

冀西北地区古元古代含石墨变质地层岩石矿物 地球化学特征与成矿机制研究

段炳鑫¹, 陈宏强¹, 赵华平¹, 王金贵¹, 石光耀^{1,2,3}, 陈超¹, 专少鹏⁴, 卫书宾⁴

(1. 河北省区域地质调查院, 河北 廊坊 065000; 2. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 3. 中国地质科学院
地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000; 4. 河北省地矿局第一地质大队, 河北 邯郸 056800)

摘要: 冀西北地区已发现多处大、中型晶质石墨矿, 具有良好的区域变质石墨矿成矿地质条件与找矿潜力。古元古代红旗营子岩群太平庄岩组、东井子岩组和集宁岩群下白窑岩组为该地区重要的成矿层位, 本文对这些含矿地层岩石进行了详细的岩相学及地球化学等方面的研究, 并对石墨矿成因机制进行了探讨。研究结果表明, 红旗营子岩群含矿岩石为石墨石榴黑云斜长片麻岩, 其原岩是以泥岩、黏土质砂岩、砂岩及碳酸盐岩为主的岩石组合, 局部富含有机质, 表明这些含碳岩石的成熟度较高, 为温暖潮湿-半干燥气候条件下海陆交互-滨浅海相沉积; 集宁岩群下白窑岩组含矿岩石为石墨石榴斜长变粒岩, 其原岩是以内陆湖-滨浅海相沉积的成熟度较高的泥岩、黏土质砂岩、砂岩、石英砂岩为主的岩石组合, 局部富含有机质, 形成于半干燥-干燥炎热气候下氧化-弱氧化沉积环境, 在沉积过程中伴生有热水参与。石墨矿碳质成分均来源于原岩本身的原始沉积的有机碳。矿床受层位、岩相和岩性控制, 经区域变质作用, 有机碳结晶形成石墨矿, 并在断裂的控制下出露于地表或近地表。

关键词: 冀西北; 石墨矿; 地球化学特征; 原岩恢复; 碳同位素; 成矿机制

中图分类号: P619. 25⁺

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)02-0191-14

Geochemical characteristics and metallogenic mechanism of the Paleoproterozoic graphite-bearing metamorphic strata in Northwestern Hebei Province

DUAN Bing-xin¹, CHEN Hong-qiang¹, ZHAO Hua-ping¹, WANG Jin-gui¹, SHI Guang-yao^{1,2,3}, CHEN Chao¹,
ZHUAN Shao-peng⁴ and WEI Shu-bin⁴

(1. Regional Geology Survey Institute of Hebei Province, Langfang 065000, China; 2. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 3. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 4. The First Geological Team of Hebei Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources, Handan 056800, China)

Abstract: Many large and medium crystalline graphite deposits have been found in Northwestern Hebei Province, with good metallogenetic geological conditions and prospecting potential of regional metamorphic graphite deposits. Taipingzhuang Formation and Dongjingzi Formation of the Hongqiyizhi Group and Xiabaiyao Formation of the Jining Group in the Paleoproterozoic are important metallogenetic horizons in this area. This paper has carried out a detailed petrographic and geochemical study of these ore-bearing strata, and discussed the metallogenetic mechanism of graphite deposits. The research results show that the ore-bearing rock of the Hongqiyizhi Group is graphite

收稿日期: 2022-08-15; 接受日期: 2023-01-30; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 河北省地质矿产开发局“冀西北地区晶质石墨矿勘查基础技术调查项目”(454-0502-YBN-QZRZ); 中国地质调查局基础地质
调查项目(DD20160042-4)

作者简介: 段炳鑫(1984-), 男, 高级工程师, 主要从事区域地质矿产调查与研究工作; 通讯作者: 陈宏强(1991-), 男, 工程师, 主
要从事区域地质矿产调查与研究工作, E-mail: 1207815740@qq.com。

garnet biotite plagiogneiss, and the original rock is mainly composed of mudstone, clay sandstone, sandstone and carbonate rock, which are locally rich in organic matter, indicating that the maturity of the carboniferous rocks is generally higher, and the clastic rocks have been deposited in the marine-continental interaction and shallow marine facies under the warm humid and semi-dry climate. The ore-bearing rock of Xiabaiyao Formation of the Jining Group is graphite garnet plagioclase granulite, and the proto-rock is mainly composed of mudstone, clay sandstone, sandstone and quartz sandstone with higher maturity of littoral-shallow sea-inland lacustrine sedimentary facies, and are locally rich in organic matter, and formed in the oxidation-weak oxidation sedimentary environment under the semi-dry and dry climate, accompanied by hot water in the deposition process. The carbonaceous components of graphite ore were all derived from the original organic carbon deposited in the original rock itself. The deposit was controlled by horizon, lithofacies and lithology. Through regional metamorphism, organic carbon crystallized to form graphite ore, which was exposed to the surface or near the surface under the control of faults.

Key words: Northwestern Hebei Province; graphite deposit; geochemical characteristics; protolith restoration; C isotope; metallogenetic mechanism

Fund support: “Basic Technology Survey Project of Crystalline Graphite Deposits Prospecting in Northwestern of Hebei Province” of Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration (454-0502-YBN-QZRZ); Basic Survey Project of China Geological Survey(DD20160042-4)

近年来,随着石墨在高性能电池及石墨烯等高精尖领域越来越广泛的应用,石墨的战略意义越发凸显。随着石墨在战略性新兴产业的应用不断提升,我国加大了石墨的勘查投入,陆续发现和开发了一大批具有一定工业规模的晶质石墨矿床,为促进地方经济发展和保障国家石墨资源需求做出了巨大贡献(姜高珍等,2017;彭素霞等,2018;穆可斌等,2019;梁钰琦等,2020;朱建江等,2021;马志鑫等,2022)。中国石墨主要以晶质石墨为主,矿床规模以大、中型为主,经济价值大。截止到2016年,查明晶质石墨资源储量达到3亿吨(颜玲亚等,2018)。华北陆块是全球最古老(约3.8 Ga)陆块之一,经过漫长的地质演化,具有华北独有的石墨成矿地质条件,因此华北陆块已成为重要的石墨资源产地,分布有兴和、南墅等著名大型、超大型石墨矿床。

冀西北地区位于华北克拉通周缘3条古元古代石墨成矿带的西部成矿带(WGB)(Zhong *et al.*, 2019),已发现万隆店、义哈德、海子洼等中大型石墨矿床十余处,具有良好的晶质石墨成矿潜力,有望成为我国又一晶质石墨的重要产地。前人在该地区开展了大量的工作,但大多偏重于对矿床的地球物理特征、含矿地层建造特征的研究(赵后越,2017;张兴康等,2020),而对含矿地层地球化学特征及石墨矿的碳来源研究相对薄弱。

笔者在冀西北地区古元古代重要的含石墨变质

地层采集了岩石样品,进行主量元素、微量元素、稀土元素、碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)分析,并利用变质岩原岩恢复图解分析了冀西北地区含石墨矿石的原岩类型及沉积环境,以判定碳质来源,进而总结成矿机制,为下一步找矿方向提供思路。

1 区域成矿地质背景

冀西北所处一级大地构造单元为塔里木-华北板块,二级构造单元为华北陆块,三级构造单元包括华北北缘沉降带、华北北缘隆起带、燕山辽西裂陷带(河北省区域地质矿产调查研究所,2017)。根据对全国天然石墨成矿区带的划分(颜玲亚等,2018),研究区位于华北陆块北缘中段石墨成矿省内,陆块基底由太古宙和古元古代不同类型变质岩组成。陆块演化过程中伴随各种成矿作用,使得该地区部分中-深变质变粒岩、片麻岩中形成了丰富的晶质石墨矿床。赋矿变质地层主要包括新太古代有所堡岩组、艾家沟岩组,古元古代集宁岩群下白窑岩组、红旗营子岩群太平庄岩组和东井子岩组(图1)。岩性以含石榴子石、矽线石等变质特征矿物的片麻岩、浅粒岩、变粒岩和大理岩为主。本次工作以古元古代集宁岩群下白窑岩组与红旗营子岩群太平庄岩组、东井子岩组为研究对象,对其原岩建造、沉积环境及碳质来源进行了分析,进而总结了成矿机制。

