

崔玉荣, 杨君, 涂家润, 等. 湖南永州老寨岭铜锡矿床锡石 LA-MC-ICP-MS U-Pb 定年研究[J]. 岩矿测试, 2024, 43(6): 880–891.
DOI: [10.15898/j.ykes.202402290025](https://doi.org/10.15898/j.ykes.202402290025).

CUI Yurong, YANG Jun, TU Jiarun, et al. Cassiterite U-Pb Dating with LA-MC-ICP-MS of the Laozhailing Cu-Sn Deposit, Yongzhou City, Hunan Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(6): 880–891. DOI: [10.15898/j.ykes.202402290025](https://doi.org/10.15898/j.ykes.202402290025).

湖南永州老寨岭铜锡矿床锡石 LA-MC-ICP-MS U-Pb 定年研究

崔玉荣^{1,2}, 杨君^{2*}, 涂家润², 肖志斌^{2,3}, 周红英², 喻光明¹, 崔敏利¹, 刘玖芬¹

(1. 中国地质调查局自然资源综合调查指挥中心, 北京 100055;

2. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170;

3. 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580)

摘要: 锡石是锡多金属矿床中重要的矿石矿物, 采用锡石对锡多金属矿床进行定年, 已成为获得矿床成矿年龄最直接的方法。但由于锡石具有U含量较低、普通铅高的特点, 目前锡石微区原位U-Pb定年方法的技术难点在于理想标样的研制和普通铅的准确扣除。本文通过优化该技术, 对湖南省永州市老寨岭铜锡矿床的成矿时代进行约束。老寨岭铜锡矿床是以脉型为主的锡多金属矿床, 矿体产出于印支晚期阳明山复式岩体的接触带上, 主要由含锡石英脉、碎裂化云英岩化花岗岩及云英岩组成。利用LA-MC-ICP-MS微区原位U-Pb同位素测年技术, 对老寨岭铜锡矿床中锡石进行研究, 获得16LZ01、16LZ02、16LZ03等三件样品的Tera-Wasserburg U-Pb下交点年龄分别为222.0±1.5Ma(MSWD=1.6, n=37)、220.5±3.5Ma(MSWD=2.9, n=28)、225.0±1.6Ma(MSWD=1.3, n=31)。结合矿床地质特征和前人成岩-成矿年代学成果, 研究表明老寨岭铜锡矿床成矿作用主要发生在印支晚期, 与阳明山复式花岗岩体的岩浆热液活动关系密切。本文研究结果为老寨岭铜锡矿的岩浆热液成因提供了重要的年代学证据。

关键词: 铜锡矿床; 锡石 U-Pb 定年; LA-MC-ICP-MS; 老寨岭; 湖南

要点:

- (1) 锡石 LA-MC-ICP-MS U-Pb 同位素测年方法可以准确地约束石英-云英脉型铜锡矿床成矿年龄。
- (2) 老寨岭铜锡矿床中锡石多呈自形-半自形粒状或柱状, 粒径较小, 测试时选取的样品点均大于100μm, 保证测试数据的可靠性。该矿床成矿时代为~220Ma, 形成于印支晚期。
- (3) 老寨岭铜锡矿床成矿时代与阳明山复式花岗岩的侵位近于同时, 代表成岩-成矿是一个连续的过程, 为老寨岭铜锡矿的岩浆热液成因提供了重要的年代学证据。

中图分类号: P597; O657.63

文献标识码: A

锡石作为锡多金属矿床的主要矿石矿物, 存在于花岗岩型、云英岩型、夕卡岩型等大多数锡矿床中。锡石(SnO₂)属于四方晶系金红石族矿物, 结构性质相对比较稳定, 结晶以后不易受到后期热液蚀变作用的影响, 当U进入晶格且含量较高时, 可以作为U-Pb同位素测年的理想对象, 提供了直接利用矿石矿

物测定成矿年代的新途径^[1-2]。

Gulson等^[1]最早提出利用锡石同位素稀释热电离质谱(ID-TIMS)U-Pb定年方法来研究南非Bushveld杂岩体Zaaiplaats锡钨稀土矿床和印尼Belituna Island锡矿床成矿年代学, 获得了成功。该方法具有较高的测试精度和准确度, 但需要经过复

收稿日期: 2024-02-29; 修回日期: 2024-10-10; 接受日期: 2024-11-04; 网络出版日期: 2024-11-15

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20230471, DD20242769); 国家自然科学基金青年基金项目(42103025); 国家自然科学基金项目(41873066, 42073055)

第一作者: 崔玉荣, 硕士, 高级工程师, 主要从事同位素地质年代学和地球化学研究。E-mail: cyr007@mail.ustc.edu.cn。

通信作者: 杨君, 硕士, 高级工程师, 主要从事铀矿沉积学及地质信息化研究。E-mail: 285017037@qq.com。

杂的样品处理和 U-Pb 分离流程, 因此难以推广应用。李惠民等^[3]率先建立了锡石微区原位激光剥蚀多接收器电感耦合等离子体质谱 (LA-MC-ICP-MS) U-Pb 定年新方法, 鉴于此方法具有简便、快速及高空间分辨率等优势, 从而拓展了采用锡石年龄来研究锡矿床成矿年代的应用, 为当前锡矿床成矿年代学研究的热点^[4-14]。Yuan 等^[4]利用 LA-MC-ICP-MS 和 ID-TIMS U-Pb 定年方法对湖南芙蓉锡矿床的锡石进行测定, 获得的年龄分别为 159.9 ± 1.9 Ma 和 158.2 ± 0.4 Ma, 结合该矿床已发表的其他年代学数据, 表明芙蓉锡矿的矿化作用时代与骑田岭花岗岩基的侵位时间几乎是同时的。Zhang 等^[8]利用锡石 LA-ICP-MS U-Pb 定年、辉钼矿 Re-Os 定年技术成功约束了南岭成矿带中段王仙岭地区 W-Sn 矿化作用时代, 水源山和野鸡窝 W 矿辉钼矿 Re-Os 等时线年龄为 ~ 224 Ma, 荷花坪夕卡岩和云英岩锡石 U-Pb 年龄为 ~ 156 Ma, 结果说明该地区 W-Sn 成矿时代分别为 ~ 224 Ma 和 ~ 156 Ma, 存在两阶段矿化作用。Du 等^[11]采用 LA-MC-ICP-MS U-Pb 定年方法对南岭成矿带中段板角沅锡矿中锡石进行年龄测定, 获得谐和年龄为 216.7 ± 2.4 Ma, 揭示了板角沅锡矿成矿作用发生于印支晚期。以上研究指示锡石原位 U-Pb 同位素测年技术是锡多金属矿床直接定年的有效手段。

老寨岭铜锡矿床位于湖南省永州市金洞管理区境内, 是以石英-云英岩脉为主的锡多金属矿床。矿体产出在印支晚期阳明山复式岩体的接触带上, 主要由含锡石英脉、碎裂化云英岩化花岗岩及云英岩组成。虽然该矿床早在 20 世纪 60 年代就开展了地质勘查工作, 迄今未有关于其成矿年龄的报道, 由于成矿年代的不确定性, 制约了对矿床成因的认识和找矿工作的部署。本文利用 LA-MC-ICP-MS U-Pb 定年方法对石英-云英岩脉型矿石中的锡石开展年代学研究工作, 厘定老寨岭铜锡矿床的成矿时代, 为进一步探讨该矿床的成因机制提供了年龄制约。

