

河北省北部晶质石墨矿层岩(矿)石 地球化学特征与成因分析

翟大兴^{1, 2, 3)}, 石姝华¹⁾, 郑丽超¹⁾, 杨四路¹⁾,
邢金蕊¹⁾, 韩冀春¹⁾, 刘少普¹⁾

1) 河北省地球物理勘查院(河北省浅层地热能研究中心), 河北廊坊 065000;
2) 河北省地质矿产勘查开发局博士后科研工作站, 河北石家庄 050081; 3) 吉林大学地球科学学院, 吉林长春 130061

摘要: 晶质石墨是一种新兴战略矿产。近年在河北省北部发现了多处大中型晶质石墨矿床, 主要赋矿层位于新太古代崇礼上岩群、古元古代红旗营子岩群等, 具有良好的成矿潜力。通过系统的野外地质调查与采样、分析测试工作, 详细研究了赋矿层位的岩相学、地球化学特征, 并对碳质来源进行了分析。结果表明: 赋矿岩石主要为含石墨黑云斜长变粒岩、片麻岩与透辉岩, 原岩恢复以砂泥质碎屑岩、钙质沉积岩为主。主量元素含量变化较大, SiO_2 含量为 38.90%~80.42%, $\text{CaO}+\text{MgO}$ 为 2.05%~31.93%, Al_2O_3 为 1.50%~15.34%; 稀土元素含量为 79.1~321.4 $\mu\text{g/g}$, PAAS 标准化分布模式一般具有右倾或较平坦分布特征, δCe 略具负异常, 部分具有 δEu 异常。微量元素特征指示沉积环境为滨浅海环境, 部分地区存在富氧条件, 局部为还原环境或存在热液加入。石墨中碳同位素值为 $-26.0\text{\textperthousand}$ ~ $-20.7\text{\textperthousand}$, 主要来源于生物成因有机碳; 大理岩碳同位素值为 $-3.8\text{\textperthousand}$ ~ $1.1\text{\textperthousand}$, 主要来源于碳酸盐岩成因无机碳。区内晶质石墨矿层分布受到地层、岩性、岩相控制, 含矿有利层位为古陆边缘滨浅海相富含有机质的砂泥质碎屑岩、钙质沉积岩。矿床成因为沉积变质型矿床。

关键词: 华北板块北缘; 石墨矿; 地球化学; 微量元素; 碳同位素

中图分类号: P595 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2023.121201

Geochemical Characteristics and Genesis of Crystalline Graphite Ore Bed Rocks in Northern Hebei Province

ZHAI Daxing^{1, 2, 3)}, SHI Shuhua¹⁾, ZHENG Lichao¹⁾, YANG Silu¹⁾,
XING Jinrui¹⁾, HAN Jichun¹⁾, LIU Shaopu¹⁾

1) Hebei Institute of Geophysical Exploration (Hebei Shallow Geothermal Energy Research Center),
Langfang, Hebei 065000;
2) Post-Doctoral Research Workstation, Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration,
Shijiazhuang, Hebei 050081;
3) College of Earth Sciences, Jilin University, Changchun, Jilin 130061

Abstract: Crystalline graphite is an emerging strategic mineral. In recent years, several large- and medium-sized crystalline graphite deposits have been found in northern Hebei Province, with great mineralization potentiality in this area. The main ore-bearing horizons are Neoarchean Upper Chonglishang Group and Paleoproterozoic Hongqiyizhi Group. Through systematic field geological survey, sampling, analysis and testing, the petrography and geochemical characteristics of the ore-bearing horizon were studied in detail, and the carbon source was analyzed. The results showed that the main host rocks were graphite-bearing biotite plagioclase granulite, graphite-bearing biotite plagioclase gneiss, and graphite-bearing biotite plagioclase diopsides. The proto-rocks restoration are mainly argillaceous clastic and calcareous sedimentary rocks. The contents of main elements in

本文由河北省地质矿产勘查开发局地勘基金项目(编号: 454-0601-YBN-POZT)资助。

收稿日期: 2023-04-27; 改回日期: 2023-11-22; 网络首发日期: 2023-12-13。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 翟大兴, 男, 1983 年生。博士, 高级工程师。从事矿产勘查和区域地质调查工作。通信地址: 065000, 河北省廊坊市广阳道 93 号。E-mail: weinyuan@163.com。

graphite bearing strata vary greatly, with SiO_2 content of 38.90%~80.42%, $\text{CaO}+\text{MgO}$ of 2.05%~31.93%, and Al_2O_3 of 1.50%~15.34%. The content of rare earth elements is 79.1~321.4 $\mu\text{g/g}$. PAAS standardized distribution pattern generally has the characteristics of right leaning or relatively flat distribution. Some samples have slightly δCe negative anomaly and δEu anomaly. The characteristics of trace elements indicate that the sedimentary environment is a coastal and shallow sea environment, with oxygen rich conditions in some areas, reduction environment or hydrothermal addition in some areas. The carbon isotope value of graphite is $-26.0\text{\textperthousand}$ to $-20.7\text{\textperthousand}$, which mainly comes from biogenic organic carbon. The carbon isotope value of marble ranges from $-3.8\text{\textperthousand}$ to $1.1\text{\textperthousand}$, mainly derived from inorganic carbon of carbonate origin. The crystalline graphite ore bed in the area is controlled by stratum, lithology and lithofacies. The favorable ore bearing horizon is sandy argillaceous clastic rock and calcareous sedimentary rock rich in organic matter in the coastal shallow sea facies of the ancient continental margin. The deposit is a sedimentary metamorphic deposit.

Key words: northern margin of North China Plate; graphite ore; geochemistry; trace element; isotope of carbon

石墨是碳元素的一种结晶矿物，具有耐高温、导电、润滑、密度小、化学稳定性高及高可塑性等特性，因而，被广泛应用到耐火材料、钢铁冶金、润滑剂以及新材料、电子信息产业等领域，是重要的新兴战略矿产(刘敬党等, 2017)。中国石墨矿床分布十分广泛，类型齐全，2021年中国晶质石墨查明储量7 826.33万t(中华人民共和国自然资源部, 2022)，居世界前列。中国石墨资源分布于180余个矿区，25个省区(肖克炎等, 2016)。成矿时代主要形成于元古代和太古代；空间上多为古老陆块边缘，而华北克拉通周缘晶质石墨储量占全国70%以上(李超等, 2015；颜玲亚等, 2018)。华北板块北缘含石墨岩(矿)石主要为石墨片麻岩、石墨透辉岩、石墨大理岩和混合岩化石墨片岩，沉积成因的层状、似层状孔兹岩系是其重要赋矿层位(陈衍景等, 2000；马旭东等, 2019；朱建江等, 2021)。石墨碳同位素表明碳质成因以有机成因为主，少量无机成因(陈衍景等, 2000；马旭东等, 2019；谭均, 2019；张艳飞等, 2020；朱建江等, 2021)。对区内石墨矿的碳质来源和成矿机制等认识尚存在较大分歧。

河北省北部位于华北陆块北缘成矿带，成矿地质条件优越，与之处于相同成矿带的内蒙古、山西

均分布有大型石墨矿床(梁帅, 2015)。近年，在张家口义哈德(齐新国等, 2017)、海子洼、康保万隆店(杜登峰等, 2019)等地区实现石墨找矿突破，区内成矿潜力巨大；对本区石墨矿床的成矿规律、矿床成因等方面的研究尚处于起步阶段(梁钰琦等, 2020；段炳鑫等, 2023)。本研究以赋矿层位矿石及围岩为研究对象，通过岩相学、主微量元素及C-O同位素等方面研究，限定碳质来源与成矿机制，探讨成矿物质形成的古地理环境。

1 区域地质概况

研究区构造位置位于华北板块北缘隆起带中段及燕辽裂陷带北部(图1)。以尚义—隆化—平泉断裂为界，北侧地层主要为新太古代—古元古代变质表壳岩、中生代火山沉积及第四纪地层；南侧除以上地层外，还分布有中—新元古代、古生代海相碳酸盐岩-碎屑岩沉积建造。河北省北部含晶质石墨层位集中于新太古代—古元古代变质地层(表1)，主要为红旗营子岩群、上崇礼岩群，其次为集宁岩群、桑干岩群、迁西岩群、下崇礼岩群及其他变质地层中局部分布，岩性特征见表1。

