序言

中国地质调查局天津地质调查中心实验测试室始建于上世纪六十年代初期,曾经用过的名称有地质部华北地质科学研究所实验室,国家地质总局天津地质矿产研究所实验测试室等,是我国建立较早的高水平地质实验测试单位之一。近六十年来,实验测试室工作人员发扬艰苦奋斗,自力更生的精神,积极探索地质实验测试的新技术和新理论,千方百计提高地质实验测试技术水平,为地质工作提供了强有力的实验测试技术支撑,为中国地学界提供了大批高质量的分析测试数据,为我国地质事业的发展做出了突出贡献,在我国地质界享有良好的声誉。

随着近十年来各种新仪器设备的陆续引进使用,特别是一大批视野宽广、业务水平较高的青年技术人员的快速成长,中国地质调查局天津地质调查中心实验测试室的技术水平不断提高,研究和服务领域不断拓展,已经发展成为地质实验测试技术比较全面,技术水平较高,技术能力较强的综合性地质实验测试室。不仅在化学分析、X光分析、差热分析、红外分析、古地磁测试、非金属物性测试以及矿物分选、碎样、磨片等岩矿实验测试技术方面水平较高,在同位素测试和标样研制方面的技术水平和能力也较高。

目前实验测试室主要承担地质调查和研究工作中的岩石矿物化学分析、地质年代学研究、岩矿鉴定等工作,针对测试工作中的疑难问题,积极组织新技术、新方法研究和科技攻关,不断开展对外合作和交流,为地质调查和科研提供技术支撑。实验测试室拥有世界上较为先进的激光烧蚀多接收器电感耦合等离子质谱仪、热电离质谱仪、电感耦合等离子质谱仪、电子探针、扫描电镜及拉曼光谱等进口大型分析仪器和国产配套仪器设备54台(套),固定资产折合人民币4000万元。实验测试室现有使用面积3500平方米,建有200多平方米的超净化学前处理和样品制备室,超净实验室采用智能自动化控制系统,对各单元排风进行独立控制和监测。超净实验室每个工作间设有独立工作台,每个工作台进、排风系统独立可调,净化级别达到百级,为Rb-Sr、Sm-Nd、U-Pb等高精度同位素测试工作提供了技术保障。

实验测试室的特色之一是高精度同位素地质年代学和同位素地球化学测试研究, Rb-Sr、Sm-Nd、U-Pb ID-TIMS 法以及含铀矿物微区原位U-Pb、Lu-Hf 同位素分析技术方法和测年标样研制在国内外同行业处于先进水平。国内外学者利用本实验室同位素数据近几年来每年发表 SCI、EI 以及国内核心期刊论文 150 篇以上,在地质行业具有较高的影响力。

实验测试室坚持"科学、准确、及时、公正"的原则,为地质调查和研究工作服务,完成了大量的化学分析和同位素测试任务,不但为地质调查和地质科学研究提供大批准确的测试数据及信息,而且向全国的高校、科研单位、地勘单位、冶金、有色、商检、环保、工矿企业等提供了大量的分析测试技术服务,同时还承担了国家自然科学基金资助项目、公益性行业科研专项和地质调查项目的研究工作,并取得了突出的研究成果。近年来天津地质调查中心实验测试室已在国内外学术刊物和学术会议上发表了许多报道这些研究成果的学术论文,受到国内外同行的关注和好评。这一期的专刊中发表的论文,也从一个侧面反映了天津地质调查中心实验测试室最近所取得的丰硕成果。

目前传统地球科学正面临转型,地球系统科学的新时代已来临,地质实验测试工作与地质调查工作一样,也面临着新的挑战和新的机遇。天津地质调查中心实验测试室正直面挑战、抓住机遇,以目标为导向、需求为牵引,牢记创新发展,服务地质调查的初心与使命,开拓创新、继往开来,继续谱写新时代地质实验测试工作的新篇章。

Ι

中国地质调查局天津地质调查中心实验测试室李惠民、周红英2019.12

锡石U-Pb定年方法评述

涂家润1,2,3, 崔玉荣1,3, 周红英1,2,3, 李惠民1,2,3, 郝爽1,3, 李国占1,2,3

(1.中国地质调查局天津地质调查中心,天津 300170; 2.中国地质调查局铀矿地质重点实验室,天津 300170; 3.中国地质调查局华北科技创新中心,天津 300170)

摘 要:锡石物理化学性质稳定,不易受到后期热液蚀变作用的影响,已成为锡多金属矿床成矿年代学研究的首选矿物。目前,锡石的U-Pb定年方法主要包括同位素稀释热电离质谱法(ID-TIMS)和激光剥蚀(多接收)电感耦合等离子体质谱法(LA-(MC)-ICP-MS)。本文拟对这两类方法进行评述,总结其优缺点,并指出测年过程中的一些关键问题和技术难点,为广大地质工作者选择合适的锡石U-Pb定年方法提供参考。

关键词:锡石;U-Pb定年;ID-TIMS;LA-ICP-MS;普通铅校正

中图分类号: P597.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-4135(2019)04-0241-09

锡石,化学成分为SnO₂,一般为黄棕至棕黑色,断口上呈现油脂光泽。晶体属于四方晶系金红石族矿物,物理化学性质比较稳定,不易受到后期热液蚀变作用的影响^[1],当其具有较高的U含量时,可以作为U-Pb定年研究的对象^[2-4]。锡石作为锡多金属矿床的主要锡矿物之一,可以在非常广的*P-T-X*条件下形成,一般存在于花岗岩型、云英岩型、砂卡岩型等大多数锡矿床中,并且在绝大多数地质环境下其U-Pb同位素体系容易保持封闭状态,能够有效保存成矿流体的地球化学特征,是研究矿床成因和时代的理想对象^[5]。因此,相对于围岩矿物,采用锡石对锡多金属矿床进行定年,成为获得矿床成矿年龄最直接的方法,为解决某些采用伴生矿物年代学研究来确定矿床时代所引发的争议问题提供了直接的年代学证据^[6-9]。

自 Gulson等^[2]提出利用锡石 U-Pb定年来研究南非 Bushveld 杂岩体 Zaaiplaats 锡钨稀土矿床和印尼 Belituna Island 锡矿床成矿年代学以来,锡石成为锡矿床成矿年代学的首选矿物。在国内,通过与相关实验室合作,由本实验室李惠民等率先建立了同位素稀释热电离质谱法(ID-TIMS),并研制出实验室工作标样锡石 AY-4,解决了锡石微区原位 U-Pb定年研究缺乏基体匹配标样的难题^[10-12]。经过实验条件摸

