

辽东翁泉沟硼镁铁矿矿床海相蒸发成因: 来自稳定同位素地球化学证据*

胡古月, 李延河, 范昌福, 侯可军, 王成玉, 谢桂青

(中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

摘 要 翁泉沟硼镁铁矿矿床呈层状赋存于南辽河群里尔裕组火山-沉积地层下部的钙镁硅酸盐岩中, 是一个大型含铀硼镁铁矿矿床。文章运用 LA-MC-ICP-MS 硼同位素微区原位测试技术和 MC-ICP-MS 酸溶法硼同位素测试技术, 获得硼镁铁矿矿石中 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $6.9\text{‰} \sim 8.2\text{‰}$; 硼镁石 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $7.4\text{‰} \sim 7.8\text{‰}$; 变粒岩(上盘)内电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $4.2\text{‰} \sim 4.8\text{‰}$; 蛇纹石化碳酸盐岩中的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $7.6\text{‰} \sim 9.4\text{‰}$ 。镁铁矿矿石内磁黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 $12.3\text{‰} \sim 13.2\text{‰}$, 矿体上下层位中的蛇纹石化大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $-4.6\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$, 矿床外围同层位的大理岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $-1.2\text{‰} \sim 0.1\text{‰}$ 。文章结合该矿床内成矿地层中的蛇纹石化镁质大理岩、橄榄玄武岩和硼镁铁矿的共生关系, 认为辽东地区硼酸盐矿床中的硼最初来自富硼海水, 后经蒸发和变质作用而形成硼酸盐矿床。

关键词 地球化学; 南辽河群; 里尔裕组; 翁泉沟硼镁铁矿; 硼同位素; 硫同位素; 碳同位素

中图分类号: P618.21⁺9; P618.46

文献标志码: A

Marine evaporative genesis of Wengquangou ludwigite deposit in eastern Liaoning Province: Evidences from stable isotopic compositions

HU GuYue, LI YanHe, FAN ChangFu, HOU KeJun, WANG ChengYu and XIE GuiQing

(MRL Key Laboratory of Isotope Geology, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract

The Wengquangou uranium-bearing ludwigite deposit occurs in bedded form in the calcium-magnesium silicate rock strata of Lieryu Formation of Liaohe Group. Boron isotope measurement by in-situ LA-MC-ICP-MS and aqueous MC-ICP-MS technologies show that $\delta^{11}\text{B}$ values of ludwigites range from 6.9‰ to 8.2‰ , szaibelyites range from 7.4‰ to 7.8‰ , tourmalines within the leptynite located on the hanging wall range from 4.2‰ to 4.8‰ , while the serpentinized marbles range from 7.6‰ to 9.4‰ . The $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ of gangue mineral (pyrrhotite) values vary from 12.3‰ to 13.2‰ . The $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ values of serpentinized marble within the borate ore deposit range from -4.6‰ to 1.8‰ , while the $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ values of relatively fresh marble located outside the borate ore district range from -1.2‰ to 0.1‰ . Combined with the geological bedded features of the dolomitic marbles, ludwigite and olivine basalts in the mining area, the authors hold that the source of boron in the Wengquangou ludwigite deposit might have come from a boron-rich seawater, whose evaporation and later metamorphism caused the formation of borates and carbonates.

* 本文得到国土资源部公益性行业科研专项经费项目(编号: 201211074-2、200911043-20)资助

第一作者简介 胡古月, 男, 1985年生, 助理研究员, 从事同位素地球化学研究。Email: wanghuguyue@126.com

收稿日期 2013-07-07; 改回日期 2014-07-07。苏 杭编辑。

Key words: geochemistry, South Liaohe Group, Lieryu Formation, Wengquangou ludwigite deposit, boron isotope, sulfur isotope, carbon isotope

辽东硼矿赋存于古元古代辽吉裂谷中央凹陷区的里尔峪组火山-沉积地层中,后期经历了角闪岩相变质作用,属沉积-变质型硼酸盐矿床(姜春潮等,1983;姜春潮,1987;Jiang et al., 1997;冯本智等,1998;Peng et al., 2002;刘敬党等,2007;王翠芝等,2008a;2008b;袁士鹏,2012)。辽东硼矿自西而东划分为3个矿区——后仙峪硼镁矿矿区、翁泉沟硼镁铁矿区、砖庙-杨木杆硼镁铁矿区(图1)。其中,翁泉沟矿区的含硼岩系厚度达800 m(Peng et al., 2002),赋存有硼、铁、放射性铀和稀土元素等多种矿产资源,硼储量占中国保有储量的50%左右(夏学惠等,2006),具有重要的研究意义。前人曾对翁泉沟矿区硼镁铁矿的矿物学、矿石特征、工艺矿物学和包裹体特征进行了深入研究(张秋生,1984;夏学惠,1997;夏学惠等,2006;Peng et al., 2002;李雪梅等,2008;刘敬党,1996;王翠芝等,2008a;王慧媛等,2008),但对其成因和成矿物质来源的认识尚有分歧,主要有3种观点:①火山热泉供硼-蒸发沉积成矿(Peng et al., 1995;1998;2002;Jiang et al., 1997;Wang et al.,

1998;Xu et al., 2004);②成矿物质来源于海盆地内与火山活动相关的含硼流体,属热水沉积型矿床(冯本智等,1998);③海底火山喷发形成矿源层,后期混合岩化热液成矿(张秋生,1984;肖荣阁等,2007;刘敬党等,2007;王翠芝,2007;王翠芝等,2006;2008b)。本文根据矿区硼镁铁矿石、围岩中电气石和蛇纹石化大理岩的硼同位素组成,并结合磁黄铁矿的硫同位素和蛇纹石化大理岩的碳同位素地球化学特征,探讨了海相蒸发过程对翁泉沟硼镁铁成矿的作用。

1 地质背景

1.1 含硼岩系

辽吉古元古代裂谷呈近东西向展布,西窄东宽,呈楔形横贯辽宁东部与吉林南部。西起复县华铜、盖州、大石桥一带,向东经岫岩、凤城、宽甸、桓仁延伸进入吉林长白山、朝鲜,南北宽约100 km,东西长约300 km(翟裕生等,2008)(图1)。裂谷中发育一套

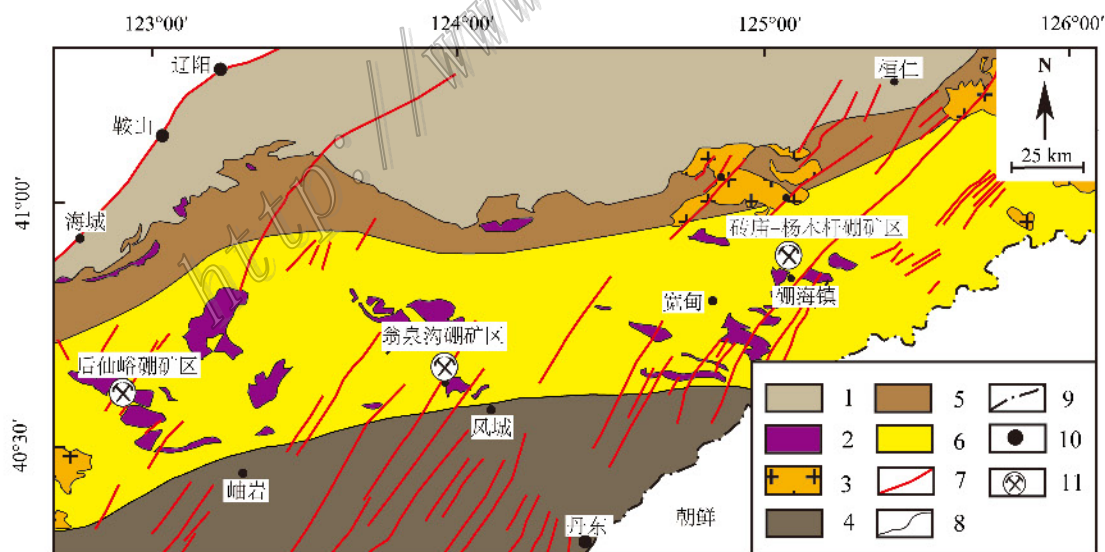


图1 辽东裂谷中硼矿床的分布简图(据胡古月等,2014)

