

同位素稀释热电离质谱法测定锡石 U-Pb 年龄探索

涂家润, 崔玉荣, 郝爽, 李惠民, 周红英, 耿建珍

中国地质调查局天津地质矿产研究所, 天津 300170

摘要: 针对我国锡多金属矿床的定年问题, 建立一种采用同位素稀释热电离质谱(ID-TIMS)法进行锡石 U-Pb 同位素定年的方法, 并与激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)法进行对比验证。由于采用化学处理技术分别纯化了 U 和 Pb, 减少了普通铅的影响, 大大提高了分析测定精度。将该方法应用于某地区石英-锡石-黑钨矿脉的锡石样品分析, 获得了精确的 U-Pb 年龄值。

关键词: 锡石; U-Pb 同位素; 锡多金属矿床; 等时线; ID-TIMS; LA-ICP-MS

中图分类号: P578.47; P597 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2016.06.13

An Investigation of U-Pb Isotope Dating of Cassiterite with Isotope Dilution-thermal Ionization Mass Spectrometry

TU Jia-run, CUI Yu-rong, HAO Shuang, LI Hui-min, ZHOU Hong-ying, GENG Jian-zhen

Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, China Geological Survey, Tianjin 300170

Abstract: Focusing on the problem of the dating of tin polymetallic deposits in China, the authors established a new method for U-Pb isotope dating of cassiterite with isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS), and made comparison with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Because U and Pb are purified separately by the new experimental pretreatment technology, the influence of the common lead is reduced, and the analytical precision is greatly improved. This method was applied to the cassiterite samples from a quartz-cassiterite-wolframite vein in a certain area, with a precise U-Pb isotopic age obtained.

Key words: cassiterite; U-Pb isotope; tin polymetallic deposit; isochron; ID-TIMS; LA-ICP-MS

锡石的矿物成分和结构比较简单, 其主要成分为 SnO₂, 常含 Fe、Nb 以及 Ta 等氧化物的细小分散包裹体。纯净的锡石几乎无色, 但由于混有 Fe、Nb、Ta 等元素一般均呈黄棕或棕黑色, 并带有金刚光泽, 断口上呈现油脂光泽。锡石主要产在花岗岩类侵入体内部或近岩体围岩的热液脉中, 在伟晶岩和花岗岩中本身也常有分布(Jiang et al., 2004)。锡石是不同类型锡矿床中最重要的矿石矿物, 属于四方晶系金红石族矿物, 结构性质比较稳定, 其晶格中通常可容纳较高含量的 U 并且不易受到后期热液作用的影响, 因此锡石可以作为 U-Pb 年龄测定的对象(Gulson and Jones, 1992; 刘玉平等, 2007; 李惠民

等, 2009; 张东亮等, 2011)。利用锡石 U-Pb 同位素定年直接测定锡矿床的成矿时代, 是非常有潜力的一种直接测定矿床成矿时代的方法(Yuan et al., 2008; 马楠等, 2013; 王小娟等, 2014; 王志强等, 2014; 徐斌等, 2015)。

目前对锡石进行 U-Pb 同位素定年的主要方法有激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)、二次离子质谱法(SIMS)和热电离质谱法(TIMs)(Mcnaughton et al., 1993; Yuan et al., 2011; 李惠民等, 2013; Chen et al., 2014; Zhang et al., 2015)。其中, LA-ICP-MS 与 SIMS 法具有快速分析的特点, 能够实现微区原位分析, 但是分析精度相对

本文由国家自然科学基金面上项目(编号: 41373053)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)(编号: 2015CB453000)、中国地质调查局地质调查项目(编号: 12120115013501)、北京离子探针中心开放基金(编号: DDK14-39)和国家自然科学基金青年基金(编号: 41403045; 41503052)联合资助。