表1 河北省北部新太古代—古元古代主要含石墨地层及其矿床(或矿点)

Table 1 Main graphite-bearing strata and oredeposits in Neoarchean–Paleoproterozoic in northern Hebei Province

时代	地层名称	主要岩性特征	主要分布区	主要矿床(点)
古元古代	红旗营子岩群	黑云斜长变粒岩为主，夹有黑云角闪斜长变粒岩、角闪斜长变粒岩、浅粒岩及大理岩等，局部夹有少量斜长角闪岩及磁铁石英岩	冀西北、冀北	义哈德、海子洼、万隆店、后大兴德
	Pt ₁ ² H			
	Pt ₁ ¹ J	浅色富铝的泥砂质沉积变质岩		松树沟、蔓菁沟
新太古代	上崇礼岩群	高角闪岩相变质基性岩系组成，夹有少量的角闪黑云或黑云角闪斜长变粒岩及少量磁铁石英岩透镜体	冀西北、冀北	王营—塔沟、梁底下、艾家沟、雀儿沟
	Ar ₃ ³ C ²			
古代	下崇礼岩群	角闪岩相黑云斜长片麻岩、黑云斜长变粒岩为主，夹斜长角闪岩、斜长浅粒岩及磁铁石英岩透镜	冀西北、冀北	大岔沟
	Ar ₃ ² C ¹			
古代	桑干岩群	紫苏斜长变粒(片麻)岩、角闪二辉斜长麻粒岩、紫苏石榴二长片麻岩为主，夹磁铁角闪石英岩	冀西北	大岔沟
	Ar ₃ ¹ S			
期	迁西岩群	二辉或紫苏斜长麻粒岩、紫苏黑云或黑云紫苏斜长片麻岩为主，夹磁铁石英岩	冀东	楼子山
	Ar ₃ ¹ Q			

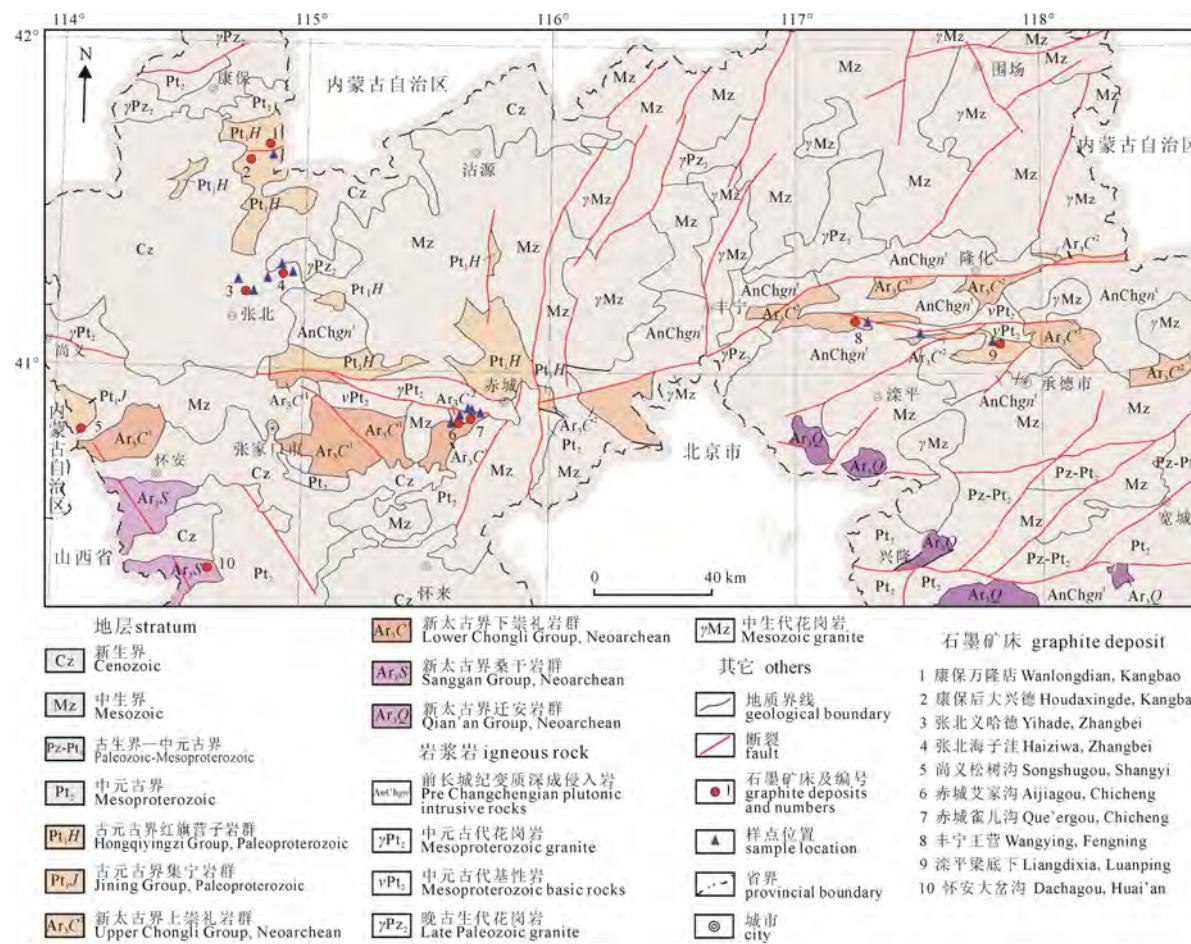


图 1 研究区含石墨地层分布与样点位置简图

Fig. 1 Distribution of graphite-bearing strata and sample location in the study area

2 赋矿层位与矿体(化)特征

康保地区主要成矿地层古元古代红旗营子岩群东井子岩组, 已发现康保县万隆店、后大兴德等矿床, 及阎油坊、脑包地等矿化点。赋矿层位岩性组合: 下部主要为富含石榴子石黑云斜长变粒岩、浅粒岩; 中部以含石墨黑云斜长变粒岩为主, 所夹石墨矿层厚度 2.96~78.67 m, 矿体长 860~2 280 m, 平均品位 3.22%; 上部以黑云斜长(或二次)变粒岩、含石榴黑云斜长变粒岩、含石墨角闪变粒岩为主。