1—太古代基底;2—古元古代条痕状角闪混合岩;3—巨斑状花岗岩;4—辽河群南缘浅台区;5—辽河群北缘斜坡区;
6—辽河群中央凹陷区;7—中生代断层;8—地质界线;9—国界线;10—地名;11—硼酸盐矿床

Fig. 1 Simplified geological map showing the locations of boron deposits (after Hu et al., 2014)

1—Archean basement; 2—Paleoproterozoic streaked amphibolite migmatite; 3—Porphyritic granites; 4—South Liaohe shallow platform;
5—North Liaohe slope; 6—Liaohe central depression; 7—Mesozoic strike-slip fault; 8—Geological boundary; 9—National boundaries;
10—Place names; 11—Borate deposit

古元古代火山-沉积地层,1973年长春地质学院区调队将其命名为“辽河群”。该群自下而上分为5个组:浪子山组、里尔峪组、高家峪组、大石桥组和盖县组,并普遍遭受绿片岩相至角闪岩相的变质作用(张秋生,1984;姜春潮,1987),后期遭到一套时代为1.87 Ga(Lu et al., 2006)的巨斑状花岗岩侵位(图1)。根据岩相建造与构造特征,裂谷带横向上可划分为北缘斜坡(鞍山-桓仁北缘滨海斜坡)、中央凹陷(大石桥-宽甸轴部浅海凹陷)和南缘浅台(岫岩-丹东南缘滨海浅台)3个构造岩相区(陈荣度,1990)。

辽河群下部里尔峪组有南里尔峪组(属辽河群中央凹陷区和南缘浅台区)和北里尔峪组(属辽河群北缘斜坡区)之分(图1)(张秋生,1984;Li et al., 2006)。南里尔峪组主要由变质火山喷发沉积岩构成,各类岩石的硼含量普遍较高(刘敬党等,2007),故被命名为“含硼岩系”(Zhang, 1988)。该岩系主体由一套双峰式海相火山喷发岩和少量的陆源碎屑沉积岩组成,经角闪岩相变质后形成大量层状分布的条痕状角闪混合岩(或称“辽吉花岗岩”,Zhang, 1988; Lu et al., 2006; Li et al., 2007),各类变粒岩、浅粒岩(双峰式火山岩的酸性部分)和斜长角闪岩(双峰式火山岩的基性部分)(Sun et al., 1993)。含硼岩系以富硼为特点,岩系下部赋存硼镁石或硼镁铁矿矿床,底部层位岩石中含大量的微斜长石和磁铁矿(Peng et al., 2002)。肖荣阁等(2007)和王翠芝等(2008b)在硼矿体周缘识别出一套超基性火山岩,具有类似于太古代科马提岩的岩相学和地球化学特征。由含硼岩系最下部层位中的酸性火山岩原地重熔而成的条痕状角闪混合岩常由于地层倒转而覆盖在后期沉积的硼矿体之上,如在后仙峪矿区条痕状角闪混合岩之下找到了隐伏硼矿体(刘敬党等,2005),为以后辽东硼矿区的深部找矿提供了实例依据。

1.2 矿区地质特征

区内出露的地层除少量高家峪组含石墨变质岩地层之外,均属辽河群南里尔峪组含硼岩系(张秋生,1984)。容矿围岩为蛇纹石化橄榄玄武岩和硅化大理岩,其外围为各类不含矿的变粒岩、浅粒岩和条痕状角闪混合岩(图2)。依据含硼岩系的地层层序关系,翁泉沟矿区从下到上可划分为5个岩性段:①底部层状产出的条痕状角闪混合岩,属裂谷早期的酸性火山碎屑岩经历较强混合岩化作用的产物(姜春潮,1987;孙敏等,1996),其中偶尔可见到斜长角闪岩、电气变粒岩和钠长变粒岩,其中存在各种花岗

岩组分夹层,岩石成分具有均一性和稳定性的特征;②下部磁铁矿-微斜长石变粒岩段,局部位磁铁矿发生聚集而形成2~10 m厚的磁铁矿矿层,被称为“杨林式”铁矿;③中部黑云母变粒岩和浅粒岩段(相对于长英质浅粒岩,该段变粒岩之中含有大量黑云母或角闪石等暗色矿物,且矿物颗粒稍大),为硼酸盐矿床的赋存层位,局部夹有石膏层。该层层位稳定,连续性较好,但岩相和厚度变化较大,矿区内一般厚度50~110 m,最大厚度336 m(刘敬党等,2007);④上部钠长石浅粒岩段,岩性比较单一,主要岩石为钠长浅粒岩和部分微斜浅粒岩,其中夹有角闪透辉变粒岩,电气变粒岩,磁铁矿微斜浅粒岩,黑云浅粒岩和电气浅粒岩,混合岩化相对较弱;⑤顶部高家峪组含石墨变质岩段。

1.3 矿床地质特征

翁泉沟硼镁铁矿矿床是一个大型含铀铁镁硼酸盐矿床,位于辽宁省凤城市西北30 km处(图1),是辽东地区硼镁铁矿-硼镁石型硼矿床的典型代表。该矿床规模巨大,储量丰富,铁矿石总储量达 $28\,302 \times 10^4$ t,伴生 B_2O_3 2125×10^4 t,铀13 585 t,是中国最大的硼酸盐矿床(刘敬党等,2007)。矿床位于翁泉沟复背斜构造边部的次一级东西向向形构造之中,地层整体上受向形构造控制,矿体呈连续的马蹄形环带状分布。矿床中镁质大理岩、橄榄玄武岩和硼镁铁矿呈重复交叠层状产出,矿石矿物有磁铁矿、硼镁铁矿、纤维硼镁石、板状硼镁石和遂安石;脉石矿物有金云母和斜硅镁石等,伴生有磁黄铁矿、黄铁矿和黄铜矿等硫化物,局部黑云变粒岩地层中见有磷矿夹层(图2)。该矿床的矿石类型可分为磁铁矿型、硼镁石型、硼镁石-磁铁矿型、含硼镁铁矿-硼镁石-磁铁矿型等4种类型(李东明,1988)。

由图3可见,矿体的容矿围岩为橄榄玄武岩,其中夹杂有少量的透镜状蛇纹石化和硅化大理岩,局部发生重结晶和溶解作用而形成少量的晶洞(图4i)。近矿围岩和硼镁铁矿矿体在后期遭受了强烈的蛇纹石化蚀变作用,矿体内的硼镁铁矿矿物呈长柱状,大部分发生分解,形成磁铁矿和硼镁石(图4b)(张秋生,1984;冯本智等,1998),矿石内含有大量的呈脉状产出的磁黄铁矿和黄铁矿(图4a)(刘敬党等,2007)。矿体与蛇纹石化橄榄玄武岩的接触部位具有明显的金云母化,并有阳起石脉穿入其中。矿体的上盘为层状含电气石变粒岩(图4c、d),主要由石英、微斜长石、电气石、角闪石和云母类矿物构成;

