

湘东南锡田钨锡多金属矿床锡石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 直接定年

王 敏¹, 白秀娟², 胡荣国¹, 程顺波³, 蒲志平¹, 邱华宁¹

(1.中国科学院 广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2.中国地质大学(武汉) 资源学院, 构造与油气资源教育部重点实验, 湖北 武汉 430074; 3.中国地质调查局 武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205)

摘 要: 锡田矿床是近年来新发现的一个大型钨锡多金属矿床。为了探讨锡石直接定年的可能性, 拓宽流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年对象, 本文对锡田钨锡矿床一块矿石的共生白云母和锡石进行了 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年对比研究。白云母采用激光阶段加热分析, 锡石采用真空击碎法提取流体包裹体进行定年, 两者获得了非常一致的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄。白云母形成平坦的年龄谱, 坪年龄为 155.6 ± 1.7 Ma (2σ)。锡石真空击碎分析形成了下降型阶梯状年龄谱, 最初 7 个阶段表观年龄明显偏老且迅速下降, 表明锡石中次生包裹体含有过剩氩; 第 8~18 阶段形成了年龄坪, 对应的 ^{39}Ar 释放量占 83.8%, 坪年龄为 154.3 ± 3.0 Ma。锡石年龄坪数据点构成高度线性相关的等时线, 等时年龄为 155.1 ± 7.0 Ma, 代表了原生包裹体的年龄。锡石原生包裹体年龄与共生白云母年龄一致, 代表了锡田矿床的成矿年龄, 成矿作用发生在 ~155 Ma, 属华南晚侏罗世大规模钨锡多金属成矿高峰期。在 K-Cl- ^{40}Ar 相关图解上, 次生、原生包裹体数据点截然分开, 表明次生、原生包裹体的流体性质完全不同, 且根据这些图解可以获得锡石次生包裹体年龄约为 104 Ma。

关键词: 锡石; 流体包裹体; $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法; 湖南锡田

中图分类号: P597 文献标志码: A 文章编号: 1001-1552(2015)06-1049-012

0 引 言

成矿年龄是矿床成因分析的关键依据, 对于建立区域成矿模式以及找矿预测都具有十分重要意义。很多类型的矿床(例如 SEDEX 型和 MVT 型铅锌矿床、卡林型金矿等)的矿石矿物很少能够直接利用常规同位素定年方法获得可靠的年龄, 因此很多研究都采用间接方法限定成矿年龄。这种间接方法可分为两类: (1) 与成矿密切相关岩体的年龄(最常见的是锆石 U-Pb 法)限定成矿年龄; (2) 蚀变矿物和脉石矿物年龄代表成矿年龄, 如钾矿物(例如钾长石和云母) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄和 Rb-Sr 年龄, 钙矿物(例如方解石和萤石) Sm-Nd 年龄,

热液成因锆石、楣石、独居石和金红石的 U-Pb 法等。由于岩体侵入可能存在多期或者与成矿并非同期, 而热液成矿活动也可能存在不同的成矿期次的叠加, 因此这种间接年龄未必能准确代表成矿年龄。

近些年来, 随着低本底的化学处理方法和高灵敏度的同位素测试仪器的开发利用, 直接对矿石矿物进行定年方法取得了较大进展: (1) 晶质铀矿和沥青铀矿等含铀矿物 U-Pb 定年(Richards et al., 1988), 锡石 U-Pb 同位素定年(Gulson and Jones, 1992; Yuan et al., 2008); (2) 辉钼矿 Re-Os 定年已发展成熟(Stein et al., 2001; Du et al., 2004), 有些学者也尝试其他硫化物 Re-Os 定年, 如黄铜矿(Barra et al., 2003)、黄铁矿(Stein

收稿日期: 2014-12-12; 改回日期: 2015-05-20

项目资助: 973 项目(2012CB416706)、国家自然科学基金创新群体项目(41121002)和中国科学院“135 规划”(GIGCAS-135-Y234151001)联合资助。