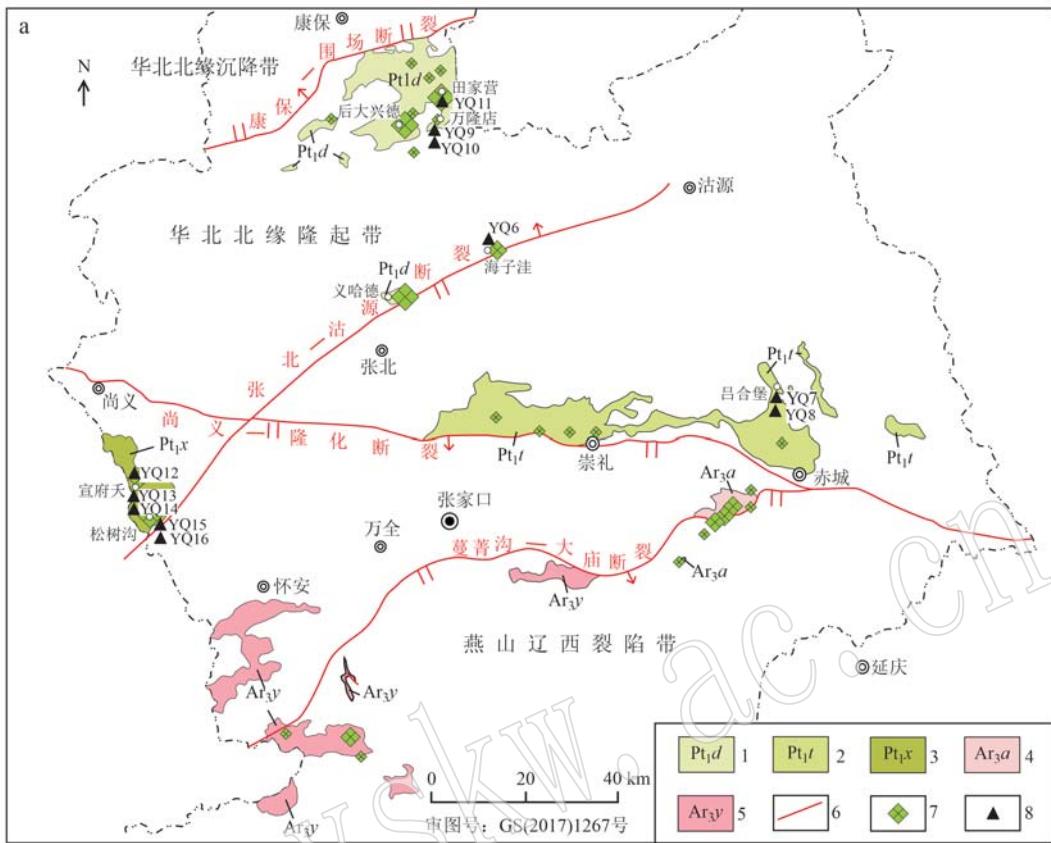


图1 研究区地质构造简图[据河北省区域地质矿产调查研究所(2017)修改]

Fig. 1 Geological structure diagram of the study area(modified after Regional Geological and Mineral Resources Survey Institute of Hebei Province, 2017)

1—古元古代东井子岩组; 2—古元古代太平庄岩组; 3—古元古代下白窑岩组; 4—新太古代艾家沟岩组; 5—新太古代右所堡岩组; 6—断裂构造; 7—石墨矿; 8—采样位置

1—Paleoproterozoic Dongjingzi Formation; 2—Paleoproterozoic Taipingzhuang Formation; 3—Paleoproterozoic Xiabaiyao Formation; 4—Neoarchean Aijiagou Formation; 5—Neoarchean Yousuobu Formation; 6—fault structure; 7—graphite deposit; 8—sample location

1.1 变质地层

1.1.1 下白窑岩组

下白窑岩组主要分布于尚义县的黄土梁—沙卜窑—宣府夭—下白窑一带, 岩石建造与孔兹岩极为相似, 是克拉通高级变质区极为特征的一套浅色麻粒岩—角闪岩相沉积变质岩建造。下部为浅褐、红褐、灰白色石榴钾长变粒岩、石榴斜长浅粒岩、石榴二长浅粒岩夹含(石榴子石)石英岩; 中部为灰黄、红褐色矽线石榴钾长变粒岩、石榴斜长变粒岩或片麻岩夹灰白色石榴子石石英岩; 上部为灰白、浅肉红色矽线石榴斜长片麻岩、含石墨石榴斜长变粒岩或浅粒岩夹石榴子石石英岩及灰黄色含石墨黑云斜长二辉麻粒岩(图2a、2c)。

1.1.2 太平庄岩组

主要出露于崇礼红旗营子、太平庄、下山岔和赤

城六间房—上欧阳、马连口—丁字路—云州—北沟门, 总体呈近东西向带状展布。下部以黑云(角闪)斜长变粒岩、角闪黑云斜长变粒岩为主, 夹(含石墨、石榴子石)黑云斜长片麻岩、黑云角闪斜长片麻岩、(石榴)斜长角闪岩、大理岩及少量浅粒岩; 上部以二长浅粒岩、黑云斜长变粒岩为主, 夹含石墨黑云二长浅粒岩、含石墨黑云斜长变粒岩、大理岩(图2b、2d)。

1.1.3 东井子岩组

主要分布于康保县梁家营—怀安营一带, 主要岩石类型为石榴斜长片麻岩、石榴二长浅粒岩、石榴黑云斜长变粒岩, 其次是灰绿色绿帘石化含钾长透闪透辉岩、深灰色含十字石榴二云石英片岩、浅灰色含方解石石墨透辉钾长变粒岩、深灰色长石二云片岩、透闪透辉大理岩夹少量石英岩及透镜状含石墨透辉大理岩。

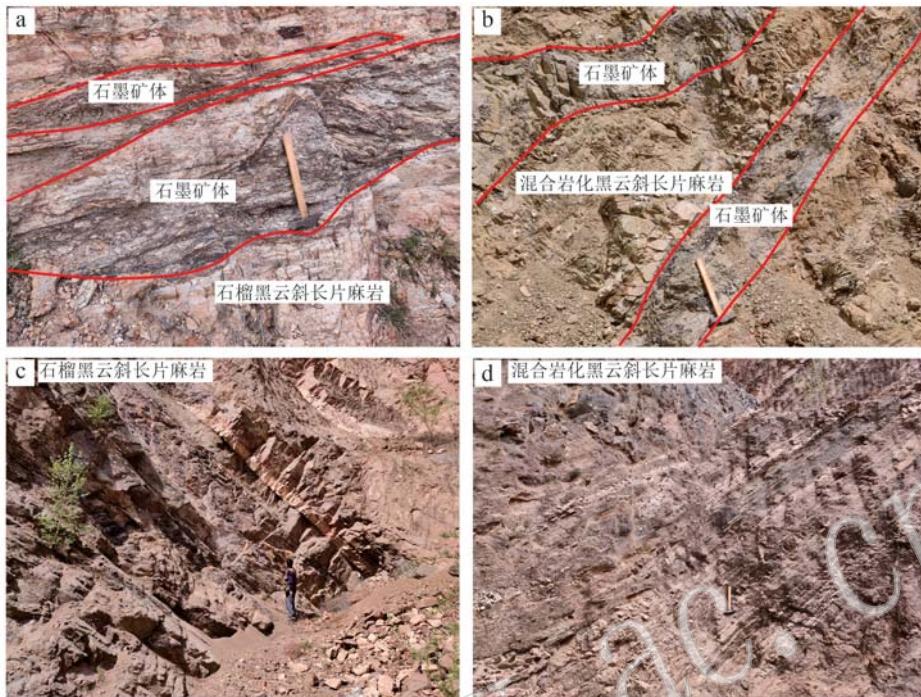


图2 下白窑岩组与太平庄岩组围岩与矿体特征

Fig. 2 Surrounding rock and orebody characteristics of the Xiabaiyao Formation and Taipingzhuang Formation

a—下白窑岩组石墨矿体呈似层状、透镜状；b—太平庄岩组石墨矿体呈似层状；c—下白窑岩组围岩宏观特征；d—太平庄岩组围岩
混合岩化特征

a—stratified and lenticular graphite ore body of Xiabaiyao Formation; b—stratified graphite ore body of Taipingzhuang Formation;
c—macroscopic characteristics of surrounding rock of Xiabaiyao Formation; d—migmatization characteristics of surrounding rock of
Taipingzhuang Formation

1.2 区域断裂

区域断裂对石墨矿床的空间展布具有一定的控制作用,主要体现在分区深大断裂对大地构造格局的控制作用。尚义-隆化区域断裂和康保-围场区域断裂控制的华北北缘隆起带(河北省区域地质调查研究所,2017),是本区最重要的晶质石墨矿集区。

1.2.1 康保-围场断裂

位于康保南-围场北一带,东西两端延入邻区,为中元古代-中三叠世三级构造单元的重要分界线之一,整体呈近东西向蛇曲状展布。断裂活动起始于古生代早期,中生代以来活动较弱,属于隐伏深大断裂带,是华北北缘中生代重要控矿断裂之一。该断裂为一复杂的强变形带,具有长期多期活动性、倾向与性质多变的特点,带内发育多期构造岩类。