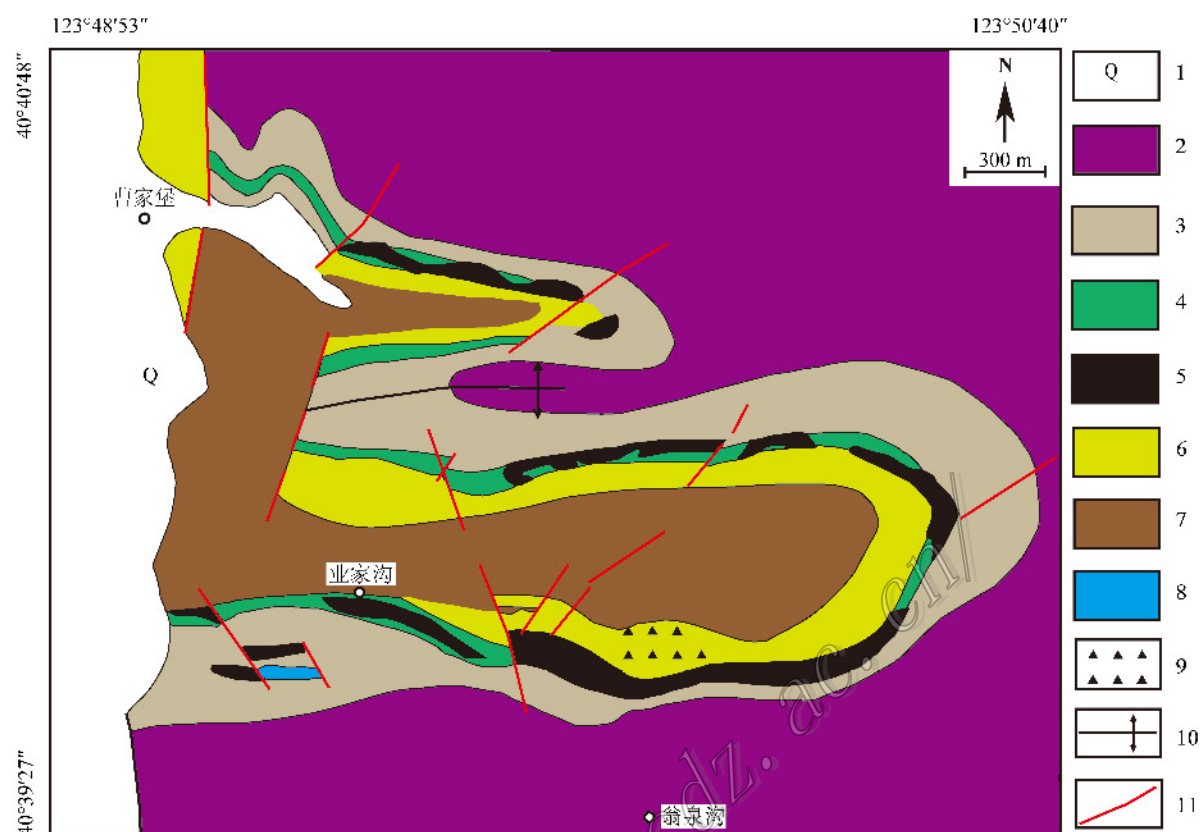


图2 翁泉沟硼镁铁矿床地质略图(据夏学惠等,2006 修改)

1—第四纪沉积物; 2—条痕状角闪混合岩; 3—黑云微斜变粒岩; 4—蛇纹石化橄榄玄武岩和大理岩; 5—硼镁铁矿矿层; 6—含电气石变粒岩; 7—含电气石浅粒岩; 8—磷灰石矿层; 9—电气石; 10—背斜; 11—断层

Fig. 2 Diagrammatic geological map of Wengquangou ludwigite deposit (modified after Xia et al., 2006)

1—Quaternary; 2—Streaky amphibolite migmatite; 3—Biotitic microcline leptynite; 4—Serpentinized olivine basalt and marble; 5—Ludwigite ore beds; 6—Tourmaline-bearing leptynite; 7—Tourmaline-bearing leptynite; 8—Apatite ore beds; 9—Tourmaline; 10—Anticline; 11—Fault

常能见到阳起石脉穿入。同时,矿区内有大量的伟晶岩脉(宽0.5~2 m),后期局部蚀变而发生绿帘石化;伟晶岩中往往有厘米级的电气石,个别位置可见碧玺。矿区的大理岩分布较为广泛,往往呈透镜状产出蛇纹石化橄榄玄武岩之中,在局部位置成为硼镁铁矿的容矿围岩,由于后期的蚀变作用强烈,大理岩发生金云母化、硅化和蛇纹石化,在野外产状上与橄榄玄武岩之间往往呈渐变过渡的关系。

2 样品采集及测试方法

2.1 样品采集

本次研究采集的样品有含橄榄石的硼镁石-磁铁矿型矿石(WQG-6、WQG-7、WQG-15、12WQG-12),含磁黄铁矿条带的硼镁铁矿矿石(WQG-3、WQG-4、

WQG-5、WQG-8、WQG-11),容矿围岩(矿体上盘——蛇纹石化和硅化大理岩)(12WQG-3、12WQG-5、12WQG-6、12WQG-14、12WQG-15、12WQG-16),含电气石变粒岩(13WQG-8A、13WQG-8B),和翁泉沟矿床外围(东侧约2 km)含硼岩系中较为新鲜的里尔峪组大理岩(LD007、LD016)。

2.2 LA-MC-ICP-MS 微区原位硼同位素测试方法

LA-MC-ICP-MS 硼同位素分析在中国地质科学院矿产资源研究所 MC-ICP-MS 实验室完成,所用标准为美国国家标准技术研究所的 NIST SRM951 硼酸样品($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{NIST SRM-951}} = 4.050\ 03$),所用仪器为 Finnigan Neptune 型 MC-ICP-MS 及与之配套的 New Wave UP 213 激光剥蚀系统。激光剥蚀采样采用单点剥蚀的方式,斑束直径为 25 μm ,频率为 10 Hz,能量密度约为 8 J/ cm^2 ,以 He 为载气(0.8 L/min),

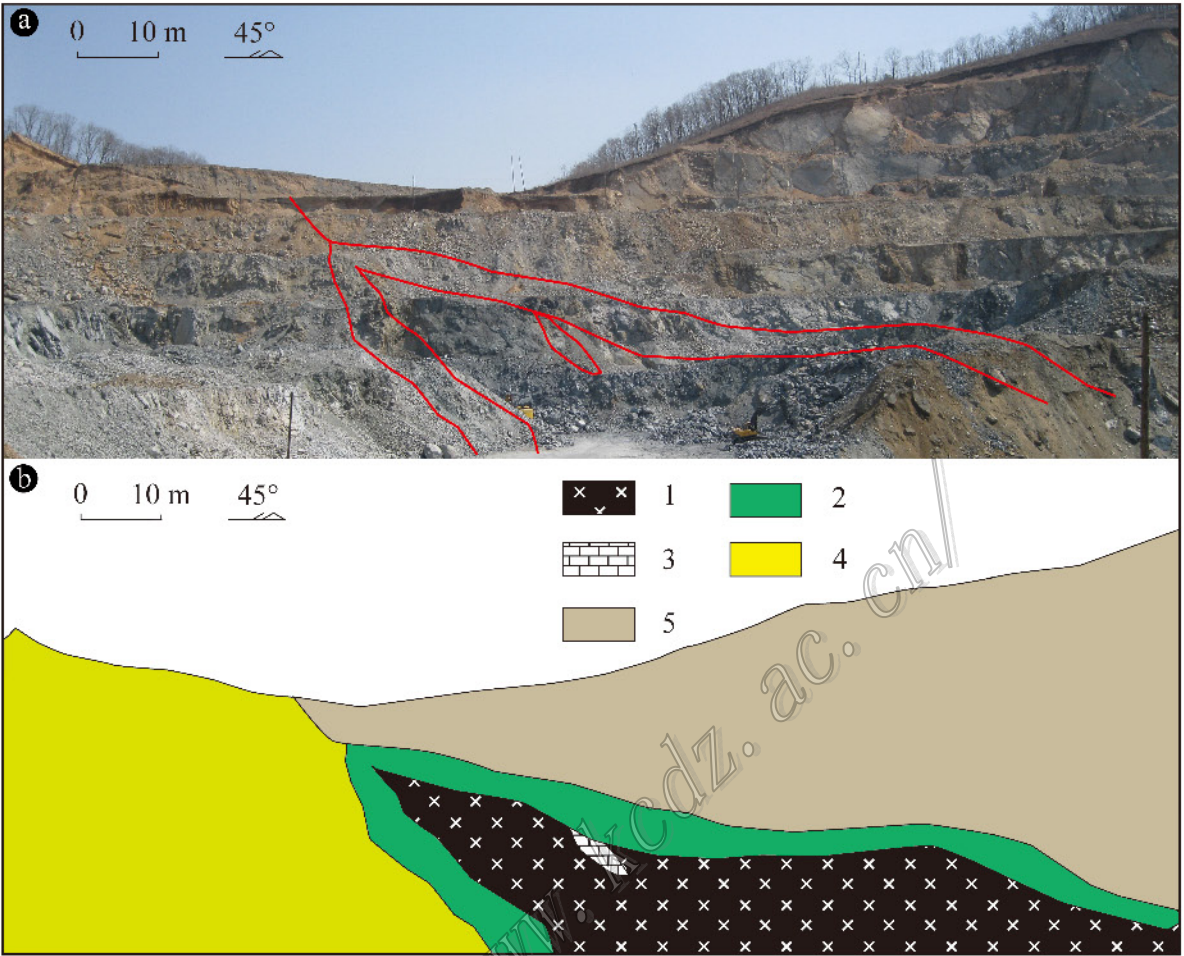


图 3 野外照片(a)和相应的素描图(b)展示了翁泉沟硼镁铁矿矿床矿坑东侧硼镁铁矿矿体与围岩的野外接触关系
1—硼镁铁矿层；2—蛇纹石化橄榄玄武岩；3—蛇纹石化大理岩；4—含电气石变粒岩；5—黑云微斜变粒岩
Fig. 3 Photograph (a) and corresponding sketch (b) showing the field contact relationship of ludwigite orebody and its wall rocks in Wengquanguou ludwigite deposit
1—Ludwigite ore bed; 2—Serpentinized olivine basalt; 3—Serpentinized olivine marble; 4—Tourmaline-bearing leptynite; 5—Biotitic microcline leptynite