第一作者简介: 王敏(1985-), 女, 博士研究生, 矿物学岩石学矿床学专业。Email: min.wang720@gmail.com

通信作者: 邱华宁(1963-), 男, 研究员, 主要从事 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 同位素年代学研究。Email: qiuhn@gig.ac.cn

et al., 1998)、闪锌矿(Stein et al., 2000)等, 以及铜镍硫化物矿床的矿石 Re-Os 法(屈文俊等, 2012); (3)硫化物 Rb-Sr 定年, 主要有黄铁矿 Rb-Sr 法(Yang and Zhou, 2001; Li et al., 2008)和闪锌矿 Rb-Sr 法(Nakai et al., 1993; Christensen et al., 1995; Schneider et al., 2007); (4)白钨矿 Sm-Nd 定年(Anglin et al., 1996; Kempe et al., 2001; Peng et al., 2003), 以及铅锌矿石 Sm-Nd 定年(Jiang et al., 2000)。上述方法在矿床年代学研究方面取得了重要进展, 但各种方法都只适合于一些特定的矿物, 有较大的局限性, 需进一步探索, 提高成功率。

石英是在热液矿床中普遍存在的矿物, 为了寻找一种适用面广泛且普遍有效的矿床定年方法, 我们开始探索石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的可能性。高精度 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术的发展, 使流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年成为可能。我们先后成功测定了云南泸水钨锡矿床(邱华宁和戴撞谟, 1989)、腾冲上芒岗金矿(邱华宁等, 1994)、东川铜矿(邱华宁等, 1997, 2002)等矿床的石英流体包裹体的年龄, 均获得了与地质事实相符的合理的成矿年龄。我们不断改进和完善流体包裹体提取技术(Qiu and Dai, 1989; Qiu and Wijbrans, 2006a; Qiu and Jiang, 2007), 减少样品用量, 逐步拓展应用对象, 探讨直接测定矿石矿物的可能性, 并取得了重要进展, 例如以闪锌矿流体包裹体为 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年测试对象对广东凡口铅锌矿的成矿年龄的研究取得了成功(蒋映德等, 2006; Jiang et al., 2012)。

邱华宁和彭良(1997)根据石英流体包裹体定年的成功经验, 推断锡石也适合于流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年。白秀娟等(2011)的漂塘钨矿锡石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年尝试取得了很好的结果, 目前仅此一例, 有待更多的实验测试进一步证实其普遍适用性。本文研究样品采自湘东南锡田钨锡矿床, 采用最新设计的全自动超高真空提取流体包裹体装置, 对锡石进行流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年, 并与共生白云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 激光阶段加热定年结果进行对比, 进一步验证锡石直接定年的可行性。