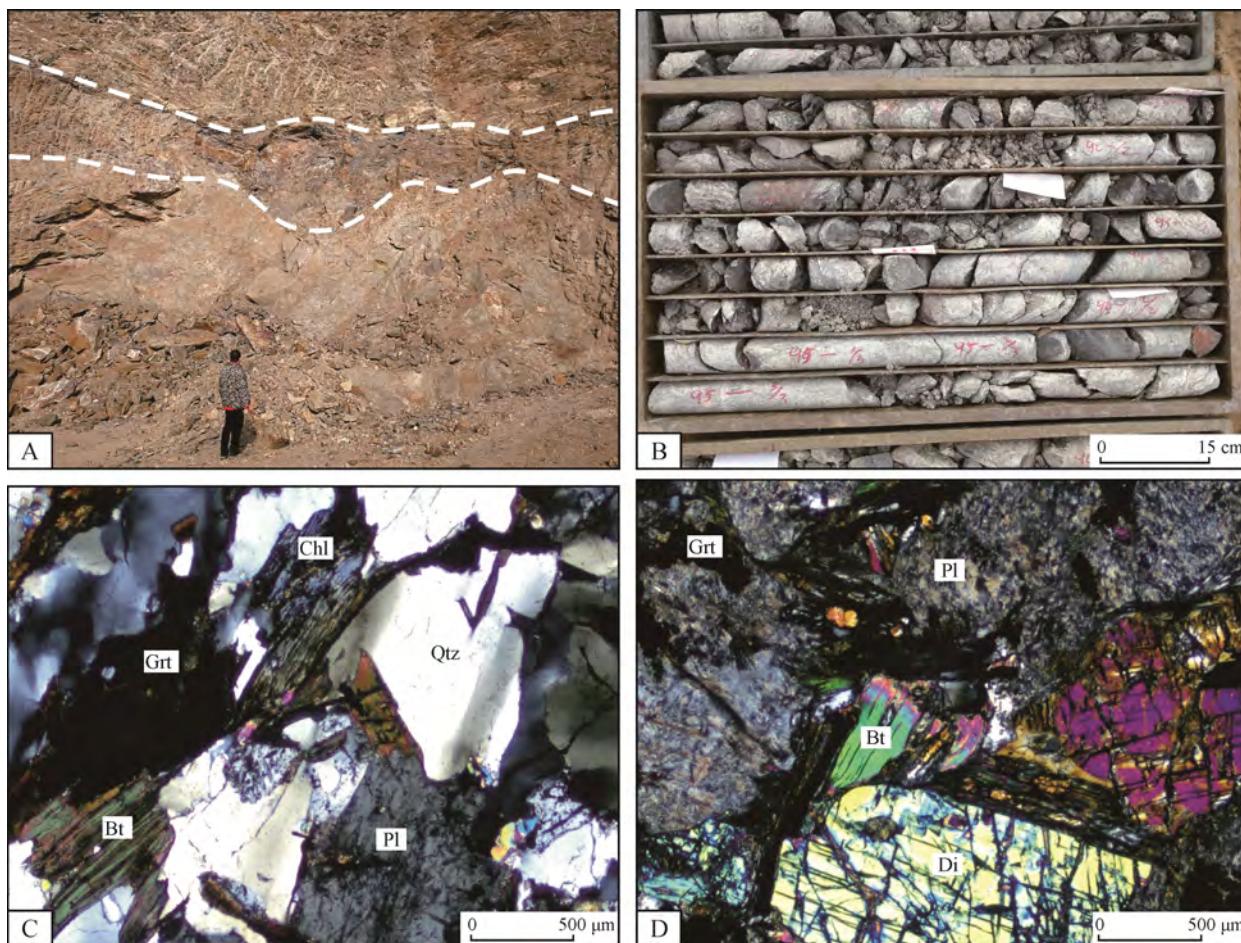
张北地区主要成矿地层古元古代红旗营子岩群太平庄岩组, 已发现张北县义哈德、海子洼等矿床, 张北县蒋万库、西小淖、许清房等矿化点。赋矿层位岩性组合: 下部主要为含石榴斜长角闪岩; 中部为蛇纹石化(含透辉石)大理岩、含石墨黑云斜长变粒岩、黑云角闪片岩等(图 2), 为主要赋矿层位, 矿层厚度 2.26~21.16 m, 矿体长 200~3 346 m, 平均品位 3.48%; 上部为石榴黑云变粒岩夹角闪片岩、含石墨黑云透辉变粒岩。

赤城及周缘地区主要成矿地层为新太古代上崇礼岩群艾家沟岩组, 其次为古元古代红旗营子岩群太平庄岩组。矿层埋深浅, 多出露于地表。区内

已发现赤城县艾家沟、东水泉、雀沟等中小型矿床, 崇礼县摆察、南泥沟、红旗营等矿化点。赋矿层位岩性组合: 下部深灰色含石榴石斜长角闪岩夹透镜状、似层状大理岩, 上部含石墨黑云斜长片麻岩, 局部夹含石墨黑云斜长透辉岩, 顶部剥蚀。石墨赋存于黑云斜长片麻岩、黑云斜长透辉岩(图 2)等岩性中, 矿层厚 3.25~33.19 m, 矿体长 177~1 020 m, 品位 3.19%~5.76%。

丰宁凤山—滦平一带主要含矿地层为新太古代上崇礼岩群艾家沟岩组, 区内已发现丰宁王营、滦平梁底下等石墨矿床及多处石墨矿点(团榆树、红石砬等)。赋矿层位岩性组合: 下部透镜状、似层状大理岩, 中部绢云石英片岩、斜长黑云片岩, 上部为黑云斜长变粒岩、二长变粒岩、浅粒岩等; 石墨主要赋矿层位为各类片岩, 其次为变粒岩和大理岩(表 2), 矿层厚 0.90~16.10 m, 矿体长 70~420 m, 品位 2.62%~4.61%。

研究区内石墨呈鳞片状, 主要为稀疏浸染状、浸染状构造, 局部呈团块状, 石墨含量 1.0%~8.2%。石墨矿石片径各级所占比例: >0.3 mm 者占 44.5%、0.18~0.3 mm 者占 30.4%, 0.15~0.18 mm 者占 8.9%; <0.15 mm 者占 16.2%。



A—艾家沟岩组含石墨地层露头, 赤城县艾家沟; B—钻孔揭露太平庄岩组含石墨地层, 张北县海子洼, HZK2 孔 138.25—144.50 m;
C—含黄铁石墨黑云斜长片麻岩(ZB-2), 张北县蒋万库太平庄岩组; D—含黄铁石墨黑云斜长透辉岩(CC-2),
赤城县雀儿沟艾家沟岩组。Qtz—石英; Pl—斜长石; Bt—黑云母; Di—透辉石; Chl—绿泥石; Grt—石墨。

A—Aijiagou Formation graphitic outcrop, Aijiagou village of Chicheng County; B—graphite-bearing strata of Taipingzhuang Formation revealed borehole, Haiziwa village of Zhangbei County, HZK2 hole 138.25—144.50 m; C—pyrite-bearing graphite biotite plagioclase gneiss (ZB-2), Taipingzhuang Formation, Jiangwanku village of Zhangbei County; D—pyrite-bearing graphite biotite plagioclase diopside (CC-2), Aijiagou Formation, Que'ergou village of Chicheng County.
Qtz—quartz; Pl—plagioclase; Bt—biotite; Di—diopside; Chl—chlorite; Grt—graphite.

图 2 河北省北部主要含石墨岩石野外与镜下特征

Fig. 2 Field and microscopic characteristics of main graphitic rocks in northern Hebei Province

3 样品采集与分析测试

3.1 样品采集与预处理

样品采集对象为河北省北部主要石墨含矿层位与部分石墨矿床矿体, 分布在剖面露头、探槽、矿场及钻孔岩心, 样品较为新鲜。采集部位包括赋矿岩层及相邻上下层位。样品命名: 采样地点+采样点或层位; 钻孔样品来自张北海子洼石墨矿床, 命名采用钻孔号+采样深度。

固定碳样品和化学分析样品去风化表皮后粉碎加工分析。石墨粒径分析由磨片后显微镜下统计分析, 每块样品统计粒径数>400 个。稳定同位素分析时先对石墨矿石进行单矿物挑选, 然后进行其碳同位素分析; 大理岩则挑选无碳酸盐脉岩块, 粉碎成细块后再次挑选, 而后粉碎成粉末。

3.2 分析测试

样品前期处理、薄片鉴定、主微量元素由河北省地球物理勘查院中心实验室完成, 固定碳含量分析由河北省区域地质调查院实验室完成, 碳同位素分析由核工业北京地质研究院实验室完成。主量元素测试采用熔片法 X-射线荧光光谱法分析(表 2), 分析相对误差优于 3%, 微量元素采用等离子质谱法(表 3), 分析相对误差优于 10%。固定碳分析采用硝酸处理-烧碱石棉吸收重量法(表 2), 分析误差小于 0.2%。碳同位素分析采用 MAT 系列稳定同位素质谱仪(表 4), 分析误差小于 0.1‰。石墨碳同位素: 将一定量的挑纯石墨样品和 6 mol/L 的盐酸反应 24 h 去除碳酸盐, 在经反复冲洗、干燥后送氧化炉, 使石墨全部氧化成 CO₂, 经提纯封装后送入质谱仪分析测试。大理岩碳氧同位素分析采用正磷酸盐法,

表 2 河北北部主要含石墨矿层岩石主要元素含量与尼格里值表(元素含量/%; 尼格里值, 无量纲)