¹⁰B 和 ¹¹B 分别用法拉第杯 L3、H4 静态同时接收。数据分析前用电气石 IAEA B4 (δ¹¹B 值为 (−8.36 ± 0.58)‰) 调试仪器, 使之达到最优状态, 以电气石 IMR RB1 (δ¹¹B 值为 (−12.97 ± 0.97)‰) 为内标, 以电气石 IAEA B4 为外标进行校正。测试过程中每测定 3 个样品前后重复测定 2 次 IMR RB1 对样品进行校正, 精度(2σ)均为 1‰ 左右。详细过程见侯可军等(2010)。测试结果列于表 1。

2.3 MC-ICP-MS 酸溶法硼同位素测试方法

翁泉沟硼镁铁矿床中的蛇纹石化大理岩的硼同位素化学分离是在中国地质科学院国土资源部同位素地质重点实验室完成的。用纯化后的浓度为 1 mol/L 的 HNO₃ 溶解样品粉末, 保持溶液略显酸性

静置一夜以使样品充分溶解, 离心去除不溶物。收集上清液, 取足够测试的溶液用纯化后的浓度为 3 mol/L 氨水调节 pH 值至 10, 充分反应后离心, 滤液留做下一步交换分离。沉淀物用纯化后的浓度为 1 mol/L 的 HNO₃ 酸解, 超声震荡 1 h 后过阳离子树脂 (0.7 ml Dowex AG50X8), 用 1 mL 的浓度为 1 mol/L 的 HNO₃ 和 1 mL H₂O 洗脱, 收集样品及淋洗液与上一步滤液合并。用纯化后的浓度为 1 mol/L 的氨水调节上述过柱液 pH 值至 7, 通过硼特效树脂 (Amberlite IRA-743) 进行硼的分离纯化。分离之后的硼同位素测试分析在中国地质科学院矿产资源研究所国土资源部成矿作用和资源评价重点实验室的 Nep-tune 型 MC-ICP-MS 上完成, 使用 NIST SRM951

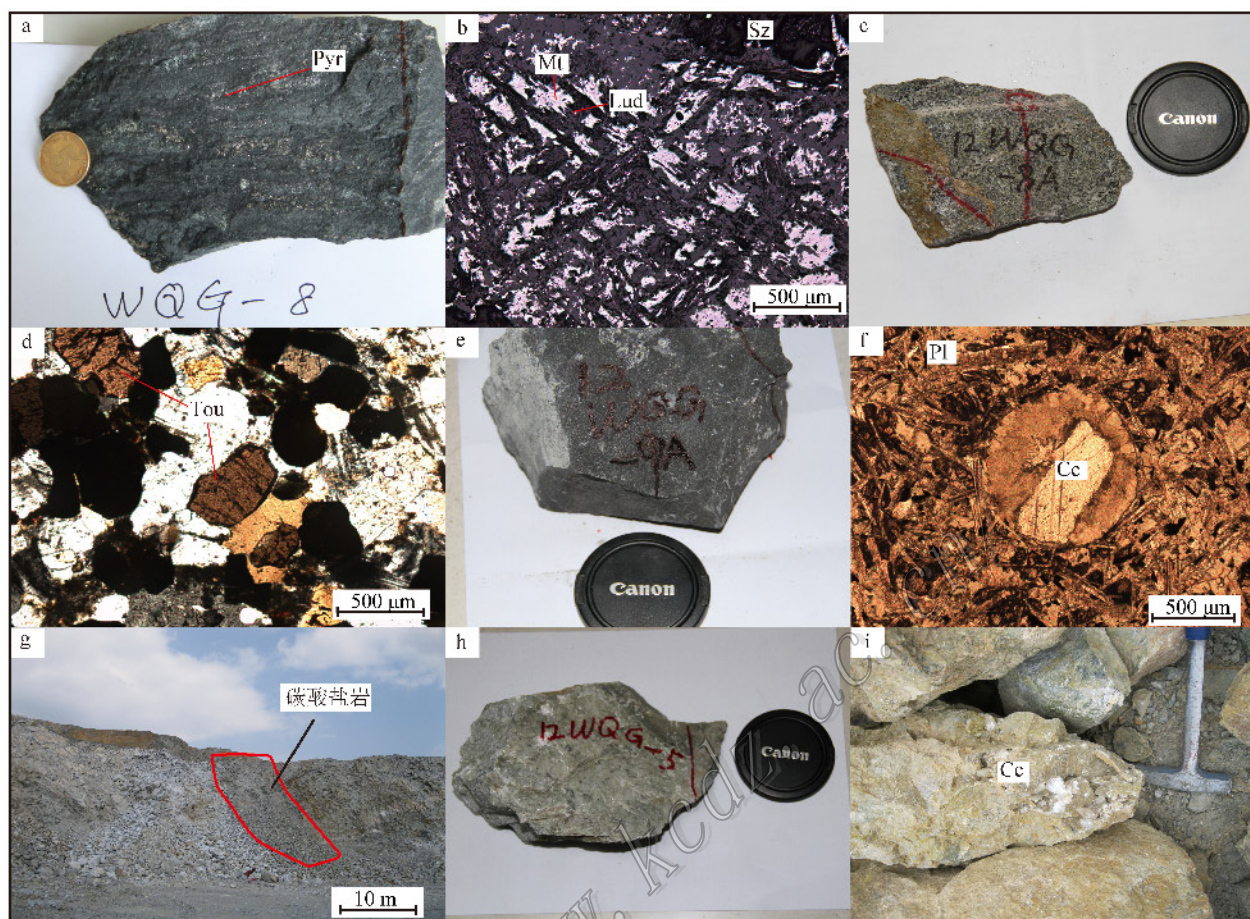


图 4 翁泉沟硼镁铁矿矿床的部分野外、手标本和显微照片

a. 含磁黄铁矿的硼镁铁矿矿石; b. 硼镁铁矿-磁铁矿-硼镁石型矿石的镜下背反射照片; c, d. 矿体上盘的含电气石变粒岩及其正交光下的显微照片; e, f. 蛇纹石化橄榄玄武岩的手标本及其单偏光下的显微照片; g. 矿区的碳酸盐岩野外产出规模; h. 弱硅化大理岩的手标本照片; i. 重结晶大理岩的手标本照片

Pyr—磁黄铁矿; Sz—硼镁石; Mt—磁铁矿; Lud—硼镁铁矿; Tou—电气石; Cc—方解石; Pl—斜长石

Fig. 4 Partical pictures of stratum, hand specimen and mineral assemblage in Wengquangou ludwigite deposit

a. Pyrrhotite-bearing ludwigite ore; b. Beck reflection photo of ludwigite-magnetite-saibylite type ore; c, d. Hand specimen and microphoto of tourmaline-bearing leptynite; e, f. Hand specimen and microphoto of serpentinized olivine basalt; g. Scale of carbonate rocks in Wengquangou ludwigite deposit; h. Hand specimen of silicified marble; i. Hand specimen of recrystal marble

Pyr—Pyrrhotite; Sz—Saibylite; Mt—Magnetite; Lud—Ludwigite; Tou—Tourmaline; Cc—Calcite; Pl—Plagioclase

硼酸标准物质配制的 50×10^{-6} 的硼标准溶液作为外标试剂进行测试, 分析精度为 0.2‰。在改进硼在 MC-ICP-MS 进样系统的记忆效应过程中, 清洗的流程简化为用浓度均为 1% 的 HNO_3 和 HF 混合溶液清洗 5 min, 使得硼的信号强度由 NIST SRM951 配置的 50×10^{-6} 标准溶液的 1.4 V 降低至 0.02 V, 能满足硼同位素测试要求。测试结果见表 1。