收稿日期: 2016-08-25; 改回日期: 2016-10-25。责任编辑: 闫立娟。

第一作者简介: 涂家润, 男, 1986 年生。博士, 工程师。主要从事同位素地球化学研究工作。通讯地址: 300170, 天津市河东区大直沽八号路 4 号。电话: 022-58711260。E-mail: jrta@mail.nankai.edu.cn。

较差,并且在测定时,由于存在基体效应,需要使用同样化学组成和晶体结构的标准样品进行元素分馏校正。而TIMS法经过质谱测定前的化学处理,可使样品中的U、Pb分离和纯化,能更精确地测得样品的U-Pb年龄,具有高精度定年的优点,并且无需标样就可进行测定。与U-Pb同位素定年的理想矿物锆石不同,锡石矿物的非放射成因初始普通铅含量较高,这些普通铅往往存在于锡石矿物内部的包裹体中,进行一定的化学处理不但可以实现U、Pb的分离纯化,还能清除存在于锡石矿物内部的包裹体,减少其普通铅的影响,进一步提高定年的精度。本文针对我国锡多金属矿床的具体情况,尝试用同位素稀释热电离质谱法(以下简称ID-TIMS)测定锡石的U-Pb年龄。

1 分析流程

根据锡石矿物的成分和地球化学性质,笔者建立以下分析流程:

(1) 锡石的挑选

在双目显微镜下挑选色泽光亮、无明显裂纹和包裹体的锡石颗粒进行分析。

(2) 清洗

首先将挑选好的锡石样品采用高纯无水乙醇浸泡2~3 h,除去表面附着的有机物;然后采用7 mol/L HNO₃在100 V电热板(约60~80℃)上浸泡4 h,由于HNO₃具有氧化性,可氧化分解样品中的还原性物质,以除去锡石表面残留的杂质。采用移液枪吸出HNO₃,并用高纯水反复冲洗3次,再采用2 mol/L HCl浸泡,放在100 V的电热板上12 h左右,溶解锡石表面的杂质残留物。最后,采用移液枪吸出HCl,并用高纯水反复冲洗3次,待研磨。

(3) 研磨及进一步清洗

研磨时所采用的器皿均采用超纯水进行清洗,操作过程中注意避免引入普通铅。将清洗后的锡石样品放入研钵中,加入少量高纯无水乙醇研磨成粉末,原则上研磨得越细越好,实际过程中根据经验,一般研磨半小时左右,使得粉末粒径在200目以上即可。加入乙醇的目的是为防止样品粉末溅射,并且可使研磨的粉末更均匀细腻。由于锡石颗粒中可能包含有包裹体等杂质,之前的清洗步骤只达到了清洗表面的效果,并未对锡石内部进行清洗。因此,将锡石颗粒研磨成粉末后再进一步对粉末进行清洗,可在一定程度上去除锡石内部包含的包裹体等杂质,清除包裹体中的普通铅,减少普通铅的干扰,纯锡石只在高温高压下才溶解于高浓度HCl,将锡石研磨成粉末再用低浓度HCl在低温常压下清洗并不影响其中的放射成因铅。样品研磨得越细,就越能有

效地减小包裹体中普通铅的影响。此外,研磨成粉末再溶样还能大大缩短溶样时间。锡石粉末具体的清洗步骤如下:先用高纯无水乙醇浸泡12 h左右,然后采用高纯水反复清洗3次,接着加入6 mol/L HCl在100 V电热板上浸泡12 h左右。最后,采用移液枪吸出HCl,并用高纯水反复冲洗3次,烘干待用。

(4) 溶样

称10 mg的锡石粉末样品,加入Teflon 焖罐(Bomb)溶样器中,加入1~2 mL浓HCl(经过3次纯化),置于205℃烘箱中72 h,使得锡石粉末全部溶解。