序号	样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	灼失量	总和	固定碳	al	fm	c	alk	si	岩性
1	HZK1-272	63.12	15.11	0.88	1.57	5.32	1.68	3.11	2.58	2.09	0.104	0.074	2.89	3.59	99.82	—	36.0	41.9	7.3	14.9	255.2	含石墨黑云石榴斜长变粒岩
2	HZK1-265	63.87	15.34	0.64	0.67	5.75	1.78	3.07	2.36	2.50	0.107	0.045	2.55	3.07	99.83	—	36.4	40.2	7.7	15.8	257.0	黑云石榴斜长变粒岩
3	HZK2-240	59.00	13.08	0.87	2.80	5.41	4.07	4.68	3.69	0.90	0.097	0.150	3.28	4.44	99.77	2.23	26.6	47.2	15.1	11.1	203.6	含石墨黑云斜长变粒岩
4	HZW-1	38.90	1.50	0.14	4.23	1.47	26.09	5.84	0.15	0.10	0.195	0.042	1.90	20.94	99.76	6.71	2.1	31.4	66.1	0.5	91.9	石墨透辉岩
5	ZB-2	67.41	13.46	0.68	2.45	3.43	1.21	2.15	2.11	2.18	0.060	0.043	2.38	4.23	99.80	1.11	38.4	38.6	6.3	16.7	326.4	含黄铁石墨黑云斜长变粒岩
6	FS-1-1	80.42	6.52	0.19	3.03	0.81	2.04	3.00	1.41	0.21	0.068	0.035	1.35	2.13	99.94	0.29	26.3	51.2	15.0	7.6	550.2	含石墨磁铁绢英岩
7	FS-2-1	65.09	12.95	0.50	6.58	0.47	1.43	1.22	2.81	2.09	0.024	0.058	2.73	6.58	99.85	2.28	37.8	35.6	7.6	18.9	322.9	含石墨磁铁绢英岩
8	LP-1	51.25	12.32	0.40	2.40	0.62	13.14	2.30	3.03	1.51	0.043	0.033	1.31	12.75	99.87	3.33	23.8	19.0	46.1	11.1	167.9	含石墨斜长透辉岩
9	CC-1-1	67.08	13.71	0.62	1.16	0.37	0.90	1.16	3.36	2.81	0.029	0.031	1.65	8.65	99.90	—	48.0	17.4	5.7	28.9	398.4	石墨黑云斜长片麻岩
10	CC-1-2	57.89	13.76	0.66	2.08	0.32	4.36	1.44	5.23	1.77	0.031	0.043	2.35	12.27	99.88	6.13	37.1	18.4	21.4	23.1	265.1	石墨黑云斜长透辉岩
11	CC-2-1	58.80	14.74	0.55	4.50	1.48	0.94	2.64	7.01	0.92	0.035	0.062	2.65	7.98	99.82	3.24	36.7	36.4	4.2	22.7	248.7	含黄铁石墨黑云斜长透辉岩
12	CC-3	57.70	12.41	0.40	3.25	1.29	7.14	4.64	3.79	1.02	0.050	0.074	2.98	7.98	99.89	0.98	25.3	36.3	26.5	11.8	200.0	含石墨黑云斜长透辉岩
13	CC-4	52.28	10.79	0.35	2.70	1.25	11.47	7.05	1.75	2.07	0.058	0.071	2.57	9.90	99.89	1.31	18.0	38.5	34.7	8.8	147.7	含石墨黑云斜长透辉岩
14	CC-5-1	56.54	12.31	0.35	2.49	1.07	11.04	7.51	3.00	1.56	0.049	0.074	1.18	3.77	99.88	3.71	19.9	38.4	32.4	9.4	154.9	含石墨透辉斜长变粒岩
15	CC-5-2	56.60	8.98	0.32	2.32	1.19	13.13	9.19	3.77	1.00	0.054	0.075	1.71	3.12	99.88	—	13.5	42.0	35.9	8.6	144.3	含石墨透辉斜长变粒岩

注: “—”表示未测试; al=100al'/Σ; c=100c'/Σ; alk=100alk'/Σ; fm=100fm'/Σ; Σ=al'+c'+fm'+alk'; al'=Al₂O₃+Cr₂O₃(分子数, 以下化学式均代表分子数); fm'=FeO+2Fe₂O₃+MnO+MgO+NiO; c'=CaO+BaO+SrO; alk'=K₂O+Na₂O+Li₂O; si=100×SiO₂分子数/Σ。

经挑选、粉碎、烘干后,用无水磷酸与碳酸盐矿物完全反应,生成CO₂达测试条件后进行质谱分析。

4 结果

4.1 主量元素

研究区主要含石墨矿层岩性差异较大,同时不同岩性主量元素变化较大。其中SiO₂含量为38.90%~80.42%,绢英岩中含量高而透辉岩中含量低;CaO+MgO含量2.05%~31.93%,绢英岩中含量低而透辉岩中含量高;Al₂O₃含量1.50%~15.34%,绢英岩中含量低而含石榴黑云斜长变粒岩中含量高;Fe₂O₃+FeO含量为1.53%~8.21%,K₂O+Na₂O含量为0.25%~7.93%,同类型及不同类型岩性间差别均较大。

4.2 稀土与微量元素

研究区样品中稀土元素含量为79.1~321.4 μg/g,均值为177.1 μg/g;其中黑云母变粒岩中稀土含量较高而透闪岩中稀土含量较低。对稀土元素进行PAAS标准化(Taylor et al., 1985),PAAS标准化后的稀土元素模式一般具有右倾或较平坦分布特征(图3),LREE/HREE比值介于0.54~1.58之间;δEu值介于0.7~2.07之间,多数具正异常,部分样品δEu值无明显异常(HZK1-272)或略具负异常(ZB-2);δCe值介于0.79~0.97之间,略具负异常;Y无明显异常。

微量元素含量、比值对其原岩特征与沉积环境等具有重要指示意义,含量值见表3。Rb/Sr值为0.046~1.67,Sr/Ba值为0.081~0.61,Th/U值为2.06~14.7,Zr/Y值为3.48~29.1,Nb/Ta值为6.62~28.7。

4.3 碳同位素

本次研究共分析测试了10件研究区部分层位的石墨及大理岩样品的碳(氧)同位素组成(表4)。该地区石墨的碳同位素组成有以下特点:石墨矿层中石墨碳同位素组成变化相对较小,碳同位素值为-26.0‰~ -20.7‰;大理岩的碳同位素组成变化范围为-3.8‰~1.1‰。

5 讨论

5.1 原岩恢复与沉积组合

从野外观测来看,大理岩多呈层状、透镜状、透镜层状产出,局部明显发育变余砾屑结构和变余纹层构造;斜长角闪岩夹层中局部可见变余气孔、杏仁构造;变粒岩与浅粒岩的微细互层状构造,镜下观察偶见的变余砂状结构、变余层理构造;均表明岩层的沉积及火山、火山沉积成因。同时,采用西蒙南投图方法(Symonter, 1953),对采集的冀北地区变质岩进行原岩恢复(表2,图4)。

张北地区,原岩沉积特征为以砂泥质碎屑岩为主,夹碳酸盐岩沉积组合;康保地区沉积特征与张北相近。丰宁凤山、滦平地区,沉积组合相近,其原岩为砂质泥岩、钙质沉积岩;岩性组合下部为中基性-中酸性火山岩建造,上部为泥砂质、泥质碎屑岩为主夹碳酸盐岩;石墨矿化位于上部。

赤城地区,原岩可分为三组:即砂泥质碎屑岩,火山岩及钙质沉积岩。沉积建造特征为,下部为中基性火山岩与泥质沉积互层,局部夹碳酸盐岩沉积;上部以含碳酸盐岩的砂泥质碎屑岩沉积为主,夹中酸性火山岩及碳酸盐岩。含石墨地层主要赋存于上部地层中。