2.4 磁黄铁矿硫同位素和大理岩碳同位素测试方法

磁黄铁矿矿石(WQG-3、4、5、8、11)的硫同位素

分析和围岩大理岩(12WQG-3、5、6 和 LD-007、016)的碳同位素分析在国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室 MAT-253 型质谱计上完成。首先, 以 Cu_2O 作氧化剂直接与磁黄铁矿反应制备 SO_2 , 再用生成的 SO_2 进行硫同位素测试, 精度均为 $\pm 0.2\text{‰}$, 结果以相对国际标准 V-CDT 的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值表示。蛇纹石化大理岩的碳同位素测试采用 100% 磷酸法(详细操作步骤见白瑞梅等, 1992), 结果以相对国际标准 V-PDB 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值表示。结果见表 2。

3 测试结果

3.1 硼同位素测试结果

翁泉沟硼镁铁矿矿床内的硼镁铁矿矿石和硼镁石矿石、含电气石变粒岩、蛇纹石化和硅化大理岩的硼同位素测试结果见表 1。硼镁铁矿矿石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $6.9\text{‰} \sim 8.2\text{‰}$ ；硼镁石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $7.4\text{‰} \sim 7.8\text{‰}$ ；变粒岩(矿体上盘)中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $4.2\text{‰} \sim 4.8\text{‰}$ ；蛇纹石化大理岩(含矿地层)的 $\delta^{11}\text{B}$ 值稍高,为 $7.6\text{‰} \sim 9.4\text{‰}$ ；而硅化大理岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值发生明显下降,为 3.8‰ ；长英质脉体之中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值发生明显降低,最低可达 -12.4‰ 。矿区北侧约 10 km 处采集的含电气石变粒岩和侵位其中的含电气石伟晶岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-9.5\text{‰} \sim -7.1\text{‰}$ 。因此,矿区的硼酸盐类矿物整体上具有较宽的硼同位素组成($-12.4\text{‰} \sim 9.4\text{‰}$)，矿体内的硼矿石和碳酸盐矿物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值要显著高于电气石和硅化大理岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。

3.2 硫和碳同位素测试结果

翁泉沟矿床硼镁铁矿矿石中呈条带状产出的磁

黄铁矿的硫同位素组成较为集中, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 $12.3\text{‰} \sim 13.2\text{‰}$ 。因矿床内大理岩后期遭受严重的蛇纹石化作用, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值散布在 $-4.6\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$ ，外围同层位的相对新鲜的大理岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $-1.2\text{‰} \sim 0.1\text{‰}$ 。因此,整体上该矿床内的镁质大理岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值接近于零值,显示海相沉积成因的特征。

4 讨论

大气圈、水圈、生物圈和沉积圈的性质在 2.3 Ga 左右发生了全球性突变,并开始发育稳定的沉积盆地,常见红层、蒸发岩和含叠层石的碳酸盐岩等,形成巨量的 Superior 型铁矿、沉积磷矿和菱镁矿(Tang et al., 2013)。中国辽宁省东部的古元古代的层控硼矿床内的硼矿石及其围岩大理岩和电气石具有较高的硼同位素组成,指示硼酸盐矿床的形成可能经历了海相蒸发环境。辽吉裂谷初期的双峰式火山活动(李守义, 1994), 频繁的富硼热泉和喷气作用(冯本智等, 1998)也可导致局部海水富硼,在次一级的海相盆地之中发生硼酸盐的蒸发沉积作用形

表 1 翁泉沟硼镁铁矿矿床的硼镁铁矿矿石、硼镁石、电气石和大理岩硼同位素组成

Table 1 Boron isotopic data of Ludwigite, szaibelyite, tourmaline and marble in Wengquanou ludwigite deposit				
测试对象	样品号	$\delta^{11}\text{B}/\text{‰}$	测试方法	来源
硼镁铁矿	WQG-6	$+7.9 \pm 0.4$	LA-MC-ICP-MS	本文
硼镁铁矿	WQG-7	$+7.1 \pm 0.6$	LA-MC-ICP-MS	本文
硼镁铁矿	WQG-15	$+7.2 \pm 0.3$	LA-MC-ICP-MS	本文
硼镁石	WQG-15	$+7.4 \pm 0.5$	LA-MC-ICP-MS	本文
硼镁石	12WQG-12	$+7.8 \pm 0.7$	LA-MC-ICP-MS	本文
含电气石变粒岩	12 WQG-8A	$+4.8 \pm 0.3$	LA-MC-ICP-MS	本文
含电气石变粒岩	12 WQG-8B	$+4.2 \pm 0.9$	LA-MC-ICP-MS	本文
蛇纹石化大理岩	12WQG-3	$+7.6 \pm 0.5$	溶液-MC-ICP-MS	本文
重结晶大理岩	13WQG-14	$+9.2 \pm 0.5$	溶液-MC-ICP-MS	本文
重结晶大理岩	13WQG-15	$+8.4 \pm 0.5$	溶液-MC-ICP-MS	本文
重结晶大理岩	13WQG-16	$+9.4 \pm 0.5$	溶液-MC-ICP-MS	本文
硅化大理岩	12WQG-5	$+3.8 \pm 0.5$	溶液-MC-ICP-MS	本文
矿区外含电气石伟晶岩	LD005	-9.5 ± 0.4	LA-MC-ICP-MS	Hu et al., 2014
矿区外含电气石变粒岩	LD011	-7.1 ± 1.2	LA-MC-ICP-MS	Hu et al., 2014
硼镁铁矿	LN-18	$+7.5 \pm 0.3$	溶液-TIMS	Peng et al., 2002
硼镁铁矿	MP94-12	$+6.9 \pm 0.3$	溶液-TIMS	Peng et al., 2002
硼镁铁矿	MP94-14	$+7.8 \pm 0.4$	溶液-TIMS	Peng et al., 2002
硼镁铁矿	MP94-15	$+8.2 \pm 0.5$	溶液-TIMS	Peng et al., 2002
硼镁铁矿	MP94-16	$+7.4 \pm 0.3$	溶液-TIMS	Peng et al., 2002
含电气石长英质脉	LN-15	-12.4 ± 0.3	溶液-TIMS	Peng et al., 2002
电气石-金云母脉	LN-21a	$+2.4 \pm 0.3$	溶液-TIMS	Peng et al., 2002
含黄铁矿-电气石石英脉	LN-21b	$+1.1 \pm 0.4$	溶液-TIMS	Peng et al., 2002
含电气石石英脉	LN-21c	-3.1 ± 0.3	溶液-TIMS	Peng et al., 2002

表2 翁泉沟硼镁铁矿床的磁黄铁矿和大理岩
硫、碳同位素组成

Table 2 Sulphur and carbon isotopic data of pyrrhotite
and marble in Wengquangou ludwigite deposit

测试对象	样品号	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CMT}}/\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\text{‰}$
磁黄铁矿	WQG-03	12.3	—
磁黄铁矿	WQG-04	12.4	—
磁黄铁矿	WQG-05	13.2	—
磁黄铁矿	WQG-08	12.8	—
磁黄铁矿	WQG-11	12.7	—
蛇纹石化大理岩	12WQG-3	—	1.8
含电气石大理岩	12WQG-5	—	-4.6
纹层状碳酸盐岩	12WQG-6	—	-3.9
矿区外蛇纹石化大理岩	LD007	—	-1.2
矿区外大理岩	LD016	—	0.1