(5) 分样

将锡石溶解液分成两份,其中一份约2/3,用于Pb同位素比值测定,另一份约1/3,用于U、Pb含量测定。准确称量两份溶液的质量,对于后者,需加入4滴²⁰⁸Pb-²³⁵U混合稀释剂并准确称量所加稀释剂的质量。然后将溶液蒸干,再加入5滴6 N HCl溶解并继续蒸干。蒸干后,加入约1 mL混合酸(1 mol/L HBr和2 mol/L HCl按照1:1混合均匀),充分溶解后待分离纯化。

(6) 分离纯化

离子交换柱的准备:将Teflon离子交换柱用高纯水内外冲洗干净,然后装入约5 mL AG1×8强碱性阴离子交换树脂,并用6 mol/L HCl和高纯水交替清洗3~4次,然后加入上述3 mL混合酸溶液。

上样:将样品溶液加入到离子交换柱中。然后采用0.1 mol/L HBr和0.5 mol/L HCl溶液先后淋洗树脂,洗掉矿物中包含的一些干扰杂质。

Pb的分离:采用6 mol/L HCl洗脱离子交换柱来解吸Pb。最后解吸液中加入5滴7 mol/L HNO₃和6滴1 mol/L H₃PO₄,125℃加热蒸干,待质谱测定使用。

U的分离:采用7 mol/L HNO₃洗脱离子交换柱来解吸U。最后解吸液中加入6滴1 mol/L H₃PO₄,125℃加热蒸干,待质谱测定使用。

(7) 涂样

质谱测定采用以硅胶-磷酸作为发射剂的单灯丝法。往蒸干后的Pb和U样品上滴加一大滴硅胶溶液,充分搅匀后转移到已去气的金属铯灯丝上,低温烘干后放入Triton热电离质谱仪中待测。Pb标样采用国际上通用的NBS982,U标样采用U-T。

(8) 上机测定

在测定样品之前,采用标准样品NBS982和U-T(表1),检查质谱仪是否处于正常的工作状态。当测定比值与标准参考值一致或非常接近的时候,表示仪器可以开始进行样品的测定。测样时,Pb的

表 1 U、Pb 同位素标准物质比值参考值
Table 1 Isotopic reference ratios for U and Pb standard materials

标准物质	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$
NBS982	0.027 219	0.467 07	1.000 16	-
U-T	-	-	-	0.791 59

注: 引自中华人民共和国地质矿产部, 2002。

最佳发射电流为 2 800~3 300 mA, U 的最佳发射电流为 3 100~3 500 mA。

2 应用实例

笔者采用上述方法, 测定了我国新疆白干湖石英-锡石-黑钨矿脉的锡石 U-Pb 年龄。白干湖矿田构造位置处于东昆仑与阿尔金造山带交汇处, 区域内地质体较复杂, 岩浆活动频繁, 构造作用强烈, 成矿作用明显, 构成一个北界为阿尔金南缘断裂带、南界至昆中断裂带的北东走向的隆起断块区, 是一个较好的钨锡(金)矿化密集区, 成为近年来在我国西部地区新发现的一个具超大型远景规模的矿田(李国臣等, 2012; 周建厚等, 2015)。

本实验进行了多次重复分析, 每次 3~4 个样品加 2 个空白, 实验的全流程 Pb 空白范围为 0.8~1.2 ng, U 空白为 0.02~0.08 ng。数据处理采用 PBDAT(Ludwig, 1998)和 ISOPLLOT(Ludwig, 2000)软件进行, 所得的实验结果见表 2。表中 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为仪器实测值, 未对实验空白和稀释剂进行校正。其它比值中的 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 则对实验空白和稀释剂及样品的普通铅进行了校正, 扣除的普通铅组成采用 420 Ma 对应的理论值(Andersen, 2002)。从表中的结果可以看出, 多次重复测定, 结果基本一致, 其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄大约在 416 Ma。其 U-Pb 谐和图见图 1, 六组样品的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值为 (416.0±0.7) Ma, MSWD=0.8。