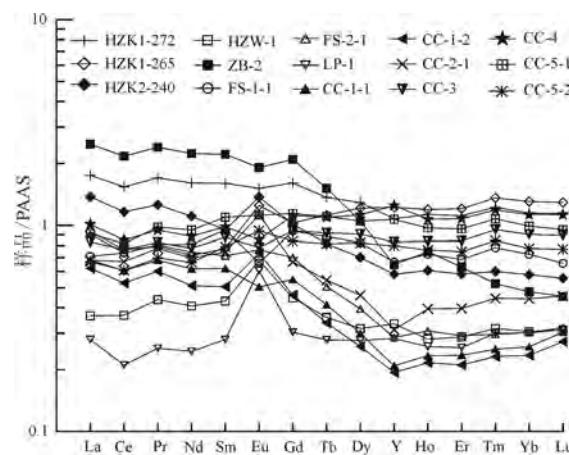
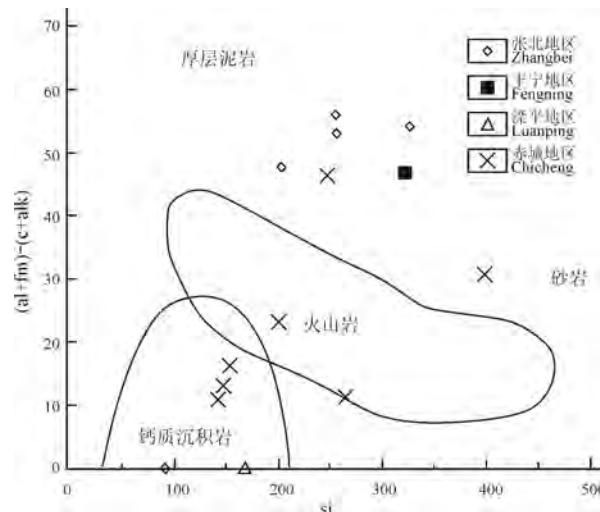


图3 河北省北部主要含石墨矿层岩石的稀土元素PAAS 标准化图解

Fig. 3 PAAS standardization diagram of rare earth elements in main graphitic ore beds in northern Hebei Province



al、fm、c、alk、si含义及计算方法见表2。

The meanings and calculation methods of al, fm, c, alk, and si are shown in Table 2.

图4 河北省北部主要含石墨矿层岩石的(al+fm)-(c+alk)对si的图解(底图据 Symonter, 1953)

Fig. 4 Diagram of (al+fm)-(c+alk) to si of main graphite-bearing ore-bed rocks in northern Hebei Province (basemap from Symonter, 1953)

表3 河北省北部主要含石墨矿层岩石稀土元素含量表(Hg, ng/g; 其它 µg/g)

样号	HZK1-272	HZK1-265	HZK2-240	HZW-1	ZB-2	FS-1-1	FS-2-1	CC-1-1	CC-1-2	CC-2-1	CC-3	CC-4	CC-5-1	CC-5-2
La	66.85	35.70	52.54	13.95	94.80	27.14	34.63	26.04	23.77	25.98	31.84	38.63	34.85	25.57
Ce	122.46	60.97	92.50	29.25	172.4	58.69	58.87	48.23	41.98	53.33	61.03	67.60	64.93	48.38
Pr	15.00	6.99	11.10	3.86	21.16	7.14	7.11	6.01	5.31	6.85	7.30	8.37	8.67	6.16
Nd	54.38	24.39	37.52	13.82	75.64	27.45	25.22	20.93	17.38	23.66	26.34	30.00	32.14	22.49
Sm	8.87	4.29	5.28	2.39	12.29	5.26	3.97	3.45	2.81	4.14	4.86	5.46	6.07	4.38
Eu	1.63	1.35	1.48	0.73	2.06	0.71	0.82	0.55	0.79	1.21	0.85	0.92	1.21	1.02
Gd	7.48	4.79	4.71	2.08	9.74	4.37	3.27	2.56	2.15	3.11	4.37	5.20	5.32	3.92
Tb	1.06	0.87	0.63	0.28	1.17	0.68	0.39	0.32	0.26	0.42	0.71	0.85	0.85	0.63
Dy	6.03	5.68	3.28	1.48	4.91	3.86	1.85	1.40	1.21	2.15	4.24	5.26	4.90	3.85
Y	29.07	33.02	15.72	9.01	17.46	18.01	7.73	5.63	5.23	8.44	22.43	33.68	28.83	21.55
Ho	1.12	1.18	0.60	0.28	0.74	0.72	0.31	0.23	0.21	0.39	0.83	1.06	0.96	0.76
Er	3.17	3.43	1.66	0.82	1.80	1.96	0.83	0.67	0.60	1.13	2.40	3.06	2.74	2.13
Tm	0.50	0.55	0.24	0.13	0.21	0.32	0.12	0.10	0.09	0.18	0.39	0.48	0.43	0.34
Yb	3.24	3.68	1.63	0.86	1.35	2.05	0.85	0.73	0.66	1.25	2.55	3.18	2.79	2.19
Lu	0.50	0.57	0.25	0.14	0.20	0.29	0.14	0.13	0.12	0.20	0.40	0.50	0.42	0.34
ΣREE+Y	321.4	187.4	229.1	79.1	415.9	158.6	146.1	117.0	102.6	132.4	170.5	204.2	195.1	143.7
$\delta\text{Ce}_{\text{N-P}}$	0.89	0.89	0.88	0.92	0.89	0.97	0.86	0.89	0.86	0.92	0.92	0.87	0.86	0.89
$\delta\text{Eu}_{\text{N-P}}$	0.94	1.39	1.40	1.54	0.89	0.70	1.08	0.86	1.52	1.59	0.87	0.81	1.00	1.15
La/Yb _{N-C}	13.96	6.55	21.76	10.91	47.50	8.95	27.43	24.16	24.28	14.10	8.45	8.22	8.43	7.90
LREE/HREE	11.65	6.44	15.41	10.54	18.80	8.87	16.82	17.11	17.33	13.04	8.32	7.71	8.03	7.63
Ni	52.59	51.99	52.26	36.21	55.38	33.84	19.52	13.39	27.30	56.56	36.97	40.49	26.07	29.08
Zn	76.59	88.13	185.08	218.5	65.63	57.43	42.05	22.58	15.17	47.80	73.89	97.17	68.95	67.90
Nb	12.81	9.35	19.56	1.30	13.88	4.25	7.44	13.74	16.11	15.84	14.68	13.69	12.59	8.36
Mo	3.21	0.84	0.99	3.54	1.06	3.46	10.81	5.75	3.53	19.63	2.53	2.02	1.02	1.09
Pb	23.76	18.39	16.07	2.14	13.20	17.15	14.43	7.76	17.99	23.65	14.59	14.45	16.88	23.59
Th	15.89	7.85	7.30	2.11	18.01	4.42	10.88	13.54	14.23	15.55	16.19	20.90	15.92	7.77
U	1.08	0.63	1.67	1.02	1.62	1.06	3.92	3.63	4.19	3.68	1.56	7.42	5.07	3.29
Ba	664.8	617.5	772.4	1 323.5	916.9	215.3	617.8	334.4	534.6	852.8	428.9	338.0	508.4	549.8
Hg	23.43	18.65	25.22	241.80	6.11	4.91	2.52	3.72	4.32	7.90	13.28	10.29	2.52	1.33
Rb	73.94	60.97	98.00	4.96	61.18	48.43	85.82	128.27	155.61	169.95	139.34	77.82	103.65	115.98
Sr	230.9	221.8	226.0	107.0	213.6	33.9	144.0	127.7	111.3	101.6	102.9	175.5	151.9	120.5
Zr	248.3	299.6	171.4	37.8	207.7	62.6	143.6	143.7	151.9	150.1	166.5	151.5	137.3	130.0
Cs	1.10	0.84	0.85	0.56	1.41	0.85	3.15	1.65	1.86	2.21	3.38	4.54	2.28	2.25
Hf	6.92	8.15	4.93	1.08	6.09	1.87	4.14	4.24	4.33	4.41	4.90	4.25	3.85	3.37
Ta	0.68	0.53	0.79	0.20	0.48	0.22	0.54	1.29	1.29	1.20	1.02	1.38	1.19	0.53
100×Mn/Fe	1.54	1.67	1.22	3.68	1.06	1.92	0.38	2.06	1.40	0.63	1.19	1.58	1.47	1.64
100×Sr/Ca	1.93	1.75	0.78	0.06	2.48	0.23	1.41	1.99	0.36	1.52	0.20	0.21	0.19	0.13
Rb/Sr	0.32	0.27	0.43	0.05	0.29	1.43	0.60	1.00	1.40	1.67	1.35	0.44	0.68	0.96
Sr/Ba	0.35	0.36	0.29	0.08	0.23	0.16	0.23	0.38	0.21	0.12	0.24	0.52	0.30	0.22
Th/U	14.70	12.52	4.38	2.06	11.10	4.18	2.78	3.73	3.39	4.22	10.36	2.82	3.14	2.36
Zr/Y	8.54	9.07	10.91	4.19	11.90	3.48	18.58	25.50	29.06	17.79	7.42	4.50	4.76	6.03
Nb/Ta	18.95	17.74	24.75	6.62	28.74	18.91	13.87	10.62	12.49	13.24	14.40	9.91	10.61	15.69