1.2.2 尚义-隆化断裂

位于尚义-崇礼-赤城-丰宁-隆化一带,东西两端延入邻区,为不同时段四级与三级构造单元的重要分界线之一。整体呈近东西向展布,部分地

段呈蛇曲状摆动,为一复杂的强变形带。断裂活动始于太古宙末,延续至中生代,断裂活动比较强烈。它是由挤压破碎带、韧性剪切带及片理化带组成的多期活动的复杂断裂带。

1.2.3 沽源-张北断裂

沽源-张北断裂位于本区西北部,沿沽源北西大脑包-西五间房-张北二台镇-张北-尚义南槽碾一线呈北东向展布,局部呈北北东向展布,两端延入邻区,主体被新生代地层覆盖,对中生代火山岩和新生代的玄武岩有控制作用,为一较复杂的脆韧性变形带。

1.2.4 蔓菁沟-大庙断裂

位于蔓菁沟-西望山-赤城南-大庙-娘娘庙一带,呈北东-北东东-近东西向展布,东西两端延入邻区。该断裂为桑干-承德构造带的北西-北部边缘的分界断裂,为变质基底三级构造单元的重要分界线之一,为一复杂的强变形带,具有长期多期活动性、倾向与性质多变的特点。

2 样品分析方法

样品前期处理、主微量元素分析测试在河北省区域地质矿产调查研究所实验室完成, 主量元素测试采用熔片法 X 射线荧光光谱法(XRF)分析, 主要氧化物的分析相对误差小于 2%, 微量元素采用等离子质谱法(ICP-MS)分析, 相对误差低于 5%~10%。

碳同位素分析测试由北京科荟测试技术有限公司完成, 采用美国热电公司的 253plus、Flash EA 元素分析仪和 Conflo VI 多用途接口, 首先称量一定量的样品粉末和 6 mol/L 盐酸反应 24 h, 确保样品中的碳酸盐被完全反应掉。再经过中和、干燥之后, 称取 100 μg 样品在锡舟紧密包裹下送入氧化炉中, 在 960°C 的过氧环境下瞬间高温燃烧, 形成的 C、N、O、S 各成分混合气体在高纯氦气的运载下经还原转化成 $\text{CO}_2(\text{N}_2)$, 燃烧产生的所有气体在氦载气流下带入并通过分层充填 Cr_2O_3 、还原铜和镀银 Co_3O_4 的氧化还原反应管, 气体通过一根色谱柱(美国热电)将 CO_2 气体分开后进入质谱仪测试。标样为 B2151、

B2153 国际标准物质。分析精度可达到 0.2‰。

3 原岩建造及沉积环境分析

3.1 古元古代红旗营子岩群

本次研究样品主要采自出露红旗营子岩群的不同矿区, 在规模较大的矿体上采集了 6 件岩石地球化学分析样品, 所有样品均较为新鲜, 矿石中的石墨矿物未发生氧化作用, 岩性主要为含石墨石榴黑云斜长片麻岩, 镜下观察结果表明矿石主要的矿物种类有斜长石、石英、黑云母、石榴子石、石墨(图 3)。斜长石呈他形粒状, 总体定向排列, 可见环带结构, 晶内多见机械双晶、波状消光等受力现象; 石英呈他形粒状, 粒间镶嵌状接触, 部分集合体相对聚集呈条带状定向分布, 多具细粒化, 粒内具轻微波状消光; 黑云母呈片状, 相对聚集呈线痕状、断续线痕状定向分布, 局部置换石榴子石; 石榴子石呈他形粒状, 裂纹发育, 沿其裂隙发生蚀变形成绢云母。石墨呈鳞片-片状, 片径以 <1.0 mm 的为主, 长轴略显定向排列, 部分晶体弯曲变形。样品的主量元素和微量元素含量分析数据见表 1。

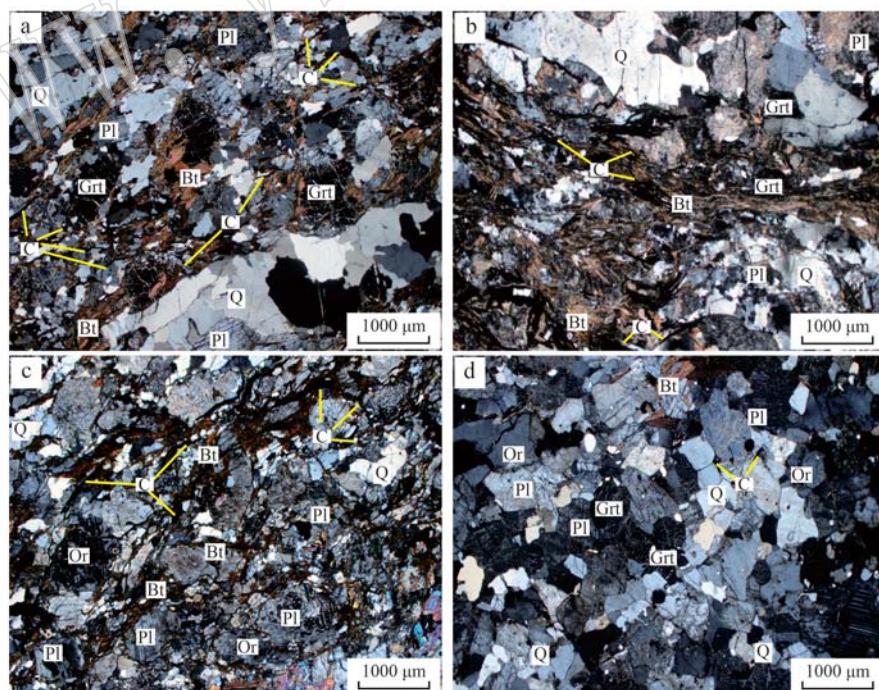


图 3 红旗营子岩群石墨石榴黑云斜长片麻岩(a、b)与下白窑岩组石墨石榴黑云二长片麻岩(c、d)的正交偏光显微镜下照片

Fig. 3 Microscopic photos of graphite garnet biotite plagiogneiss in the Hongqiyengzi Group(a, b) and graphite garnet biotite monzogneiss in Xiabaiyao Formation(c, d) under crossed nicols

Q—石英; Pl—斜长石; Grt—石榴子石; Bt—黑云母; C—石墨
Q—quartz; Pl—plagioclase; Grt—garnet; Bt—biotite; C—graphite

表1 红旗营子岩群与下白窑岩组含矿岩石主量($w_B/\%$)元素、微量元素($w_B/10^{-6}$)分析结果Table 1 Major ($w_B/\%$) and trace ($w_B/10^{-6}$) element compositions of ore-bearing rocks of the Hongqiyingzi Group and Xiabaiyao Formation