1 矿床地质概况

老寨岭铜锡矿床位于南岭成矿构造带中段北缘, 阳明山复式花岗岩体东端接触带附近, 东西向阳明山—大义山岩浆构造带与北东向水口山—铜山岭深大断裂带复合交汇部位(湖南省地质矿产勘查开发局四〇九队, 湖南省永州市金洞管理区老寨岭矿区铜锡矿普查设计书, 2013)(图 1)。

区内地层较简单, 广泛出露奥陶纪天马山组(O_3tm), 分布于阳明山复式花岗岩体土坳岩体周边,

构成岩体围岩(图 2)。岩性为一套由浅变质砂岩、浅变质长石石英砂岩、板岩及砂质板岩构成的复理石韵律层, 近岩体处普遍角岩化。岩性较脆, 节理裂隙发育, 为锡矿脉的围岩之一。工作区位于多组深大断裂的交汇部位, 其多期、多阶段脉动活动, 主体属北东向水口山—铜山岭铅锌多金属成矿带的中段, 该组断裂派生了北东向多组构造带, 为含矿热液的活动和矿质沉淀提供了运移通道和储存场所。其次, 在奥陶纪天马山组与下伏地层间发育的不整合面可成为含矿热液活动和矿质沉积场所。区域内岩浆活动较强烈, 发育大型复式岩体和各类岩脉、岩株, 多期、多阶段侵位, 为含矿热液的活动提供了丰富的物、热源, 同时, 含矿热液的活动, 增强了成矿物质的活性, 有利于地层中的成矿物质萃取、成矿。区内成矿元素锡、铜及其相关元素的化探异常发育, 围绕阳明山岩体呈环状分布, 并出现多个浓集中心, 与矿脉分布吻合, 显示成矿元素与化探的依存关系, 成为区内锡、铜多金属矿找矿的重要标志。

老寨岭铜锡矿处于多组构造交汇部位, 区内赋矿地层有利, 断裂发育, 与锡、铜成矿关系密切的断裂较发育; 水系沉积物测量中成矿元素异常分布面积大, 强度高, 浓集中心明显。区域地质背景及成矿地质条件优越, 具有较大找矿潜力。

2 实验部分

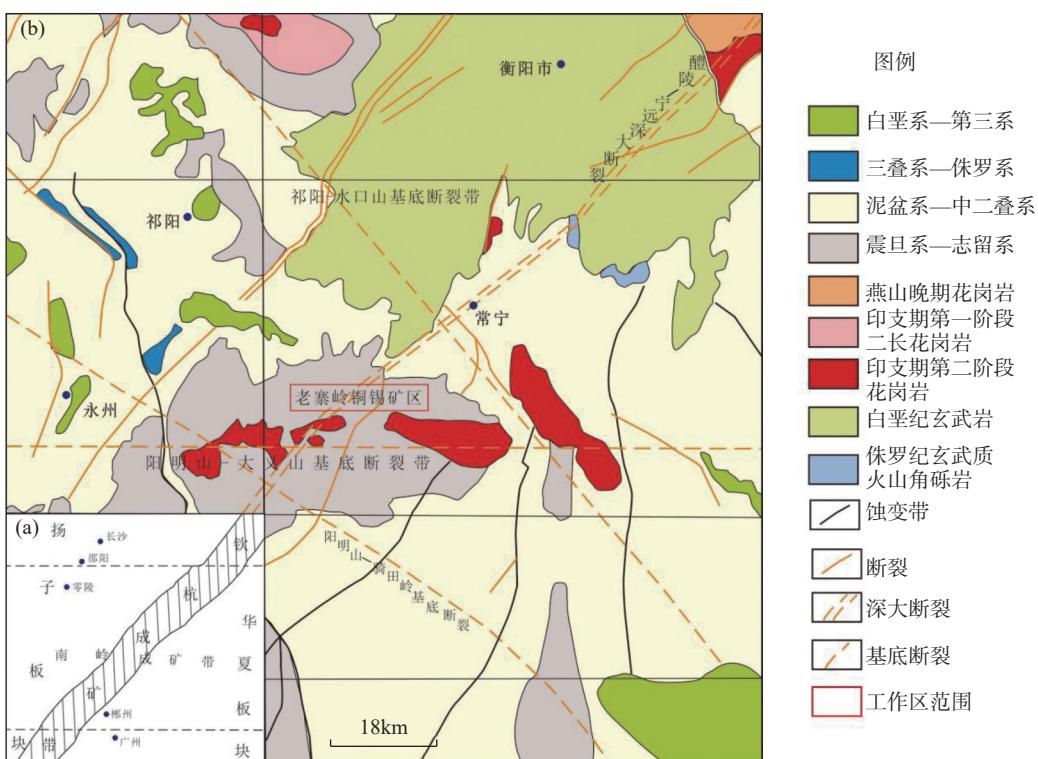
2.1 实验样品

本文研究的三件锡矿石样品采自老寨岭铜锡矿体的 2 号矿脉(图 2), 均为石英-云英岩脉型。老寨岭铜锡矿 2 号矿脉是铜、锡矿产较为富集的区域, 能够代表整个矿床的矿化特征, 研究该矿脉中的锡石年龄可为矿床的成因提供依据。样品主要呈块状构造, 油脂光泽, 颜色以灰白色为主, 有的呈乳白色。显微镜下可见片状粒状变晶结构, 岩石主要由石英、白云母、绢云母及少量金属矿物。样品主要用于挑选锡石单矿物, 样品 16LZ01、16LZ02、16LZ03 均来自 2 号矿脉, 样品之间间隔 100 m, 矿石主要由石英、白云母以及少量的锡石、锆石等矿物组成。

2.2 分析测试方法

2.2.1 实验仪器及分析参数

样品破碎及锡石单矿物挑选由河北省廊坊市宇能岩石矿物分选技术服务有限公司完成。锡石 U-Pb 同位素定年在中国地质调查局天津地质调查中心实验室完成。所用仪器为美国 ThermoFisher 公司生产的 Neptune 型多接收器电感耦合等离子体质谱



据湖南省地质矿产勘查开发局四〇九队, 2013修编。

图1 南岭成矿带(a)大地构造位置图及(b)老寨岭铜锡矿区区域构造纲要简图

Fig. 1 Geographic tectonic position of the Nanling metallogenic belt (a) and simplified geotectonic map of the Laozhailing copper tin deposit (b). Modified from The 409 Team, Geological and Mineral Exploration and Development Bureau of Hunan Province, 2013.

