	0.001 93	9.903 79	0.138 43	0.449 55	0.006 22	2 457.40	20.37	2 425.86	12.89	2 393.26	27.67	98%
18NS02-4-75	274.84	583.91	0.47	0.156 67	0.001 40	9.562 54	0.148 83	0.442 75	0.006 67	2 420.06	14.66	2 393.58	14.31	2 362.92	29.79	98%
18NS02-4-76	84.21	152.99	0.55	0.171 49	0.001 90	11.102 66	0.142 58	0.469 74	0.004 88	2 572.53	18.52	2 531.78	11.96	2 482.42	21.39	98%
18NS02-4-77	257.45	405.64	0.63	0.187 30	0.001 60	13.359 04	0.174 97	0.517 55	0.006 76	2 720.38	13.43	2 705.37	12.37	2 688.80	28.73	99%
18NS02-4-78	423.26	307.41	1.38	0.166 20	0.001 56	10.567 95	0.126 58	0.461 43	0.005 17	2 519.45	14.97	2 485.90	11.11	2 445.85	22.81	98%
18NS02-4-79	264.28	155.18	1.70	0.158 45	0.001 49	10.654 04	0.170 82	0.487 49	0.006 60	2 439.20	10.95	2 493.43	14.88	2 559.82	28.62	97%
18NS02-4-80	90.14	208.76	0.43	0.276 75	0.002 14	25.426 13	0.372 92	0.666 57	0.009 61	3 346.29	12.17	3 324.72	14.33	3 292.62	37.18	99%
18NS02-4-81	102.40	257.66	0.40	0.164 42	0.001 25	10.793 32	0.153 86	0.476 13	0.006 43	2 501.54	12.96	2 505.49	13.25	2 510.40	28.08	99%
18NS02-4-82	276.18	439.41	0.63	0.149 03	0.001 45	8.810 97	0.105 12	0.428 96	0.004 25	2 334.88	16.67	2 318.63	10.88	2 301.04	19.19	99%
18NS02-4-83	123.25	197.98	0.62	0.162 60	0.001 39	10.348 70	0.137 52	0.461 42	0.004 80	2 483.02	14.98	2 466.47	12.30	2 445.82	21.17	99%
18NS02-4-84	399.98	125.92	3.18	0.159 81	0.001 55	10.228 44	0.166 74	0.464 32	0.006 71	2 453.39	15.58	2 455.65	15.08	2 458.60	29.53	99%
18NS02-4-85	284.06	188.50	1.51	0.157 25	0.001 73	9.953 97	0.136 57	0.459 24	0.004 77	2 427.78	23.15	2 430.52	12.66	2 436.20	21.06	99%
18NS02-4-86	364.35	540.07	0.67	0.160 60	0.001 08	10.192 09	0.145 93	0.460 15	0.005 96	2 462.03	11.42	2 452.36	13.24	2 440.24	26.29	99%
18NS02-4-87	99.41	149.34	0.67	0.164 68	0.001 44	10.526 90	0.163 18	0.463 70	0.006 40	2 505.56	10.18	2 482.29	14.38	2 455.88	28.20	98%
18NS02-4-88	139.97	96.99	1.44	0.184 01	0.001 58	13.352 01	0.211 72	0.526 28	0.007 34	2 700.00	14.19	2 704.87	14.98	2 725.77	30.99	99%
18NS02-4-89	356.27	554.20	0.64	0.182 63	0.001 51	12.779 81	0.178 47	0.507 67	0.006 49	2 676.86	12.81	2 663.56	13.15	2 646.68	27.74	99%
18NS02-4-90	403.06	277.19	1.45	0.158 21	0.001 34	10.158 70	0.150 05	0.465 84	0.006 24	2 436.72	14.51	2 449.33	13.65	2 465.28	27.44	99%

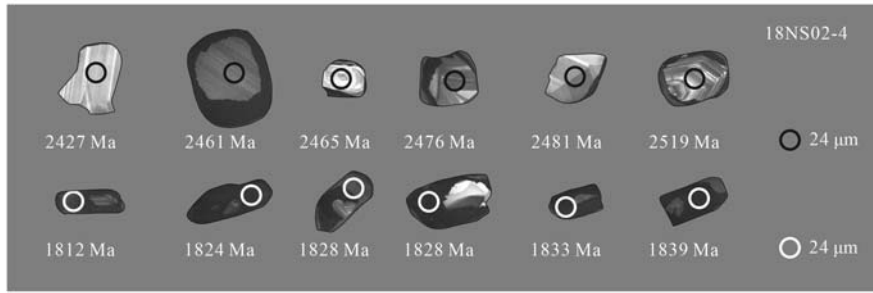
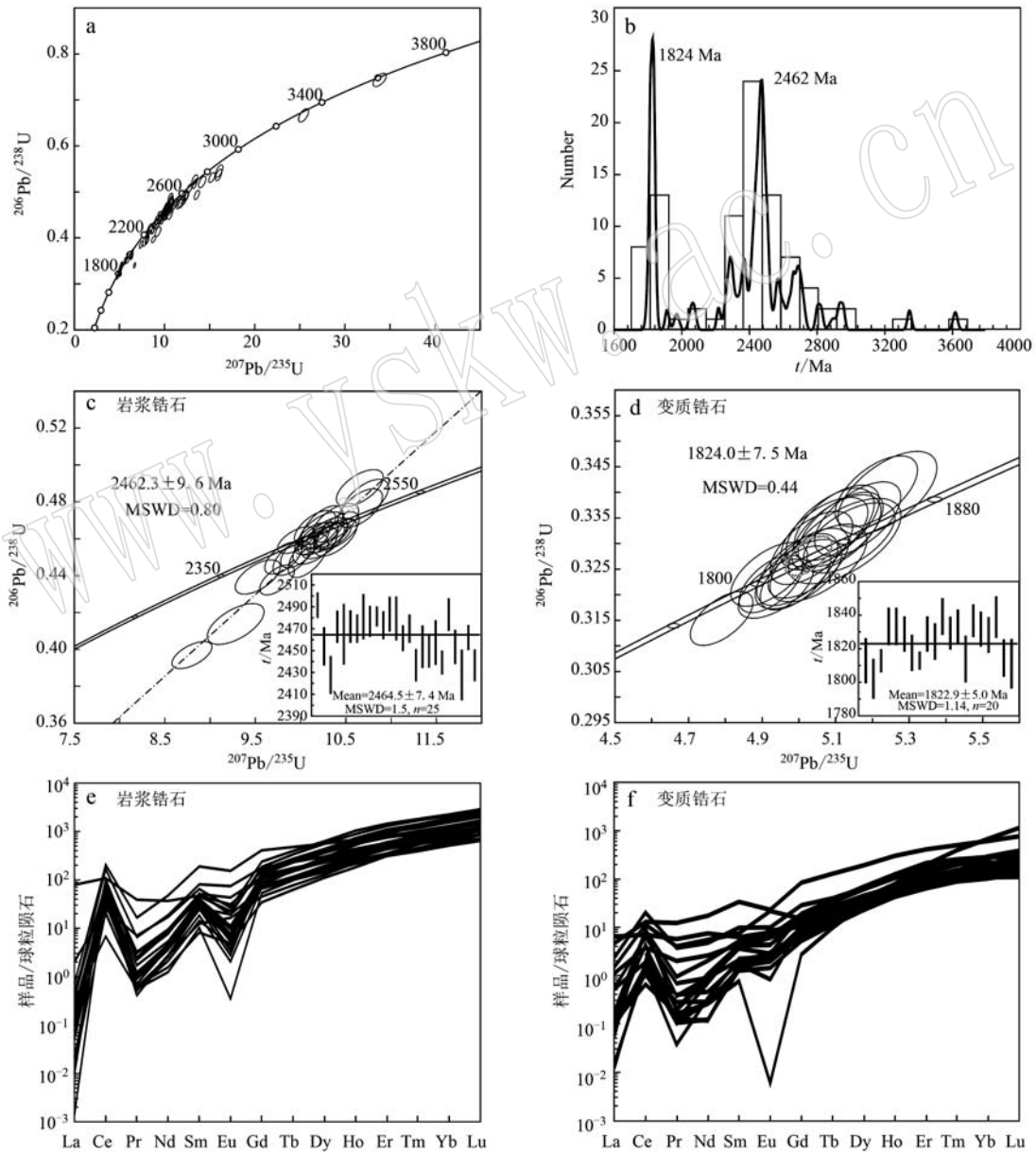