索与仪器参数优化,李惠民等[13-14]又建立了采用激光 剥蚀多接收器电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)对锡石进行微区原位U-Pb年龄测定的方法,从 而拓展了采用锡石年龄来研究锡矿床成矿年代的应 用,为后续锡矿床成矿年代学研究取得的一系列重 要成果[15-33]奠定了基础。

目前,锡石的U-Pb定年方法主要包括ID-TIMS和激光剥蚀(多接收)电感耦合等离子体质谱法(LA-(MC)-ICP-MS)。两种方法各有优缺点,本文拟对其进行总结,并结合本实验室近十来年研究工作经验以及近些年发表的文献资料,指出其中某些关键问题和技术难点,为广大地质工作者选择合适的锡石U-Pb定年方法提供参考。

1样品准备

样品准备可根据实际需求分为两类,一类为分选出锡石单矿物,另一类是直接将野外采集的样品切割制备光/薄片。而目前已发表的研究成果,多数以分选出的锡石单矿物为研究对象。

对于分选出的锡石单矿物,无论采用ID-TIMS 还是LA-(MC)-ICP-MS进行分析,建议先在双目显 微镜下观察,挑选出部分代表性颗粒,粘在环氧树脂 上制备成样品靶。然后,将样品靶进行打磨和抛光

收稿日期:2019-03-22

资助项目:中国地质调查局地质调查项目"非洲中东部大型铜-钴资源基地评价(DD20190439)";国家自然科学基金面上项目 "铌铁矿微区原位 U-Pb 同位素定年标准物质的研制(41873066)"

作者简介:涂家润 (1986-), 男, 博士, 2014年毕业于南开大学分析化学专业, 主要从事同位素地球化学研究工作, E-mail: jrtu@mail.nankai.edu.cn。

后,采集靶上锡石颗粒的透射光、反射光以及阴极发光或者电子背散射显微图像,并采用电子探针进行分析测试,深入了解锡石样品颗粒的主要化学成分以及微区空间特点,为下一步实验方法以及待分析样品颗粒选择奠定基础,便于丰富后期对所测锡石年龄的成矿年代学地质背景进行解释。比如王志强等"人通过电子探针分析,明确了锡石环带特征与Fe含量有关,并指出不同锡矿体中Fe含量的变化能反映岩浆热液的参与程度。

对于光/薄片上的锡石,需先进行岩石矿物的分析鉴定,除了了解锡石样品本身的主要化学成分以及微区空间特点之外,还需要了解锡石矿物颗粒的分布以及锡石与其周围矿物之间的关系特征,在此基础上根据分析需求圈定需要测定的锡石样品区域,为下一步微区原位分析检测做准备。

2锡石U-Pb定年方法

目前,在所采用的锡石 U-Pb 定年法 ID-TIMS 和 LA-(MC)-ICP-MS 法中,前者具有高精度、无需矿物 标样校正的优点,但是需要对矿物颗粒进行全消解,分析流程十分复杂,较为费时费力;后者具有分析速度快、能实现微区原位分析的优点,但是由于基体效应的存在,需要采用锡石标样进行外标校正。

2.1 ID-TIMS

ID-TIMS锡石U-Pb定年方法,需将锡石在高温高压下完全消解后通过离子交换树脂分离提纯出U和Pb,再加入磷酸-硅胶混匀后共同转移到已去气的金属铼灯丝上低温烤干,最后放入热电离质谱仪中进行检测,详细的分析流程可见已发表的文献[12]。由于经过离子交换色谱柱分离提纯了U和Pb,大大减小了杂质信号的干扰,显著提高了U、Pb信号测定的精密度和准确度,从而得到更加精准的U-Pb年龄。

根据笔者多年来的实验经验,本方法最大的难点在于锡石消解。马生凤等[34]提出采用碘化氨除锡的方法来解决锡石消解困难,而本方法需要严格控制实验全流程本底,引入过多难以再进一步纯化的化学物质(100 mg样品加入了1.5~2.0 g碘化氨),会在一定程度上增加实验流程本底。因此,本方法采用将锡石颗粒研磨成细粉末(200 目以上)再进行消解方式,通过增加样品的比表面积来缩短消解时间。研磨时所使用的器皿均采用超纯水洗净,研磨样品时可加入适量的高纯无水乙醇(没过样品即

可)。研磨之后再依次采用7 mol/L HCI、高纯水进行 浸泡清洗,可在一定程度上去除锡石颗粒内部包含 的细小包裹体等杂质成分,减少非放射性成因铅的 干扰。因此,锡石颗粒研磨的程度非常重要,研磨的 粉末越细,越能有效减小包裹体中普通铅的影响,并 且大大缩短样品消解时间。

影响 ID-TIMS U-Pb 定年精度的一个关键因素是实验全流程本底。在化学前处理过程中,需要尽可能考虑可能会增加流程本底的各种因素,比如器皿的洁净程度、试剂和水的纯化水平、空气中的暴露时间等。实验流程本底的高低一定程度上限制了样品用量,而实验中样品用量的多少可以通过微区分析方法所测的锡石 U、Pb 含量来预估,根据 U、Pb 含量的高低相应采用几毫克到几十毫克的样品量。而稀释剂用量则根据 U、Pb 含量以及样品用量来估算,尽量保证加入稀释剂之后 206 Pb/208 Pb 和 238 U/235 U 的比值尽量接近 1。

进行质谱测定之前,需采用标准样品 SRM 982 和U-T^[12]对仪器参数进行优化,主要从以下三个方面进行:1)对Pb、U同位素各峰依次进行中心化,以保证同位素峰无偏离,中心化完成之后检查质量曲线是否为一条直线;2)中心杯产率(Yield)检测,要求法拉第杯接收的信号强度与离子计数器接收的离子数转化率在(100±1)%(1 mV与62500 cps等价);3)检验仪器测得的标准样品 SRM 982 和U-T的同位素比值是否与推荐值一致。根据经验,测Pb同位素时蒸发带的最佳电流为2500~3000 mA,测U同位素时蒸发带的最佳电流为2500~3000 mA,测U同位素时蒸发带的最佳电流为2800~3300 mA。

对样品进行测定时,先进行Pb同位素测定,其杯结构设置为中心杯C接收²⁰⁴Pb,H1接收²⁰⁶Pb,H2接收²⁰⁷Pb,H3接收²⁰⁸Pb;然后再进行U同位素测定(测定其氧化物²³⁵UO₂⁺和²³⁸UO₂⁺),其杯结构设置为中心杯C接收²³⁵UO₂⁺,H2接收²³⁸UO₂⁺。如果²³⁵UO₂⁺和²³⁸UO₂⁺的信号强度均小于5 mV,可采用中心杯的离子计数器跳峰测定来提高测量精度。