仪,采用的激光剥蚀系统为美国ESI公司生产的New Wave 193nm FX ArF准分子激光器。具体的仪器介绍已作了详细报道^[15-17]。上机测定前需优化仪器参数,优化的原则是提高U、Pb灵敏度的同时减小元素分馏,并且能够保证标样同位素比值的测定值与文献推荐值一致。测试时优化后的锡石U-Pb定年仪器工作条件见表1,采用的激光剥蚀束斑直径为75μm,能量密度为10~13J/cm²,频率为8~10Hz。

2.2.2 样品测试方法

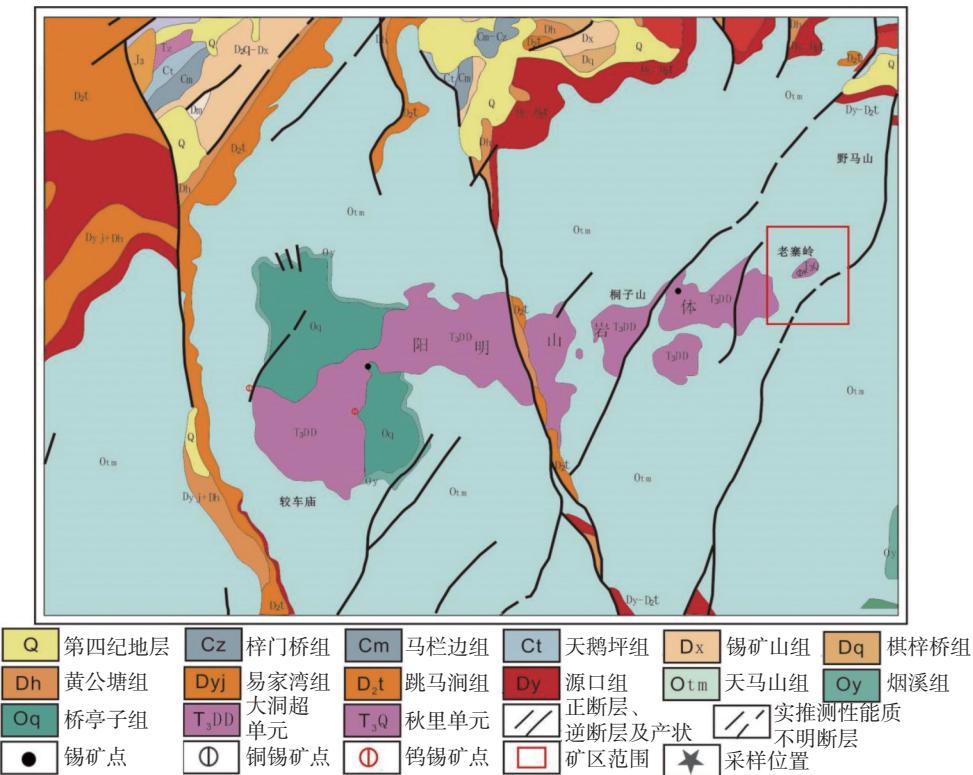
首先在双目镜下把锡石颗粒用双面胶粘于载玻片上,放上PVC环,再将环氧树脂和固化剂按一定比例进行充分混合后注入PVC环中,放入烘箱烘干,待树脂充分固化后将样品从载玻片上剥离,并对其进行打磨和抛光。然后将样品靶进行反射光、透射光或电子背散射显微照像(图3)等图像分析,选择合适的测定区域,尽量避开颗粒中对测定结果有影响的包裹体、裂隙及其他杂质部位,从而减少普通铅的影响。利用193 nm FX激光器对锡石进行剥蚀,激光剥蚀物质以He为载气传送到MC-ICP-MS,通过

Zoom调节扩大色散使质量数相差较大的U-Pb同位素能够同时接收进行年龄测定。

值得注意的是,由于大多数锡石样品U含量不高,为保证有足够的信号强度,一般采用较大激光束斑(50~75μm)来剥蚀样品。在仪器参数优化到最佳之后,可随机选择几颗或十几颗待测锡石样品颗粒进行预剥蚀,观察²³⁸U以及²⁰⁸Pb的信号强度。如果²³⁸U信号强度均未超过10mV,并且²⁰⁸Pb信号强度与²³⁸U信号强度相当或者更大,则该样品U含量太低并且普通铅太高,无法获得可靠的U-Pb年龄,建议放弃测定该锡石样品,可以节约实验测定的时间和成本。因此,在进行锡石微区原位U-Pb年龄测定时,通常采用此种方式对待测锡石样品进行筛选,不要盲目地对所有锡石样品直接测定。

2.2.3 数据处理和质量控制

由于微区分析普遍存在基体效应,测试时需要用基体匹配的矿物标样来进行外标校正,通常采用标样-样品-标样交替测定的方式,每测定5个锡石样品点,交替测定2次锡石标样。锡石具有U含量较



据湖南省地质矿产勘查开发局四〇九队, 2013修编。

图2 老寨岭铜锡矿区区域综合地质矿产简图

Fig. 2 Mining geology map of the Laozhailing copper tin deposit. Modified from The 409 Team, Geological and Mineral Exploration and Development Bureau of Hunan Province.

表1 LA-MC-ICP-MS 锡石 U-Pb 定年仪器工作条件

Table 1 Operating conditions of LA-MC-ICP-MS for cassiterite U-Pb dating.

激光剥蚀系统 (New Wave 193)		多接收电感耦合等离子体质谱 (Neptune)	
激光波长	193 nm	射频功率	1250 W
能量密度	10 ~ 13 J/cm ²	冷却气 (Ar) 流速	16.00 L/min
束斑直径	75 μm	辅助气 (Ar) 流速	0.31 L/min
剥蚀频率	8 ~ 10 Hz	载气 (Ar) 流速	1.174 L/min
剥蚀时间	30 s	载气 (He) 流速	0.83 L/min
脉冲宽度	5 ns	N ₂ 增敏	4 mL/min

低且普通铅含量较高的特点, 很难获得理想的矿物标样。目前, 国内文献中报道的绝大多数锡石微区原位 U-Pb 年龄数据, 均是采用天津地质调查中心实验室研发的锡石工作标样 AY-4 作外标获得的。多数实验室因缺乏锡石标样而无法开展锡石微区原位 U-Pb 定年研究工作。因此, 寻找和研制理想的锡石标样对于开展锡石微区 U-Pb 定年分析工作具有十分重要的意义。测试时采用锡石工作标样 AY-4 (ID-TIMS $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $158.2 \pm 0.4\text{ Ma}$) 作为外

标, 此标样是目前使用最广泛的实验室参考标样。由于锡石样品含有普通铅, 在后期的数据处理过程中需采用合适的校正方法进行普通铅扣除^[16]。通常采用 Tera-Wasserburg 图解法对普通铅进行校正^[18], 采用 ICPMSDataCal^[19] 和 Vermeesch 的 IsoplotR 程序^[20] 进行数据处理和作图, 最终能把定年误差控制在 3% 以内^[16]。

3 结果与讨论

3.1 锡石矿物学特征

锡石多呈自形-半自形粒状或柱状, 粒径较小 (50 ~ 200 μm), 测试时选取的样品点均大于 100 μm; 锡石成分较为均一, 未见明显环带, 透射光下多为棕色或棕褐色, 反射光下可见少量裂隙及其他矿物包体 (图 3 中 a, c, e), 测试时尽量避开矿物中对测定有影响的包裹体、裂隙及其他杂质部位, 减少普通铅的影响。