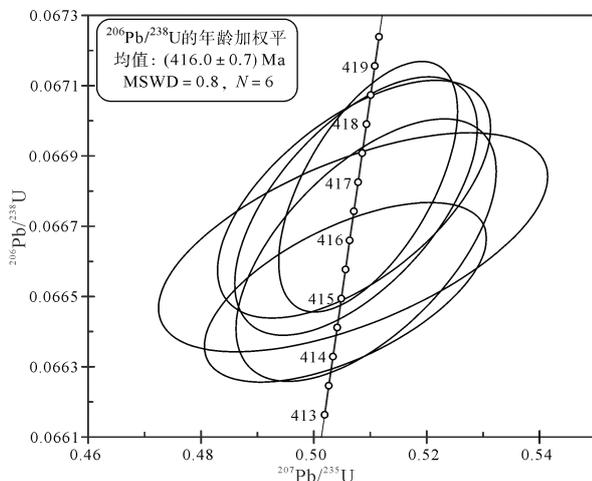


图 1 ID-TIMS 锡石 U-Pb 谐和图
Fig. 1 U-Pb concordia diagram for cassiterite with ID-TIMS

3 微区原位 U-Pb 同位素测定

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱技术是目前最常用的矿物微区原位 U-Pb 年龄测定方法之一。笔者采用天津地质矿产研究所的激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)对该锡石样品进行了测定。首先在显微镜下挑选出色泽光亮、无明显裂纹和包裹体的锡石样品颗粒, 然后将这些颗粒粘到载玻片上, 放上 PVC 环, 再将环氧树脂和固化剂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靶从载玻片上剥离, 最后将样品靶进行打磨和抛光(崔玉荣等, 2012; 耿建珍等, 2012)。在测定时, 将样品靶置于激光样品池中, 通过激光聚焦于样品微区, 使样品局部熔蚀气化, 通过一定流速的载气将气化的样品经由样品管路输送到 ICP-MS 中, 从而实现同位素比值的测定(周红英等, 2012)。根据被测矿物与相应标准矿物的同位素比值测定结果, 实现有关元素含量及被测矿物同位素年龄的计算。

实验测定时采用锡石标样 AY-4 作为外部标样, 束斑大小为 50 μm。已知 AY-4 的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 (158.2±0.4) Ma(Yuan et al., 2011)。由于基体效应的影响, 测定结果需采用锡石标样进行校正。将数据投影在 U-Pb 谐和图中(图 2), 给出的下交点年龄为 (427.4±4.9) Ma, N=46, MSWD=1.8。

当采用等时线方法对普通铅进行校正时, 数据处理采用 Ludwig(2000)的 ISOPLLOT 程序, 得到该

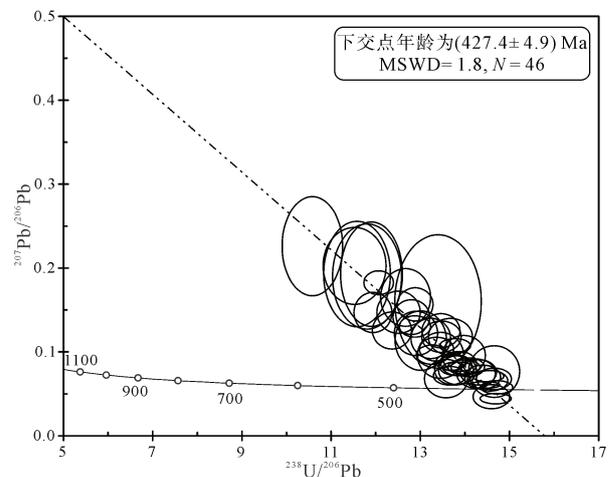


图 2 LA-MC-ICPMS 锡石 U-Pb 谐和图
Fig. 2 U-Pb concordia diagram for cassiterite with LA-MC-ICPMS