由于锡石U含量普遍不高而普通铅含量较高,通常需要多称量一些样品来进行消解(几毫克甚至几十毫克)。样品用量的增加导致整个化学前处理过程中酸等试剂用量的增加,近期实验全流程Pb本底约为50 pg左右,未来仍需努力进一步降低实验流程本底。该方法尽管整个实验流程较为复杂繁琐、费时费力,却是一种不可替代的具有测量绝对量的

方法。通过该方法已测得实验室工作标样锡石AY-4的 ²⁰⁶Pb/²³⁸U表面年龄加权平均值为 158.2 ± 1.4 Ma^[10-11],为微区原位测定方法提供了标样年龄依据。

2.2 LA-(MC)-ICP-MS

LA-(MC)-ICP-MS是一种微区原位测定技术, 具有简便快速、空间分辨率高以及样品用量少等优 点。其原理较为简单,利用激光剥蚀系统对样品靶 或者光/薄片上冼定区域的锡石样品进行剥蚀形成气 溶胶,通过载气输送到电感耦合等离子体中离子化, 最后进入质谱中进行U、Pb同位素检测。因此,在上 机检测之前,需要先进行样品靶或者光/薄片上锡石 样品反射光、透射光以及阴极发光或者背散射等图 像采集并分析,尽量避开裂隙、包裹体及含其它杂质 等部位,减少普通铅的影响,圈定待剥蚀锡石样品的 合适晶域。由于基体效应的影响,该方法需要基体 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,每间隔5~6个样品点,交 替测定 2 次锡石标样。然而,锡石通常 U 含量较低 且普通铅含量高,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,均是采用实验室工作标样锡石 AY-4作外标校正 获得的[10-11]。多数实验室因缺乏锡石标样而无法开 展锡石微区原位定年研究工作,因此,继续寻找理想 的锡石标样对于锡石微区原位U-Pb定年分析仍具有 十分重要的意义。

根据所使用的质谱仪,LA-(MC)-ICP-MS可分 为多接收器的LA-MC-ICP-MS和单接收器的LA-ICP-MS。其中,多接收器的LA-MC-ICP-MS锡石U-Pb定年方法主要在中国地质调查局天津地质调查中 心(原天津地质矿产研究所)同位素实验室进行,所 采用的质谱仪为美国赛默飞(Thermo Fisher)公司生 产的 Neptune, 激光剥蚀系统为美国原 NEW WAVE 公司生产的UP-193 nm FX ArF 准分子激光器,详细 的仪器介绍可参阅相关文献[25]。由于Neptune 离子 光学通路采用能量聚焦和质量聚焦的双聚焦设计, 并采用动态变焦使质量色散可达到17%,因此质量 数相差很大的U、Pb 同位素亦可实现同时接收。上 机测定之前需要优化仪器参数,优化的原则是尽量 提高U、Pb信号强度以及减小元素分馏,并且保证标 样同位素比值的测定值与文献推荐值一致,近期优 化后的锡石U-Pb定年仪器工作条件见表1。

由于锡石标样AY-4含有不可忽略且不等量的普

表1 LA-MC-ICP-MS 锡石U-Pb定年工作条件
Tab.1 Operating conditions of LA-MC-ICP-MS for cassiterite U-Pb dating

-							
	激光剥	蚀系统	多接收电感耦合等离子体质谱				
	(New Wav	re UP-193)	(Neptune)				
	激光波长 193 nm 输出能量 620 mJ		冷却气(Ar)	16.00 L/min			
			辅助气(Ar)	0.31 L/min			
	束斑大小	50~75 um	样品气(Ar)	1.174 L/min			
	剥蚀频率	8 Hz	载气(He)	0.83 L/min			
	剥蚀时间	30 s	N₂增敏	4 mL/min			
	脉冲宽度	5 ns	RF功率	1325 W			

通铅,不同颗粒间仪器检测的²⁰⁶Pb/²³⁸U比值很可能并不一致(表2),无法通过直接观察该标样的同位素比值来检查仪器工作状态。实际调试时,可采用玻璃标样 SRM 610以及锆石标样 GJ-1来优化仪器参数,确保仪器工作正常并达到当前最佳状态。由于锡石与锆石之间存在明显的基体效应,在玻璃和锆石标样优化好的仪器参数条件下,仪器直接检测的锡石标样 AY-4 同位素比值见表2,将该比值直接作 Tera-

表2 锡石标样 AY-4 LA-MC-ICP-MS U-Pb 定年同位 素测试数据

Tab.2 LA-MC-ICP-MS U-Pb isotopic data for cassiterite standard AY-4

点	同位素比	era-Wasser	同位素比值(等时线)					
号	²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	err%	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	err%	²³⁸ U/ ²⁰⁷ Pb	err%	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	err%
1	32.68	0.5	0.287 7	1.2	113.5	1.3	3.476	1.2
2	37.55	1.5	0.208 1	4.0	172.4	5.4	4.806	4.0
3	41.22	1.7	0.177 2	9.0	224.7	8.3	5.645	9.0
4	36.28	1.6	0.239 6	6.6	154.1	6.2	4.174	6.6
5	37.12	1.2	0.190 6	6.0	192.4	5.8	5.247	6.0
6	46.42	0.2	0.069 7	2.2	664.4	2.3	14.350	2.2
7	44.55	0.2	0.092 4	1.4	481.4	1.5	10.820	1.4
8	43.77	0.7	0.107 6	5.9	391.2	6.4	9.292	5.9
9	38.63	1.9	0.183 6	11	211.2	9.4	5.446	11
10	46.32	0.4	0.068 8	4.0	655.9	4.5	14.540	4.0
11	44.12	2.0	0.115 6	16	382.3	14	8.651	16
12	41.07	1.3	0.149 3	5.3	263.6	7.2	6.697	5.3
13	14.67	2.7	0.527 1	3.7	26.29	4.9	1.897	3.7
14	43.07	1.8	0.175 2	8.9	229.8	8.9	5.709	8.9
15	45.47	0.5	0.086 6	4.6	516.3	4.7	11.550	4.6
16	46.60	0.5	0.049 1	7.2	905.9	9.1	20.390	7.2
17	23.51	1.4	0.460 8	2.4	52.1	2.4	2.170	2.4
18	25.98	3.3	0.415 4	4.8	60.4	5.7	2.407	4.8
19	42.44	0.9	0.117 6	6.3	350.7	6.3	8.506	6.3
20	45.64	0.3	0.060 7	3.2	748.6	3.3	16.470	3.2
21	21.05	2.4	0.429 4	2.6	45.5	4.4	2.329	2.6
22	40.51	2.0	0.100 6	18	343.9	16	9.938	18
23	46.17	0.7	0.055 7	9.4	807.2	9.5	17.950	9.4
24	38.50	2.3	0.192 4	14	199.8	9.8	5.198	14
25	45.74	0.4	0.073 8	4.6	614.5	4.7	13.550	4.6
26	35.70	3.0	0.193 1	12	168.5	13	5.180	12