图 6 含石墨透辉石英片麻岩样品中锆石的代表性阴极发光 (CL) 图像

Fig. 6 Representative cathodoluminescence (CL) images of zircons of the graphite-bearing diopside quartz gneiss

图 7 含石墨透辉石英片麻岩中锆石的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 谐和图(a~d)及球粒陨石标准化稀土元素配分模式图(e~f)Fig. 7 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ concordia diagrams (a~d) and chondrite-normalized REE patterns (e~f) of the graphite-bearing diopside quartz gneiss

730.79℃ (均值为 708.67℃), 用 Cody 等 (2008) 的 T_D 公式得出的温度为 738.01~795.94℃ (均值为 760.02℃, 表 3)。周喜文等 (2003) 利用石榴子石-黑云母矿物温度计限定了胶北荆山群富铝岩石所经历的变质峰期温度为 720~770℃, 李凯月等 (2018) 通过石墨拉曼温度计得到荆山群张舍石墨矿的变质温度为 700~800℃, 和我们用石墨拉曼温度计限定的荆山群南墅石墨矿样品变质峰期温度相似。结合前人的研究成果及本文获得的石墨拉曼光谱数据, 我们认为荆山群含石墨岩石经历的峰期变质温度为 693~796℃。

4.2 南墅石墨矿成因机制

岩石中的石墨主要有两种成因机制: ① 有机成因, 石墨碳质来自有机物, 通过有机物变质转变成石墨; ② 无机成因, 石墨碳质来源于无机碳 (碳酸盐

或者地幔来源碳), 通过还原反应 (碳酸盐被还原成单质碳) 或从含碳流体 (碳酸盐溶解、脱碳或直接来自地幔脱挥发分) 中沉淀形成石墨 (Luque *et al.*, 1998, 2009; 朱建江等, 2024)。稳定碳同位素是示踪石墨碳质来源的有效方法 (Luque *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2014; Zhong *et al.*, 2019; 朱建江等, 2024)。由于碳同位素的分馏作用, 有机物倾向富集轻碳同位素 (^{12}C), 碳酸盐则富集重碳的同位素 (^{13}C) (Crespo *et al.*, 2004; Luque *et al.*, 2012)。有机物的碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$) 在 -40‰~-17‰ 之间, 平均值为 -28‰~-26‰ (Schidlowski, 1987, 2001; Hoefs, 2009)。与此相对, 无机碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值通常在 -2‰~+4‰ 之间 (Sharp, 2007), 而地幔碳的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值约为 -7‰ (Weis *et al.*, 1981)。因此, 来自不同碳源的石墨碳同位素往往具有不同的特征 (图 8)。

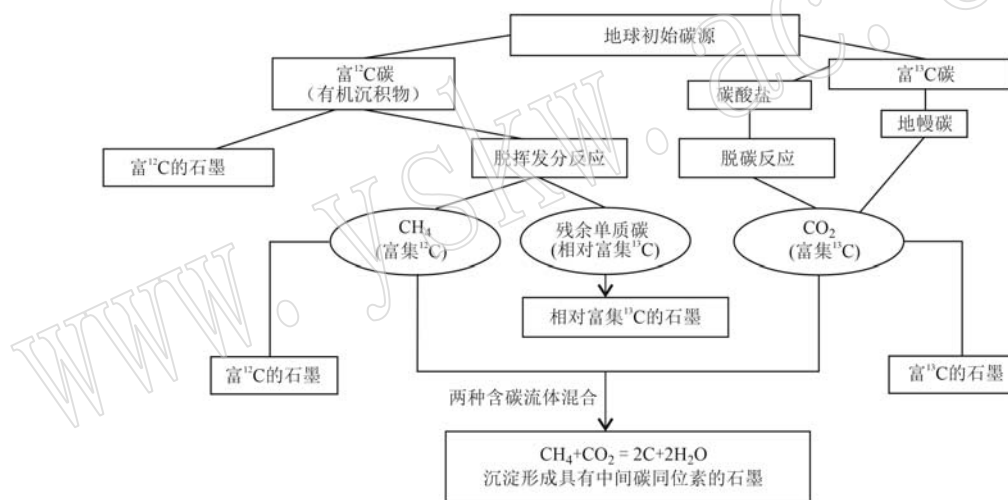


图 8 不同碳源形成具有不同碳同位素值的石墨示意图 (据 Crespo *et al.*, 2004 修改)