3.2 锡石测年结果

老寨岭铜锡矿床锡石 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年龄分析结果见表 2。

每件样品均测试 45 个点, 个别数据点未检出,

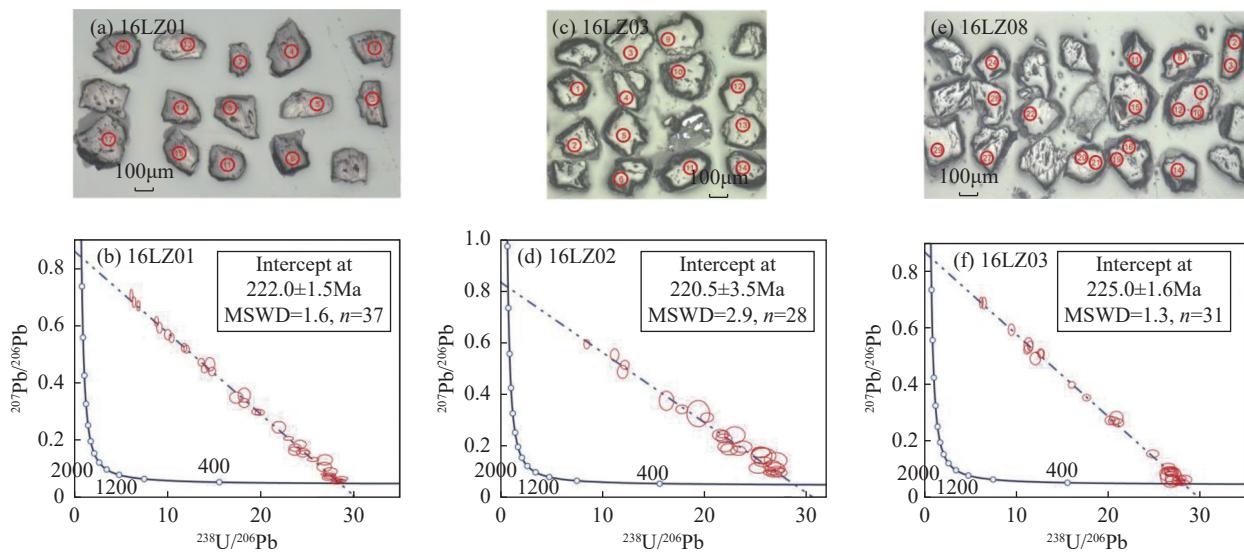


图3 老寨岭铜锡矿床锡石反射光图像(a, c, e)和U-Pb年龄谱和图(b, d, f)

Fig. 3 Reflected light images (a, c, e) and U-Pb Tera-Wasserburg concordia plots (b, d, f) of cassiterite from the Laozhailing copper-tin deposit.

在表中已删除。16LZ01样品共有37个有效数据点。 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比值变化范围为6.19~28.73, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值变化范围为0.053~0.703。 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 谐和年龄为 222.0 ± 1.5 Ma(MSWD=1.6)(图3b)。

16LZ02样品共有28个有效数据点。 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比值变化范围为8.53~27.24, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值变化范围为0.093~0.553。 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 谐和年龄为 220.5 ± 3.5 Ma(MSWD=2.9)(图3d)。

16LZ03样品共有31个有效数据点。 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比值变化范围为6.28~28.04, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值变化范围为0.055~0.689。 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 谐和年龄为 225.0 ± 1.6 Ma(MSWD=1.3)(图3f)。

由此可见,老寨岭铜锡矿床三件锡石样品U-Pb谐和年龄相差较小(222.0 ± 1.5 Ma、 220.5 ± 3.5 Ma、 225.0 ± 1.6 Ma),在误差范围内基本一致,表明老寨岭铜锡矿床2号矿脉形成于印支晚期,成矿作用发生于印支晚期。

3.3 LA-MC-ICP-MS 锡石U-Pb定年技术难点

锡石是稀有金属矿床中重要的矿石矿物,其U-Pb同位素体系的封闭温度较高,即使受到后期高温岩浆热液作用的影响,依然可以保持U-Pb同位素体系的封闭^[21]。因此,锡石U-Pb年龄是与锡有关矿床成矿年代学研究的理想对象。锡石微区原位U-Pb定年技术是锡矿床成矿年代学研究最直接和最有效的途径之一,随着仪器设备的更新和方法的优化,锡石SHRIMP U-Pb定年、锡石LA-SF-ICP-MS

U-Pb定年以及非基体匹配锡石LA-ICP-MS U-Pb定年等方法也得到了一定程度的应用,获得锡多金属矿床准确可靠的成矿年龄信息,为全面认识相关矿床的生成和演化历史提供技术支持^[22-29]。Carr等^[22]利用SHRIMP对锡石U-Pb定年方法进行尝试,采用Yankee锡石作外标,采用 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 两种普通铅校正获得的锡石年龄分别为 243.9 ± 4.8 Ma、 242.9 ± 4.8 Ma,与ID-TIMS的值在误差范围内一致。随后Nambaje等^[24]成功利用二次离子探针质谱(SIMS)U-Pb定年技术对低含量的锡石样品(U含量 $<1 \times 10^{-6}$)进行了测定,进一步拓宽了锡石微区原位U-Pb定年方法的应用。

锡石微区原位U-Pb定年分析技术具有样品制备简单、高效快速、较高空间分辨率等明显优势,但由于微区分析普遍存在基体效应,需要采用基体匹配的外部标样来减小基体效应的影响。因此,采用理想的锡石标样进行外部校正是获得准确U-Pb年龄的关键问题,也是技术难点之一。目前,国内外仍缺乏理想的锡石U-Pb定年标样(表3)。如表3所示,除了中国最早研发的锡石微区分析标样AY-4储量较多以外,别的标样储量均有限,无法满足日益增长的微区实验室分析测试需求。可见,寻找和研发高质量的锡石微区分析年龄标样工作任重而道远,需要地学工作者的共同努力。本文测试所用的锡石标样AY-4具有较高的U含量(约 30×10^{-6})、较为均一的U-Pb年龄(ID-TIMS $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $158.2 \pm$

表 2 老寨岭铜锡矿床锡石 LA-MC-ICP-MS U-Pb 同位素测年结果

Table 2 LA-MC-ICP-MS U-Pb dating results of cassiterite from the Laozhailing copper tin deposit.