注: $\delta\text{Ce}_N=2\times\text{Ce}_N/(\text{La}_N+\text{Pr}_N)$; $\delta\text{Eu}_N=2\times\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N+\text{Gd}_N)$; N 表示标准化; δCe_{N-P} 、 δEu_{N-P} 代表澳大利亚后太古代页岩(PAAS)标准化; La/Yb_{N-C}代表球粒陨石标准化。

表 4 河北省北部部分含石墨矿层及大理岩样品取样地点及 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值
Table 4 Sampling locations and values of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of graphite-bearing ore beds and marble samples in northern Hebei Province

样品号	采样地点	岩性	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$
HZK2-240	张北海子洼	大理岩	-3.8	8.0
ZB-1	张北义哈德	大理岩	0.2	20.4
ZB-3	张北许清房	大理岩	-2.2	8.1
FS-1-2	丰宁红石砬	大理岩	0.6	16.4
FS-2-2	丰宁王营	大理岩	1.1	20.7
CC-5-3	赤城雀儿沟	大理岩	-0.2	10.9
HZW-1	张北壕堑	石墨矿石	-22.5	
ZB-2	张北蒋万库	石墨矿石	-20.7	
CC-1-1	赤城雀儿沟	石墨矿石	-26.0	
CC-5-1	赤城雀儿沟	石墨矿石	-21.1	

5.2 稀土元素对沉积环境的指示

区内含石墨地层分布于新太古代—古元古代。新太古代晚期—古元古代早期地球表层环境发生剧变(由缺氧到富氧, 大氧化事件), 表层沉积物成份、元素含量出现较大波动。海水及其沉积物的 PAAS 标准化具有以下特征(Farquhar et al., 2014): 大氧化事件之前, 即新太古代—古元古代早期, 稀土配分曲线平坦, δCe 略具正异常, δEu 正异常及 Y 正异常。大氧化事件之后, 浅层海水接受氧化, 具有明显分层; 浅层海水中略左倾分布模式(近岸沉积物中右倾分布), δCe 负异常, δEu 正异常及 Y 正异常; 深层海水及其沉积物特征则与大氧化事件前基本一致。

从沉积物稀土配分曲线来看, PAAS 标准化后的多数样品具有右倾分布、 δCe 负异常和 δEu 的正异常, 表明存在热液或还原条件的浅海近陆环境。轻稀土离子半径相对较大, 更易吸附于黏土矿物或替换黏土矿物中离子而从海水中去除; 大氧化事件后, 风化作用加剧, 为浅海近陆区提供了丰富的陆源碎屑物质, 更易形成沉积物中稀土配分曲线的右倾分布特征。 Eu 在海水中, 氧化条件下 Eu^{3+} 易吸附于黏土等其他矿物而沉淀, 还原条件下易于形成 Eu^{2+} , 并与其他离子络合, 可较长时间滞留于海水中; 因而大氧化事件后, 浅海近岸带, 受到陆源沉积物质混入的影响, 部分样品 δEu 值具有负异常或无异常。造成 δEu 值正异常主要因为: (1)热液或热水来源物质加入; (2)弱氧化或还原环境形成海水中 Eu 富集; 从稀土元素分布特征来看, 区内尚存在大量还原条件或热液加入。对于 Ce 元素来说, 氧化作用使得 Ce 在水体中易以 Ce^{4+} 存在, Ce^{4+} 易于与黏土等碎屑物质结合而从海水中去除, 形成 δCe 的负异常。

张北地区, PAAS 标准化后的稀土元素模式一般具有右倾或较平坦分布特征, 具有 δEu 的正异常, 部分样品无明显异常(HZK1-272)或略具负异常(ZB-2); δCe 略具负异常。样品所处层位含有大量黄

铁矿(>5%), 综合分析, 应为氧化还原界面以下近海陆棚相, 海子洼地区存在明显热液来源物质加入(热液相关元素 Ba、Hg 等含量高)。

丰宁凤山地区, 一般具有 δEu 的负异常或无异常, δCe 略具负异常, 稀土元素的 PAAS 标准化具有较平坦分布模式, 表明稀土明显接受陆源物质影响; 岩石组合内富含石英岩及具有褐铁矿沉积, 为氧化环境; 说明沉积区可能位于临滨或近滨带。

滦平地区, 稀土元素的 PAAS 标准化具有较平坦分布模式, 具有明显的 δEu 的正异常, δCe 略具负异常, Y 略具正异常。该岩性主要为碳酸盐岩, 其分布模式与该时期的表层海水具有较高相似性, 代表沉积水体较浅, 同时受到明显热液作用影响。因而, 沉积环境为存在明显热液物质混入的近海陆棚环境。

赤城地区, 稀土元素的 PAAS 标准化分布模式相对复杂, 一般具有右倾或较平坦分布特征, 存在 δEu 的正异常、无异常及负异常三种形式。认为这种无规律性由于处于滨海-浅海陆棚环境, 处于该时期氧化还原界面附近, 地质地球化学条件易于变动。

5.3 微量元素对沉积环境的指示

岩石中微量元素及其比值可反映其沉积环境(田景春等, 2016), 区内岩石微量元素含量见表 3。Fe 易被氧化为 +3 价而沉淀, Mn 则更易以 +2 价存在于海水中, 迁移更远; 因而, 浅海中 Mn/Fe 值低而深海相对较高。研究区 $100 \times \text{Mn}/\text{Fe}$ 值介于 0.38~3.68 之间, 含量值相对较低, 为滨海环境, Mn/Fe 所反映的特征与稀土元素具有很好的一致性。

Th/U 值, U 在风化过程中易迁移, 而 Th 滞留原地, Th/U 值 >7 可以认为具有较高含量的陆源风化来源物质。区内 Th/U 值介于 2.06~14.7 之间, 部分 Th/U 值 >7, 反映出部分受大陆碎屑物质影响较大的陆缘环境。

Sr/Ba 值, 在氧化环境中 Ba 易于与 SO_4^{2-} 结合生成沉淀, 而 Sr 则更易保留在水体中; Sr/Ba 值<1, 表明水体中 Ba 更易接受氧化作用而沉淀。 Sr/Ca 值与 Sr/Ba 值含义相近。区内 Sr/Ba 值 0.08~0.61 之间, 多数远小于 1, 说明这个时期环境突变, 大氧化事件而使得大气与海洋中氧气增加, 硫氧化为 SO_4^{2-} 造成 Ba 等离子沉淀量较多, 使得 Sr/Ba 值较低。

Rb 与黏土矿物关系密切, 可以类质同象方式取代黏土矿物中的钾, 代表陆源物质; 而 Sr 在海水中富集。区内 Rb/Sr 值 0.05~1.67 之间, 在原岩为碎屑岩中含量较高, 其较高含量值表明滨海环境。