1 矿床地质背景

锡田矿床位于湖南省东南部与江西省交界处, 茶陵-永兴断陷盆地东缘, 属南岭多金属成矿带北缘, 钦杭成矿带中部东缘。

区内主要出露上古生界泥盆系和石炭系(图 1)。泥盆系为滨海相碎屑岩、浅海相碳酸盐岩, 石炭系以浅海相碳酸盐岩为主, 滨海相砂泥质岩为次。其

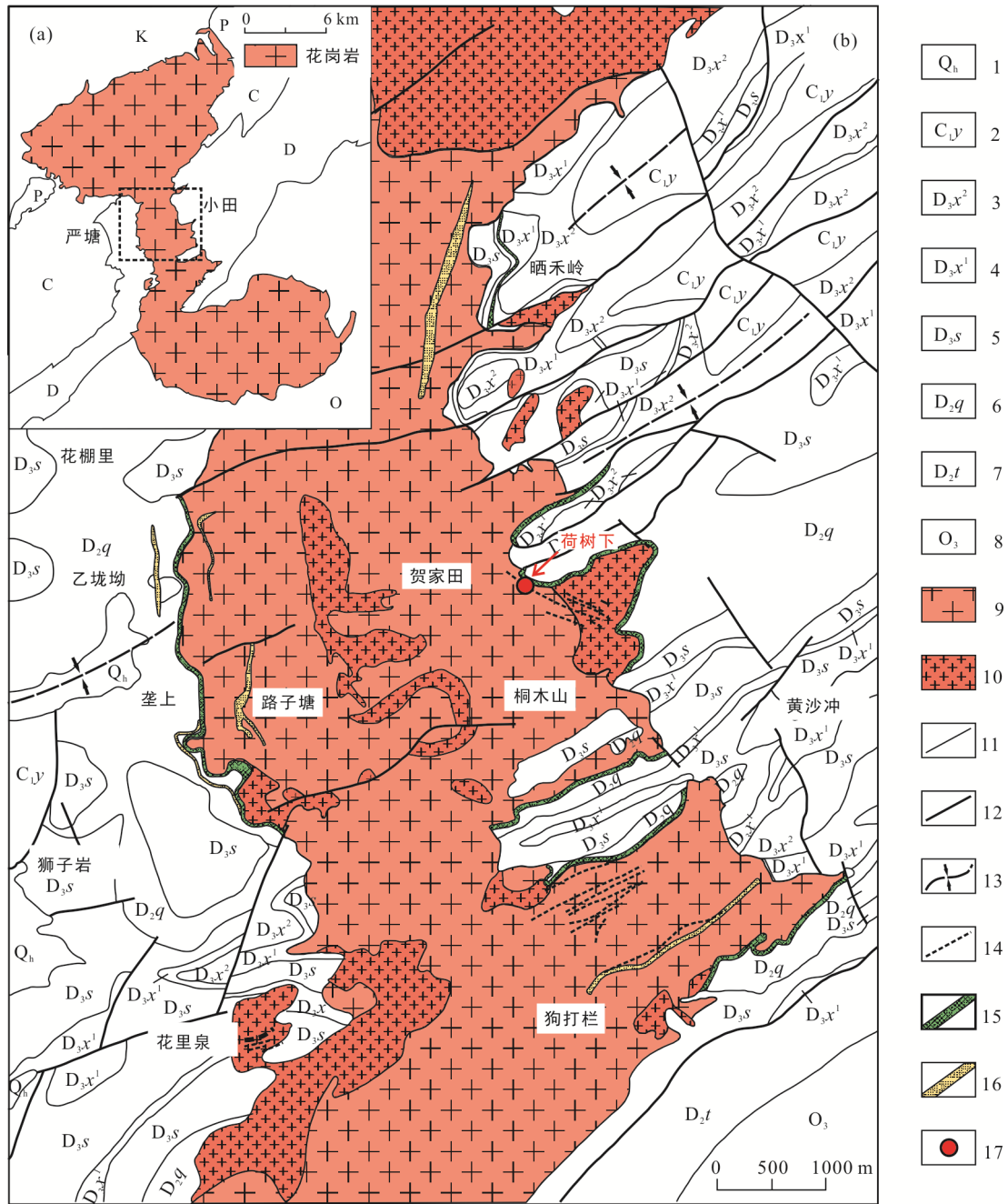
中, 中泥盆统棋梓桥组、上泥盆统余田桥组和锡矿山组分布广泛, 主要由一套化学性质活泼、有利于矿质交代和沉淀的不纯碳酸盐岩所组成, 在其与岩体的接触部位发育较强砂卡岩化和钨锡多金属矿化(付建明等, 2012)。

区内岩浆岩为锡田复式花岗岩岩体(图 1), 地表出露的主体为印支期, 年龄为 220~230 Ma(马铁球等, 2005; 付建明等, 2009; 姚远等, 2013), 岩性为中-粗粒斑状黑云母二长花岗岩, 其与不纯碳酸盐岩接触处形成厚大的钨锡矿化砂卡岩。补充侵入体的岩性为细粒(少)斑状黑云母二(正)长花岗岩, 锆石 U-Pb 年龄为 157~152 Ma (SHRIMP 定年结果为 152 Ma(陈迪等, 2013)), 156 Ma(马铁球等, 2005), LA-ICP-MS 定年结果为 154 Ma(姚远等, 2013), 157 Ma(陈迪等, 2013)。补充侵入体在地表出露的面积较小, 分布广, 多呈岩株、岩枝状穿插于主体花岗岩及接触带附近, 它们在深部常常连成一体, 构成较大的岩基。该期花岗岩导致早期矿化砂卡岩的叠加成矿, 在岩体内接触带形成了品位较富的钨锡矿体。