Fig. 8 Schematic diagram depicting the carbon isotope ratio in graphite derived from different carbon sources (modified after Crespo *et al.*, 2004)

Radhika 和 Santosh (1996) 对印度 Kerala 孔兹岩带石墨矿的研究表明, 其中变泥质岩中的石墨 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值在 -34.3‰~-17.5‰ 之间, 具有轻碳同位素的特征, 指出石墨是有机物经历变质作用形成的。但是 Kerala 孔兹岩带的剪切带以及伟晶花岗岩中的石墨 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值则分别为 -12.4‰~-8.2‰ 和 -15‰~-10‰, 具有更重的碳同位素特征, 显示其可能是从富含 CO_2 的地质流体中沉积结晶而成的。类似的现象在华北克拉通西北缘孔兹岩带的石墨矿中也有报道。该地区变沉积岩中石墨的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值范围在 -25.7‰~-25.3‰ 之间, 具轻碳同位素特

征, 而在石英脉体和长英质浅色体中的石墨则具有相对偏重的碳同位素特征, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值分别为 -20.9‰~-19.1‰ 和 -16.8‰~-15.8‰ (Yang *et al.*, 2014)。这些碳同位素特征的变化可能与多种碳源的汇聚与混合有关, 其中包括有机质的脱气以及来自无机碳酸盐的 CO_2 的地质流体, 在 Rayleigh 分馏作用下, 石墨碳同位素值可能变得更加偏重 (Ray, 2009; Luque *et al.*, 2012)。陈衍景等 (2000) 总结了华北克拉通不同地区石墨矿的碳同位素特征, 发现不同地区石墨碳同位素值变化范围均比较大, 具体包括华北克拉通东南缘、内蒙古中部以及佳

木斯地块,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 值变化范围分别为 $-26.5\text{‰} \sim -14.7\text{‰}$ 、 $-28.9\text{‰} \sim -11.4\text{‰}$ 以及 $-26.5\text{‰} \sim -17.0\text{‰}$,认为混合岩化过程中含碳流体对围岩进行交代使得无机碳加入,是导致石墨 $\delta^{13}\text{C}$ 值升高的重要原因。从以上讨论可以看出,印度 Kerala 孔兹岩带以及华北克拉通周缘的碳同位素值变化范围比较宽,反映其成因具有复杂性及多解性。图 8 显示有机物通过脱挥发分(CH_4)可以形成具有中间碳同位素值的石墨,而富 ^{12}C 以及富 $\delta^{13}\text{C}$ 的两种流体混合也可以形成具有中间碳同位素值的石墨。因此,单纯通过石墨碳同位素来判别石墨的成因可能会造成多

解性。

本研究区荆山群南墅地区的石墨样品具有较大的碳同位素变化范围, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-21.00\text{‰} \sim -10.17\text{‰}$,平均 -14.88‰ (图 9),高于全球有机质的平均值($-26\text{‰} \pm 7\text{‰}$),并且不同样品碳同位素具有一定的差异性。其中,含石墨石榴长英质片麻岩的石墨碳同位素值落于生物成因区域内,而含石墨二辉麻粒岩及含石墨透辉石英片麻岩碳同位素偏重。由于碳同位素特征的多解性,不能单以同位素值限定碳源,因此还需进一步结合地球化学特征来探讨南墅石墨矿的成因及碳源问题。

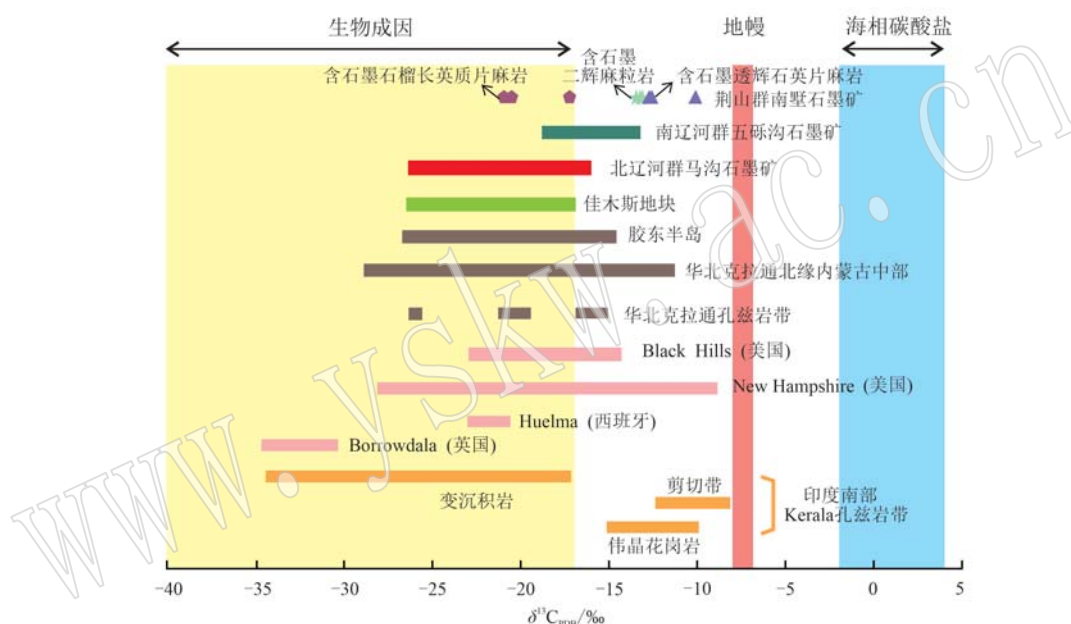


图 9 南墅石墨矿和其他地区石墨矿石墨碳同位素特征对比(据 Zhu *et al.*, 2021 修改)

Fig. 9 Carbon isotope composition of graphites from the graphite deposit of the Nanshu graphite deposit and other regions (modified after Zhu *et al.*, 2021)