5.4 成矿物质来源

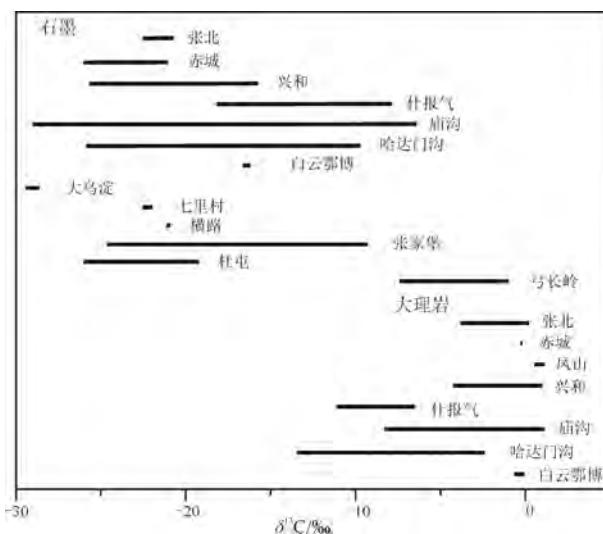
对石墨矿床碳质成矿物质来源的认识并不一致, 一般认为存在无机成因、有机成因 2 种来源 (Craig, 1954; 章少华, 1995), 存在部分混合成因。石墨矿碳质来源主要为:①有机碳($\delta^{13}\text{C}$ 值约 -25‰; Hoefs, 2009); ②沉积成因的碳酸盐岩无机碳($\delta^{13}\text{C}$ 值约 0‰; Hoefs, 2009), 同时在成矿过程中还接受③以金刚石、碳酸岩浆为代表的初生碳($\delta^{13}\text{C}$ 值约 -5‰; Hoefs, 2009)等碳库来源碳的影响。

华北板块北部石墨矿床及主要含石墨岩系碳同位素组成呈偏峰式分布, 平均碳同位素组成约 -18.8‰(图 5); 其中片岩、变粒岩、片麻岩及部分大理岩中石墨矿床 $\delta^{13}\text{C}$ 一般集中在 -26‰ ~ -20‰ 之间, 平均约 -22.1‰, 略高于世界各地不同时代有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 均值 (-25‰), 显示其主要来自于生物作用沉积, 在成岩及变质过程中逐步富集了 ^{13}C 。河北省北部石墨中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 组成为 -26.0‰ ~ -20.7‰(本研究), 平均 -22.6‰(图 5), 与华北板块变粒岩、片岩等岩性中的石墨大致一致。主要来源于生物成因有机碳, 在成岩和后期变质过程中富集了少量其他成因碳同位素。

河北省北部大理岩中碳同位素组成 -3.8‰~1.1‰, 平均 -0.72‰, 接近于碳酸盐岩无机碳组成, 因而认为其成因主要为碳酸盐岩沉积形成的无机碳。从大理岩中氧同位素组成特征来看, 均值 14.1‰, 表明其明显受到变质流体影响, 同时也造成了碳同位素组成的波动。

5.5 成矿机制

河北省北部主要含石墨层位变质程度位于高绿片岩相-角闪岩相(河北省区域地质矿产调查研究所, 2017), 可满足晶质石墨形成的温压条件(莫如爵等, 1989)。通过对研究区含石墨变质岩层系原岩恢复, 认为区内沉积地层以砂泥质碎屑岩、含钙质碎屑岩为主, 石墨层系下部多存在碳酸盐岩沉积建造。



数据来源: 兴和—王时麒, 1989; Yang et al., 2014; 什报气、庙沟、哈达门沟—王时麒, 1989; 白云鄂博—秦朝建等, 2009; 大鸟淀—姜高珍等, 2017; 七里村、横路、张家堡、杜屯—梁帅, 2015; 弓长岭—李曙光等, 1983; 张北、赤城、凤山—本研究。

Data source: Xinghe—WANG, 1989; Yang et al., 2014; Shibaoqi, Miaogou, Hadamengou—WANG, 1989; Bayan Obo—QIN et al., 2009; Dawudian—JIANG et al., 2017; Qilicun, Henglu, Zhangjiapu, Dutun—LIANG, 2015; Gongchangling—LI et al., 1983; Zhangbei, Chicheng, Fengshan—this study.

图 5 华北板块北部主要石墨矿床及含石墨地层
碳同位素组成特征

Fig. 5 Carbon isotope composition of major graphite deposits and graphite-bearing strata in the northern North China Plate

华北板块在微陆核的基础上, 经过复杂的地质演化, 其主体在新太古代末期已经完成了克拉通化(赵宗溥, 1993; Wan et al., 2015; 翟明国, 2019)。新太古代晚期, 古生物生产力明显加强, 可以于距古陆较远地区沉积高有机质含量沉积物。迁怀古陆北部, 即尚义—平泉断裂一带南缘, 上崇礼岩群艾家沟岩组在该时期位于古陆边缘环境, 利于含有机质地层沉积; 其上部以砂泥质碎屑沉积岩为主, 含碳质泥岩及碳酸盐岩为辅, 夹少量中-基性火山岩, 为该期石墨地层主要碳质来源。

经过新太古代陆壳大量生长后, 华北板块在古元古代古陆出露范围增多(翟明国, 2019), 陆壳风化作用明显增强, 营养物质在古陆周缘富集并促使生物生产能力增大, 并导致有机质掩埋量的增大, 为石墨矿床的形成提供了物质基础。华北板块北缘红旗营子岩群于该期沉积, 为浅海陆棚环境, 其局部还原环境利于有机质的保存; 形成了一套砂泥质、含碳质碎屑岩为主, 中-基性火山岩为辅, 夹含碳酸盐地层的一套沉积组合。

古元古代末期区内发生了较强的区域变质作用, 原岩中的有机质经变质作用形成晶质石墨。同时, 后期的构造改造、岩浆热液可以使局部区域矿

层加厚,石墨含量升高。

因而,区内晶质石墨矿层受到地层、岩性、岩相控制,含矿有利层位为古陆边缘滨浅海相富含有机质的砂泥质碎屑岩、钙质沉积岩,经区域变质作用成矿。矿床成因为沉积变型矿床。

6 结论

(1)河北北部含石墨地层不同岩性主量元素变化较大, SiO_2 含量为 38.90%~80.42%, $\text{CaO}+\text{MgO}$ 含量 2.05%~31.93%, Al_2O_3 含量 1.50%~15.34%; 原岩恢复以砂泥质碎屑岩、含钙质碎屑岩为主,石墨层系下部多存在碳酸盐岩沉积建造。

(2)研究区 $100\times\text{Mn}/\text{Fe}$ 值介于 0.38~3.68, Th/U 值介于 2.06~14.7 之间, Sr/Ba 值 0.08~0.61 之间, Rb/Sr 值 0.05~1.67 之间,指示存在大陆碎屑物质来源的滨浅海环境。稀土元素含量为 79.1~321.4 $\mu\text{g/g}$, 均值为 177.1 $\mu\text{g/g}$, PAAS 标准化分布模式一般具有右倾或较平坦分布特征, δEu 值多为正异常, 少量负异常或无明显异常, δCe 略具负异常; 指示大氧化事件前后的滨浅海环境,部分地区为富氧条件,局部为还原环境或存在热液加入。

(3)河北省北部石墨矿层中石墨碳同位素组成变化相对较小, 碳同位素值为 $-26.0\text{\textperthousand}$ ~ $-20.7\text{\textperthousand}$; 主要来源于生物成因有机碳, 在成岩和后期变质过程中富集了少量其他成因碳同位素。大理岩的碳同位素组成 $-3.8\text{\textperthousand}$ ~ $1.1\text{\textperthousand}$, 平均 $-0.72\text{\textperthousand}$; 其成因主要为碳酸盐岩沉积形成的无机碳。

(4)区内晶质石墨矿层受到地层、岩性、岩相控制,含矿有利层位为古陆边缘滨浅海相富含有机质的砂泥质碎屑岩、钙质沉积岩。矿床成因为沉积变型矿床。

致谢:感谢河北省区域地质调查院实验室和核工业北京地质研究院实验室的测试分析工作,感谢两位匿名审稿人所提出的中肯意见。

Acknowledgements:

This study was supported by Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration (No. 454-0601-YBN-POZT).