注:(1)err%为相对误差(%),以下表同;(2)²³⁸U/²⁰⁷Pb = 137.88 × ²³⁵U/²⁰⁷Pb,以下表同

Wasserburg 谐和图(年龄为134.9±0.9 Ma)和等时线图(年龄为126.8±3.9 Ma),所得年龄均比标准值(158.2±1.4 Ma)[10-11]偏年轻(图1)。将ID-TIMS的定年结果与该年龄相除可计算出分馏校正系数,利用该校正系数对样品的测量比值进行分馏校正,从而得到样品实际年龄值。

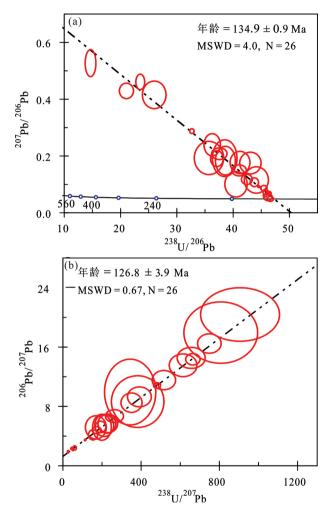


图 1 锡石标样 AY-4 未经分馏校正 U-Pb 年龄 Fig.1 U-Pb age of cassiterite standard AY-4 before fractionation correction a.Tera-Wasserburg 谐和图法;b.等时线法

由于锡石样品 U 含量普遍不高,为保证有足够大的信号值,一般采用较大激光束斑(50~75 μm)来剥蚀样品。在仪器参数优化达到最佳之后,可随机选择十几颗待测锡石样品颗粒进行初步剥蚀,观察²³⁸U以及²⁰⁸Pb的信号强度,如果²³⁸U信号值均未超过10 mV,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,难以获得可靠的 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。

目前国内单接收器的LA-ICP-MS锡石U-Pb测年方法最初是在中国科学院广州地球化学研究所建立,所使用的仪器为Agilent 7900型质谱仪和Resolution LR型激光剥蚀系统,具体的仪器方法参数介绍可参考已发表的文献[35]。该方法与多接收器的LA-MC-ICP-MS类似,同样需要优化仪器参数以及采用锡石标样进行基体效应校正。不同之处在于其使用的质谱仪为单接收器,需要逐个同位素依次跳峰检测,采集相同数据组数时激光剥蚀时间较长,并且U-Pb定年的单点测定精度不如LA-MC-ICP-MS;优点是仪器成本较低,并且在获得年龄的同时可以测定该矿物的相关微量元素含量。

3数据处理与普通铅校正

不同的锡石U-Pb定年方法,所采用的数据处理方法也不相同。考虑到锡石的非放射成因初始普通铅含量较高,并且非放射成因初始普通铅在矿物中的含量差异大、分布不均一,因此,如何准确扣除非放射成因初始普通铅是锡石U-Pb定年分析数据处理的重要环节。目前常见的普通铅校正法主要为²⁰⁴Pb校正法、²⁰⁷Pb校正法和²⁰⁸Pb校正法¹⁵⁶,应根据测试方法的特点以及测试样品的普通铅含量选择合适的普通铅校正方法。

3.1 ID-TIMS

采用ID-TIMS进行锡石U-Pb定年,由于能够准确测定²⁰⁴Pb,因而非放射成因初始普通铅校正较为简单,可以直接采用²⁰⁴Pb校正法^[37]。数据处理主要采用PBDAT^[38]和ISOPLOT^[39]软件进行,初始普通铅组成由 Stacey & Kramers^[40]模型给出。由于已准确称量样品溶液与已知组成的稀释剂的重量,通过计算,在扣除普通铅和流程空白之后可以直接得到放射性成因 Pb 同位素以及 U 同位素的绝对含量,从而可以计算出最终的²⁰⁶Pb/²³⁸U、²⁰⁷Pb/²³⁵U和²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb的比值和年龄。

3.2 LA-(MC)-ICP-MS

采用LA-(MC)-ICP-MS进行锡石U-Pb定年,由于初始普通铅中的²⁰⁴Pb无法准确测定,一般不采用²⁰⁴Pb校正法。考虑到国内目前研究的锡石样品通常较为年轻,并且普通铅含量较高,因此在普通铅扣除时基本采用²⁰⁷Pb校正法,实际应用中主要为Tera-Wasserburg图解法和等时线法^[11,25]。

Tera-Wasserburg 图解法是基于相似三角形的原

理。对于不同普通铅含量的锡石样品,其测试数据的在横轴为²³⁸U/²⁰⁶Pb与纵轴为²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb的 Tera-Wasserburg谐和图中应处于一条直线上,该直线与纵轴的交点为样品普通铅的组成,与谐和线的交点则为进行普通铅校正后的样品的形成年龄。

等时线法最初是以²⁰⁴Pb作为比值的分母,采用与 Rb- Sr 等 时 线 相 类 似 的 图 解 法 ,通过 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb- ²³⁸U/²⁰⁴Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb- ²³⁵U/²⁰⁴Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb-²³²Th/²⁰⁴Pb和²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb-²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb等时线图研究一组同时、同源样品,其等时线的斜率代表样品的年龄。比如在最初的 TIMS 测定时, Gulson等^[2]通过²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb-²³⁸U/²⁰⁴Pb等时线获得了较为年轻的锡石年龄。然而,在采用LA-(MC)-ICP-MS进行测定时,由于难以获得准确的²⁰⁴Pb信号,无法直接采用传统的²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb-²³⁸U/²⁰⁴Pb等时线法。考虑到²⁰⁷Pb的信号远大于²⁰⁴Pb信号(高一个数量级),并且普通铅含量越高,普通铅在总铅中所占比例更高,²⁰⁷Pb信号越强,可以获得较为准确的²⁰⁷Pb信号值,故考虑采用²⁰⁷Pb替代²⁰⁴Pb,即等时线图变为²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb-²³⁸U/²⁰⁷Pb。