数据来源: 华北克拉通周缘其他地区(陈衍景等, 2000; Yang *et al.*, 2014; Zhu *et al.*, 2021); 印度南部 Kerala 孔兹岩带(Santosh and Wada, 1992, 1993a, 1993b; Radhika *et al.*, 1995; Radhika and Santosh, 1996); 英国 Borrowdala(Barrenechea *et al.*, 2009; Luque *et al.*, 2009; Ortega *et al.*, 2010); 西班牙 Huelma(Barrenechea *et al.*, 1997); 美国 New Hampshire(Rumble III and Hoering, 1986; Rumble III *et al.*, 1986); 美国 Black Hills 地区(Nabelek *et al.*, 2003; Huff and Nabelek, 2007)

Data sources: North China Craton (Chen Yanjing *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2014; Zhu *et al.*, 2021); Kerala Khondalite Belt, Southern India (Santosh and Wada, 1992, 1993a, 1993b; Radhika *et al.*, 1995; Radhika and Santosh, 1996); Borrowdala (UK) (Barrenechea *et al.*, 2009; Luque *et al.*, 2009; Ortega *et al.*, 2010); Huelma (Spain) (Barrenechea *et al.*, 1997); New Hampshire (USA) (Rumble III and Hoering, 1986; Rumble III *et al.*, 1986); Black Hills (USA) (Nabelek *et al.*, 2003; Huff and Nabelek, 2007)

Th/Sc-Zr/Sc 图解可以用来指示沉积物的构造环境(McLennan *et al.*, 1993; Asiedu *et al.*, 2000), 被动大陆边缘沉积物因多旋回改造呈现 Zr/Sc 值跃升与 Th/Sc 值增长缓慢趋势,再循环过程中 Zr/Sc 值相对 Th/Sc 值显著增加;而在活动大陆边缘,通常具有较低的 Th/Sc 值和较高的 Zr/Sc 值,指示俯冲相关

岩浆分异与未经历再循环的近缘沉积背景。低 Th/Sc 值也反映岩浆经历强烈分异或地壳混染作用导致 Th 亏损,较高的 Zr/Sc 值表明锆石或其他含 Zr 的重矿物在岩石中富集(Taylor and McLennan, 1985; McLennan *et al.*, 1993; Fedo *et al.*, 1995; Asiedu *et al.*, 2000)。南墅石墨矿样品的 Th/Sc 和 Zr/Sc

值呈正相关性,沿源区组分变化线分布,Zr/Sc 值未显著增加(图 3c),表明原岩为近源快速堆积产物,未经历后期沉积再循环。微量元素特征表明,这些样品具有 U 元素正异常特征,U 元素的正异常通常指示沉积岩原岩环境为还原状态,还原环境有助于 U 形成不溶性的沉淀,且在还原环境下,有机物分解产生 CH₄,富集¹²C 的 CH₄ 从体系中移除,使得剩余有机碳同位素相对变重,这可能是导致南墅石墨矿样品碳同位素值变重的重要原因之一。对于含石墨透辉石英片麻岩,地球化学特征表明其原岩为硅质碎屑岩夹薄层镁质碳酸盐混合沉积,高温变质过程中碳酸盐和石英反应形成透辉石并释放 CO₂,反应式为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2\text{CO}_2 \uparrow$,硅质碎屑与碳酸盐混合沉积后期经历碰撞造山,高温变质形成透辉石-石英组合。因此,含石墨透辉石英片麻岩中石墨可能具有多种碳源,有机碳中加入了无机碳导致石墨具有偏重的碳同位素特征($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -13.42\text{‰} \sim -10.17\text{‰}$)。

综上所述,我们认为南墅石墨矿的原岩主要为一套富含有机质的砂岩和页岩,快速堆积于活动大陆边缘环境,未经历长距离搬运,在后期的弧-陆碰撞造山作用过程中,有机物经历高角闪岩相至麻粒岩相(693~796℃)变质作用逐渐转变成石墨并富集成矿。在变质过程中,岩石中有机质发生的脱气(CH₄)作用以及无机碳酸盐经变质反应释放 CO₂ 流体的交代作用是造成南墅石墨矿碳同位素偏重的主要原因。

4.3 南墅石墨矿的形成时代及地质意义

对早前寒武地层中的变沉积岩进行同位素定年一直是个难题,这类岩层通常缺乏可对比的生物化石,且普遍经历多期岩浆侵入和区域变质作用的叠加改造。为限定其原岩时代,研究者主要通过综合研究其碎屑岩浆锆石与变质锆石进行年代学分析。其中,碎屑岩浆锆石的最年轻年龄限定最早沉积时代,变质锆石的最老年龄则限定沉积作用的最晚结束时代,这种双重约束机制可有效限定变沉积岩的沉积时限(刘福来等, 2015; Xu and Liu, 2019; 朱建江等, 2021)。

前人曾对胶-辽-吉带荆山群变沉积岩开展了锆石同位素年代学研究,Wan 等(2006)基于 SHRIMP U-Pb 锆石定年技术,对荆山群和粉子山群变沉积岩的碎屑锆石进行了系统研究,发现荆山群碎屑锆石年龄主要分布在 2.9~2.8 Ga、约 2.6 Ga、2.5~