编号	红旗营子岩群						下白窑岩组				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
样号	YQ6	YQ7	YQ8	YQ9	YQ10	YQ11	YQ12	YQ13	YQ14	YQ15	YQ16
产地	海子洼	吕合堡	吕合堡	万隆店	万隆店	田家营	宣府夭	宣府夭	宣府夭	松树沟	松树沟
岩性	含石墨角砾状粉晶大理岩	含石墨石榴黑云斜长片麻岩	含石墨石榴黑云斜长片麻岩	蚀变石墨黑云长石片麻岩	蚀变石墨黑云长石片麻岩	含石墨石榴黑云斜长片麻岩	含石墨石榴钾长片麻岩	含石墨矽线石榴二长片麻岩	含石墨石榴黑云二长片麻岩	含矽线石榴石英岩	含石墨矽线钾长片麻岩
SiO ₂	6.85	67.26	68.11	59.46	64.76	65.07	66.69	70.88	61.89	73.76	72.82
TiO ₂	0.06	0.73	0.72	0.35	0.35	0.79	0.91	0.55	1.13	0.77	0.69
Al ₂ O ₃	1.82	14.00	13.45	14.87	13.19	14.82	18.03	14.92	18.07	14.64	13.71
Fe ₂ O ₃	0.67	2.02	1.38	12.14	9.48	1.31	0.55	0.51	7.80	2.12	0.50
FeO	0.12	3.22	4.28	0.48	0.62	4.62	4.02	2.68	0.12	0.42	2.18
MnO	0.03	0.07	0.11	0.01	0.03	0.10	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02
MgO	0.56	2.07	2.53	0.83	1.00	2.5	1.53	1.24	0.39	0.21	0.97
CaO	49.29	2.49	2.37	0.17	0.18	3.09	0.51	1.55	0.30	0.18	0.77
Na ₂ O	0.10	1.58	1.53	0.09	0.10	2.08	1.15	2.70	0.20	0.24	1.68
K ₂ O	0.13	1.61	2.34	3.16	3.41	2.45	5.33	3.25	3.87	3.17	5.36
P ₂ O ₅	0.07	0.12	0.13	0.14	0.07	0.13	0.06	0.04	0.03	0.04	0.03
烧失量	40.26	4.37	2.45	8.07	6.59	2.40	0.53	1.19	5.97	4.24	0.67
Σ	99.96	99.54	99.40	99.78	99.80	99.36	99.34	99.52	99.80	99.82	99.42
K ₂ O+Na ₂ O	0.23	3.19	3.87	3.25	3.51	4.53	6.48	5.95	4.07	3.41	7.04
K ₂ O/Na ₂ O	1.30	1.02	1.53	35.11	34.10	1.18	4.63	1.20	19.35	13.21	3.19
A/CNK	0.02	1.58	1.44	3.84	3.15	1.27	2.10	1.38	3.57	3.53	1.38
Cs	0.66	8.16	6.14	1.72	1.21	6.68	0.67	0.45	1.42	0.53	1.18
Rb	6.21	60.1	85.1	98.2	117.0	90.0	145.0	77.0	105.0	82.4	150.0
Sr	73	174	180	199	140	244	188	311	73	98	298
Ba	103	314	430	524	593	415	1217	902	645	591	2457
K	1 083	13 416	19 499	26 332	28 416	20 416	44 415	27 082	32 249	26 416	44 665
Ga	3.5	16.1	14.9	15.0	16.9	16.5	23.1	16.5	25.4	14.9	15.3
Nb	1.5	13.2	12.9	15.9	12.7	12.5	21.3	13.7	12.0	15.2	9.6
Ta	0.22	0.82	0.82	1.44	1.31	0.83	1.21	0.81	0.57	0.72	0.68
Zr	107	195	213	189	162	209	213	219	254	217	229
Hf	2.45	5.04	5.64	5.60	4.82	5.46	5.93	5.81	7.12	6.14	5.99
Th	11.90	6.86	9.63	12.50	13.30	8.22	12.50	2.54	12.90	12.30	3.99
V	58	107	105	208	146	110	99	68	165	69	64
Cr	15.9	83.8	70.6	72.4	61.4	98.9	42.6	67.8	131.7	81.6	37.3
Co	5.91	13.40	13.10	15.50	2.68	15.40	11.20	5.56	34.40	6.87	5.63
Ni	27.6	35.0	32.2	71.3	9.0	40.7	21.7	43.0	103.0	20.4	11.4
Li	8.9	59.9	29.7	43.2	38.0	28.8	12.9	9.5	32.9	85.2	15.4
Sc	2.7	18.5	15.5	13.4	9.0	20.5	7.2	13.7	12.4	11.2	8.5
U	1.18	0.85	1.01	5.12	2.69	1.08	1.04	0.83	1.58	1.57	0.59
Cu	15.1	32.5	31.2	141.0	87.6	37.2	11.9	22.2	113.0	21.5	6.1
Rb/K	5.73	4.48	4.36	3.73	4.12	4.41	3.26	2.84	3.26	3.12	3.36
Sr/Ba	0.71	0.55	0.42	0.38	0.24	0.59	0.15	0.34	0.11	0.17	0.12
U/Th	0.10	0.12	0.10	0.41	0.20	0.13	0.08	0.33	0.12	0.13	0.15
Sr/Cu	4.88	5.35	5.77	1.41	1.60	6.56	15.84	14.01	0.65	4.53	49.22
V/(V+Ni)	0.68	0.75	0.77	0.74	0.94	0.73	0.82	0.61	0.62	0.77	0.85
V/Cr	3.64	1.28	1.49	2.87	2.38	1.11	2.33	1.00	1.25	0.84	1.71
La	29.3	24.5	23.8	44.6	37.4	25.5	45.1	40.1	43.4	45.5	31.9
Ce	59.1	35.9	50.1	78.1	67.2	51.5	80.7	71.6	86.8	92.7	52.3
Pr	6.37	4.13	5.52	9.10	7.65	5.90	8.97	7.95	10.10	9.06	5.31

续表 1
Continued Table 1

编号	红旗营子岩群						下白窑岩组				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
样号	YQ6	YQ7	YQ8	YQ9	YQ10	YQ11	YQ12	YQ13	YQ14	YQ15	YQ16
产地	海子洼	吕合堡	吕合堡	万隆店	万隆店	田家营	宣府夭	宣府夭	宣府夭	松树沟	松树沟
岩性	含石墨角砾状粉晶大理岩	含石墨石榴黑云斜长片麻岩	含石墨石榴黑云斜长片麻岩	蚀变石墨黑云长石片麻岩	蚀变石墨黑云长石片麻岩	含石墨石榴黑云斜长片麻岩	含石墨石榴钾长片麻岩	含石墨矽线石榴二长片麻岩	含石墨石榴黑云二长片麻岩	含矽线石榴英岩	含石墨矽线钾长片麻岩
Nd	25.2	17.1	22.5	34.7	28.9	24.3	35.0	29.8	40.9	44.1	20.0
Sm	3.36	3.39	4.40	6.27	4.60	4.74	6.08	4.71	6.55	7.49	3.24
Eu	0.21	0.92	0.96	1.06	0.93	1.19	1.96	1.78	0.93	1.02	2.57
Gd	2.61	3.06	3.92	5.31	3.79	4.16	5.47	4.38	5.37	5.40	3.25
Tb	0.23	0.54	0.69	0.78	0.44	0.72	0.82	0.70	0.69	0.63	0.54
Dy	0.74	3.48	4.45	4.45	2.07	4.49	4.28	4.34	3.49	3.41	3.25
Ho	0.11	0.67	0.88	0.84	0.34	0.86	0.69	0.85	0.63	0.64	0.58
Er	0.37	2.32	2.58	2.52	1.18	2.85	2.08	2.86	1.77	2.06	1.69
Tm	0.06	0.35	0.43	0.42	0.15	0.42	0.29	0.45	0.27	0.31	0.27
Yb	0.27	2.15	2.65	2.58	0.85	2.63	1.70	2.77	1.54	1.85	1.62
Lu	0.05	0.35	0.44	0.42	0.14	0.43	0.27	0.44	0.25	0.30	0.26
Y	4.7	25.2	32.5	31.3	13.1	32.8	24.9	32.4	22.1	22.9	22.6
Σ REE	132.65	124.06	155.82	222.45	168.74	162.49	218.31	205.12	224.79	237.37	149.38
LREE/HREE	27.82	6.65	6.69	10.04	16.37	6.83	11.40	9.29	13.47	13.69	10.06
δ Ce	1.08	0.88	1.09	0.97	0.99	1.05	1.00	1.00	1.03	1.14	0.99
δ Eu	0.19	0.78	0.63	0.50	0.61	0.73	0.93	1.07	0.43	0.43	2.16

注: A/CNK = $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (摩尔比); Rb/K 值为实际值的 1000 倍; Σ REE 为稀土元素测试值总和, LREE/HREE、 δ Ce、 δ Eu 为球粒陨石标准化后计算值, 球粒陨石标准化采用 Sun 和 McDonough (1989)。

3.1.1 主量元素特征

岩石化学组成显示(表 1),除 1 号样品(YQ6)样品原岩为碳酸盐岩外,其余样品 SiO_2 含量 59.46%~68.11%,平均值 64.93%; Al_2O_3 岩石含量 13.19%~14.87%,平均值为 14.07%,显示出富铝特征; A/CNK 为 1.27~3.84, 平均值为 2.25, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 为 3.19%~4.53%, 平均值 3.67%, 均显示出富碱特征; $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 值主体为 1.02~1.53, $\text{K}_2\text{O}、\text{Na}_2\text{O}$ 含量近等, 万隆店矿区样品(YQ9、YQ10)受钾化蚀变影响, 其 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 值高达 35±。主量元素分析结果显示原岩有大量的陆源碎屑物质混入, 形成于浅海大陆架或陆相裂谷沉积环境(杨江海等, 2006)。

1 号样品(YQ6)样品原岩为碳酸盐岩, 本文不再对其进行原岩恢复投图, 其余样品投图结果见图 4。在 [(al+fm)-(c+alk)] - si 图解(图 4a)中, 2、3、6 号样品投入厚层泥岩区, 4、5 号样品投入砂岩区; 在 (Al+Fe+Ti)-(Ca+Mg) 图解中(图 4b), 2、3、6 号样品投入杂砂岩范围, 4、5 号样品投入亚杂砂岩附近; 在

A-C-FM 图解(图 4c)中, 2、3、6 号样品投入Ⅲ区碱土铝硅酸盐(原岩为中酸性火山岩)与Ⅱ区铁镁铝硅酸盐岩石亚类(原岩为铁质泥质岩)交界线附近, 4、5 号样品投入Ⅱ区铁镁铝硅酸盐岩石亚类(原岩为铁质泥质岩)内, 在 (al-alk)-c 图解(图 4d)中, 1 号样品落入Ⅰ区钙质泥灰岩中, 6 号样品落入Ⅱ白云质泥灰岩中, 3~5 号样品落入Ⅲ区黏土岩或黏土岩与白云质泥灰岩的混合区域。上述投图结果显示, 红旗营子岩群片麻岩类原岩主体由含钙质、白云质黏土质碎屑岩构成, 部分受蚀变影响, 略显火成岩特征。片麻岩类样品的碎屑岩成熟指数 [$\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$] MI 为 3.27~4.58, 平均值为 3.89, 砂岩成熟度 [$\text{SiO}_2 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$] SM 为 14.36~21.08, 平均值为 17.96, 表明岩石的成熟度较高; 硅质模数 ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$) AS 为 0.20~0.25, 平均值为 0.22, 均为砂岩或杂砂岩范畴(0.07~0.23)。投图结果总体反映红旗营子岩群原岩为沉积速度较缓的成熟度高的泥岩、钙质黏土质砂岩、砂岩等。