然而,目前对于等时线法的使用存在一些争 议。争议的焦点在于测量值207Pb中含有部分放射 性²⁰⁷Pb*,不能用于替代纯普通铅的²⁰⁴Pb。Neymark 等[41]认为206Pb/207Pb与238U/207Pb的一次函数系数将会 随着年龄的不同而发生变化,而Deng等[42]和Liu等[43] 认为对于高普通铅的锡石样品,放射性成因铅²⁰⁷Pb* 的含量很低,对最终结果影响很小,可以忽略不计, 他们获得的数据结果也佐证了这一点。事实上,根 据 Neymark 推导的公式,得到的等时线年龄与实际 年龄偏差大约在5%~10%之间。然而,Neymark只 注重公式的理论推导,而忽视了在实际数据处理时, 还需要采用标样来进行分馏校正,标样的等时线年 龄与实际年龄同样存在近似的偏差(图1),该偏差正 如Neymark公式推导约在5%~10%之间。因此,在 对锡石样品数据进行校正时,两种方法的分馏校正 系数并不相同,样品数据通过标样校正之后的年龄 结果能有效消除该偏差。本实验室利用LA-MC-ICP-MS锡石样品I的测试数据(表3)和LA-ICP-MS 锡石样品Ⅱ的测试数据(表4)均进行了验证,两种校 正方法所得结果均在误差范围之内一致(图2,图 3)。与Neymark一样,Li等[35]认为采用等时线法校正 获得的年龄比 Tera-Wasserburg 图解法偏年轻,很可 能是忽略了还需要进一步采用标样进行分馏校正。

表3 锡石样品I LA-MC-ICP-MS U-Pb定年校正后 同位素比值

Tab.3 LA-MC-ICP-MS U-Pb calibrated isotopic data for cassiterite sample I

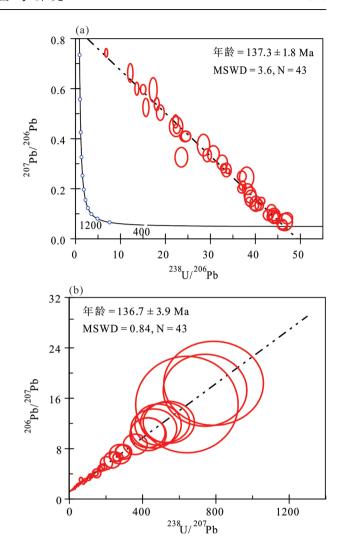
data for cassiterite sample i								
点	同位素比值(Tera-Wasserburg) 同位素比值(等时线							
号	²³⁸ U/ ²⁰⁶ Pb	err%	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	err%	²³⁸ U/ ²⁰⁷ Pb	err%	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	err%
_1	42.86	1.0	0.095 1	9.2	428.5	9.0	10.510	9.2
_2	38.26	1.2	0.198 4	4.4	184.5	4.5	5.041	4.4
3	23.53	2.5	0.325 9	4.9	63.51	5.5	3.069	4.9
4	47.04	1.1	0.082 1	11	543.1	11	12.190	11.0
_5	33.84	0.5	0.270 8	1.5	121.3	1.6	3.693	1.5
6	44.75	1.0	0.082 3	11	522.9	10	12.160	11.0
7	24.57	1.8	0.410 1	2.0	56.1	3.6	2.439	2.0
8	36.97	1.1	0.249 1	3.5	144.3	3.6	4.015	3.5
9	30.64	1.7	0.339 4	3.9	85.5	4.5	2.947	3.9
10	18.86	1.9	0.504 2	2.5	36.6	3.1	1.983	2.5
11	32.93	0.8	0.281 2	2.6	113.5	2.8	3.556	2.6
12	18.06	1.3	0.538 1	2.0	32.8	2.1	1.859	2.0
13	41.35	0.7	0.150 5	4.1	265.2	4.2	6.646	4.1
14	13.63	1.3	0.600 0	1.7	22.5	1.7	1.667	1.7
15	28.46	2.0	0.374 4	4.7	76.6	4.4	2.671	4.7
16	38.05	1.7	0.244 8	7.0	149.1	6.3	4.085	7.0
17	39.73	1.0	0.132 0	5.6	290.5	5.5	7.574	5.6
18	44.09	1.0	0.084 7	11	484.1	11	11.810	11.0
19	32.62	1.5	0.304 8	4.0	106.0	4.0	3.281	4.0
20	43.59	0.9	0.115 1	7.6	360.2	7.4	8.689	7.6
21	38.81	1.4	0.175 3	7.3	202.3	6.7	5.704	7.3
22	36.98	1.0	0.200 3	3.5	175.5	4.1	4.992	3.5
23	38.98	1.4	0.161 0	8.4	234.8	7.8	6.210	8.4
24	22.26	1.1	0.469 2	2.2	46.4	2.3	2.131	2.2
25	12.18	2.0	0.662 9	2.3	18.2	2.5	1.509	2.3
26	40.08	1.3	0.140 2	8.8	276.2	8.6	7.134	8.8
27	38.64	0.9	0.148 8	4.7	249.7	4.9	6.722	4.7
28	22.54	1.4	0.439 7	1.8	49.0	2.7	2.274	1.8
29	15.66	1.8	0.524 8	2.8	29.5	2.9	1.905	2.8
30	44.14	1.2	0.097 2	10	429.7	9.4	10.290	10.0
31	33.55	1.3	0.275 0	4.0	115.4	4.2	3.637	4.0
32	17.27	2.1	0.595 5	3.3	29.	3.3	1.679	3.3
33	24.39	2.0	0.408 8	2.1	54.86	3.9	2.446	2.1
34	46.04	1.0	0.0544 3	15	787.5	14	18.370	15.0
35	29.28	1.3	0.334 0	3.2	84.24	3.6	2.994	3.2
36	40.85	0.9	0.133 9	6.3	296.4	6.1	7.466	6.3
37	6.82	2.0	0.743 2	0.9	8.817	2.4	1.346	0.9
38	44.03	1.3	0.089 4	11	461.0	11	11.190	11.0
39	46.52	1.5	0.066 7	21	641.7	18	15.000	21.0
40	46.00	0.9	0.057 9	13	740.7	13	17.270	13.0
41	37.13	0.8	0.212 3	3.5	168.3	3.6	4.710	3.5
42	22.36	2.7	0.448 2	3.6	45.3	5.6	2.231	3.6
43	15.04	1.7	0.596 9	1.3	24.3	2.3	1.675	1.3