2.4 Ga 和 2.3~2.2 Ga,变质锆石的年龄为 1.88 Ga;粉子山群的碎屑锆石年龄集中在 2.2 Ga,还有少量 2.6~2.4 Ga 和 2.85 Ga,其变质锆石年龄范围为 1.90~1.85 Ga,因此推断荆山群和粉子山群的沉积时代在 2.2~1.9 Ga 之间。刘平华等(2011)对荆山群富铝片麻岩进行了锆石 U-Pb 定年分析,结果显示其中的碎屑锆石记录了约 2.65 Ga 和约 2.1 Ga 两组年龄,表明研究区基底在中太古代末期和古元古代早期至少存在两期岩浆热事件;变质锆石也记录了 1.9~1.85 Ga 和 1.84~1.82 Ga 两组年龄,分别代表峰期高压麻粒岩相和峰后期退变质阶段的时代。刘福来等(2015)对荆山群中的夕线石榴黑云斜长(二长)片麻岩中的继承性碎屑锆石进行了 U-Pb 定年研究,得到碎屑锆石的年龄范围为 2.2~2.1 Ga 和 2.5~2.45 Ga,和前人的研究结果基本相似。基于锆石 U-Pb 测年数据,梁帅(2015)提出南墅石墨矿的变质成矿时代为 1.86~1.82 Ga。张保瑞等(2023)通过锆石 U-Pb 定年获得胶北日庄镇含石墨泥质麻粒岩的变质锆石年龄为约 1.85 Ga。鲁浩等(2025)对莱阳荆山地区赋含石墨矿的含石墨黑云变粒岩开展锆石 U-Pb 年代学研究,获得其变质时代为约 1.82 Ga。根据 Zou 等(2020)的锆石与独居石 U-Pb 定年结果,荆山群泥质麻粒岩是在约 1.85 Ga 的热减压和冷却过程中由高温中低压麻粒岩相退变质作用形成,1.85 Ga 的退变质作用可能与碰撞后伸展阶段的地壳折返和热扰动有关,并可能伴随镁铁质岩浆的底侵或侵入。本文对南墅石墨矿中的含石墨透辉石英片麻岩样品(18NS02-4)进行了锆石年代学研究,结果显示其碎屑锆石年龄范围在 3.617~2.054 Ga,主要集中在 2.46 Ga,其中最年轻的碎屑锆石年龄为 2.05 Ga,变质锆石的年龄为 1.82 Ga。结合前人对荆山群变沉积岩年代学研究结果,我们可以将南墅石墨矿的沉积时代限定在 2.1~1.9 Ga,变质成矿时代为 1.82 Ga。结合前面章节的讨论,我们认为在 2.1~1.9 Ga,有大量的有机物伴随陆源碎屑快速沉积在弧后盆地活动大陆边缘环境,在后期的弧-陆碰撞造山过程中有机物经石墨化过程转变成石墨,并进一步汇聚形成石墨矿床。根据牛玉生(2017)对南墅石墨的石墨资源储量的估算,南墅石墨矿资源储量可达 7 527 万吨,这表明在古元古代该地区有大量的有机物埋藏堆积,这一时期地球表生环境发生了巨大的变化,大气氧含量快速升高,大陆风化作用的增强给海洋输送了大量的营养元素,促

进了海洋微生物的爆发。南墅巨量古元古代有机成因石墨矿以及全球其他地区古元古代有机成因的石墨矿则是该时期地球生物繁盛的最直接证据。

5 结论

本文对胶-辽-吉造山带荆山群南墅石墨矿进行了详细的岩相学、地球化学、拉曼光谱学以及稳定碳同位素等方面的综合研究,得出以下结论:

(1) 南墅石墨矿的含矿岩石主要为含石墨透辉石英片麻岩、含石墨石榴长英质片麻岩和含石墨二辉麻粒岩,原岩主要为砂岩和页岩;含石墨岩石未经长距离搬运,属于活动大陆边缘的产物,经历了高角闪岩相至麻粒岩相(693~796℃)的变质作用。

(2) 南墅石墨矿碳同位素值具有比较宽的变化范围($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -21.00\text{‰} \sim -10.17\text{‰}$),碳源主要来源于有机物,有机物在埋藏变质过程中发生的显著的脱气(CH_4)作用是导致石墨碳同位素正向偏移的一个重要原因。此外,含石墨透辉石英片麻岩原岩在高温变质过程中会通过变质反应 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2\text{CO}_2 \uparrow$ 释放无机碳源,也是造成其石墨碳同位素变重的因素。

(3) 南墅石墨矿的沉积时代为 2.1~1.9 Ga,变质成矿时代为 1.82 Ga。南墅巨量古元古代有机成因石墨矿以及全球其他地区古元古代有机成因的石墨矿是该时期地球生物繁盛的最直接证据。

References

- Asiedu D K, Suzuki S, Nogami K, *et al.* 2000. Geochemistry of Lower Cretaceous sediments, Inner Zone of Southwest Japan: Constraints on provenance and tectonic environment[J]. *Geochemical Journal*, 34 (2): 155~173.
- Bai Jin and Dai Fengyan. 1994. Crustal evolution of early cambrian in China[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, (22): 73~87 (in Chinese with English abstract).
- Barrenechea J F, Luque F J, Millward D, *et al.* 2009. Graphite morphologies from the Borrowdale deposit (NW England, UK): Raman and SIMS data[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(1): 37~51.
- Barrenechea J F, Luque F J, Rodas M, *et al.* 1997. Vein-type graphite in Jurassic volcanic rocks of the external zone of the Betic Cordillera, southern Spain[J]. *The Canadian Mineralogist*, 35 (6): 1 379~1 390.
- Beyssac O, Goffé B, Chopin C, *et al.* 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: A new geothermometer[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(9): 859~871.
- Beyssac O, Goffé B, Petit J P, *et al.* 2003. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(10): 2 267~2 276.
- Beyssac O, Pattison D R M and Bourdelle F. 2019. Contrasting degrees of recrystallization of carbonaceous material in the Nelson aureole, British Columbia and Ballachulish aureole, Scotland, with implications for thermometry based on Raman Spectroscopy of Carbonaceous Material[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 37(1): 71~95.
- Beyssac O and Rumble D. 2014. Graphitic carbon: A ubiquitous, diverse and useful geomaterial[J]. *Elements*, 10(6): 415~420.
- Bureau of Geology and Mineral Resources of Shandong Province. 1991. Regional Geology of Shandong Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~156 (in Chinese with English abstract).
- Busemann H, Alexander M O and Nittler L R. 2007. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by micro-Raman spectroscopy[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 42(7~8): 1 387~1 416.
- Cai J, Liu F L and Liu C H. 2020. A unique Paleoproterozoic HP-UHT metamorphic event recorded by the Bengbu mafic granulites in the southwestern Jiao-Liao-Ji belt, North China Craton[J]. *Gondwana Research*, 80: 244~274.
- 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).
- Cody G D, Alexander C M O, Yabuta H, *et al.* 2008. Organic thermometry for chondritic parent bodies[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1~2): 446~455.
- Crespo E, Luque J, Fernández-Rodríguez C, *et al.* 2004. Significance of graphite occurrences in the Aracena Metamorphic Belt, Iberian Massif [J]. *Geological Magazine*, 141(6): 687~697.
- Crossley P. 2000. Graphite-high-tech supply sharpens up[J]. *Ind. Minerals*, 398: 31~47.
- Dong Lei, Zhang Hongxing, Cai Changfa, *et al.* 2022. Element Geochemistry and Origin of Nanshu Graphite Deposit in Eastern Shandong