区内成矿作用显著, 已发现规模较大的锡多金属矿脉 30 多条, 主要分布在锡田花岗岩体哑铃柄地段东西两侧内外接触带的堍上矿区、晒禾岭矿区、桐木山矿区及荷树下矿区等地。矿化类型主要为砂卡岩型, 其次为破碎带蚀变岩型和云英岩型。矿石矿物主要为锡石、白钨矿、黄铁矿、黄铜矿, 其次为闪锌矿、磁铁矿、磁黄铁矿、毒砂等, 脉石矿物主要为石英、长石及云母等(伍式崇等, 2009)。

近年来, 对锡田钨锡多金属矿床的成矿时代的研究主要有: 马丽艳等(2008)利用 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 同位素定年方法, 测得堍上砂卡岩型矿床中 21 号矿体中两个白云母样品的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时线年龄为 155 Ma 和 157 Ma; 付建明等(2012)得到花里泉含矿云英岩-石英脉的 Rb-Sr 等时线年龄为 153 Ma。刘国庆等(2008)采用辉钨矿 Re-Os 法, 获得锡田荷树下 32 号云英岩-石英脉型钨锡矿体形成年龄为 150 Ma; 郭春雨等(2014)测得山田云英岩-石英脉型锡矿体和木山破碎带蚀变岩型锡矿体的两个辉钨矿 Re-Os 模式年龄分别为 159 Ma 和 160 Ma。已有的年龄数据集中在 150~160 Ma, 锡石是矿床的主要矿石矿物之一, 目前尚未见对该矿床中锡石直接进行同位素定年的报道。

本文测试样品 10XT02 采自锡田荷树下矿区云英岩型钨锡矿含矿石英脉, 矿石的矿物组合主要有白云母、锡石和石英, 含有少量黑钨矿。挑选其中的白云母和锡石, 进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年对比和验证。



(a) 锡田岩体区域地质图; (b) 锡田岩体中部荷树下矿区地质图。1. 第四系沉积物; 2. 下石炭统岩关阶灰岩; 3. 上泥盆统锡矿山组上段灰岩; 4. 上泥盆统锡矿山组下段灰岩; 5. 上泥盆统余田桥组灰岩; 6. 中泥盆统棋梓桥组灰岩; 7. 中泥盆统跳马涧组砂岩; 8. 上奥陶统灰岩; 9. 印支期中细粒花岗岩; 10. 燕山期细粒花岗岩; 11. 地质界线; 12. 断层; 13. 向斜; 14. 云英岩脉; 15. 矽卡岩型钨锡矿脉; 16. 破碎带蚀变岩型钨锡矿脉; 17. 采样点。

图 1 锡田矿床区域地质图(据伍式崇等, 2004; 姚远等, 2013 修改)

Fig.1 Regional geological map of the Xitian deposit

2 实验技术

2.1 流体包裹体实验

锡石 10XT02 Cst 流体包裹体显微测温实验在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实

验室红外显微包裹体测试实验室进行, 仪器为英国产 Linkam MDS600 显微冷热台, 其主体显微镜为 Olympus BX51, 采用普通光源, 温度范围为 -195~600 。本次测试的均一温度和冷冻数据精确度分别为 ±1 和 ±0.1 。测试过程中, 开始时的升温速率一般为 20~30 /min, 在包裹体相转变点

降为 1~5 /min; 降温速度开始时 20~30 /min 直至 -80~-100 , 然后升温直至 -22 左右, 最后以 1~5 /min 缓慢升温, 测定冰点温度。