因此,等时线法校正时还有一个关键步骤为计算校正系数,通过校正系数将标样与样品联系起来,实现标样对样品的分馏校正,从而得到样品的实际年龄。目前已报道的许多成果中,等时线法得到的年龄结果与Tera-Wasserburg图解法以及其他方法的测年结果均在误差范围内一致[7-12,15-19,21,25-26,30],进一步证明了等时线法的可靠性与实用性。等时线法之所

表4 锡石样品II LA-ICP-MS U-Pb定年校正后同位素比值 Tab.4 LA-ICP-MS U-Pb calibrated isotopic data for cassiterite sample II

点	同位委員	era-Wasserl	同位素比值(等时线)					
号	238U/206Pb	err%	207Pb/206Pb	err%	²³⁸ U/ ²⁰⁷ Pb	err%	206Pb/207Pb	err%
1	332.8	2.1	0.249 4	5.2	131 6	4.6	4.009	5.2
2	241.9	5.4	0.371 2	16.0	529.6	8.4	2.694	16.0
3	424.2	3.0	0.121 9	11.0	385 1	8.2	8.202	11
4	438.1	1.2	0.053 2	5.5	774 9	4.9	18.780	5.5
5	441.3	1.4	0.088 5	3.9	479 6	3.6	11.300	3.9
6	426.2	1.5	0.097 0	5.7	418 3	5.2	10.310	5.7
7	431.2	1.8	0.097 2	6.2	445 7	4.9	10.290	6.2
8	415.0	1.7	0.118 2	6.0	344 5	5.2	8.461	6.0
9	414.3	3.5	0.118 6	14.0	406 5	9.7	8.428	14.0
10	365.5	2.6	0.226 3	4.0	142 6	5.0	4.419	4.0
11	442.1	1.8	0.065 5	7.0	659 3	5.4	15.270	7.0
12	422.8	2.8	0.101 4	12.0	470 0	9.5	9.859	12.0
13	431.7	2.9	0.109 8	13.0	463 9	8.4	9.108	13.0
14	420.5	3.5	0.112 1	15.0	463 8	8.5	8.924	15.0
15	469.1	2.5	0.062 3	11.0	743 8	9.6	16.040	11.0
16	345.2	4.6	0.156 5	14.0	187 6	10.0	6.388	14.0
17	250.7	4.6	0.674 9	9.8	417.5	5.9	1.482	9.8
18	403.3	1.9	0.133 4	6.6	301 5	5.7	7.496	6.6
19	201.8	5.7	0.565 0	10.0	344.0	8.7	1.770	10.0
20	422.3	2.3	0.077 5	10.0	535 9	7.9	12.910	10.0
21	375.4	2.5	0.180 4	7.4	216 6	5.5	5.544	7.4
22	343.7	2.1	0.245 6	5.7	139 0	4.7	4.071	5.7
23	353.6	2.5	0.234 1	5.8	149 5	4.9	4.272	5.8
24	360.3	1.7	0.194 6	4.7	180 2	4.2	5.138	4.7
25	449.2	2.1	0.062 9	9.5	710 4	7.0	15.910	9.5
26	445.5	5.2	0.128 9	19.0	327 8	11.0	7.758	19.0
27	412.9	4.9	0.179 6	20.0	271 1	16.0	5.569	20.0
28	457.4	2.5	0.075 5	12.0	642 7	9.6	13.250	12.0
29	268.2	3.3	0.392 2	10.0	774.3	6.3	2.550	10.0

以提出,是考虑到当样品中的普通铅很高时,Tera-Wasserburg 图解法获得的交点年龄误差很大,而此时 采用等时线法可获得较小的年龄误差,提高数据的 精确度。比如郝爽等[25]在对锡石AY-4进行微区原位 U-Pb测年时,采用Tera-Wasserburg图解法得到的年 龄为160.0±3.5 Ma(MSWD = 24),采用等时线法得 到的年龄为 159.9 ± 1.9 Ma(MSWD = 18); 对锡石 KK-21进行微区原位U-Pb测年时,采用Tera-Wasserburg 图解法得到的年龄为 433±19 Ma (MSWD = 7.2), 采用等时线法得到的年龄为 427±13 Ma (MSWD = 5.3),两种方法得到的结果在误差范围之 内一致,但是等时线法得到的年龄误差相对较小,这 是由于该锡石样品普通铅相对较高的缘故。因此, 在实际数据处理时,对于普通铅相对较高的锡石样 品数据,可以考虑采用等时线法来进行数据处理,所 得的结果误差相对较小;对于普通铅不太高的锡石 样品数据,则直接采用Tera-Wasserburg图解法来进



246

图 2 锡石样品 I LA-MC-ICP-MS U-Pb 定年结果
Fig.2 U-Pb age of cassiterite sample I measured by
LA-MC-ICP-MS

a.Tera-Wasserburg谐和图法;b.等时线法

行普通铅校正。

4方法对比及应用实例

ID-TIMS与LA-(MC)-ICP-MS锡石U-Pb定年各有优缺点。在分析流程方面,ID-TIMS化学前处理流程复杂,较为费时费力,全流程分析时间往往在两周以上,效率低;而LA-(MC)-ICP-MS只需将矿物制靶、照相、圈定待剥蚀区域之后便可上机测试,分析流程简单,速度快,效率高。在空间分辨率方面,ID-TIMS需要将锡石颗粒或者粉末全消解成溶液,除非采用微钻钻取选定区域的样品,否则无空间分辨率可言,而可以通过显微图像来选定特定剥蚀区域的LA-(MC)-ICP-MS,空间分辨率较高,可达几十微米。在定年精度方面,ID-TIMS定年单点精度

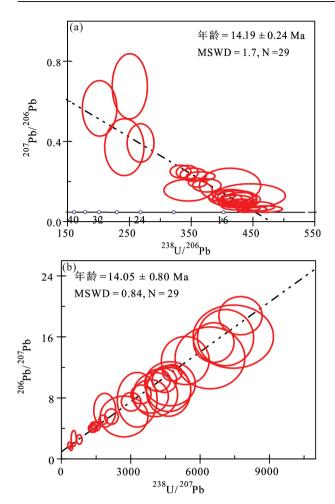


图3 锡石样品II LA-ICP-MS U-Pb定年结果 Fig.3 U-Pb age of cassiterite sample II measured by LA-ICP-MS

a.Tera-Wasserburg谐和图法;b.等时线法

高,²⁰⁶Pb/²³⁸U相对误差基本在1%以下,并能达到0.2%左右,而LA-(MC)-ICP-MS²⁰⁶Pb/²³⁸U相对误差基本在1%以上,能控制在2%以内均为较好结果^[11,42]。在准确度方面,ID-TIMS通过加入的已知同位素组成的稀释剂,可以准确计算出U-Pb同位素比值(即年龄),不受基体效应的影响,所得结果为绝对值,并且锡石标样年龄参考值必须通过该方法获得,而LA-(MC)-ICP-MS需要采用基体匹配的矿物标样作为外标来进行基体效应校正,所得结果为相对值,准确度受到样品与标样的基体匹配程度以及仪器工作条件影响。