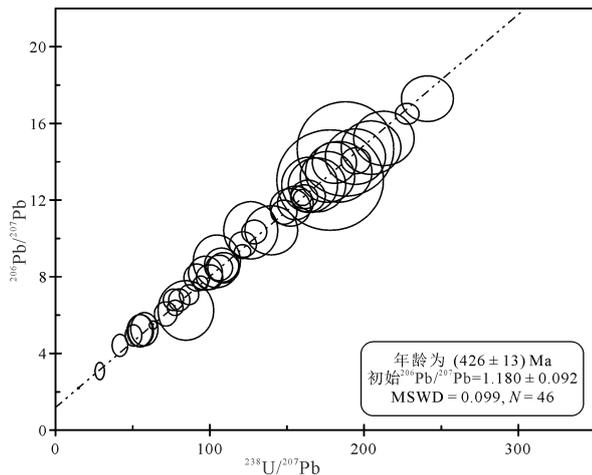


图3 LA-MC-ICPMS 锡石 U-Pb 等时线
Fig. 3 U-Pb isochron diagram for cassiterite with LA-MC-ICPMS

锡石样品的 LA-MC-ICP-MS U-Pb 等时线(图 3), 给出的锡石 U-Pb 等时线年龄为(426±13) Ma。两种不同的普通铅校正方法所得的结果基本相同, 在误差范围内与 ID-TIMS 所得结果一致。

该锡石样品 46 个微区原位 LA-MC-ICPMS U-Pb 年龄测定结果表明, 数据在实验误差范围内是一致的, 并未发现 U-Pb 年龄不一致的锡石颗粒。从而表明不同锡石颗粒的年龄相同, ID-TIMS 的测定结果也不存在不同年龄的颗粒混合的可能, 这一结果是有明确地质意义的, 而 ID-TIMS 法所得结果比微区原位 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年龄测定结果更加精确可靠。

4 结论

本文提出了一种针对锡石高精度定年分析的 ID-TIMS 方法, 并将该方法所得结果与 LA-MC-ICPMS 结果进行对比验证, 结果表明本文提出的 ID-TIMS 方法是合理正确的。由于采用了新的化学处理技术, 不但可以实现 U、Pb 的分离纯化, 还能减少普通铅的影响, 进一步提高了定年的精度。因此该方法能更加精确地测定锡石的 U-Pb 年龄, 具有高精度定年的优点, 为 LA-ICP-MS 法锡石标样的寻找与精确定年提供一种有效手段。

致谢: 非常感谢中国地质科学院地质研究所邓小华研究员提供了相关的锡石样品。

Acknowledgements:

This study was supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 41373053, 41403045 and 41503052), National Program on Key Basic Research Project (No. 2015CB453000), China Geological Survey (No. 12120115013501), and Beijing SHRIMP Center (No. DDK14-39).

参考文献:

- 崔玉荣, 周红英, 耿建珍, 李怀坤, 李惠民. 2012. LA-MC-ICP-MS 独居石微区原位 U-Pb 同位素年龄测定[J]. 地球学报, 33(6): 865-876.
- 耿建珍, 张健, 李怀坤, 李惠民, 张永清, 郝爽. 2012. 10 μm 尺度锆石 U-Pb 年龄的 LA-MC-ICP-MS 测定[J]. 地球学报, 33(6): 877-884.
- 李国臣, 丰成友, 王瑞江, 马圣钊, 李洪茂, 周安顺. 2012. 新疆白干湖钨锡矿田东北部花岗岩锆石 SIMS U-Pb 年龄、地球化学特征及构造意义[J]. 地球学报, 33(2): 216-226.
- 李惠民, 郝爽, 耿建珍, 李怀坤, 张永清, 周红英. 2009. 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, 增刊: 313.
- 李惠民, 周红英, 郝爽, 崔玉荣, 张永清, 李国占. 2013. 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, 增刊: 595-596.
- 刘玉平, 李正祥, 李惠民, 郭利果, 徐伟, 叶霖, 李朝阳, 皮道会. 2007. 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, 23(5): 967-976.
- 马楠, 邓军, 王庆飞, 王长明, 张静, 李龚健. 2013. 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, 29(4): 1223-1235.
- 王小娟, 刘玉平, 缪应理, 鲍谈, 叶霖, 张乾. 2014. 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, 30(3): 867-886.
- 王志强, 陈斌, 马星华. 2014. 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, 59(25): 2505-2519.
- 徐斌, 蒋少涌, 罗兰. 2015. 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, 31(3): 701-708.
- 张东亮, 彭建堂, 胡瑞忠, 袁顺达, 郑德顺. 2011. 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, 57(4): 549-554.
- 周红英, 耿建珍, 崔玉荣, 李怀坤, 李惠民. 2012. 磷灰石微区原位 LA-MC-ICP-MS 法 U-Pb 同位素定年[J]. 地球学报, 33(6): 857-864.
- 周建厚, 丰成友, 李大新, 王辉, 张明玉, 李国臣, 王增振. 2015. 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, 31(8): 2277-2293.
- 中华人民共和国地质矿产部. 2002. 同位素地质样品分析方法: 中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T0184.120184. 2221997[M]. 北京: 中国标准出版社: 24.
- ANDERSEN T. 2002. Correction of common lead in U-Pb analyses that do not report ^{204}Pb [J]. Chemical Geology, 192(1-2): 59-79.
- CHEN Xiao-cui, HU Rui-zhong, BI Xian-wu, LI Hui-min, LAN Jiang-bo, ZHAO Cheng-hai, ZHU Jing-jing. 2014. Cassiterite LA-MC-ICP-MS U/Pb and muscovite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of tin