注：“—”表示未检测。

成了初始的硼酸盐建造。

4.1 海相蒸发过程在成矿中的作用

地壳中硼的储库主要包括各类碎屑沉积岩,陆相蒸发岩和海相蒸发岩(Peng et al., 1995)。全球已探明的2个最大硼矿床,分别是土耳其西安托尼亚地区的硼酸盐矿床和美国加利福尼亚地区的硼酸盐矿床,均属于陆相蒸发岩型硼矿床(Alonso et al., 1988; Helvacı, 1995)。该类矿床是由陆相咸化湖泊沉积而成,其硼主要来源于与火山活动相关的热泉作用(Alonso et al., 1988)。少量诸如哈萨克斯坦的印德硼酸盐矿床则属于海相蒸发成因(Kistler et al., 1994),其硼来自于海水的蒸发富集(Swihart et al., 1986; Kloppmann et al., 2001; Tan et al., 2010)。现代陆相咸化湖泊沉积碳酸盐岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值与海洋碳酸盐岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值具有明显的差异,两者的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $(-7 \pm 10)\text{‰}$ 和 $(25 \pm 4)\text{‰}$ (Swihart et al., 1986)(图5)。白垩纪海水及海相碳酸盐岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值可能要比现代低5‰左右(Lemarchand et al., 2002),古生代海水及海相碳酸盐岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值可能要比现代低10‰左右(马云麒等, 2011)。由于后期的变质和流体蚀变作用,前人测试得到的前寒武纪海相碳酸盐岩的硼同位素比值均在零值附近($\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-6.2\text{‰} \sim 4.4\text{‰}$)(Barth, 1993; Kasemann et al., 2005),目前尚无法推导出确切的前寒武纪海水的硼同位素组成。Chaussidon等(1992)曾估算太古代海水的 $\delta^{11}\text{B}_{\text{NIST SRM 951}}$ 值为 $(27 \pm 11)\text{‰}$,明显低于现代海水的值(39.5‰)。因此,由古元古代海水蒸发沉积形成的硼酸盐类矿物的 $\delta^{11}\text{B}$ 值也可能比现代海相

蒸发沉积硼酸盐的值低。本次研究得到辽东地区翁泉沟矿区的硼酸盐矿石和围岩大理岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为6.9‰~9.4‰,平均值约为8‰(表1),处于现代海相蒸发岩和非海相蒸发岩之间,显著高于目前已发表的前寒武纪海相沉积地层的硼同位素组成(Barth, 1993; Kasemann et al., 2005)(图5)。实验数据表明,蒸发环境下矿物的结晶可导致硼同位素在流体-晶体相之间的分馏达到20‰~30‰(Vengosh et al., 1992),而后期变质和脱水作用进一步导致硼同位素组成的降低(郑永飞等, 2000)。因此,本文将辽东翁泉沟硼酸盐矿床的硼来源视为受变质作用影响的前寒武纪海相蒸发岩,这也与硼矿体呈稳定层状产出,上下地层之中存在有大量的透镜状大理岩的野外地质情况相符。

硅化大理岩($\delta^{11}\text{B}$ 值为3.8‰)以及流失的含硼热液与长英质围岩反应形成的电气石(Xu et al., 2004)($\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-12.4\text{‰} \sim -3.1\text{‰}$)的硼同位素组成略有下降,原因可能是受到了 $\delta^{11}\text{B}$ 值较低的壳源硼的影响。在翁泉沟矿区北侧的“含硼岩系”中采集的含电气石变粒岩以及侵位其中的伟晶岩含有较低的硼同位素组成($\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-9.5\text{‰} \sim -7.1\text{‰}$)。因此,矿区外的巨量电气石内的硼可能是直接来自于火山热泉沉淀和黏土的吸附作用,并未经历海相蒸发过程,具有较低的硼同位素组成。

岩相学工作也表明翁泉沟硼镁铁矿床的容矿围岩蛇纹石化橄榄玄武岩具有杏仁体和鬣刺结构,王翠芝等(2008a)认为铁质可能来自于基性火山喷发岩的分异。由于翁泉沟地区的大规模基性火山岩浆活动的影响,翁泉沟硼铁矿的 $\delta^{11}\text{B}$ 值相对于后仙峪硼矿区和砖庙-杨木杆硼矿区的遂安石-硼镁石型硼矿石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(8.7‰~13.5‰)(Peng et al., 2002)要低一些。

4.2 海相蒸发过程的硫和碳同位素证据

矿体周缘蛇纹石化大理岩的碳同位素组成变化较大($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 $-4.6\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$),矿区外围未发生蛇纹石化大理岩的碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 $-1.2\text{‰} \sim 0.1\text{‰}$)则较为稳定(表1)。谢宏远等(1998)在宽甸县杨木杆矿区测试的围岩镁质大理岩的碳同位素结果($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 $-2.6\text{‰} \sim +2.6\text{‰}$),与海相白云岩的碳同位素组成一致。因此,部分矿石($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 为 $-2.6\text{‰} \sim -10.4\text{‰}$)(谢宏远等, 1998)及其周缘的蛇纹石化大理岩($\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 在 $-4.6\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$)存在较低的碳同位素组成,可能

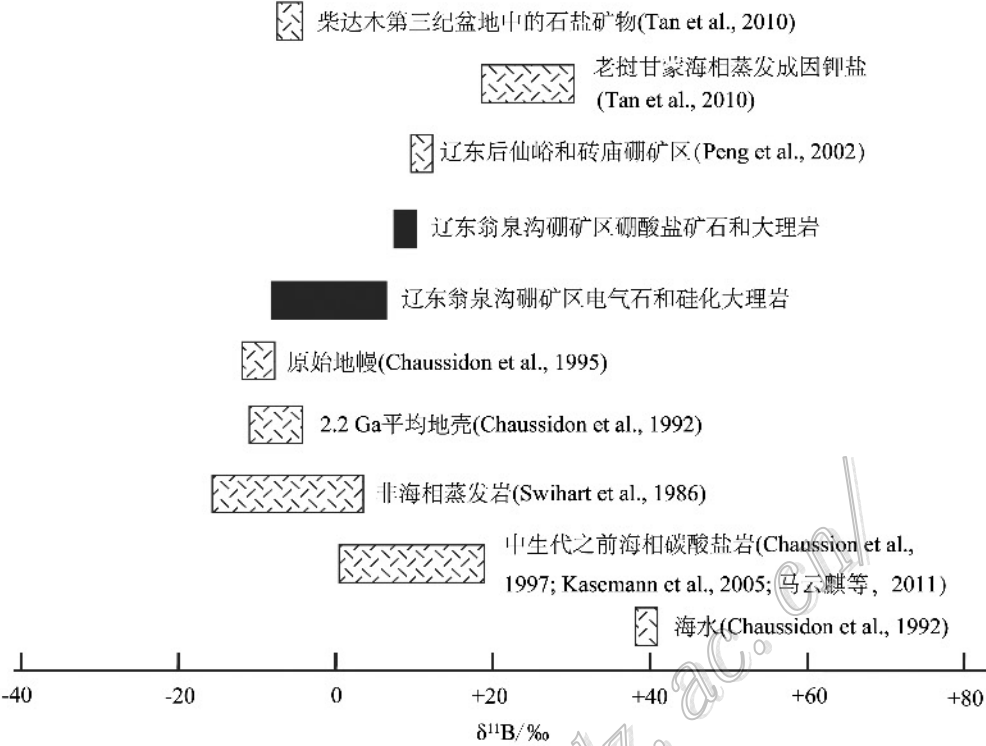


图 5 不同地质体中 $\delta^{11}\text{B}$ 值的分布范围(除翁泉沟矿区外,其它数据来自 Swihart et al., 1986; Chaussidon et al., 1992; 1995; Peng et al., 2002; Kasemann et al., 2005; Tan et al., 2010; 马云麒等,2011)

Fig. 5 Range of $\delta^{11}\text{B}$ values from different boron sources (except for data from Wengquanguou Fe-borate district of eastern Liaoning province, all other data from Swihart et al., 1986; Chaussidon et al., 1992; 1995; Peng et al., 2002; Kasemann et al., 2005; Tan et al., 2010; Ma et al., 2011)

与裂谷内广泛存在的双峰式火山活动引发的热液活动和遭受后期蚀变作用相关(张秋生, 1984; Sun et al., 1993; 谢宏远等, 1998; 王翠芝等, 2008b)。黄作良等(1996)得到的砖庙矿区硼矿体及围岩内石膏的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 值为 20.7‰~23.2‰。变质和热液作用通常使岩石中的硫元素发生逸失和再分配, 使变质岩的硫同位素组成均一化(Andreae, 1974), 而在硫同位素体系中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 值最高, 在变质过程中其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 值降低幅度可能更大。因此, 围岩大理岩和石膏中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 的最高值(23.2‰)可能大致代表了其沉积时海水硫酸盐的硫同位素组成。太古代海水中的硫主要来自火山, 具有接近地幔的硫同位素组成(Ono et al., 2009), 古元古代早期(2.4~2.0 Ga)“大氧化事件”使得陆壳中大量硫化物氧化而进入海洋, 形成了古元古代海水硫酸盐储库(Canfield, 2005; Schroder et al., 2008), 海水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 值升高(Reuschel et al., 2012)。翁泉沟硼矿区同沉积海洋硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 值高于世界其他地区古元古代的