2.2 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验

2.2.1 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年样品制备及中子照射

样品经过磨碎、分选、超声波清洗后, 在双目镜下手选出未见矿物连晶的锡石、白云母单矿物, 纯度达 99%。将所选单矿物用稀硝酸浸泡以去除碳酸盐等, 然后用去离子水超声波清洗, 80 烘干。待测样品(单矿物)和标准样品 ZBH-2506(北京房山花岗闪长岩黑云母, 其年龄为 132.7 Ma)分别用铝箔和铜箔包装成直径为~5 mm 的小圆饼状, 装入小铝管中。为了准确获得样品的照射参数 J 值, 铝管两端装标样, 且每隔 2~4 个样品中间插放一个标样, 尽量保持标样之间距离相近, 记录每个样品和标样的厚度和位置。这批照射样品共有 10 支小铝管, 密封的小铝管外层包裹 0.5 mm 厚的 Cd 皮以屏蔽热中子, 减少同位素干扰反应。样品装罐送到中国原子能科学研究院 49-2 游泳池反应堆中照射 50 h, 活化编号为 GZ17。

标样用激光全熔进行质谱 Ar 同位素组成分析, 得到 J 值。然后根据 J 值变化曲线的函数关系和样品的位置计算出每个样品的 J 值。干扰同位素的校正因子为 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}=8.984\times 10^{-4}$, $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}=2.673\times 10^{-4}$, $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}}=5.97\times 10^{-3}$ 。

2.2.2 激光阶段加热

激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 测试分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室 GVI5400[®] 质谱计上完成。测试样品白云母 10XT02 Ms, 样品量约为 2 mg。

实验分析之前, 整个系统先使用加热带缠绕并在外面包裹锡箔(用以保温), 同时对样品盘恒温加热, 烘烤 10 h 以除去样品表面吸附的气体, 降低系统本底。熔样采用 50 W 二氧化碳连续激光器, 波长 10.6 μm , 激光窗口使用硫化锌晶体制作, 具有很好的透光性。激光实验时, 激光能量从 4.5% 开始到 7.4% 气体量达到最大, 最后到 12% 样品全部熔蚀。激光阶段加热释放出来的气体经过 2 个 SAES NP10[®] Zr/Al 吸气泵纯化 5~8 min, 然后送入质谱计进行 Ar 同位素组成分析。样品分析时, 采用法拉第杯来测量 ^{40}Ar 和 ^{39}Ar (通常信号高于 50 mV, 超出电子倍增器量程), 而 $^{38}\text{Ar}\sim^{36}\text{Ar}$ 等 Ar 同位素采用电子倍增器接收, 本底分析时 $^{40}\text{Ar}\sim^{36}\text{Ar}$ 全部 Ar 同位素采用电子倍增器测量。为了准确扣除系统本底对样

品的贡献, 实验以本底分析开始和结束, 并且每做 4 个阶段样品分析间插做 1 个本底分析。然后, 用每个本底实验的分析值来扣除其前后各 2 个阶段样品分析中本底的贡献。本底分析的实验流程与样品分析流程完全一致(测量本底时不发射激光)。

2.2.3 真空击碎提取流体包裹体

锡石 10XT02 Cst 样品量为 152.3 mg。流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验在经过多次改进的超高真空的碎样装置中进行(Qiu and Dai, 1989; Qiu and Wijbrans, 2006a; Qiu and Jiang, 2007), 碎样管采用无磁不锈钢材料制作, 长 170 mm, 外径 36 mm, 内径 28 mm (图 2)。该装置通过金属波纹管与气体纯化系统连接, 作为与激光熔样系统并列的另一套进样系统。流体包裹体提取实验前, 整个提取系统用加热带缠绕烘烤, 并在加热带外层包裹锡箔保温, 同时用温控电炉在 150 下对碎样管加热去气 10 h, 以降低系统本底。真空击碎实验时, 外置线圈通电 (AC~90V) 碎样管中的磁性钢杵被吸起, 断电时钢杵自由落下敲碎样品使包裹体释放。为了使样品尽可能均匀破碎, 获得更好的年龄结果, 在上下破碎样品的同时, 辅以左右敲击碎样管, 使样品颗粒震到碎样管中央。碎样装置能够使~100 mg 级的矿物颗粒较均匀地破碎, 均匀提取流体包裹体。由于流体