样品 16LZ01					样品 16LZ02				
点号	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	相对误差 (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	相对误差 (%)	点号	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	相对误差 (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	相对误差 (%)
1	14.61	1.46	0.4639	2.05	14	26.90	1.68	0.1444	8.74
3	24.27	1.14	0.1861	3.11	20	21.89	1.43	0.2299	2.99
4	25.68	0.98	0.1336	2.03	21	22.38	1.50	0.1878	4.75
5	19.94	1.01	0.2969	1.33	23	20.24	1.28	0.3109	2.32
6	24.77	0.97	0.1574	1.67	24	27.01	1.11	0.1086	4.76
7	13.69	1.01	0.4711	1.18	25	23.28	1.28	0.1818	4.00
8	18.28	1.25	0.3300	1.92	27	17.79	1.32	0.3424	2.02
11	10.11	1.42	0.5670	1.29	28	11.24	1.46	0.5527	1.77
13	26.88	1.18	0.1075	6.08	29	12.01	1.70	0.4874	2.13
14	27.36	1.07	0.0709	5.70	31	21.51	1.42	0.2427	3.56
15	27.53	1.08	0.0919	5.84	32	21.78	1.14	0.2453	2.28
16	23.68	1.11	0.1630	3.62	33	27.24	1.19	0.0966	7.19
17	24.61	1.14	0.1567	3.75	34	8.53	1.33	0.5946	1.23
18	19.59	1.02	0.2991	1.40	35	25.53	1.63	0.1628	7.93
19	23.05	0.95	0.2066	1.29	36	25.69	1.40	0.1392	5.58
21	14.85	1.04	0.4391	1.41	37	25.47	1.40	0.1757	4.82
22	26.94	1.24	0.1324	5.49	39	26.73	1.14	0.0928	5.70
23	22.01	1.34	0.2452	3.43	样品 16LZ03				
25	27.15	0.95	0.0824	2.15	点号	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	相对误差 (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	相对误差 (%)
26	8.89	0.99	0.6127	1.12	2	28.04	1.03	0.0550	7.78
28	11.85	1.02	0.5214	1.17	3	26.82	1.00	0.0846	4.12
30	18.30	1.46	0.3569	2.80	4	27.62	1.06	0.0618	7.30
31	6.19	1.05	0.7026	1.25	6	20.64	1.13	0.2722	2.12
33	9.21	1.26	0.5908	1.30	10	26.84	1.75	0.0734	19.59
34	6.95	1.03	0.6667	1.12	11	21.13	1.13	0.2659	2.15
35	6.49	1.10	0.6797	1.12	12	26.94	1.16	0.0673	10.61
36	27.49	0.98	0.0733	3.81	13	28.27	1.17	0.0658	9.68
37	17.45	1.68	0.3483	2.29	14	27.04	1.19	0.0621	11.64
38	12.12	0.95	0.5167	1.13	15	26.81	1.10	0.0940	5.18
39	10.51	1.02	0.5554	1.18	16	27.76	1.06	0.0694	5.95
40	27.45	0.97	0.0795	3.30	19	26.97	1.02	0.0873	4.37
41	14.04	1.00	0.4475	1.22	20	27.68	1.03	0.0558	7.22
44	28.18	0.96	0.0532	3.75	21	26.52	1.06	0.1122	3.97
45	28.24	0.96	0.0629	3.18	22	26.72	1.73	0.0853	12.89
46	28.57	0.95	0.0594	3.37	24	20.91	1.42	0.2838	3.26
47	28.73	0.97	0.0675	3.89	27	11.20	1.09	0.5236	1.21
48	23.75	1.13	0.1745	3.00	28	16.10	0.96	0.3992	1.18
样品 16LZ02					29	17.68	1.01	0.3546	1.31
点号	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	相对误差 (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	相对误差 (%)	30	12.14	1.92	0.4923	1.81
1	23.69	1.57	0.1971	4.63	32	11.41	1.71	0.5392	2.04
2	22.94	1.75	0.2425	5.39	35	20.23	1.09	0.2744	2.29
3	26.44	1.15	0.0983	4.66	37	6.59	1.50	0.6880	1.24
4	12.24	1.37	0.5146	1.38	38	12.71	1.01	0.5104	1.32
5	16.29	1.75	0.3750	4.02	39	11.57	1.05	0.5372	1.26
6	21.99	1.32	0.1977	4.05	42	6.28	1.18	0.6895	1.14
9	25.72	1.92	0.1617	7.71	43	12.81	1.01	0.5093	1.23
10	26.57	1.33	0.1231	6.72	44	26.55	1.11	0.0950	5.47
11	26.86	1.45	0.1116	8.63	45	26.91	1.09	0.0890	5.92
12	25.24	1.50	0.1156	7.27	46	9.56	1.49	0.5940	1.40
13	19.38	2.32	0.3257	6.37	47	24.84	1.09	0.1566	3.47

表3 正式发表的潜在的微区原位锡石U-Pb定年标样

Table 3 The published potential standards of *in situ* cassiterite U-Pb dating.

样品	U含量 ($\times 10^{-6}$)	U-Pb年龄 (Ma)	测试方法	储量	参考文献
AY-4	30~33	158.2±0.4	ID-TIMS	多	[4]
	—	159.9±1.9	LA-ICP-MS		
Yankee	6~12	246.48±0.51	ID-TIMS	有限	[22]
	—	243.9±4.8	SIMS		
Euriowie	—	1588±42	SIMS	有限	[22]
SPG4	4.5~26.5	1536.6±1.0	ID-TIMS	有限	[22]
	—	1542.7±1.7	LA-ICP-MS		
Cornwall	0.5~9.4	285.14±0.25	ID-TIMS	有限	[28]
	—	283.2±1.8	LA-ICP-MS		
Jian-1	1.3~11.9	154.969±0.082	ID-TIMS	有限	[28]
	—	156.81±0.36	LA-ICP-MS		
SPG II	23~29	1539.5±0.5	ID-TIMS	有限	[29]
RG-114	1.2~1.5	1022±3	ID-TIMS	有限	[26]
BB#7	6.2~9.6	262.2±0.8	ID-TIMS	有限	[26]
19GX	7.6~13	100.0±0.3	ID-TIMS	有限	[26]

注: 表中“—”代表暂无数据。

0.4 Ma) 的优点, 但普通铅变化较大, 在使用时要选择合适的普通铅校正方法来扣除普通铅的影响。

在进行锡石微区原位 U-Pb 年龄测定时, 普通铅准确扣除是获得精确可靠的 U-Pb 年龄的另一关键问题。常用的普通铅校正方法有 ^{204}Pb 校正法、 ^{207}Pb 校正法、 ^{208}Pb 校正法、等时线和 Tera-Wasserburg 图解法 [16, 18, 22, 30-31], 对于普通铅含量不同以及矿物本身的 U、Th 含量不用应选择不同的校正方法。锡石矿物具有 U 含量低、普通铅含量高且分布不均一的特点, 这为合理地消除普通铅的干扰带来了很大的困难 [3]。结合锡石样品特点, 实际应用中主要采用 Tera-Wasserburg 图解法和等时线法来扣除普通铅, 崔玉荣等 [16] 对这两种普通铅校正方法的原理、效果、方法的优缺点以及适用性进行了详细论述, 本文不再赘述。本研究中老寨岭铜锡矿的三件锡石样品 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值变化范围为分别为 0.053~0.703、0.093~0.553 以及 0.055~0.689, 大多数样品点的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值较低, 个别数据点的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值变化较大。因此, 采用 Tera-Wasserburg 图解法能拟合出较为理想的下交点年龄。

3.4 老寨岭铜锡矿床成矿时代

3.4.1 锡石 U-Pb 同位素测年的可靠性

张东亮等 [21] 对锡石 U-Pb 同位素体系的封闭性及测年的可靠性进行了详细论述, 研究表明当冷却速率为 1 °C/Ma 时, 有效地扩散半径 1 μm 的锡石颗粒中 Pb 的封闭温度为 520 °C, 其同位素信息在大多

数地质条件下易保持封闭, 不易受后期扩散作用的影响。本文测试所用锡石颗粒多数大于 100 μm, 锡石 U-Pb 同位素体系的封闭温度大于 560 °C [21], 后期岩浆热液流体作用的影响较小。因此, 本文分析的锡石 U-Pb 年龄可以代表锡石结晶的时间。锡石是老寨岭铜锡矿的主要矿石矿物, 其结晶年龄能够代表老寨岭铜锡矿的成矿年龄。本文获得的老寨岭铜锡矿床三件锡石样品 U-Pb 谐和年龄分别为 222.0±1.5 Ma(MSWD=1.6, n=37)、220.5±3.5 Ma(MSWD=2.9, n=28)、225.0±1.6 Ma(MSWD=1.3, n=31), 莫皓然等 (内部交流) 在该区获得的锡石 U-Pb 谐和年龄为 223.1±3.3 Ma, 与本文的结果较为一致, 说明老寨岭铜锡矿的成矿作用发生于印支晚期。