- Province[J]. China Manganese Industry, 40(3): 87~93 (in Chinese with English abstract).
- Fedo C M, Wayne N H and Young G M. 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance[J]. *Geology*, 23(10): 921~924.
- Götze J. 2009. Chemistry, textures and physical properties of quartz-geological interpretation and technical application [J]. *Mineralogical Magazine*, 73(4): 645~671.
- He Gaopin and Ye Huiwen. 1998a. Composition and main characteristics of Early Proterozoic metamorphic terranes in eastern Liaoning and southern Jilin areas[J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology*, 28(2): 121~126 (in Chinese with English abstract).
- He Gaopin and Ye Huiwen. 1998b. Two types of Early Proterozoic metamorphism and its tectonic significance in eastern Liaoning and southern Jilin areas[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 14(2): 152~162 (in Chinese with English abstract).
- Herron M M. 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58(5): 820~829.
- Hoefs J. 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. 6th Edition[M]. Berlin: Springer-Verlag, 53~107.
- Hoskin P W O and Black L P. 2000. Metamorphic zircon formation by solid-state recrystallization of protolith igneous zircon[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 18: 423~439.
- Huff T A and Nabelek P I. 2007. Production of carbonic fluids during metamorphism of graphitic pelites in a collisional orogen—An assessment from fluid inclusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(20): 4997~5015.
- Jara A D, Betemariam A, Woldetinsae G, *et al.* 2019. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 29(5): 671~689.
- Kong Fanmei, Sun Tong, Li Zengsheng, *et al.* 2024. Preliminary study on mineralization of metamorphic crystalline graphite in Jiaobei area [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 40(10): 3281~3304 (in Chinese with English abstract).
- Lan Xinyan. 1981. Characteristics of precambrian graphite bearing structures and genesis of graphite deposits in Nanshu, Shandong[J]. *Journal of Jilin University*, (3): 30~42 (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).
- Li Kaiyue, Chen Yanjing, She Zhenbing, *et al.* 2018. Carbon isotope compositions and geochemical characteristics of the Zhangshe graphite deposit of the Jingshan Group, Jiaobei[J]. *Earth Science Frontiers*, 25(5): 19~33 (in Chinese with English abstract).
- Li Z, Chen B, Wei C J, *et al.* 2015. Provenance and tectonic setting of the Paleoproterozoic metasedimentary rocks from the Liaohé Group, Jiao-Liao-Ji Belt, North China Craton: Insights from detrital zircon U-Pb geochronology, whole-rock Sm-Nd isotopes, and geochemistry [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 111: 711~732.
- Liang Shuai. 2015. *Genesis Studies of Typical Crystalline Graphite Deposits in the North China*[D]. Fuxin: Liaoning Technical University (in Chinese with English abstract).
- Liu Fulai, Liu Pinghua, Wang Fang, *et al.* 2015. Progresses and overviews of voluminous meta-sedimentary series within the Paleoproterozoic Jiao-Liao-Ji orogenic /mobile belt, North China Craton[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(10): 2816~2846 (in Chinese with English abstract).
- Liu Pinghua, Liu Fulai, Wang Fang, *et al.* 2011. U-Pb dating of zircons from Al-rich paragneisses of Jingshan Group in Shandong peninsula and its geological significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(5): 829~843 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y S, Gao S, Hu Z C, *et al.* 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths[J]. *J. Petrol.*, 51: 537~571.
- Lu Hao, Jiang Guohui, Liu Huan, *et al.* 2025. Geochemistry, geochronology, carbon isotopes characteristics and genetic mechanism of the Jingshan graphite deposit in the Laiyang County of Shandong Province [J]. *Acta Geologica Sinica*, 99(9): 3043~3059 (in Chinese with English abstract).
- Lu Xiaoping, Wu Fuyuan, Lin Jingqian, *et al.* 2004. Geochronological successions of the early Precambrian granitic magmatism in southern Liaodong peninsula and its constraints on tectonic evolution of the North China Craton[J]. *Chinese Journal of Geology*, 39(1): 123~138 (in Chinese with English abstract).
- Ludwig K R. 2003. *Isoplot 3.00. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel*[M]. Berkeley: Berkeley Geochronology Center, 1~39.
- Luque F J, Crespo-feo E, Barrenechea J F, *et al.* 2012. Carbon isotopes of graphite: Implications on fluid history[J]. *Geoscience Frontiers*, 3