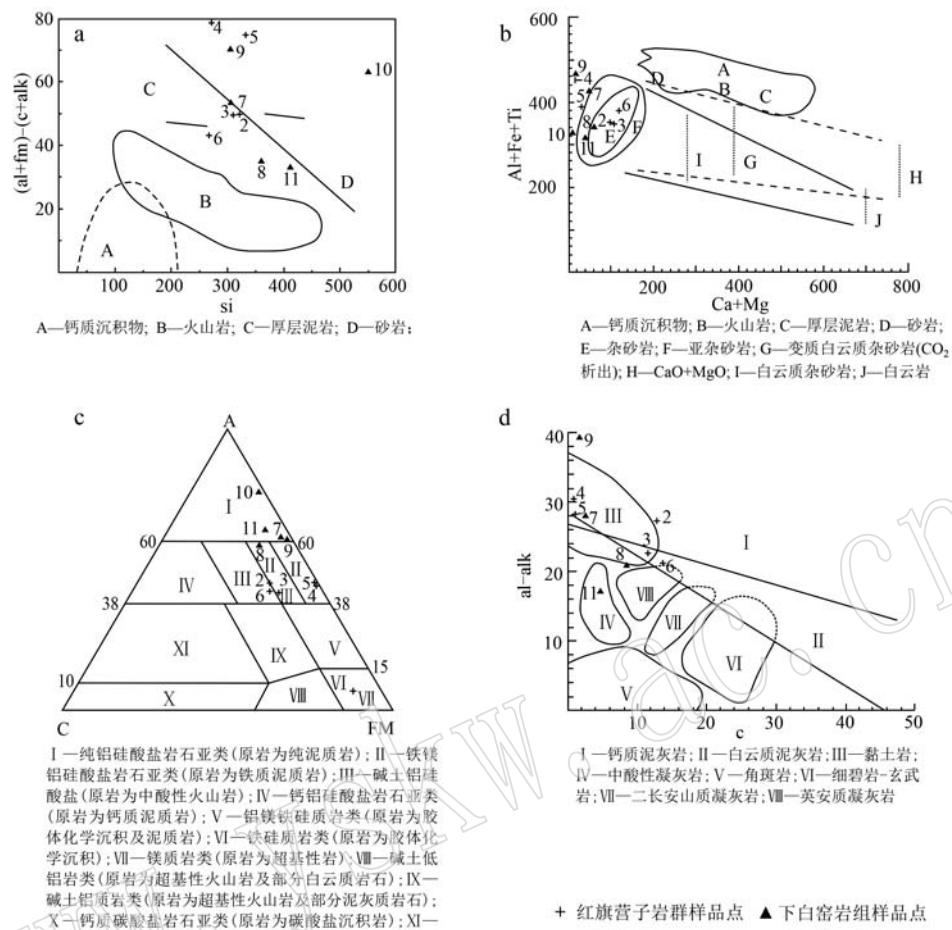


图4 红旗营子岩群与下白窑岩组变质岩原岩恢复图解(转引自王仁民等, 1987)

Fig. 4 Restoration diagrams of metamorphic protolith of the Hongqiyizhi Group and Xiabaiyao Formation
(after Wang Renmin et al., 1987)

3.1.2 微量元素特征

微量元素富集具有一定规律(图5), 具有富集大离子亲石Th及轻稀土元素La、Ce, 亏损大离子元素Rb、Ba、Sr, 高场强元素Nb、Ta, 常量元素Ti的特征。1 000 Rb/K值为3.73~5.73, 平均值为4.47, 样品总体显示微咸水(4~6)海陆交互相沉积环境特征(冯乔等, 2018); Sr/Ba值为0.24~0.71, 平均为0.48, 其中大理岩样品YQ6为0.71, 属半咸水(海陆交互相)环境产物, 其余片麻岩类样品均小于0.6, 显示淡水(陆相)沉积特征(王峰等, 2017); V/(V+Ni)值为0.68~0.94, 平均值为0.77, 其中5号样品(YQ10)为0.94, 具有还原环境特征, 其余样品均介于0.68~0.77之间, 显示弱氧化环境特征; V/Cr值为1.11~3.64, 平均值为2.13, 总体显示氧化-弱氧化环境特征(刘鑫等, 2021); U/Th值为0.10~

0.41, 平均值为0.18, 样品均<0.75, 显示氧化环境特征(张文正等, 2008; 付金华等, 2018; 陈超等, 2022; 詹宏宇等, 2023); Sr/Cu值为1.41~6.56, 平均值为4.26, 1.4、5号样品均<5, 显示温暖潮湿气候特征, 2、3、6号样品均介于5~10之间, 显示半潮湿-半干燥的气候特征(Ma et al., 2019)。微量元素特征研究表明, 研究区红旗营子岩群总体形成于温暖潮湿-半干燥气候环境下海陆交互相氧化-弱氧化沉积环境。

3.1.3 稀土元素特征

样品稀土元素总量介于 124.06×10^{-6} ~ 222.45×10^{-6} 之间, 平均为 161.04×10^{-6} , LREE/HREE值为6.65~27.82, 平均为12.40, 总体具有轻稀土元素富集、重稀土元素相对亏损特征, 配分图上曲线呈右倾型(图6)。 δCe 值为0.88~1.08, 平均值为1.01; δEu

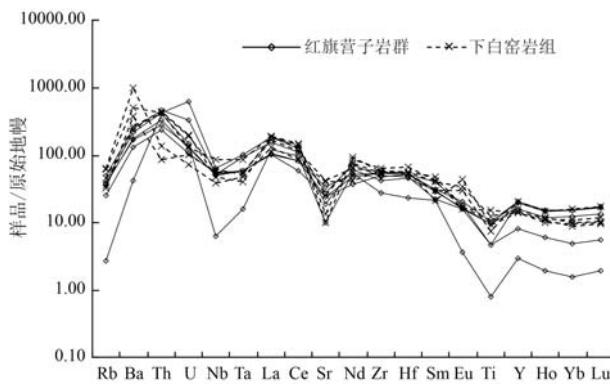


图5 红旗营子岩群与下白窑岩组含矿岩石原始地幔标准化微量元素蛛网图(原始地幔标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 5 Primitive mantle-normalized trace element spider diagram of ore-bearing rocks in the Hongqiyizingzi Group and Xiabaiyao Formation (after Sun and McDonough, 1989)

值为0.19~0.78,平均值为0.57。稀土元素配分曲线图整体显示出弱负铕异常而无铈异常,反映出原岩沉积过程中Eu受到氧化还原环境影响较明显,在氧化-弱氧化环境下造成元素流失(刘钦甫等,1998;杨兴莲等,2008)。

3.1.4 沉积环境

红旗营子岩群是研究区含石墨片麻岩、变粒岩、大理岩的重要产出层位,这些岩石多呈层状、似层状、互层状产出,显示了沉积层理包络面构造的特征。岩石化学投图及微量元素研究表明,红旗营子岩群原岩以泥岩、黏土质砂岩、砂岩及碳酸盐岩为主,局部富含有机质,碎屑岩成熟度总体较高,总体形成于温暖潮湿-半干燥气候下条件下海陆交互-滨海相氧化-弱氧化沉积环境。

3.2 古元古代下白窑岩组

本次研究工作于尚义县宣府夭、松树沟矿区采集了5件岩石地球化学分析样品,样品的主量元素和微量元素含量分析结果见表1。所有样品均较为新鲜,矿石中的石墨矿物未发生氧化作用,岩性主要为含石墨石榴黑云二长片麻岩与含石墨石榴钾长片麻岩。镜下观察结果表明矿石中主要的矿物种类有斜长石、钾长石、石英、黑云母、石榴子石、石墨(图3)。斜长石呈他形粒状,总体定向排列,具黏土化、绢云母化,部分可见环带结构,多见聚片双晶;钾长石呈他形粒状,颗粒间接触界限较平直,总体定向排列,具轻微高岭土化,零星可见绢云母化;石英呈他形粒状,总体定向排列,表面干净,粒内具轻微波状

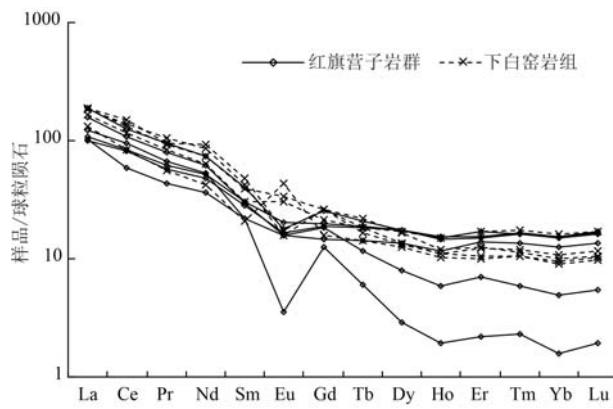


图6 红旗营子岩群与下白窑岩组含矿岩石稀土元素配分曲线(球粒陨石标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of ore-bearing rocks in the Hongqiyizingzi Group and Xiabaiyao Formation (after Sun and McDonough, 1989)