- deposits in the Tengchong-Lianghe tin district, NW Yunnan, China[J]. *Mineralium Deposita*, 49(7): 843-860.
- CUI Yu-rong, ZHOU Hong-ying, GENG Jian-zhen, LI Huai-kun, LI Hui-min. 2012. In Situ LA-MC-ICP-MS U-Pb Isotopic Dating of Monazite[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(6): 865-876(in Chinese with English abstract).
- GENG Jian-zhen, ZHANG Jian, LI Huai-kun, LI Hui-min, ZHANG Yong-qing, HAO Shuang. 2012. Ten-micron-sized Zircon U-Pb Dating Using LA-MC-ICP-MS[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(6): 877-884(in Chinese with English abstract).
- GULSON B L, JONES M T. 1992. Cassiterite: Potential for direct dating of mineral deposits and a precise age for the Bushveld Complex granites[J]. *Geology*, 20: 355-358.
- JIANG Shao-yong, YU Ji-min, LU Jian-jun. 2004. 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*, 209(3-4): 193-213.
- LI Guo-chen, FENG Cheng-you, WANG Rui-jiang, MA Sheng-chao, LI Hong-mao, ZHOU An-shun. 2012. SIMS Zircon U-Pb Age, Petrochemistry and Tectonic Implications of Granitoids in Northeastern Baiganhue W-Sn Orefield, Xinjiang[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(2): 216-226(in Chinese with English abstract).
- LI Hui-min, HAO Shuang, GENG Jian-zhen, LI Huai-kun, ZHANG Yong-qing, ZHOU Hong-ying. 2009. In situ determination of cassiterite U-Pb isotopic ages of tin polymetallic deposit with LA-MC-ICPMS[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, Supplement: 313(in Chinese).
- LI Hui-min, ZHOU Hong-ying, HAO Shuang, CUI Yu-rong, ZHANG Yong-qing, LI Guo-zhan. 2013. Correction strategy of cassiterite U-Pb dating age—Discussion on the age correction in the U-Pb isotopic dating of ore minerals[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, Supplement: 595-596(in Chinese).
- LIU Yu-ping, LI Zheng-xiang, LI Hui-min, GUO Li-guo, XU Wei, YE Lin, LI Chao-yang, PI Dao-hui. 2007. U-Pb geochronology of cassiterite and zircon from the Dulong Sn-Zn deposit: Evidence for Cretaceous large-scale granitic magmatism and mineralization events in southeastern Yunnan province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(5): 967-976(in Chinese with English abstract).
- LUDWIG K R. 1998. On the treatment of concordant uranium-lead ages[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(4): 665-676.
- LUDWIG K R. 2000. Users Manual for Isoplot/Ex(version 2.2): A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel[J]. Berkeley: Berkeley Geochronology Center Special Publication.
- MA Nan, DENG Jun, WANG Qing-fei, WANG Chang-ming, ZHANG Jing, LI Gong-jian. 2013. 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*, 29(4): 1223-1235(in Chinese with English abstract).
- MCNAUGHTON N J, POLLARD P J, GULSON B L, JONES M T. 1993. Cassiterite: Potential for direct dating of mineral deposits and a precise age for the Bushveld Complex granites: Comment and Reply[J]. *Geology*, 20: 285-286.
- Ministry of Geology and Mineral Resources of the People's Republic of China. 2002. Analytical methods for isotopic geological samples: standards of the People's Republic of China in the field of geology and mineral resources DZ/T0184. 120184.2221997[M]. Beijing: Standards Press of China: 24.
- WANG Xiao-juan, LIU Yu-ping, MIAO Ying-li, BAO Tan, YE Lin, ZHANG Qian. 2014. In-situ LA-MC-ICP-MS cassiterite U-Pb dating of Dulong Sn-Zn polymetallic deposit and its significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(3): 867-876(in Chinese with English abstract).
- WANG Zhi-qiang, CHEN Bin, MA Xing-hua. 2014. In situ LA-ICP-MS U-Pb age and geochemical data of cassiterite of the Furong tin deposit, the Nanling Range: Implications for the origin and evolution of the ore-forming fluid[J]. *Chinese Science Bulletin*, 59(25): 2505-2519(in Chinese with English abstract).
- XU Bin, JIANG Shao-yong, LUO Lan. 2015. 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*, 31(3): 701-708(in Chinese with English abstract).
- YUAN Shun-da, PENG Jian-tang, HU Rui-zhong, LI Hui-min, SHEN Neng-ping, ZHANG Dong-liang. 2008. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China)[J]. *Mineralium Deposita*, 43(4): 375-382.
- YUAN Shun-da, PENG Jian-tang, HAO Shuang, LI Hui-min, GENG Jian-zhen, ZHANG Dong-liang. 2011. 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*, 43: 235-242.
- ZHANG Dong-liang, PENG Jian-tang, HU Rui-zhong, YUAN Shun-da, ZHENG De-shun. 2014. The Closure of U-Pb Isotope System in Cassiterite and Its Reliability for Dating[J]. *Geological Review*, 57(4): 549-554(in Chinese).
- ZHANG Rong-qing, LU Jian-jun, WANG Ru-cheng, YANG Ping, ZHU Jin-chu, YAO Yuan, GAO Jian-feng, LI Chao, LEI Ze-heng, ZHANG Wen-lan, GUO Wei-min. 2015. 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*, 65: 1021-1042.
- ZHOU Hong-ying, GENG Jian-zhen, CUI Yu-rong, LI Huai-kun, LI Hui-min. 2012. In Situ U-Pb Dating of Apatite Using LA-MC-ICP-MS[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(6): 857-864(in Chinese with English abstract).
- ZHOU Jian-hou, FENG Cheng-you, LI Da-xin, WANG Hui, ZHANG Ming-yu, LI Guo-cheng, WANG Zeng-zhen. 2015. Petrology, geochronology and geochemistry of metallogenic granite in Baiganhu W-Sn deposit, East Kunlun[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(8): 2277-2293(in Chinese with English abstract).