3.4.2 成矿时代研究

紧密的时空关系是判断两个矿床之间是否具有成因联系的重要依据之一 [4, 8, 10, 12-13]。老寨岭铜锡矿床主要发育于南岭成矿带中段北缘, 阳明山复式花岗岩体东端接触带附近, 在空间上与阳明山复式花岗岩体密切相关。

前人对阳明山岩体不同类型的花岗岩进行了大量的年代学研究 (表 4), 由于采用的测试方法不同, 获得的年龄结果会有些差别。陈卫锋等 [32] 早在 2006 年采用 LA-ICP-MS 技术对阳明山岩体二云母二长花岗岩和电气石白云母花岗岩中的锆石进行 U-Pb 同位素测年, 获得的结果分别为 218.0±10.0 Ma、218.9±3.4 Ma。可见年龄误差较大, 可能是由于当时

仪器设备检出限的限制和分析方法的不成熟造成的。后来随着四极杆等离子体质谱仪、高分辨电感耦合等离子体质谱仪的出现以及 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年方法的日趋完善,获得的年龄误差能控制在 2% 以内。刘伟等^[33]采用 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年技术对阳明山复式花岗岩体中白果市土坳黑(白)云母二长花岗岩、阳明山二云母二长花岗岩、大江背电气石白云母二长花岗岩、大源里黑云母正长花岗岩进行测定,获得的结果分别为 228.8±1.4Ma 和 205±1.8Ma、229.0±2.0Ma 和 221.8±1.3Ma、218.2±2.0Ma、217.8±1.6Ma,表明该岩体可能经历了 4 期岩浆活动:~229Ma、~221Ma、~217Ma、~205Ma。马丽艳等^[34]利用锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年技术对阳明山中细粒斑状二长花岗岩和塔山岩体中细粒二长花岗岩进行分析,获得的年龄分别为 213.7±1.0Ma、221.5±1.9Ma。郭爱民等^[36]利用锆石 SHRIMP U-Pb 同位素测年方法对塔山黑云母二长花岗岩进行测定,获得的年龄结果为 218±3.9Ma。Du 等^[11]采用 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年技术对板角沅中粗粒斑状电气石黑云母二长花岗岩进行年龄测定,获得的结果为 226.9±1.6Ma 和 223.8±1.9Ma。通过上述花岗岩成岩年代学研究结果可以看出,虽然采用的分析方法不同获得的年龄误差可能有大有小,但基本能够表明阳明山岩体侵位时代在 247~

205Ma 之间,主要集中于 230~220Ma,说明阳明山岩体主要侵位于印支晚期。以上数据结果均是阳明山岩体的成岩年龄,关于该岩体的成矿年龄文献报道较少。Du 等^[11]对南岭成矿带中段板角沅锡矿中锡石进行 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年龄测定,获得的谐和年龄为 216.7±2.4Ma,与本文获得的老寨岭铜锡矿年龄 (222.0±1.5Ma、220.5±3.5Ma、225.0±1.6Ma) 基本一致。因此,老寨岭铜锡矿的成矿时代与阳明山复式花岗岩的侵位近于同时,代表成岩-成矿是一个连续的过程,两者具有密切的时、空联系,为老寨岭铜锡矿的岩浆热液成因提供了重要的年代学证据。

4 结论

利用 LA-MC-ICPMS 微区原位 U-Pb 同位素测年技术对湖南永州老寨岭铜锡矿中的锡石开展了定年工作,并对该技术存在的理想标样缺乏与普通铅扣除等关键问题进行了剖析。采用锡石 AY-4 作外标、利用 Tera-Wasserburg 图解法来进行普通铅校正可以获得较为理想的定年结果。老寨岭铜锡矿中石英-云英岩脉型锡矿石 U-Pb 年龄分别为 222.0±1.5Ma、220.5±3.5Ma、225.0±1.6Ma,说明老寨岭铜锡矿的成矿作用发生在印支晚期。阳明山花岗岩侵入年龄集中于 230~220Ma,与老寨岭铜锡矿的成矿时代基本同时,表明老寨岭铜锡矿的成因与阳明山花

表 4 阳明山岩体锡多金属矿床成岩成矿年龄

Table 4 Isotope ages for tin polymetallic deposits of Yangmingshan granitic pluton.

年龄	测试对象	矿物	测试方法	年龄(Ma)	参考文献
成岩年龄	阳明山岩体二云母二长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	218.0±10.0	[32]
	阳明山岩体电气石白云母花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	218.9±3.4	[32]
	白果市土坳黑(白)云母二长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	228.6±1.4	[33]
	白果市土坳黑(白)云母二长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	205±1.8	[33]
	阳明山二云母二长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	229.0±2.0	[33]
	阳明山二云母二长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	221.8±1.3	[33]
	大江背电气石白云母二长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	218.2±2.0	[33]
	大源里黑云母正长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	217.8±1.6	[33]
	塔山岩体中细粒二长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	221.5±1.9	[34]
	阳明山中细粒斑状二长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	213.7±1.0	[34]
	塔山岩体花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	247.2±5.9	[35]
	塔山黑云母二长花岗岩	锆石	SHRIMP	218±3	[36]
	板角沅中粗粒斑状电气石黑云母二长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	226.9±1.6	[11]
	板角沅中粗粒斑状电气石黑云母二长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	223.8±1.9	[11]
成矿年龄	板角沅细粒电气石白云母二长花岗岩	锆石	LA-ICP-MS	224.3±1.0	[11]
	板角沅锡矿脉	锡石	LA-MC-ICP-MS	216.7±2.4	[11]
	老寨岭铜锡矿脉	锡石	LA-MC-ICP-MS	222.0±1.5	本文研究
	老寨岭铜锡矿脉	锡石	LA-MC-ICP-MS	220.5±3.5	本文研究
	老寨岭铜锡矿脉	锡石	LA-MC-ICP-MS	225.0±1.6	本文研究

岗岩体的岩浆热液活动关系十分密切,从而为老寨岭铜锡矿的岩浆热液成因提供了重要的年代学证据。

锡石 U-Pb 定年技术虽已成为锡多金属矿床成矿年代学研究最直接最理想的方法,但由于锡石这种矿物本身通常 U 含量较低且普通铅高,并非所有的锡石样品均能获得理想的年龄结果。因此,在进行 LA-ICPMS 锡石微区原位 U-Pb 定年分析之前,先利用光学显微镜和电子探针对制备好的样品靶开展

一些岩矿分析的前期工作。随着新技术的应用,将锡石微量元素、U-Pb 年龄与 LA-MC-ICPMS 原位 Hf 同位素、fs-LA-MC-ICPMS 原位锡同位素以及 SIMS 氧同位素等多技术交叉融合,可以更好地刻画锡矿成矿的精细过程,是未来锡多金属矿床的研究方向。

致谢:感谢湖南省地质矿产勘查开发局四〇九队曾志方总工程师、邹涛工程师在野外采样过程中给予的指导和帮助。

Cassiterite U-Pb Dating with LA-MC-ICP-MS of the Laozhailing Cu-Sn Deposit, Yongzhou City, Hunan Province

CUI Yurong^{1,2}, YANG Jun^{2*}, TU Jiarun², XIAO Zhibin^{2,3}, ZHOU Hongying², YU Guangming¹, CUI Minli¹, LIU Jiufen¹

(1. Command Center for Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Beijing 100055, China;

2. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

3. China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The mineralization age of quartz-greisen vein in Laozhailing can be accurately constrained by the cassiterite U-Pb dating method with LA-MC-ICP-MS.
- (2) Cassiterite of the Laozhailing Cu-Sn deposit is mostly characterized by euhedral to subhedral granular or columnar, with small grain size. Sample points selected are all greater than 100μm to ensure the reliability of the test data. The results indicate that the mineralization age of the Laozhailing Cu-Sn deposit is about 220Ma, which formed in the late Indosian period.
- (3) The mineralization age of the Laozhailing Cu-Sn deposit was close to the emplacement of the Yangmingshan granites, indicating a continuous process of diagenesis and mineralization. This provides important chronological evidence for the magmatic hydrothermal genesis of the Laozhailing Cu-Sn deposit.