海洋硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 值(Bottomley et al., 1992), 暗示该矿区含硫酸盐的大理岩可能形成于封闭的蒸发海洋沉积环境, 这与根据硼同位素得到的结果一致。

另外, 翁泉沟硼镁铁矿床中磁黄铁矿的硫同位素组成较高, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V.CDT}}$ 值集中在 12.3‰~13.2‰, 显示具有海相硫酸盐(约 20‰, 郑永飞等, 2000)热还原的硫同位素地球化学特征。因此, 硼镁铁矿可能是在变质作用过程中, 石膏和硼酸盐等蒸发盐与橄榄玄武岩反应形成的。石膏中 S^{6+} 氧化橄榄玄武岩中的 Fe^{2+} 形成磁铁矿和硼镁铁矿, S^{6+} 被还原成 S^{2-} , 与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 结合形成黄铁矿和磁黄铁矿。

4.3 海相蒸发的大地构造背景

孙敏等(1996)曾将南辽河群底部的这套浅粒岩、变粒岩、片麻岩、斜长角闪岩和条痕状角闪混合岩的岩石组合命名为“宽甸杂岩”, 是一套古元古代“双峰式”火山岩经历角闪岩相变质作用后的产物(Sun et al., 1993)。冯本智等(1998)基于地层中大

量的变质“双峰式”火山岩,推测辽东地区的硼酸盐矿床的分布可能受到古元古代辽吉裂谷深断裂的控制,导致来自地壳-地幔深部的富硼基性-酸性岩浆的喷发,形成裂谷带内古元古代火山-沉积盆地,盆地内沿断裂又发生硼、铁等的喷流活动,带来巨量的含矿流体,为大型硼酸盐矿床的形成提供条件。因此,与土耳其西安托尼亚和美国加利福尼亚地区的新生代硼酸盐矿床具有相似性,辽东地区的硼酸盐矿床的形成可能与火山活动密切相关,上、下盘之中的大规模火山-沉积地层为硼酸盐矿床的长期保存提供了重要的保护层。但是,不同于世界各地的其他类型硼酸盐矿床,辽东地区翁泉沟矿床内的碳酸盐岩和硼酸盐岩普遍具有较高的硼同位素比值(图5),说明海相蒸发沉积过程可能是硼酸盐矿床成矿的一个重要阶段。硼可能来自于火山喷发(冯本智等,1998)或者是与火山热泉相关的再循环富硼海水,经蒸发沉积形成的硼酸盐矿层,后期的角闪岩相变质作用形成了硼镁铁矿和遂安石等。

前人曾对辽东硼矿下盘里尔峪组之中的由酸性火山碎屑岩混合岩化而成的条痕状角闪混合岩(姜春潮,1987;Sun et al., 1993;孙敏等,1996)的核部岩浆锆石进行了多次的TIMS和LA-MC-ICP-MS U-Pb定年工作(Sun et al., 1993;Wan et al., 2006;Lu et al., 2006),所获年龄为2.14~2.23 Ga,而SHRIMP年龄则稳定在2.17 Ga(Li et al., 2007)。因此,南辽河群里尔峪组火山-沉积地层的形成时代在2.2 Ga左右。翁泉沟矿区大量超基性火山岩(王翠芝等,2008)的出现表明此时裂谷内的深大断裂可能局部已到达地幔。

5 结论

(1) 辽东翁泉沟硼镁铁矿床的硼矿石和碳酸盐岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为6.9‰~9.4‰,具有古元古代海相蒸发岩的特征;受到外围壳源硼的影响,外围电气石和硅化大理岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为-12.4‰~4.8‰;大理岩和磁黄铁矿的碳和硫同位素数据亦显示海相沉积的基本地球化学特征。

(2) 辽东地区硼酸盐矿床的硼初始来自于富硼海水和热水活动,在次一级的海相盆地之中发生硼酸盐的蒸发沉积作用形成了初始的硼酸盐建造。

议。

参考文献/References

- 白瑞梅,吴静淑,宋鹤彬,董燕玲. 1992. 稳定同位素分析方法研究进展[M]. 北京:北京科学技术出版社. 114页.
- 陈荣度. 1990. 辽东裂谷的地质构造演化[J]. 中国区域地质, (4): 306-315.
- 冯本智,卢静文,邹日,明厚利,谢宏远. 1998. 中国辽吉地区早元古代大型-超大型硼矿床的形成条件[J]. 长春科技大学学报, 28(1): 1-15.
- 侯可军,李延河,肖应凯,刘峰,田有荣. 2010. LA-MC-ICP-MS硼同位素微区原位测试技术[J]. 科学通报, 55(22): 2207-2213.
- 胡古月,范昌福,李延河,侯可军,刘焱,王天慧. 2014. 辽东宽甸地区明安硼镁矿混合花岗岩的锆石U-Pb年龄及其对成矿时代的制约[J]. 矿床地质, 33(2): 397-405.
- 黄作良,莫琨,祖恩东. 1996. 辽宁砖庙矿区硼矿床硬石膏的发现及成因讨论[J]. 现代地质, 10(3): 350-355.
- 姜春潮,刘光启. 1983. 宽甸群中的层控矿床[J]. 矿床地质, 2(3): 1-8.
- 姜春潮. 1987. 辽吉东部前寒武纪地质[M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社. 321页.
- 李东明. 1988. 翁泉沟硼镁铁矿床地质特征[J]. 辽宁地质, 1: 26-37.
- 李守义. 1994. 辽吉古裂谷中的双峰式火山岩及岩浆演化[J]. 长春地质学院学报, 24(2): 143-147.
- 李雪梅,孙丰月,李碧乐,霍亮,李延军. 2008. 辽东后仙峪硼矿床含硼岩系中电英岩的地球化学特征及其成因[J]. 世界地质, 27(3): 260-266.
- 刘敬党. 1996. 辽东-吉南地区早元古代硼镁石型硼矿床地质特征及矿床成因[J]. 化工矿产地质, 18(3): 207-212.
- 刘敬党,肖荣阁,王翠芝,周红春,费红彩. 2005. 辽宁大石桥花岗岩岩石成因分析及其在硼矿勘查中的意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 6: 714-719.
- 刘敬党,肖荣阁,王文武,王翠芝. 2007. 辽东硼矿区域成矿模型[M]. 北京:地质出版社. 426页.
- 马云麒,肖应凯,贺茂勇,肖军,沈权,蒋生祥. 2011. 中国古生代腕足和珊瑚的硼同位素特征[J]. 中国科学(地球科学), 41(6): 984-999.
- 孙敏,张立飞,吴家弘. 1996. 早元古代宽甸杂岩的成因:地球化学证据[J]. 地质学报, 70(3): 207-222.
- 王翠芝,肖荣阁,刘敬党,周红春,刘敬党. 2006. 辽宁营口后仙峪硼矿区超镁橄辉岩的地球化学特征及其对源区的约束[J]. 中国地质, 33(6): 1247-1255.
- 王翠芝. 2007. 辽东古元古界镁质岩石成因及其对硼矿成矿的控制