消光。黑云母呈片状相对聚集呈线痕状、断续线痕状定向分布;石榴子石呈他形粒状、近等轴粒状,表面裂纹发育,沿其裂隙发生蚀变形成黑云母;石墨主要呈鳞片-片状,片径以<1.0 mm为主,星散分布,长轴略显定向排列。

3.2.1 主量元素特征

岩石化学组成显示(表1), SiO_2 含量在61.89%~73.76%之间,平均值69.21%; Al_2O_3 岩石含量在13.71%~18.07%之间,平均值为15.87%,显示出富铝特征; A/CNK 为1.38~3.57,平均值为2.39, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ 为3.41%~7.04%,平均值5.39%,均显示出富碱特征; $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 主体为1.20~19.35,平均值8.32,具富钾特征,显示出原岩有大量的陆源碎屑物质混入,形成于浅海大陆架或陆相裂谷沉积环境。

在[(al+fm)-(c+alk)]-si图解(图4a)中,7号样品落入厚层泥岩与砂岩界线上,8、11号样品落入厚层泥岩区,9、10号样品落入砂岩区。在(Al+Fe+Ti)-(Ca+Mg)图解(图4b)中,8号样品投入杂砂岩范围,其余样品投入亚杂砂岩及其附近;在A-C-FM图解(图4c)中,8号样品投入Ⅱ区铁镁铝硅酸盐岩石亚类(原岩为铁质泥质岩)内,其余样品均投入Ⅰ区纯铝硅酸盐岩石亚类(原岩为纯泥质岩)内,在(al-alk)-c图解(图4d)中,9号样品落入Ⅰ区钙质泥灰岩中,7、8号样品落入Ⅲ区黏土岩中,11号样品落入Ⅳ区中酸性凝灰岩内。上述投图结果显示,下白窑岩组原岩主体由纯泥质岩石及含钙质、铁质黏土岩构成,11号样品可能有部分中酸性火山碎屑混入

或为热水沉积产物(Yamamoto, 1987)。样品的碎屑岩成熟指数[$\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$]MI为1.95~4.44,平均值为3.19,砂岩成熟度[$\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$]SM为10.29~21.63,平均值为13.88,表明岩石的成熟度较高;硅质模数($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)AS为0.19~0.29,平均值为0.23,其中7、9号样品落入含黏土碎屑岩或黏土岩范围($\text{AS}=0.27\sim0.37$),8、10、11号样品位于砂岩-杂砂岩范围($\text{AS}=0.07\sim0.23$)。上述指数总体反映下白窑岩组原岩为沉积速度一般的成熟度高的泥岩、黏土质砂岩、砂岩等。

3.2.2 微量元素特征

微量元素富集具有一定规律(图5),总体上,富集大离子亲石Ba、Th及轻稀土元素La、Ce,亏损大离子元素Sr和常量元素Ti;1000 Rb/K值为2.84~3.36,平均值为3.17,显示陆相淡水沉积环境特征; Sr/Ba 值为0.11~0.34,平均为0.18,均小于0.6,显示淡水(陆相)沉积特征; $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$ 值为0.61~0.85,平均值为0.73,总体显示弱氧化环境特征; V/Cr 值为0.84~2.33,平均值为1.42,显示氧化-弱氧化环境特征; U/Th 值为0.08~0.33,平均值为0.16,样品均<0.75,显示氧化环境特征; Sr/Cu 值变化较大,为0.65~49.22,平均值为16.85,总体显示半干燥-干燥炎热的气候特征。微量元素特征研究表明,研究区下白窑岩组总体形成于半干燥-干燥炎热气候环境下陆相氧化-弱氧化沉积环境。

3.2.3 稀土元素特征

样品稀土元素总量介于 149.38×10^{-6} ~ 237.37×10^{-6} 之间,平均为 206.99×10^{-6} ,LREE/HREE值为9.29~13.69,平均为11.58。总体具有轻稀土元素富集、重稀土元素相对亏损特征,配分图上曲线呈微右倾型(图6)。 δCe 值为0.99~1.14,平均值为1.03; δEu 值5号样品为2.16,为明显的正异常,其余样品为0.43~1.07,为负异常或无异常。上述特征反映出原岩沉积过程中Eu氧化-弱氧化环境下造成一定的元素流失,但局部由于热水沉积作用使沉积岩显示出明显的Eu正异常。

3.2.4 沉积环境

下白窑岩组变质岩石多呈韵律性互层产出,显示了韵律性沉积层理构造的特征,宏观上显示了沉积层理包络面构造的特征。岩石化学投图及主量元素研究表明,原岩以成熟度较高的泥岩、黏土质砂岩、砂岩、石英砂岩为主,局部富含有机质,总体形成于干燥炎热气候条件下的陆相-滨浅海的氧化-弱氧

化沉积环境,在沉积过程中伴有热水参与。

4 碳源属性

石墨矿的碳质来源一直是矿床成因分析的关键。前人研究的焦点问题在于早元古代能否有大量微生物繁殖,为形成中大型石墨矿床提供有机质来源;不同岩石类型与石墨成因之间的对应联系如何。区域变质形成的晶质石墨矿床,其碳元素来源长期存在有机碳和无机碳两种观点(Luque et al., 2012),针对这两种对立观点均有大量的沉积学、岩石学、矿相学以及同位素地球化学等多方面依据,导致部分认识尚未统一(陈衍景等,2000)。例如,内蒙古兴和石墨矿床的成因,早期研究认为该区石墨矿是由碳酸盐岩层经剧烈的区域变质作用结晶分离出石墨形成的(内蒙地质局203地质队,1961),也有研究认为是由富铁镁质及泥质的碳酸盐类沉积岩经剧烈区域变质作用及后期动力变质作用,使碳酸气化迁移而富集、重结晶,形成石墨矿床(沈宝琳,1980),均属无机成因观点;后期的研究中,结合地球化学分析认为石墨是由大量原始藻类遗体堆积后经成岩作用和变质作用而形成,属有机成因观点(王时麒,1989)。

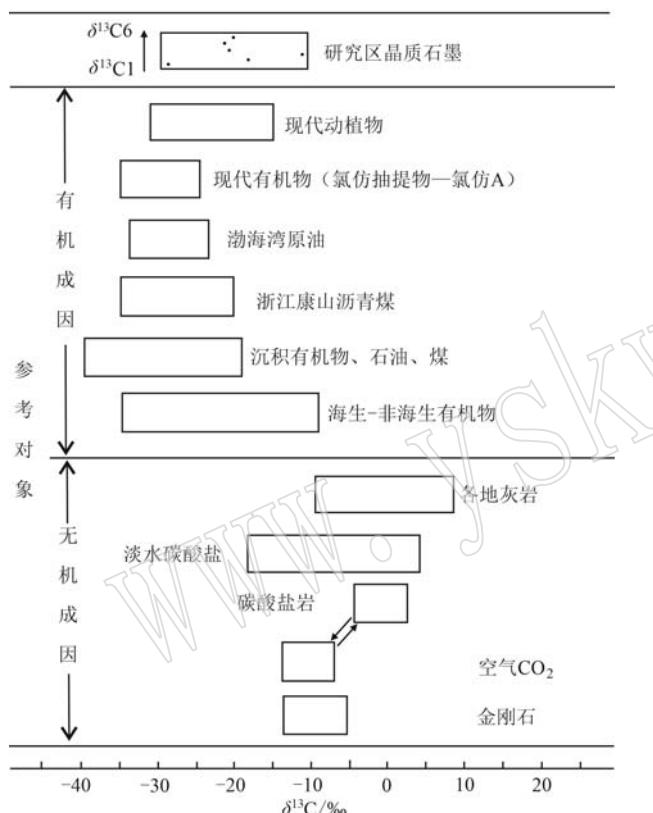
本次研究认为石墨的碳质来源,不能以石墨矿体围岩岩性等表面现象来定。因石灰岩也可能为生物成因,也含有有机质,所以,即使是分布在大理岩中的石墨,也不能证明它们的碳源是从碳酸盐岩石分解出来的无机碳,而是应该通过综合对比分析、相互验证可作为碳质来源判别依据的因素,如地质背景、原岩类型及构造地理环境和碳同位素地球化学特征等,最终确定其成因。前人对研究区各赋矿地层晶质石墨成矿的碳源供给研究缺少针对碳源属性的直接性证据,本次工作分别于义哈德、海子洼、后大兴德、田家营、宣府夭、松树沟矿区采集了6件样品进行了碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)分析,分析结果见表2。