ABSTRACT: Cassiterite is an important ore mineral in tin polymetallic deposits. Using cassiterite for dating tin polymetallic deposits has become one of the most direct methods to obtain the mineralization age of the deposits. However, due to the low uranium content and high common lead characteristics of cassiterite, the main problems and technical difficulties of the *in situ* U-Pb dating method for cassiterite lie in the development of ideal standards and the accuracy of common lead correction. The mineralization age of the Laozhailing Cu-Sn deposit in Yongzhou City, Hunan Province is constrained here by optimizing the technology. The Laozhailing Cu-Sn deposit is a vein-type tin polymetallic deposit, which is mainly composed of tin-quartz veins, cataclastic greisenized granite, and greisen. Three samples, 16LZ01, 16LZ02, and 16LZ03, were obtained with Tera-Wasserburg U-Pb lower intersection ages of 222.0 ± 1.5 Ma (MSWD=1.6, $n=37$), 220.5 ± 3.5 Ma (MSWD=2.9, $n=28$), and 225.0 ± 1.6 Ma (MSWD=1.3, $n=31$), respectively. These results indicate mineralization in the late Indosian period. The

mineralization of the Laozhailing Cu-Sn deposit is closely related to the magmatic hydrothermal activity of the Yangmingshan complex granites. The results of this study provide important chronological evidence for the magmatic hydrothermal origin of the Laozhailing Cu-Sn deposit.

KEY WORDS: Cu-Sn deposit; cassiterite U-Pb dating; LA-MC-ICP-MS; Laozhailing; Hunan

参考文献

- [1] Gulson B L, Jones M T. Cassiterite: Potential for direct dating of mineral deposits and a precise age for the Bushveld complex granites[J]. *Geology*, 1992, 355-358.
- [2] Jiang S Y, Yu J M, Lu J J. Trace and rare-earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: Implication for migmatitic-hydrothermal fluid evolution and ore genesis[J]. *Chemical Geology*, 2004, 209: 193-213.
- [3] 李惠民, 郝爽, 耿建珍, 等. 用激光烧蚀多接收器等离子体质谱 (LA-MC-ICPMS) 直接原位测定锡多金属矿床中的锡石 U-Pb 同位素年龄 [J]. *矿物学报*, 2009, 29(S1): 313.
Li H M, Hao S, Geng J Z, et al. Direct determination of cassiterite U-Pb isotope age in the tin polymetallic deposit by laser ablation multiple receivers plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS)[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2009, 29(S1): 313.
- [4] Yuan S D, Peng J T, Hao S, et al. *In situ* LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U-Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin-polymetallic mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 43: 235-242.
- [5] 马楠, 邓军, 王庆飞, 等. 云南腾冲大松坡锡矿成矿年代学研究: 锡石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄和锡石 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年龄证据 [J]. *岩石学报*, 2013, 29(4): 1223-1235.
Ma N, Deng J, Wang Q F, et al. Geochronology of the Dasongpo tin deposit, Yunnan Province: Evidence from zircon LA-ICP-MS U-Pb ages and cassiterite LA-MC-ICP-MS U-Pb age[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 29(4): 1223-1235.
- [6] 王小娟, 刘玉平, 缪应理, 等. 都龙锡锌多金属矿床 LA-MC-ICPMS 锡石 U-Pb 测年及其意义 [J]. *岩石学报*, 2014, 30(3): 867-876.
Wang X J, Liu Y P, Miao Y L, et al. *In situ* LA-MC-ICP-
- MS cassiterite U-Pb dating of Dulong Sn-Zn polymetallic deposit and its significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(3): 867-876.
- [7] 徐斌, 蒋少涌, 罗兰. 江西彭山锡多金属矿集区尖峰坡锡矿床 LA-MC-ICP-MS 锡石 U-Pb 测年及其地质意义 [J]. *岩石学报*, 2015, 31(3): 701-708.
Xu B, Jiang S Y, Luo L. LA-MC-ICP-MS U-Pb dating of cassiterite from the Jianfengpo Sn deposit in the Pengshan Sn-polymetallic ore field, Jiangxi Province and its geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2015, 31(3): 701-708.
- [8] Zhang R Q, Lu J J, Wang R C, et al. Constraints of *in situ* zircon and cassiterite U-Pb, molybdenite Re-Os and muscovite ^{40}Ar - ^{39}Ar ages on multiple generations of granitic magmatism and related W-Sn mineralization in the Wangxianling area, Nanling Range, South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65: 1021-1042.
- [9] 熊峥嵘, 李信念, 祁程, 等. 锡石年代学和黑钨矿微量元素对湘东鸡冠石钨矿床的成因约束 [J]. *岩石学报*, 2021, 37(3): 769-780.
Xiong Z R, Li X N, Qi C, et al. Geochronology of cassiterite and trace element compositions of wolframite: Constraints to the ore genesis of Jiguanshi tungsten deposite, Eastern Hunan Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2021, 37(3): 769-780.
- [10] Zhao Z, Yang X Y, Li W Y, et al. Petrogenesis of the granite related to the Baishaziling Sn deposit, Dayishan ore field, Southern China[J]. *Geochemistry*, 2022, 82: 125873.
- [11] Du Y, Lu Y Y, Zhang Z Z, et al. Indosinian magmatism and mineralization in the Banjiaoyuan tin deposit, middle Nanling Range, South China: Constraints from zircon and cassiterite U-Pb ages, geochemistry and Sr-Nd-Hf isotopic compositions[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 151: 105190.
- [12] Liu L, Xu G F, Lu Y Y, et al. Muscovite ^{40}Ar - ^{39}Ar and cassiterite U-Pb dating of the Indosinian Aotou quartz-