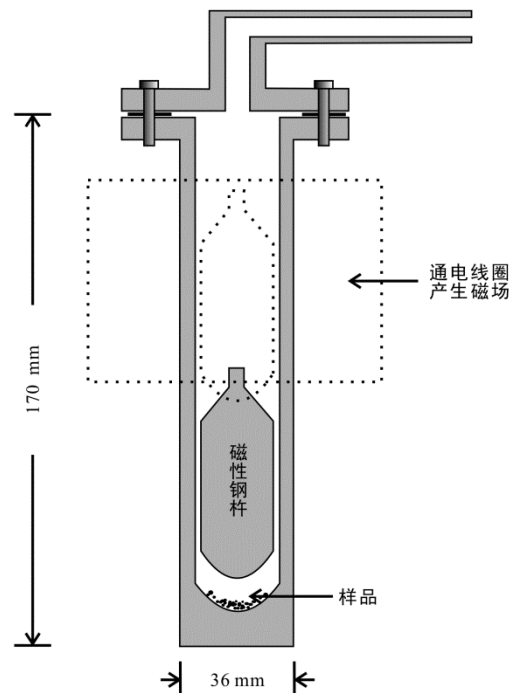


图 2 真空提取流体包裹体碎样管
Fig.2 The crushing apparatus for extracting the fluid inclusion in vacuum

包裹体中存在大量水分, 真空击碎释出的气体先经过约 -60°C 冷阱(调节液氮液面与冷阱之间的距离以控制冷阱温度), 再经过 2 个 SAES NP10[®] Zr/Al 吸气泵进行纯化, 获得纯净的惰性气体送入质谱计进行 Ar 同位素组成分析。

样品分析时, ^{40}Ar 用法拉第杯接收, 其他 Ar 同位素用电子倍增器测定。实验以本底分析开始和结束, 在完成 6 个阶段样品分析后, 间插做 1 个本底分析, 用以扣除本底前后 3 个阶段的本底贡献。除碎样过程外, 本底分析的实验流程与样品分析一致(包括纯化、扩散转移和质谱分析等过程, 以及各个过程所占用的时间)。

3 实验结果

3.1 锡石流体包裹体

锡石颗粒为黄棕色、半透明、自形-半自形, 显微镜透射光下可见深浅相间的平行环带(图 3)。镜下观察发现原生包裹体发育, 大多为气液相流体包裹体, 可见次生包裹体(图 4)。包裹体大小不一, 多在 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 之间, 冷热台测得均一温度为 $325\sim 355^\circ\text{C}$, 冰点温度为 $-6.1\sim -13.0^\circ\text{C}$ 。通过盐度计算公式(Hall et al., 1988; 卢焕章等, 2004):

$$W=1.78T_m-0.0442T_m^2+0.000557T_m^3$$

用冰点温度计算得到盐度为 $9.3\%\sim 16.9\%\text{NaCl}_{\text{eq}}$, 适合进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 流体包裹体实验。

3.2 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 分析结果

3.2.1 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄坪和等时线

10XT02 白云母激光阶段加热和锡石真空击碎 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年分析结果见表 1。采用专业软件 ArArCALC (v.2.52) 进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄计算和作图

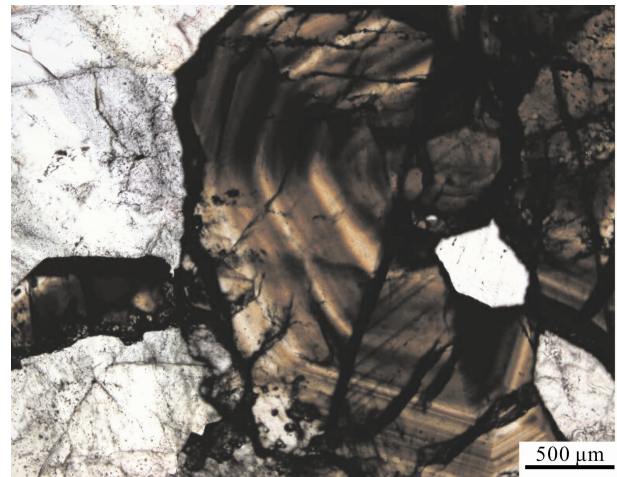


图 3 锡石 10XT02 Cst 显微照片(透射光下, 具浅黄棕-黄棕色相间的环带)