碳同位素分析结果(表2)表明,各典型石墨矿床的石墨碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值总体范围为-28.49‰~-11.09‰,与有机成因的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围相近,与无机成因沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布范围差异较明显(图7)。晶质石墨矿体多呈层状、似层状和透镜状产出,与围岩产状整合一致,且界线多为渐变过渡或互层过渡关系,具有明显的原生沉积特征,矿体产出具有一定的层位规律,岩性特征均与含石墨的斜长

表2 研究区典型晶质石墨床样品碳同位素分析数据

Table 2 $\delta^{13}\text{C}$ values of the typical crystalline graphite deposits in study area

序号	样品编号	取样地点	岩石名称	地层单位	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\text{\%e}$
1	$\delta^{13}\text{C}1$	义哈德	含石墨角闪黑云斜长片麻岩	东井子岩组	-28.49
2	$\delta^{13}\text{C}2$	海子洼	含石墨黑云斜长片麻岩	东井子岩组	-17.73
3	$\delta^{13}\text{C}3$	后大兴德	含石墨大理岩	东井子岩组	-11.09
4	$\delta^{13}\text{C}4$	田家营	含石墨大理岩	东井子岩组	-22.60
5	$\delta^{13}\text{C}5$	宣府夭	含石墨石榴黑云斜长片麻岩	下白窑岩组	-22.93
6	$\delta^{13}\text{C}6$	松树沟	含石墨石榴黑云斜长片麻岩	下白窑岩组	-20.29

图7 典型石墨矿床与不同成因沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 值对比图

[据梁帅(2015)修改]

Fig. 7 Comparison diagram of $\delta^{13}\text{C}$ values of the typical graphite deposits and the sediment of different origin
(modified from Liang Shuai, 2015)

片麻岩、变粒岩、大理岩等有关,说明其原岩沉积具有一定的适宜于生物大量繁殖和聚集的古地理环境;鳞片状石墨均匀分布在矿石中,品位相对稳定,反映成矿物质没有发生过大规模的迁移运动,只是在前进的变质作用过程中,在有限的空间范围内重新组合、重新结晶形成石墨,因此碳质成分只能来源于原岩本身的原始沉积的有机碳。

5 成矿机制

研究区经历了五台-吕梁期的中深变质作用,为区内石墨矿的形成提供了必要的温压环境。前人研究表明,石墨矿的形成由一系列物理化学过程组成,其中两个基本环节是:有机碳裂解成单质碳和碳质结晶成石墨,这两个环节均需要大量的能量,并在一定的压力下完成(边敏等, 2018)。研究区为区域变质型石墨矿,含矿岩石为片麻岩类与变粒岩类,普遍含石榴子石,属高角闪岩相。对本区变质岩原岩恢复、沉积环境及原岩物质来源的分析结果显示,研究区古元古代变质岩原岩应为沉积岩,具有泥岩、砂岩、黏土质砂岩的特征,主要形成于温暖潮湿-半干燥海陆交互相-滨浅海相沉积环境。

古元古代早期-中期,区内沉积了一套相对稳定的海陆交互-滨浅海环境的碎屑岩建造,在稳定的滨浅海沉积环境,环境闭塞,底水停滞,被搬运到水体中的原始植物在积累和分解过程中,产生 H_2S 、 CH_4 等气体,使水体缺氧,有利于厌氧菌的生存和繁殖。分解后的有机碳保存在地层中,成为富含有机质的沉积物,为石墨矿形成提供了物质来源(汤贺军等, 2015, 2021; 马旭东等, 2019)。五台、吕梁运动导致早期地层发生了强烈的变形变质作用,达到高角闪岩相,使有机碳结晶形成鳞片状石墨晶体。

区域深大断裂对石墨矿床的空间展布具有重要的控制作用,主要体现在断裂对大地构造格局的控制作用。尚义-隆化断裂与康保-围场断裂控制的华北北缘隆起带,是古元古代晶质石墨矿集区。次级脆性断裂的差异升降作用可以将地下深处的含矿层上升到浅部,早期形成的石墨矿床在断裂的作用下进行着三维空间的再分配、再调整,形成现在的分布格局。

综上所述,集宁岩群下白窑岩组与红旗营子岩群太平庄、东井子岩组石墨矿受层位、岩相和岩性控制,矿源层为富含碳质的泥岩、砂岩、黏土质砂岩的碎屑岩类,经区域变质作用,使有机碳结晶形成石墨矿,并在断裂的控制下出露于地表或近地表。

6 结论

(1) 古元古代红旗营子岩群原岩为以泥岩、黏土质砂岩、砂岩及碳酸盐岩为主的岩石组合,局部富含有机质,碎屑岩成熟度总体较高,形成于温暖潮湿-半干燥气候条件下陆交互-滨浅海相氧化-弱氧化沉积环境。

(2) 下白窑岩组原岩为以成熟度较高的泥岩、黏土质砂岩、砂岩、石英砂岩为主的岩石组合,局部富含有机质,形成于半干燥-干燥炎热气候条件下陆相-滨浅海相氧化-弱氧化沉积环境,在沉积过程中伴有热水参与。

(3) 研究区典型石墨矿床的石墨碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值总体范围为 $-28.49\text{\textperthousand} \sim -11.09\text{\textperthousand}$,说明碳质成分来源于原岩本身的原始沉积的有机碳。石墨矿受层位、岩相和岩性控制,矿源层为富含碳质的泥岩、砂岩、黏土质砂岩的碎屑岩类,经区域变质作用,使有机碳结晶形成石墨矿,并在断裂的控制下出露于地表或近地表。

References

- Bian Min, Cheng Lin and Yao Jingqu. 2018. Thermodynamics research of graphite forming in regional metamorphic graphite deposits[J]. Mineral Resources and Geology, 32(1): 97~100 (in Chinese with English abstract).
- Chen Chao, Xiu Di, Wang Haimin, et al. 2022. Petrological characteristics, geochemical characteristics, and geological significance of sandstones in Changzhougou Formation, central sector of the Yanshan Mountains[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 41(4): 771~785 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Feng Qiao, Zhang Yao, Xu Zisu, et al. 2018. Geochemical characteristics and paleoenvironmental analysis of dark fine grained rocks of Wawukang and Shuinan formations in Jiaolai basin[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 37(1): 20~34 (in Chinese with English abstract).
- Fu Jinhua, Li Shixiang, Xu Liming, et al. 2018. Paleosedimentary environmental restoration and its significance of Chang-7 Member of Triassic Yanchang Formation in Ordos basin, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 45(6): 936~946 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Gaozhen, Li Yike, Wang Anjian, et al. 2017. Genetic features of dawudian graphite deposit in Urad Middle Banner, Inner Mongolia [J]. Earth Science Frontiers, 24(5): 306~316 (in Chinese with English abstract).
- Liang Shuai. 2015. Genesis Studies of Typical Crystalline Graphite Deposits, in the North China[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 1~125 (in Chinese with English abstract).
- Liang Yuqi, Zhao Yong, Wu Guangcun, et al. 2020. Research on Geochemistry characteristics and genesis of the graphite deposit in Xinrong District of Datong City, Shanxi Province[J]. Acta Geoscience Sinica, 41(6): 827~834 (in Chinese with English abstract).
- Liu Qinfu, Yang Xiaojie and Ding Shuli. 1998. Geochemistry of trace elements and REE on kaolinite rocks in Late Palaeozoic coalmeasures, North China[J]. Geochimica, 27(2): 196~203 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xin, Shang Ting, Tian Jingchun, et al. 2021. Paleo-sedimentary environmental conditions and its significance of chang 4+5 Member of Triassic Yanchang Formation in the Zhenbei area, Ordos basin, NW China[J]. Acta Geologica Sinica, 95(11): 3 501~3 518 (in Chinese with English abstract).
- Luque F J, Crespo-Feo E, Barrenechea J F, et al. 2012. Carbon isotopes of graphite: Implications on fluid history[J]. Geosciences Frontiers, 3(2): 197~207.
- Ma H H, Liu C Y, Zhang L, et al. 2019. Geochemical characteristics and depositional environment implications of sedimentary rocks in the Chang-7 Member of Yanchang Formation in the Ordos basin[J]. Geoscience, 33(4): 872~882.
- Ma Xudong, Zhong Yan, Chen Yali, et al. 2019. Sedimentary process controls on the graphite mineralized in the khondalite series, western North China Craton [J]. Geotectonica et Metallogenica, 43(6): 1 156~1 168 (in Chinese with English abstract).
- Ma Zhixin, Luo Maojin, Shi Hongliang, et al. 2022. Geological characteristics and genesis of crystalline graphite deposits in the North mar-