目前,ID-TIMS锡石U-Pb定年只有极少数的实验室能完成测试工作,并且因为流程复杂,费时费力,因此国内外报道的成果相对较少,而LA-(MC)-ICP-MS操作简单,拥有锡石标样的同行实验室均能开展相关测试工作,所报道的成果相对较多。Yuan

等門以及王志强等門利用锡石U-Pb定年对湖南芙蓉 超大型锡矿进行研究,基本确定了赋存在岩体中锡 矿床的形成时代为154~160 Ma,限定了该矿区的成 矿时代,并且研发出实验室工作标样锡石AY-4,利用 ID-TIMS标定其年龄为158.2±1.4 Ma,为国内实验室 后续锡石微区原位U-Pb定年研究工作奠定了重要基 础。利用此标样,结合LA-(MC)-ICP-MS锡石U-Pb 定年技术,李开文等[41]获得云南蒙自白牛厂锡多金属 矿床的锡石年龄为87.4±3.7 Ma和88.4±4.3 Ma,王新 字四等获得广西大厂地区锡多金属矿床成矿年龄为 95.8±2.6 Ma, 马楠等[16]获得云南腾冲大松坡锡矿成 矿年龄为75.5±2.6 Ma, Zhang等[18]及Li等[35]获得四川 雪宝顶锡钨铍多金属矿床成矿年龄分别为193.6± 6.0 Ma 和 194.8±6.4 Ma, Zhang 等[20] 获得了湖南南岭 荷花坪钨锡矿成矿年龄为154.8±5.8 Ma,徐斌等[8]获 得了江西尖峰坡锡矿床成矿年龄为129.7±2.5 Ma,这 一系列的锡石年龄,为成矿时代研究提供了直接的 年龄证据,对深化成矿理论研究和指导进一步找矿 勘查都具有重大的科学意义。

5结论与展望

锡石U-Pb定年已成为锡矿床成矿年代学研究最直接有效且最理想的方法。然而,由于锡石通常U含量较低且普通铅较高,并非所有的锡石样品均能获得理想的年龄结果。因此,当分选出锡石单矿物之后,建议先挑选一些代表性颗粒制备成样品靶,利用光学显微镜和电子探针做一些岩矿分析的前期工作,再进行LA-(MC)-ICP-MS微区原位U-Pb定年分析。如果微区原位U-Pb年龄较为均一,可进一步采用ID-TIMS获得更为精准的年龄值。对于微区原位U-Pb年龄较为散乱的样品,不建议再采用ID-TIMS去进行测定,因为此时只能获得无地质意义的混合样品平均年龄值,该年龄值很可能与微区原位测定时的U-Pb年龄不一致。

尽管 ID-TIMS 具有高精度的优点,锡石 LA-(MC)-ICP-MS 微区原位 U-Pb 定年技术仍将是未来锡石年龄测定应用更广的方法,尤其是直接在光/薄片上直接对锡石进行同位素年代学研究。然而,理想标样的缺乏成为当前该方法发展与应用的最大阻碍,继续寻找理想的锡石标样具有重要的现实意义。由于锡石的普通铅含量较高,实际工作中需要根据锡石样品的 U、Pb含量以及年龄范围、测年精度

等因素,选择合适的普通铅校正方法。此外,若想获得具有地质意义的精确年龄数据,需对野外地质资料进行综合分析以及室内锡石成因矿物学研究的基础上再开展年代学研究工作,并且可将所得的锡石年龄结果与该地区的其他副矿物定年结果进行相互比对验证。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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, 20: 355–358.
- [3] 刘玉平,李正祥,李惠民,等. 都龙锡锌矿床锡石和锆石 U-Pb年代学: 滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩-成矿事件[J]. 岩石学报,2007,23(5):967-976.
- [4] 杨柳,徐耀鉴,郑平.锡石U-Pb同位素定年的理论基础及方法进展[J].国土资源导刊,2015,12(4):35-39.
- [5] 王志强,陈斌,马星华.南岭芙蓉锡矿田锡石原位 LA-ICP-MS U-Pb年代学及地球化学研究:对成矿流体来源和演化的意义[J]. 科学通报,2014,59(25):2505-2519.
- [6] 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(3): 193-213.
- [7] 王新宇,黄宏伟,陈能松,等.广西大厂矿田长坡——铜坑锡多金属矿床锡石 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年龄及其地质意义[J].地质论评,2015,61(4):892-900.
- [8] 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.
- [9] 廖震,王玉往,王京彬,等.内蒙古大井锡多金属矿床锡石 LA-MC-ICP-MS U-Pb测年及其意义[J]. 矿床地质,2014 (s1):421-422.
- [10] Yuan S D, Peng J T, Hu R Z, et al. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China) [J]. Mineralium Deposita, 2008, 43 (4): 375-382.
- [11] 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.
- [12] 涂家润,崔玉荣,郝爽,等.同位素稀释热电离质谱法测定锡石 U-Pb 年龄探索[J]. 地球学报,2016,37(6):779-783.
- [13] 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.
- [14] 李惠民,周红英,郝爽,等.锡石U-Pb同位素定年中的年龄校正策略——兼论矿石矿物U-Pb同位素定年中的年龄校正问题[J].矿物学报,2013(S1):595-596.
- [15] 袁顺达,李惠民,郝爽,等.湘南芙蓉超大型锡矿锡石原位 LA-MC-ICP-MS U-Pb 测年及其意义[J]. 矿床地质, 2010,29(s1):543-544.
- [16] 马楠,邓军,王庆飞,等.云南腾冲大松坡锡矿成矿年代学研究: 锆石 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
- [17] Chen X C, Hu R Z, Bi X W, et al. Cassiterite LA-MC-ICP-MS U/Pb and muscovite 40Ar/39Ar dating of tin deposits in the Tengchong-Lianghe tin district, NW Yunnan, China[J]. Mineralium Deposita, 2014, 49(7): 843-860.
- [18] Zhang D L, Peng J T, Coulson I M, et al. Cassiterite U-Pb and muscovite ⁴⁰Ar- ³⁹Ar age constraints on the timing of mineralization in the Xuebaoding Sn-W-Be deposit, western China[J]. Ore Geology Reviews, 2014, 62 (62): 315-322.
- [19] 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):867-886.
- [20] 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 ⁴⁰Ar-³⁹Ar 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(4): 1021-1042.
- [21] Neymark L A, Holm-Denoma C S, Moscati R J. 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.
- [22] 周建厚,丰成友,李大新,等.东昆仑白干湖钨锡矿床成矿岩体岩石学、年代学和地球化学[J].岩石学报,2015,31(8):2277-2293.
- [23] 郭佳,章荣清,孙卫东,等.云南个旧锡多金属矿床锡石 LA-ICP-MS U-Pb年代学[J].矿物学报,2015(s1),698.
- [24] 章荣清, 孙卫东, Bernd L, 等. 锡石 LA-ICP-MS U-Pb定年在稀有金属矿床研究中的应用[J]. 矿物学报, 2015 (s1), 368.
- [25] 郝爽,李惠民,李国占,等. LA-ICP-MS测定锡石 U-Pb 同位素年龄时两种普通铅扣除方法的原理及适用性比较[J]. 地质通报,2016,35(4):622-632.
- [26] 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.
- [27] 陈公正,武广,李铁刚,等.内蒙古道伦达坝铜钨锡矿床 LA-ICP-MS 锆石和锡石 U-Pb 年龄及其地质意义[J]. 矿 床地质,2018,37(2):225-245.
- [28] 刘瑞麟,武广,李铁刚,等.大兴安岭南段维拉斯托锡多金属矿床LA-ICP-MS锡石和锆石U-Pb年龄及其地质意义[J].地学前缘,2018,25(5):189-207.