Fig.3 Photomicrograph of cassiterite 10XT02 Cst

(Koppers, 2002; 张凡等, 2009)。

白云母 10XT02 Ms 激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年实验得到了平坦的年龄谱(图 5a), 坪年龄为 $155.6\pm 1.7\ \text{Ma}$ (2σ , MSWD=1.7), 对应的等时线年龄为 $155.9\pm 1.9\ \text{Ma}$ (2σ , MSWD=1.7)(图 5b)。

锡石 10XT02 Cst 真空击碎提取流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年获得了单调递减的阶梯型年龄谱(图 5a)。实验开始的前 7 个(1~7)阶段表观年龄明显偏老并快速下降, 年龄从第一个阶段的 $2843\ \text{Ma}$ 迅速降至第 7 个阶段的 $200\ \text{Ma}$ 。第 8~18 阶段表观年龄变化很小, 形成了平坦的年龄坪, 坪年龄为 $154.3\pm 3.0\ \text{Ma}$ (2σ , MSWD=0.2), ^{39}Ar 的释出量占总量的 83.8%, 对应的 11 个数据点构成了高度线性相关的等时线(图 5b), 等时线年龄为 $155.1\pm 7.0\ \text{Ma}$ (2σ , MSWD=0.2), $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初始值 294.8 ± 4.8 。

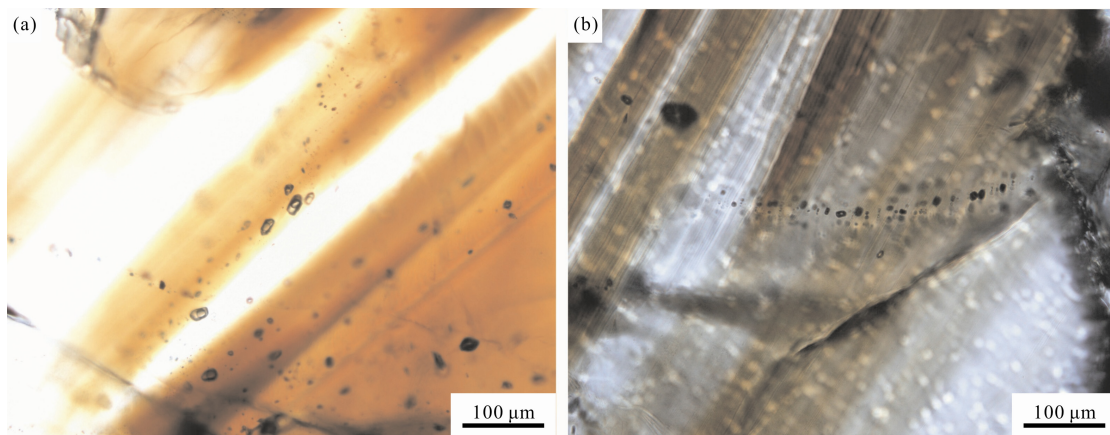


图 4 锡石 10XT02 Cst 显微照片, 原生包裹体(a)和次生包裹体(b)发育(透射光下)

Fig.4 Photomicrograph of cassiterite 10XT02 Cst, showing the primary fluid inclusions (a) and secondary fluid inclusions (b)

表 1 样品 10XT02 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年分析数据
Table 1 ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating results of sample 10XT02