- (2): 197~207.
- Luque F J, Huizenga J M, Crespo-Feo E, *et al.* 2014. Vein graphite deposits: Geological settings, origin and economic significance[J]. *Mineralium Deposita*, 49(2): 261~277.
- Luque F J, Ortega L, Barrenechea J F, *et al.* 2009. Deposition of highly crystalline graphite from moderate-temperature fluids[J]. *Geology*, 37(3): 275~278.
- Luque F J, Pasteris J D, Wopenka B, *et al.* 1998. Natural fluid-deposited graphite: Mineralogical characteristics and mechanisms of formation[J]. *American Journal of Science*, 298(6): 471~498.
- McLennan S M, Hemming S, McDaniel D K, *et al.* 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics[C]//Johnson M J and Basu A. *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments*[J]. Geological Society of America, 284: 21~40.
- Nabelek P I, Wilke M, Huff T A, *et al.* 2003. Methane, an important component of fluids in graphitic metapelites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Supplement, 67(18): 317.
- Nemanich R J and Solin S A. 1979. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite[J]. *Physical Review B*, 20(2): 392~401.
- Nishimura Y, Coombs D S, Landis C A, *et al.* 2000. Continuous metamorphic gradient documented by graphitization and K-Ar age, South-east Otago, New Zealand[J]. *American Mineralogist*, 85(11~12): 1625~1636.
- Niu Yusheng. 2017. Experimental Study on Geological Characteristics and Graphene Application of Nanshu Graphite Mine in Shandong Province[D]. Changchun: Jilin University (in Chinese with English abstract).
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 306: 666~669.
- Ortega L, Millward D, Luque F J, *et al.* 2010. The graphite deposit at Borrowdale (UK): A catastrophic mineralizing event associated with Ordovician magmatism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8): 2429~2449.
- Radhika U P and Santosh M. 1996. Shear-zone hosted graphite in southern Kerala, India: Implications for CO₂ infiltration[J]. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, 14(3): 265~273.
- Radhika U P, Santosh M and Wada H. 1995. Graphite occurrences in southern Kerala: Characteristics and genesis[J]. *Journal of Geological Society of India*, 45(6): 653~666.
- Ray J S. 2009. Carbon isotopic variations in fluid-deposited graphite: Evidence for multicomponent Rayleigh isotopic fractionation[J]. *International Geology Review*, 51(1): 45~57.
- Rubatto D. 2017. Zircon: The metamorphic mineral[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 83(1): 261~295.
- Rudnick R L and Gao S. 2003. Composition of the continental crust[C]//Holland H D and Turekian K K. *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 3: 1~64.
- Rumble III D, Duke E F and Hoering T L. 1986. Hydrothermal graphite in New Hampshire: Evidence of carbon mobility during regional metamorphism[J]. *Geology*, 14(6): 452~455.
- Rumble III D and Hoering T C. 1986. Carbon isotope geochemistry of graphite vein deposits from New Hampshire. U. S. A[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6): 1239~1247.
- Santosh M and Wada H. 1992. Fluid processes in the Earth's lower crust: Evidence from microscale isotopic zonation in graphite crystals[J]. *Current Science*, 63(6): 320~325.
- Santosh M and Wada H. 1993a. A carbon isotope study of graphites from the Kerala khondalite belt, southern India: Evidence for CO₂ infiltration in granulites[J]. *The Journal of Geology*, 101(5): 643~650.
- Santosh M and Wada H. 1993b. Microscale isotopic zonation in graphite crystals: Evidence for channelled CO influx in granulites[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 119(1~2): 19~26.
- Schidlowski M. 1987. Application of stable carbon isotopes to early biochemical evolution on Earth[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 15: 47~72.
- Schidlowski M. 2001. Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: Evolution of a concept[J]. *Precambrian Research*, 106(1~2): 117~134.
- Sharp Z. 2007. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*[M]. Upper Saddle River, New Jersey: Pearson Prentice Hall, 1~344.
- Singh A P, Mishra M, Chandra A, *et al.* 2011. Graphene oxide/ferrofluid/cement composites for electromagnetic interference shielding applications[J]. *Nanotechnology*, 22(46): 465701.
- Sun S S and McDonough W S. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[C]//Saunders A D and Norry M J. *Magmatism in the Ocean Basins*, Geological Society, London, Special Publications, 42(1): 313~345.
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*[M]. Oxford: Blackwell, 1~312.
- Tuinstra F and Koenig J L. 1970. Raman spectrum of graphite[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3): 1126~1130.
- Wan Y S, Liu D Y, Song B, *et al.* 2005. Geochemical and Nd isotopic

- compositions of 3.8 Ga meta-quartz dioritic and trondhjemitic rocks from the Anshan area and their geological significance[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 24(5): 563~575.
- Wan Yusheng, Song Biao, Liu Dunyi, *et al.* 2001. Geochronology and geochemistry of 3.8~2.5 Ga ancient rock belt in the Dongshan Scenic Park, Anshan Area[J]. *Acta Geologica Sinica*, 75(3): 363~370 (in Chinese with English abstract).
- Wan Y S, Song B, Liu D Y, *et al.* 2006. SHRIMP U-Pb zircon geochronology of Palaeoproterozoic metasedimentary rocks in the North China Craton: Evidence for a major Late Palaeoproterozoic tectonothermal event[J]. *Precambrian Research*, 149(3~4): 249~271.
- Wang Keqin. 1988. New understanding of geological characteristics and genesis of Nanshu graphite deposit in Shandong Province[J]. *Geology of Building Materials*, 15(6): 1~9, 15 (in Chinese with English abstract).
- Wang Luxin and Wu Yugen. 2024. Research on the development and utilization and management of natural graphite resources in China[J]. *Natural Resources Information*, (10): 45~53 (in Chinese with English abstract).
- Wang Renmin, He Gaopin and Chen Zhenzhen. 1987. Diagrammatic Discrimination Method for Protoliths of Metamorphic Rocks[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Weis P L, Friedman I and Gleason J P. 1981. The origin of epigenetic graphite: Evidence from isotopes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(12): 2325~2332.
- Whitney D L and Evans B W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals[J]. *American Mineralogist*, 95(1): 185~187.
- Wu Fuyuan, Li Qiuli, Yang Zhenghe, *et al.* 2016. Crustal growth and evolution of the Rangnim Massif, northern Korean Peninsula[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(10): 2933~2947 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Keyan, Sun Li, Li Siyuan, *et al.* 2016. Geological Characteristics and Mineralization Potential of Graphite Resource in China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 37(5): 607~614 (in Chinese with English abstract).
- Xu W and Liu F L. 2019. Geochronological and geochemical insights into the tectonic evolution of the Paleoproterozoic Jiao-Liao-Ji Belt, Sino-Korean Craton[J]. *Earth-Science Reviews*, 193: 162~198.
- Yan Lingya, Gao Shuxue, Liu Haiquan, *et al.*, 2020. Geological characteristics, metallogenic series and metallogenic zone division of graphite deposits in Shandong[J]. *China Non-Metallic Minerals Industry*, (4): 24~30 (in Chinese with English abstract).
- Yang Q Y, Santosh M and Wada H. 2014. Graphite mineralization in Paleoproterozoic khondalites of the North China Craton: A carbon isotope study[J]. *Precambrian Research*, 255: 641~652.
- Zhai Mingguo. 1990. Metamorphic minerals and metamorphic processes of Anshan Group in Anben area[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 9(2): 148~158 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Mingguo. 2010. Tectonic evolution and metallogenesis of North China Craton[J]. *Mineral Deposits*, 29(1): 24~36 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Mingguo. 2019. Tectonic evolution of the North China Craton[J]. *Journal of Geomechanics*, 25(5): 722~745 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Mingguo and Peng Peng. 2007. Paleoproterozoic events in the North China Craton[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(11): 2665~2682 (in Chinese with English abstract).
- Zhai M G and Santosh M. 2011. The early Precambrian odyssey of the North China Craton: A synoptic overview[J]. *Gondwana Research*, 20(1): 6~25.
- Zhai M G and Santosh M. 2013. Metallogeny of the North China Craton: Link with secular changes in the evolving Earth[J]. *Gondwana Research*, 24(1): 275~297.
- Zhang Baorui, Kong Fanmei, Li Xuping, *et al.* 2023. Relationship between the crystallization of graphite and metamorphism of graphite-bearing granulite in Rizhuang, Jiaobei Terrane[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 39(9): 2697~2722 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yanfei, An Zhengzhen, Liang Shuai, *et al.* 2022. Distribution characteristics, genetic types and prospecting progress of graphite deposits[J]. *Geology in China*, 49(1): 135~150 (in Chinese with English abstract).
- Zhao G C, Cao L, Wilde S A, *et al.* 2006. Implications based on the first SHRIMP U-Pb zircon dating on Precambrian granitoid rocks in North Korea[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 251(3~4): 365~379.
- Zhao G C, Cawood P A, Li S Z, *et al.* 2012. Amalgamation of the North China Craton: Key issues and discussion[J]. *Precambrian Research*, 222~223: 55~76.
- Zhao G C, Sun M, Wilde S A, *et al.* 2005. Late Archean to Paleoproterozoic evolution of the North China Craton: Key issues revisited[J]. *Precambrian Research*, 136(2): 177~202.
- Zhao G C, Wilde S A, Cawood P A, *et al.* 2001. Archean blocks and their boundaries in the North China Craton: Lithological, geochemical