- 作用[博士学位论文][D], 导师: 肖荣阁, 中国地质大学(北京), 113页.
- 王翠芝, 肖荣阁, 刘敬党. 2008a. 辽宁翁泉沟橄辉玄武岩的地质地球化学特征及其形成环境[J]. 地球学报, 29(5): 542-552.
- 王翠芝, 肖荣阁, 刘敬党. 2008b. 辽东硼矿的成矿机制及成矿模式[J]. 中国地质大学学报(地球科学), 33(6): 813-824.
- 王慧媛, 彭晓蕾. 2008. 辽宁凤城翁泉沟硼铁矿床磁铁矿的成因研究[J]. 中国地质, 35(6): 1299-1306.
- 夏学惠. 1997. 辽东地区硫化物矿床中电气石岩热水沉积结构序列[J]. 岩石学报, 13(2): 215-225.
- 夏学惠, 阎飞, 赵玉海, 常文宗. 2006. 辽东裂谷硼铁矿床地质及成矿作用[J]. 矿床地质, 25(1): 83-88.
- 肖荣阁, 刘敬党, 吴振, 王斌, 冯佳春. 2007. 辽东后仙峪地区元古界超橄辉岩岩石学及其成因[J]. 现代地质, 12(4): 638-644.
- 谢宏远, 冯本智, 邹日, 据宜太. 1998. 辽宁杨木杆硼矿床地质地球化学特征[J]. 矿床地质, 17(4): 355-362.
- 袁士鹏. 2012. 辽宁省凤城市四道门沟铁矿床地质特征及成因分析[J]. 吉林地质, 31(2): 55-57.
- 翟裕生, 彭润民, 陈从喜, 蔡克勤, 邓军, 陈学明, 程小久, 王建平. 2008. 中国重要成矿系列的形成机制和结构特征[M]. 北京: 地质出版社, 172页.
- 张秋生. 1984. 中国早前寒武纪地质及成矿作用[M]. 长春: 吉林人民出版社, 536页.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 316页.
- Alonso R N, Helvacı C, Sureda R J and Viramonte J G. 1988. A new Tertiary borax deposit in the Andes[J]. Mineralium Deposita, 23: 299-305.
- Andrease M O. 1974. Chemical and stable isotope composition of the high grade metamorphic rocks from the Arendal area, southern Norway[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 47: 299-316.
- Barth S. 1993. Boron isotope variations in nature: A synthesis[J]. Geol. Rundsch, 82: 640-651.
- Bottomley D J, Veizer J, Nielsen H and Moczydlowska. 1992. Isotopic composition of disseminated sulfur in Precambrian sedimentary rocks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56: 3311-3322.
- Canfield D E. 2005. The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert M. Garrels[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 33: 1-36.
- Chaussidon M and Albarede F. 1992. Secular boron isotope variations in the continental crust: An ion microprobe study[J]. Earth and Planetary Science Letters, 108: 229-241.
- Chaussidon M and Marty B. 1995. Primitive boron isotope composition of the mantle[J]. Science, 269: 383-386.
- Helvacı C. 1995. Stratigraphy, mineralogy, and genesis of the Bigadic borate deposits, Western Turkey[J]. Econ. Geol., 90: 1237-1260.
- Hu G Y, Li Y H, Fan C F, Hou K J and Zhao Y. 2014. Marine evaporative genesis and formation age of Paleoproterozoic borate deposits, Liaoning province, Northeastern China: Constraints from boron, sulfur and carbon Isotopes[J]. Ore Geology Reviews, accepted.
- Jiang S Y, Palmer M R, Peng Q M and Yang J H. 1997. Chemical and stable isotope (B, Si, and O) compositions of Proterozoic metamorphosed evaporate and associated tourmalines from the Houxianyu borate deposit, eastern Liaoning, China[J]. Chemical Geology, 135: 189-211.
- Kasemann S A, Hawkesworth C J, Prave A R, Fallick A E and Pearson P N. 2005. Boron and calcium isotope composition in Neoproterozoic carbonate rocks from Namibia: Evidence for extreme environmental change[J]. Earth and Planetary Science Letters, 231: 73-86.
- Kistler R B and Helvacı C. 1994. Boron and borates[A]. Industrial minerals and rocks[M]. Society of Mining, Metallurgy and Exploration, 171-186.
- Kloppmann W, Negrel P, Casanova J, Klinge H, Schelkes K and Guerrot C. 2001. Halite dissolution derived brines in the vicinity of a Permian Salt dome: Evidence from boron, Strontium, oxygen and hydrogen isotopes[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65: 4087-4101.
- Lemarchand D, Gaillardet J, Lewin E and Allegre C J. 2002. Boron isotope systematics in large rivers: Implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic[J]. Chemical Geology, 190: 123-140.
- Li S Z, Zhao G C, Sun M, Han Z Z, Zhao G T and Hao D F. 2006. Are the South and North Liaohe Groups different exotic terranes? - Nd isotope constraints on the Jiao-Liao-Ji orogeny[J]. Gondwana Research, 9: 198-208.
- Li S Z and Zhao G C. 2007. SHRIMP U-Pb zircon geochronology of the Liaoji granitoids: Constrains on the evolution of the Paleoproterozoic Jiao-Liao-Ji belt in the Eastern Block of the North China Craton[J]. Precambrian Research, 158: 1-16.
- Lu X P, Wu F Y, Guo J H, Wilde S A, Yang J H, Liu X M and Zhang X O. 2006. Zircon U-Pb geochronological constraints on the Paleoproterozoic crustal evolution of the Eastern block in the North China Craton[J]. Precambrian Research, 146: 138-164.
- Ono S, Beukes N J and Rumble D. 2009. Origin of two distinct multiple-sulfur isotope compositions of pyrite in the 2.5 Ga Klein Naute Formation, Griqualand West Basin, South Africa[J]. Precambrian Research, 169: 48-57.

- Peng Q M and Palmer M R. 1995. The Paleoproterozoic boron deposits in eastern Liaoning, China: A metamorphosed evaporate[J]. *Precambrian Research*, 72: 185-197.
- Peng Q M, Palmer M R and Lu J W. 1998. Geology and geochemistry of the Paleoproterozoic borate deposits in Liaoning-Jilin, northeastern China: Evidence of metaevaporites[J]. *Hydrobiologia*, 381: 51-57.
- Peng Q M and Palmer M R. 2002. The Paleoproterozoic Mg-Fe borate deposits of Liaoning and Jilin Provinces, Northeast China[J]. *Econ. Geol.*, 97: 93-108.
- Reuschel M, Melezhik V A, Whitehouse M J, Leland A, Fallick A E and Strauss H. 2012. Isotopic evidence for a sizeable seawater sulfate reservoir at 2.1 Ga[J]. *Precambrian Research*, 192-195: 78-88.
- Schroder S, Bekker A, Benkes N J, Strauss H and Van Niekerk H S. 2008. Rise in seawater sulphate concentration associated with Paleoproterozoic positive carbon isotope excursion: Evidence from sulphate evaporites in the 2.2-2.1 Gyr shallow marine Lucknow Formation, South Africa[J]. *Terra Nova*, 20: 108-117.
- Swihart G H, Moore P B and Callis E L. 1986. Boron isotopic composition of marine and nonmarine evaporate borates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 1297-1301.
- Sun M, Armstrong, Lambert R L, Jiang C C and Wu J H. 1993. Petrochemistry and Sr, Pb, and Nd isotopic geochemistry of Paleoproterozoic Kuandian Complex, the eastern Liaoning Province, China[J]. *Precambrian Research*, 62: 171-190.
- Tan H B, Ma H Z, Li B K, Zhang X Y and Xiao Y K. 2010. Strontium and boron isotopic constrains in the marine origin of the Khammuane potash deposits in southeastern Laos[J]. *Chinese Science Bulletin*, 55(27-28): 3181-3188.
- Tang H S and Chen Y J. 2013. Global glaciations and atmospheric change et ca. 2.3 Ga[J]. *Geoscience Frontier*, 4: 583-596.
- Vengosh A, Starinsky A, Kolodny Y, Chives A R and Raab M. 1992. Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate[J]. *Geology*, 20: 799-802.
- Wan Y S, Song B, Liu D Y, Wilde S A, Wu J S, Shi Y R, Yin X Y and Zhou H Y. 2006. SHRIMP U-Pb zircon geochronology of Paleoproterozoic metasedimentary rocks in the North China Craton: Evidence for a major Late Paleoproterozoic tectonothermal event[J]. *Precambrian Research*, 149: 249-271.
- Wang A J, Peng Q M and Palmer M R. 1998. Salt Dome-controlled sulfide precipitation of Paleoproterozoic Fe-Cu sulfide deposits, eastern Liaoning, Northeastern China[J]. *Econ. Geol.*, 93: 1-14.
- Xu H, Peng Q M and Palmer M R. 2004. Origin of tourmaline-rich rocks in a Paleoproterozoic terrane (N. E. China): Evidence for evaporate-derived boron[J]. *Geology in China*, 31(3): 240-253.
- Zhang Q S. 1988. Early proterozoic tectonic styles and associated mineral deposits of the North China platform[J]. *Precambrian Research*, 39: 1-29.