- vein type tin deposit, Southern China and its geological significance[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 158: 105516.
- [13] Zhang T F, Hou Z Q, Pan X F, et al. Cassiterite geochemistry and U-Pb geochronology of the Shihuiyao Rb-(Nb-Ta-Be-Sn) deposit, Northeast China: Implication for ore-forming processes and mineral exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 156: 105393.
- [14] 黄层, 袁顺达, 赵盼捞. 南岭地区双园冲锡矿成岩成矿时代及其对柿竹园—荷花坪地区锡钨找矿的指示[J]. *岩石学报*, 2023, 39(6): 1717–1729.
- Huang C, Yuan S D, Zhao P L, et al. Geochronology of granite and associated Sn mineralization in the Shuangyuanchong Sn deposit and its implication for Sn-W prospecting potential in the Shizhuyuan—Hehuaping area, the Nanling region, South China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2023, 39(6): 1717–1729.
- [15] 周红英, 耿建珍, 崔玉荣, 等. 磷灰石微区原位LA-MC-ICP-MS U-Pb同位素定年[J]. *地球学报*, 2012, 33(6): 857–864.
- Zhou H Y, Geng J Z, Cui Y R, et al. *In situ* U-Pb dating of apatite using LA-MC-ICP-MS[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2012, 33(6): 857–864.
- [16] 崔玉荣, 涂家润, 陈枫, 等. LA-(MC)-ICP-MS 锡石 U-Pb 定年研究进展 [J]. 地质学报, 2017, 91(6): 1386–1399.
- Cui Y R, Tu J R, Chen F, et al. The research advances in LA-(MC)-ICP-MS U-Pb dating of cassiterite[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, 91(6): 1386–1399.
- [17] 崔玉荣, 肖志斌, 涂家润, 等. 氧化物型含铀矿物微区原位Hf同位素分析技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(5): 691–703.
- Cui Y R, Xiao Z B, Tu J R, et al. Processes *in situ* Hf isotopic analysis on oxide-type U-bearing accessory minerals[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5): 691–703.
- [18] Tera F, Wasserburg G J. U-Th-Pb systematics in Three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in Lunar rocks[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1972, 14: 281–304.
- [19] Liu Y S, Gao S, Hu Z C, et al. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths[J]. *Journal of Petrology*, 2010, 51(1–2): 537–571.
- [20] Vermeesch P. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology[J]. *Geoscience Frontiers*, 2018, 9(5): 1479–1493.
- [21] 张东亮, 彭建堂, 胡瑞忠, 等. 锡石 U-Pb 同位素体系的封闭性及其测年的可靠性分析[J]. *地质论评*, 2011, 57(4): 549–554.
- Zhang D L, Peng J T, Hu R Z, et al. The closure of U-Pb isotope system in cassiterite and its reliability for dating[J]. *Geological Reviews*, 2011, 57(4): 549–554.
- [22] Carr P A, Norman M D, Bennett V C. Assessment of crystallographic orientation effects on secondary ion mass spectrometry (SIMS) analysis of cassiterite[J]. *Chemical Geology*, 2017, 467: 122–133.
- [23] Neymark L A, Holm-Denoma C S, Moscati R J, et al. *In situ* LA-ICPMS U-Pb dating of cassiterite without a known-age matrix matched reference material: Examples from worldwide tin deposits spanning the Proterozoic to the Tertiary[J]. *Chemical Geology*, 2018, 483: 410–425.
- [24] Nambaje C, Williams I S, Sajeev K. SHRIMP U-Pb dating of cassiterite: Insights into the timing of Rwandan tin mineralisation and associated tectonic processes[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 135: 104185.
- [25] 朱艺婷, 李晓峰, 余勇, 等. 滇西松山锡矿锡石 LA-SF-ICP-MS U-Pb 年代学及其对区域锡成矿作用的指示[J]. *岩石学报*, 2021, 37(7): 2179–2188.
- Zhu Y T, Li X F, Yu Y, et al. LA-SF-ICP-MS U-Pb ages of cassiterite at the Songshan tin deposit and its implications for regional tin mineralisation, Western Yunnan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2021, 37(7): 2179–2188.
- [26] Yang M, Romer R L, Yang Y H, et al. U-Pb isotopic dating of cassiterite: Development of reference materials and *in situ* applications by LA-SF-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2022, 593: 120754.
- [27] 陈靖, 侯可军, 王倩, 等. 非基体匹配分馏校正的 LA-ICP-MS 锡石微区 U-Pb 定年方法研究[J]. *岩石学报*, 2021, 37(3): 943–955.

- Chen J, Hou K J, Wang Q, et al. *In situ* U-Pb dating of cassiterite by LA-ICP-MS without a matrix-matched standard[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2021, 37(3): 943–955.
- [28] Tapster S, Bright J W G. High-precision ID-TIMS cassiterite U-Pb systematics using a low-contamination hydrothermal decomposition: Implications for LA-ICP-MS and ore deposit geochronology[J]. *Geochronology*, 2020, 2(2): 425–441.
- [29] Rizvanova N G, Kuznetsov A B. A new approach to ID-TIMS U-Pb dating of cassiterite by the example of the Pitkäranta tin deposit[J]. *Doklady Earth Sciences*, 2020, 491: 146–149.
- [30] 涂家润, 崔玉荣, 周红英, 等. 锡石 U-Pb 定年方法评述 [J]. 地质调查与研究, 2019, 42(4): 245–253.
- Tu J R, Cui Y R, Zhou H Y, et al. Review of U-Pb dating methods for cassiterite[J]. *Geological Survey and Research*, 2019, 42(4): 245–253.
- [31] 涂家润, 周红英, 崔玉荣, 等. 磷灰石 ID-TIMS 高精度 U-Pb 定年方法[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(4): 533–545.
- Tu J R, Zhou H Y, Cui Y R, et al. A high-precision ID-TIMS U-Pb dating method of apatite[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2024, 43(4): 533–545.
- [32] 陈卫锋, 陈培荣, 周新民, 等. 湖南阳明山岩体的 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年及成因研究[J]. *地质学报*, 2006, 80(7): 1065–1077.
- Chen W F, Chen P R, Zhou X M, et al. Single-zircon LA-ICP-MS U-Pb dating of the Yangmingshan granitic pluton in Hunan, South China and its petrogenetic study[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2006, 80(7): 1065–1077.
- [33] 刘伟, 曾佐勋, 陈德立, 等. 湖南阳明山复式花岗岩的岩石成因: 锆石 U-Pb 年代学、地球化学及 Hf 同位素约束[J]. *岩石学报*, 2014, 30(5): 1485–1504.
- Liu W, Zeng Z X, Chen D L, et al. Petrogenesis of the Yangmingshan composite granites in South Hunan Province: Constraints from geochemistry, zircon U-Pb geochronology and Hf isotope[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2014, 30(5): 1485–1504.
- [34] 马丽艳, 刘树生, 付建明, 等. 湖南塔山、阳明山花岗岩的岩石成因: 来自锆石 U-Pb 年龄、地球化学及 Sr-Nd 同位素证据[J]. *地质学报*, 2016, 90(2): 284–303.
- Ma L Y, Liu S S, Fu J M, et al. Petrogenesis of the Tashan—Yangmingshan granitic batholiths: Constraint from zircon U-Pb age, geochemistry and Sr-Nd isotopes[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2016, 90(2): 284–303.
- [35] 李勇, 张岳桥, 苏金宝, 等. 湖南大义山、塔山岩体锆石 U-Pb 年龄及其构造意义 [J]. *地球学报*, 2015, 36(3): 303–312.
- Li Y, Zhang Y Q, Su J B, et al. Zircon U-Pb dating of Dayishan and Tashan pluton in Hunan Province and its tectonic implications[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2015, 36(3): 303–312.
- [36] 郭爱民, 陈必河, 陈剑锋, 等. 湖南塔山花岗岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义 [J]. *地质通报*, 2017, 36(2/3): 459–465.
- Guo A M, Chen B H, Chen J F, et al. SHRIMP zircon U-Pb age of Tashan granitic pluton from Hunan Province and its geological significance[J]. *Geological Bulletin of China*, 2017, 36(2/3): 459–465.