- [29] Chen L, Wang Z Q, Yan Z, et al. Zircon and cassiterite U–Pb ages, petrogeochemistry and metallogenesis of Sn deposits in the Sibao area, northern Guangxi: constraints on the neoproterozoic granitic magmatism and related Sn mineralization in the western Jiangnan Orogen, South China[J]. Mineralogy & Petrology, 2018, 112(4): 1–27.
- [30] Deng X H, Chen Y J, Bagas L, et al. Cassiterite U-Pb geochronology of the Kekekaerde W-Sn deposit in the Baiganhu ore field, East Kunlun Orogen, NW China: Timing and tectonic setting of mineralization[J]. Ore Geology Reviews, 2018, 100: 534-544.
- [31] Guo J, Zhang R Q, Sun W D, et al. Genesis of tin-dominant polymetallic deposits in the Dachang district, South China: Insights from cassiterite U-Pb ages and trace element compositions[J]. Ore Geology Reviews, 2018, 95: 863-879.
- [32] Li Q Z, Yao J M, Zhang R Q. Cassiterite U-Pb Date of the Yangbin Porphyry Tin Deposit in Zhejiang and its Geological Significance[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2018, 92(6): 2454-2456.
- [33] Zhang S T, Zhang R Q, Lu J J, et al. Neoproterozoic tin mineralization in South China: geology and cassiterite U–Pb age of the Baotan tin deposit in northern Guangxi[J]. Mineralium Deposita, 2019: 1–18.
- [34] 马生凤,赵文博,朱云,等.碘化氨除锡后封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱测定锡矿石中的共生和伴生元素[J].岩矿测试,2018,37(6):650-656.
- [35] Li C Y, Zhang R Q, Ding X, et al. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 72: 313-322.
- [36] 杨亚楠,李秋立,刘宇,等.离子探针锆石 U-Pb 定年[J]. 地学前缘,2014,21(2):81-92.

- [37] Andersen T. Correction of common lead in U-Pb analyses that do not report ²⁰⁴Pb[J]. Chemical Geology, 2002, 192(1-2): 59-79.
- [38] Ludwig K R. PBDAT for MS-DOS. A computer program for IBM-PC compatibles for processing raw Pb-U-Th isotope data, version 1.00a[R]. United States Geological Survey Open-File Report, 1988, 88-0542.
- [39] Ludwig K R. User's Manual for Isoplot/Ex (version 2.2):
 A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel[J]. Berkely
 Geochronology Center Special Publication, 2000, 1a:1–55.
- [40] Stacey J S, Kramers J D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1975, 26(2): 207–221.
- [41] Neymark, L A . Comment on the usage of, ²³⁸U/²⁰⁷Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb linear regressions for the LA–ICPMS U–Pb dating of cassiterite[J]. Ore Geology Reviews, 2018, 95: 1185–1187.
- [42] Deng X H, Chen Y J, Bagas L, et al. Reply to and comment on "the usage of ²³⁸U/²⁰⁷Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb linear regressions for the LA-ICP-MS U-Pb dating of cassiterite" [J]. Ore Geology Reviews, 2018, 95: 1188-1190.
- [43] Liu Y F, Bagas L, Jiang S H, et al. Reply to the comment titled "The usage of, ²³⁸U/²⁰⁷Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb linear regressions for the LA-ICP-MS U-Pb dating of cassiterite" on the manuscript "Geological, geochemical, and geochronological characteristics of Weilasituo Sn-polymetal deposit, Inner Mongolia, China" [J]. Ore Geology Reviews, 2018, 102: 949-950.
- [44] 李开文, 张乾, 王大鹏, 等. 云南蒙自白牛厂多金属矿床锡石原位 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年代学[J]. 矿物学报, 2013, 33(2): 523-528.

Review of U-Pb dating methods for cassiterite

TU Jia-run^{1,2,3}, CUI Yu-rong^{1,3}, ZHOU Hong-ying^{1,2,3}, LI Hui-min^{1,3}, HAO Shuang^{1,2,3}, LI Guo-zhan^{1,2,3}

(1. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

2. Key Laboratory of Uranium Geology, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

3. North China Center for Geoscience Innovation Precambrian Research Centre, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

Abstract: Cassiterite, as one of the main tin minerals in tin polymetallic deposit, has stable physical and chemical properties and become the preferred mineral in metallogenic chronology of the deposit. At present, U-Pb dating of cassiterite mainly includes isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS) and laser ablation (multicollector) inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-(MC)-ICP-MS). Based on years of experimental experience and literature study, this paper reviews these methods and summarizes their advantages and disadvantages, and then points out some key problems and technical difficulties in the dating analysis, which can provide references for geologists to select suitable U-Pb dating methods for cassiterite.

Key words: cassiterite; U-Pb dating; ID-TIMS; LA-ICP-MS; common lead correction