- gin of Upper Yangtze Block [J]. Geological Bulletin of China, 41(5): 857~872(in Chinese with English abstract).
- Mu Kebin, Lian Zhiyi and Wang Xueyin. 2019. Geological characteristics, metallogenetic conditions and prospecting signs of the baishitougou graphite deposit in the Southern margin of the Altun, Gansu [J]. Geology and Exploration, 55(3): 701~711(in Chinese with English abstract).
- Peng Suxia, Chen Xiangyang, Chen Junlu, et al. 2018. Metallogenetic geological characteristics and genesis of the graphite ore belt in East Junggar, Xinjiang[J]. Northwestern Geology, 51(4): 194~201(in Chinese with English abstract).
- Regional Geological and Mineral Resources Survey Institute of Hebei Province. 2017. The Regional Geology of China, Hebei Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~1 272(in Chinese).
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. Geological Society of London Special Publications, 42(1): 313~345.
- Tang Hejun, Zhang Baolin, Wu Zhenhan, et al. 2021. Geochemical characteristics and genetic mechanism of the Miaoping graphite deposit in the Mianxian County of Shaanxi Province[J]. Acta Geologica Sinica, 95(8): 2 510~2 520(in Chinese with English abstract).
- Tang Hejun, Zhang Baolin, Ye Rong, et al. 2015. Geological characteristics and genesis of the miaoping graphite deposit in Mian Country of Shaanxi Province[J]. Geology and Exploration, 51(3): 534~544(in Chinese with English abstract).
- Wang Feng, Liu Xuanchun, Deng Xiuqin, et al. 2017. Geochemical characteristics and environmental implications of trace elements of Zhifang Formation in Ordos basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 35(6): 1 265~1 273(in Chinese with English abstract).
- Wang Shiqi. 1989. Characteristics of ore-bearing formation and genesis of the Xinghe graphite deposit in Inner Mongolia[J]. Mineral Deposits, 8(1): 85~96(in Chinese with English abstract).
- Yamamoto K. 1987. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes[J]. Sedimentary Geology, 52(1~2): 65~108.
- Yan Lingya, Gao Shuxue, Chen Zhengguo, et al. 2018. Metallogenetic characteristics and metallogenetic zoning of graphite deposits in China [J]. Geology in China, 45(3): 421~440(in Chinese with English abstract).
- Yang Xinglian, Zhu Maoyan, Zhao Yuanlong, et al. 2008. REE geochemical characteristics of the Ediacaran-Lower Cambrian black rock series in Eastern Guizhou[J]. Geological Review, 54(1): 3~15(in Chinese with English abstract).
- Yang Jianghai, Du Yuansheng and Zhu Jie. 2006. Geochemical characteristics of the Lower Silurian Flysch greywacke in Zhenglu, Jingtai County, Gansu Province[J]. Geological Science and Technology Information, 25(5): 27~31(in Chinese with English abstract).
- Zhan Hongyu, He Qing, Zeng Fanglü, et al. 2023. Geochemical characteristics and geological implications of mudstones and sandstones at the top of the Upper Permian Xuanwei Formation on the western margin of Sichuan Basin[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 42(1): 83~103(in Chinese with English abstract).
- Zhang Wenzheng, Yang hua, Yang Yihua, et al. 2008. Petrology and element geochemistry and development environment of Yanchang Formation Chang-7 high quality source rocks in Ordos Basin [J]. Geochimica, 37(1): 59~64(in Chinese with English abstract).
- Zhang Xingkang, Fan Yupeng, Jin Song, et al. 2020. Geological characteristics and ore genesis of Houfangzi graphite deposit in Northwestern Hebei Province[J]. Geological Survey of China, 7(6): 20~26(in Chinese with English abstract).
- Zhao Houyue. 2017. Application of high-power induced polarization to exploration of graphite ore in Zhangjiakou [J]. Chinese Journal of Engineering Geophysics, 14(5): 546~551(in Chinese with English abstract).
- 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.
- 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).

附中文参考文献

- 边 敏, 程 林, 姚敬劬. 2018. 区域变质型晶质石墨矿石墨生成的热力学分析[J]. 矿产与地质, 32(1): 97~110.
- 陈 超, 修 迪, 王海敏, 等. 2022. 燕山中段常州沟组砂岩岩石学、地球化学特征及地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 41(4): 771~785.
- 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.

- 冯 乔, 张 耀, 徐子苏, 等. 2018. 胶莱盆地早白垩世瓦屋夼组、水南组元素地球化学特征与古环境分析[J]. 山东科技大学学报, 37(1): 20~34.
- 付金华, 李士祥, 徐黎明, 等. 2018. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组长7段古沉积环境恢复及意义[J]. 石油勘探与开发, 45(6): 936~946.
- 河北省区域地质矿产调查研究所. 2017. 中国区域地质志·河北志[M]. 北京: 地质出版社, 1~1 272.
- 姜高珍, 李以科, 王安建, 等. 2017. 内蒙古乌拉特中旗大乌淀石墨矿成因特征分析[J]. 地学前缘, 24(5): 306~316.
- 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, 1~125.
- 梁钰琦, 赵 永, 吴光存, 等. 2020. 山西省大同市新荣区石墨矿岩石矿物地球化学特征与成因[J]. 地球学报, 41(6): 827~834.
- 刘钦甫, 杨晓杰, 丁述理. 1998. 华北晚古生代煤系高岭岩微量元素和稀土元素地球化学研究[J]. 地球化学, 27(2): 196~203.
- 刘 鑫, 尚 婷, 田景春, 等. 2021. 鄂尔多斯盆地镇北地区延长组长4+5段沉积期古环境条件及意义[J]. 地质学报, 95(11): 3 501~3 518.
- 马旭东, 钟 焱, 陈雅丽, 等. 2019. 华北克拉通孔兹岩带内孔兹岩系沉积过程对石墨矿床成矿的控制[J]. 大地构造与成矿学, 43(6): 1 156~1 168.
- 马志鑫, 罗茂金, 师洪亮, 等. 2022. 上扬子陆块北缘晶质石墨矿地质特征及成因[J]. 地质通报, 41(5): 857~872.
- 穆可斌, 连志义, 王学银. 2019. 甘肃阿尔金南缘白石头沟石墨矿地质特征、成矿条件及找矿标志[J]. 地质与勘探, 55(3): 701~711.
- 内蒙古地质局203地质队. 1961. 内蒙古自治区兴和县黄土窑石墨矿普查-勘探报告[R].
- 彭素霞, 陈向阳, 陈隽璐, 等. 2018. 新疆东准噶尔地区石墨矿成矿特征及成因探讨[J]. 西北地质, 51(4): 194~201.
- 沈宝琳. 1980. 内蒙兴和石墨矿区控矿构造形迹的初步认识[J]. 建材地质, 1.
- 汤贺军, 张宝林, 吴珍汉, 等. 2021. 陕西勉县庙坪石墨矿床地球化学特征及成矿机制研究[J]. 地质学报, 95(8): 2 510~2 520.
- 汤贺军, 张宝林, 叶 荣, 等. 2015. 陕西勉县庙坪石墨矿床地质特征与成因初步探讨[J]. 地质与勘探, 51(3): 534~544.
- 王 峰, 刘玄春, 邓秀芹, 等. 2017. 鄂尔多斯盆地纸坊组微量元素地球化学特征及沉积环境指示意义[J]. 沉积学报, 35(6): 1 265~1 273.
- 王仁民, 贺高品, 陈珍珍, 等. 1987. 变质岩原岩图解判别法[M]. 北京: 地质出版社, 1~199.
- 王时麒. 1989. 内蒙兴和石墨矿含矿建造特征与矿床成因[J]. 矿床地质, 8(1): 85~96.
- 颜玲亚, 高树学, 陈正国, 等. 2018. 中国石墨矿成矿特征及成矿区带划分[J]. 中国地质, 45(3): 421~440.
- 杨兴莲, 朱茂炎, 赵元龙, 等. 2008. 黔东震旦系-下寒武统黑色岩系稀土元素地球化学特征[J]. 地质论评, 54(1): 3~15.
- 杨江海, 杜远生, 朱 杰. 2006. 甘肃省景泰正路下志留统复理石杂砂岩沉积地球化学特征[J]. 地质科技情报, 25(5): 27~31.
- 詹宏宇, 何 青, 曾方倡, 等. 2023. 四川盆地西缘上二叠统宣威组顶部泥岩、砂岩的地球化学特征及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 42(1): 83~103.
- 张文正, 杨 华, 杨奕华, 等. 2008. 鄂尔多斯盆地长7优质烃源岩的岩石学、元素地球化学特征及发育环境[J]. 地球化学, 37(1): 59~64.
- 张兴康, 樊玉朋, 靳 松, 等. 2020. 冀西北后坊子石墨矿地质特征及矿床成因[J]. 中国地质调查, 7(6): 20~26.
- 赵后越. 2017. 大功率激电在张家口地区石墨矿勘查中的应用[J]. 工程地球物理学报, 14(5): 546~551.
- 朱建江, 刘福来, 刘福兴, 等. 2021. 胶-辽-吉造山带辽河群石墨矿碳同位素特征及成因分析[J]. 岩石学报, 37(2): 599~618.