- cal, structural and *P-T* path constraints and tectonic evolution[J]. *Precambrian Research*, 107(1~2): 45~73.
- Zhao G C and Zhai M G. 2013. Lithotectonic elements of Precambrian basement in the North China Craton: Review and tectonic implications[J]. *Gondwana Research*, 23(4): 1 207~1 240.
- Zhong Y, Ma X D, Li H K, *et al.* 2019. Revisit and comparative analysis of the typical graphite deposits in the Paleoproterozoic khondalite series, western North China Craton: Implications for genesis, depositional environment and prospecting potential[J]. *Ore Geology Reviews*, 109: 370~380.
- Zhou Hongsheng. 1978. Exploration of the genesis of the Nanshu graphite deposit in Shandong Province[J]. *Non-Metallic Mines*, (1): 20~24 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Xiwen, Wei Chunjing, Geng Yuansheng, *et al.* 2004. Discovery of mudstone high-pressure granulite in Qixia area, Jiaobei and its geological significance[J]. *Scientific Bulletin*, 49(14): 1 424~1 430 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Xiwen, Wei Chunjing and Lu Liangzhao. 2003. Application of the garnet-biotite geothermometer in high grade metapelite: Al-rich rock from the Jingshan group in north Jiaodong, China[J]. *Earth Science Frontiers*, 10(4): 353~363 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Jianjiang, Liu Fulai, Liu Fuxing, *et al.* 2021. Carbon isotope and genesis studies of graphite deposits in the Liaohe Group of the Jiao-Liao-Ji Orogenic Belt[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(2): 599~618 (in Chinese with English abstract).
- Zhu J J, Liu F L, Wang F, *et al.* 2021. Carbon isotope and geochemical characteristics of the Paleoproterozoic graphite deposits in the Jiao-Liao-Ji belt, North China Craton: Implications for genesis and depositional environment[J]. *Precambrian Research*, 362: 106320.
- Zhu Jianjiang, Zhang Lu, Yang Yanhai, *et al.* 2024. A review of study on genesis of Paleoproterozoic graphite deposits in the North China Craton: Progresses and Questions[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 40(10): 3 257~3 280 (in Chinese with English abstract).
- Zou Y, Zhai M, Mitchell R N, *et al.* 2020. Discovery of kyanite in typically cordierite/sillimanite-bearing low-to medium-pressure pelitic granulites from the Jiaobei terrain, North China Craton[J]. *Precambrian Research*, 346: 105821.
- 陈衍景, 刘丛强, 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.
- 董磊, 张洪兴, 蔡长发, 等. 2022. 胶东南墅石墨矿床地球化学特征及成因浅析[J]. *中国锰业*, 40(3): 87~93.
- 贺高品, 叶慧文. 1998a. 辽东-吉南地区早元古代变质地体的组成及主要特征[J]. *长春科技大学学报*, 28(2): 121~126.
- 贺高品, 叶慧文. 1998b. 辽东-吉南地区早元古代两种类型变质作用及其构造意义[J]. *岩石学报*, 14(2): 152~162.
- 孔凡梅, 孙彤, 李增胜, 等. 2024. 胶北区域变质型晶质石墨矿成矿初探[J]. *岩石学报*, 40(10): 3 281~3 304.
- 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[J]. *长春地质学院学报*, (3): 30~42.
- 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.
- 李凯月, 陈衍景, 余振兵, 等. 2018. 胶北荆山群张舍石墨矿碳同位素特征及其地质意义[J]. *地学前缘*, 25(5): 19~33.
- 梁帅. 2015. 华北典型晶质石墨矿床成因研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学.
- 刘福来, 刘平华, 王舫, 等. 2015. 胶-辽-吉古元古代造山/活动带巨量变沉积岩系的研究进展[J]. *岩石学报*, 31(10): 2 816~2 846.
- 刘平华, 刘福来, 王舫, 等. 2011. 山东半岛荆山群富铝片麻岩锆石 U-Pb 定年及其地质意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 30(5): 829~843.
- 鲁浩, 江国会, 刘欢, 等. 2025. 山东莱阳荆山地区石墨矿床地球化学、年代学、碳同位素特征及成矿机制[J]. *地质学报*, 99(9): 3 043~3 059.
- 路孝平, 吴福元, 林景任, 等. 2004. 辽东半岛南部早前寒武纪花岗岩岩浆作用的年代学格架[J]. *地质科学*, 39(1): 123~138.
- 牛玉生. 2017. 山东南墅石墨矿地质特征及石墨烯应用实验研究[D]. 长春: 吉林大学.
- 山东省地质矿产局. 1991. 山东省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1~156.
- 万渝生, 宋彪, 刘敦一, 等. 2001. 鞍山山东山风景区 3.8~2.5 Ga 古老岩带的同位素地质年代学和地球化学[J]. *地质学报*, 75(3): 363~370.
- 王克勤. 1988. 山东南墅石墨矿床地质特征及矿床成因的新认识[J]. *建材地质*, 15(6): 1~9, 15.
- 王陆新, 吴裕根. 2024. 中国天然石墨资源开发利用及管理研究[J]. *自然资源情报*, (10): 45~53.
- 王仁民, 贺高品, 陈珍珍. 1987. 变质岩原岩图解判别法[M]. 北京:

附中文参考文献

- 白瑾, 戴凤岩. 1994. 中国早前寒武纪的地壳演化[J]. *地球学报*, (22): 73~87.