参考文献:

- 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.
- 翟明国, 2019. 华北克拉通构造演化[J]. 地质力学学报, 25(5): 722-745.
- 杜登峰, 宋立方, 李献龙, 等, 2019. 张家口市康保县万隆店金矿区石墨矿床的发现及地质意义[J]. 矿产与地质, 33(4): 635-641.

- 段炳鑫, 陈宏强, 赵华平, 等, 2023. 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[J]. 岩石矿物学杂志, 42(2): 191-204.
- 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: 1-49.
- 姜高珍, 李以科, 王安建, 等, 2017. 内蒙古乌拉特中旗大乌淀粉墨矿成因特征分析[J]. 地学前缘, 24(5): 306-316.
- 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): 1223-1236.
- 李曙光, 支霞臣, 陈江峰, 等, 1983. 鞍山前寒武纪条带状含铁建造中石墨的成因[J]. 地球化学, (2): 162-169.
- 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: 120.
- 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.
- 刘敬党, 肖荣阁, 张艳飞, 等, 2017. 华北显晶质石墨矿床[M]. 北京: 科学出版社: 1-68.
- 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): 1155-1168.
- 莫如爵, 刘绍斌, 黄翠蓉, 等, 1989. 中国石墨矿床地质[M]. 北京: 中国建筑工业出版社.
- 齐新国, 谭均, 王志刚, 等, 2017. 张北县义哈德一带石墨成矿地质条件分析[J]. 中国非金属矿工业导刊, 126(2): 33-36, 39.
- 秦朝建, 裴渝卓, 温汉捷, 等, 2009. 白云鄂博矿床石墨的发现及其地质意义[J]. 矿物学报, 29(S1): 234-235.
- 谭均, 2019. 蒙西南—冀北石墨矿化带成矿地质特征及矿床成因探讨[J]. 矿产勘查, 10(1): 17-32.
- 田景春, 张翔, 2016. 沉积地球化学[M]. 北京: 地质出版社: 21-156.
- 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.
- 肖克炎, 孙莉, 李思远, 等, 2016. 我国石墨矿产地质特征及资源潜力分析[J]. 地球学报, 37(5): 607-614.
- 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.
- 张艳飞, 梁帅, 赵青, 等, 2020. 石墨矿床类型及显晶质石墨矿床成矿模式(Ⅱ): 矿石矿物及矿化特征[J]. 化工矿产地质, 42(2): 97-105, 124.
- 章少华, 1995. 豫西南石墨矿床成因新认识[J]. 建材地质, (1): 2-5, 29.
- 赵宗溥, 1993. 中朝准地台前寒武纪地壳演化[M]. 北京: 科学出版社.
- 中华人民共和国自然资源部, 2022. 中国矿产资源报告(2022)[R]. 北京: 地质出版社: 1-8.
- 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.

References:

- 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).
- CRAIG H, 1954. Geochemical implications of the isotopic composition of carbon in ancient rocks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 6(4): 186-196.

- DU Dengfeng, SONG Lifang, LI Xianlong, et al., 2019. Discovery of graphite deposit in Wanlongdian gold mining area, Kangbao County, Zhangjiakou City and its geological significance[J]. *Mineral Resources and Geology*, 33(4): 635-641(in Chinese with English abstract).
- DUAN Bingxin, CHEN Hongqiang, ZHAO Huaping, et al., 2023. Geochemical characteristics and metallogenic mechanism of the Paleoproterozoic graphite-bearing metamorphic strata in Northwestern Hebei Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 42(2): 191-204(in Chinese with English abstract).
- FARQUHAR J, ZERKLE A L, BEKKER A, 2014. Geologic and geochemical constraints on Earth's early Atmosphere[C]//FARQUHAR J. *Treatise on geochemistry(Second edition)*, 6: The atmosphere-History. Oxford: Elsevier Ltd.: 91-138.
- Hebei Institute for Regional Geology and Mineral Investigation, 2017. *Regional geology of China • Hebei Province*[M]. Beijing: Geological Publishing House: 1-49(in Chinese).
- HOEFS J, 2009. *Stable Isotope Geochemistry (6th edition)*[M]. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 20-135.
- 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).
- 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 Shuguang, ZHI Xiachen, CHEN Jiangfeng, et al., 1983. Origin of graphites in early Precambrian banded iron formation in Anshan, China[J]. *Geochimica*, (2): 162-169(in Chinese with English abstract).
- LIANG Shuai, 2015. Genesis studies of typical crystalline graphite deposits, in the North China[D]. Fuxin: Liaoning Technical University: 120(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 Geoscientica Sinica*, 41(6): 827-834(in Chinese with English abstract).
- LIU Jingdang, XIAO Rongge, ZHANG Yanfei, et al., 2017. Phanerocrystalline graphite deposit in North China[M]. Beijing: Science Press: 1-68(in Chinese).
- 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 Metallogenesis*, 43(6): 1155-1168(in Chinese with English abstract).
- Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China, 2022. *China Mineral Resources 2022*[R]. Beijing: Geological Publishing House: 1-8(in Chinese).
- MO Ruijue, LIU Shaobin, HUANG Cuirong, et al., 1989. Geology of graphite deposits in China[M]. Beijing: China Architecture Publishing(in Chinese).
- QI Xinguo, TAN Jun, WANG Zhigang, et al., 2017. Analysis on the geological conditions of graphite mineralization in Yihade area, Zhangbei County[J]. *China Non-metallic Minerals Industry*, 126(2): 33-36, 39(in Chinese).
- QIN Chaojian, QIU Yuzhuo, WEN Hanjie, et al., 2009. Discovery of graphite in Baiyunebo Deposit and its geological significance[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 29(S1): 234-235(in Chinese).
- SIMONER A, 1953. Stratigraphy and sedimentation of the Sveco-fennidic, early Archean supracrustal rocks in southwestern Finland[J]. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 160: 1-64.
- TAN Jun, 2019. Analysis on metallogenic geologic characteristics and origin of graphite ore in graphite mineralized belt of the Southwest region of Inner Mongolia and northern area of Hebei Province[J]. *Mineral Exploration*, 10(1): 17-32(in Chinese with English abstract).
- TAYLOR S R, MCLENNAN S M, 1985. *The continental crust: Its composition and evolution*[M]. Oxford: Blackwell Scientific Public: 312.
- TIAN Jingchun, ZHANG Xiang, 2016. *Sedimentary geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House: 21-156(in Chinese).
- WAN Yusheng, LIU Dunyi, DONG Chunyan, et al., 2015. Formation and evolution of Archean continental crust of the North China Craton[C]//Zhai Mingguo. *Precambrian Geology of China*. Berlin: Springer-Verlag: 59-136.
- WANG Shiqi, 1989. Characteristics of ore-bearing formation and genesis of the Xinche Graphite Deposit in Inner Mongolia[J]. *Mineral Deposits*, 8(1): 85-96(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).
- YAN Lingya, GAO Shuxue, CHEN Zhengguo, et al., 2018. Metallogenic characteristics and metallogenic zoning of graphite deposits in China[J]. *Geology in China*, 45(3): 421-440(in Chinese with English abstract).
- YANG Qiongyan, SANTOSH M, WADA H, 2014. Graphite mineralization in Paleoproterozoic khondalites of the North China Craton: A carbon isotope study[J]. *Precambrian Research*, 255(2): 641-652.
- ZHAI Mingguo, 2019. Tectonic evolution of the North China Craton[J]. *Journal of Geomechanics*, 25(5): 722-745(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Shaohua, 1995. A new understanding of the genesis of graphite deposits in southwestern Henan[J]. *Building Materials Geology*, (1): 2-5, 29(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Yanfei, LIANG Shuai, ZHAO Qing, et al., 2020. Types of graphite deposits and metallogenic patterns of phanerocrystalline graphite deposits(II): Ore minerals and mineralizing characteristics[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 42(2): 97-105, 124(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Zongpu, 1993. *Precambrian crustal evolution of Sino Korean Paraplatform*[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- 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).