阶段	激光能量	³⁶ Ar _{air}	³⁷ Ar _{Ca}	³⁸ Ar _{Cl}	³⁹ Ar _K	⁴⁰ Ar*	表观年龄±2σ(Ma)	⁴⁰ Ar*(%)	³⁹ Ar _K (%)	
白云母 10XT02Ms 激光阶段加热分析, J=0.005369608										
1	4.5%	3.11	0.0002	0.01	7.16	83.43	109.5	±19.1	8.3	1.47
2	5.0%	8.08	0.0003	0.03	17.37	251.60	135.2	±20.2	9.5	3.56
3	5.3%	5.02	0.0004	0.04	18.45	285.93	144.2	±11.7	16.2	3.78
4	5.6%	2.11	0.0001	0.05	18.79	310.86	153.5	±4.9	33.2	3.85
5	5.9%	1.31	0.0003	0.08	32.94	543.86	153.3	±1.9	58.4	6.74
6	6.2%	3.43	0.0002	0.11	46.80	778.80	154.4	±3.2	43.4	9.58
7	6.5%	4.95	0.0003	0.08	33.32	562.67	156.6	±6.4	27.8	6.82
8	6.8%	3.23	0.0011	0.09	40.36	672.96	154.7	±3.5	41.4	8.27
9	7.1%	2.61	0.0006	0.15	64.26	1091.24	157.4	±1.9	58.6	13.16
10	7.4%	1.13	0.0012	0.28	113.89	1916.80	156.1	±0.9	85.1	23.32
11	7.7%	0.77	0.0005	0.12	73.18	1224.88	155.3	±1.4	84.4	14.98
12	8.0%	0.07	0.0005	0.03	15.53	259.07	154.8	±3.3	93.0	3.18
13	8.6%	0.02	0.0010	0.01	3.75	61.73	153.0	±13.4	93.0	0.77
14	12.0%	0.01	0.0004	0.01	2.56	43.09	156.3	±17.5	93.3	0.52
阶段	敲击次数	³⁶ Ar _{air}	³⁷ Ar _{Ca}	³⁸ Ar _{Cl}	³⁹ Ar _K	⁴⁰ Ar*	表观年龄±2σ(Ma)	⁴⁰ Ar*(%)	³⁹ Ar _K (%)	
锡石 10XT02 Cst 真空击碎分析, J=0.00539155, I ₀ =295.5										
1	10	0.61	0.17	0.1772	0.024	16.97	2842.7	±279.3	8.7	0.26
2	20	0.59	0.23	0.2738	0.054	42.03	2972.4	±104.7	19.3	0.59
3	40	0.27	0.42	0.2127	0.063	32.51	2389.8	±68.6	28.8	0.69
4	80	0.22	0.58	0.2248	0.116	26.61	1455.8	±45.7	29.4	1.25
5	160	0.19	1.39	0.1499	0.225	19.02	676.6	±31.2	25.4	2.44
6	240	0.21	2.15	0.0843	0.397	13.83	310.5	±26.8	18.5	4.30
7	330	0.19	2.67	0.0450	0.615	13.38	200.0	±13.8	19.5	6.67
8	420	0.21	3.23	0.0360	0.880	14.60	154.6	±15.7	18.9	9.53
9	510	0.16	3.37	0.0230	1.097	18.15	154.2	±9.4	27.2	11.88
10	600	0.13	3.27	0.0150	1.103	18.74	158.0	±7.7	33.1	11.96
11	690	0.24	3.26	0.0136	1.135	18.44	151.4	±12.9	20.9	12.30
12	795	0.16	3.05	0.0104	1.040	17.38	155.7	±8.2	26.9	11.26
13	870	0.08	2.22	0.0078	0.774	12.83	154.4	±5.9	35.2	8.39
14	960	0.08	1.80	0.0061	0.622	10.14	152.0	±6.3	29.7	6.74
15	960	0.08	1.37	0.0058	0.445	7.33	153.4	±8.7	24.4	4.82
16	960	0.08	1.09	0.0041	0.318	5.26	154.4	±12.8	18.4	3.44
17	960	0.09	0.70	0.0037	0.215	3.51	152.3	±22.1	11.7	2.33
18	960	0.07	0.44	0.0018	0.105	1.74	154.0	±40.4	7.4	1.14

注: Ar 同位素单位为 mV, 电子倍增器灵敏度为 1.64×10⁻¹⁵ mol/Mv. Ar 同位素下标说明: air 表示大气 Ar; Ca、Cl 和 K 表示这些元素在中子活化产生的 Ar 同位素。³⁶Ar_{air} 经本底、Ca 诱发同位素校正; ³⁷Ar_{Ca} 经本底、³⁷Ar 放射性衰变校正; ³⁸Ar_{Cl} 经本底、大气校正; ³⁹Ar_K 经本底、Ca 诱发同位素校正; ⁴⁰Ar* 经本底、大气和 K 诱发同位素校正。

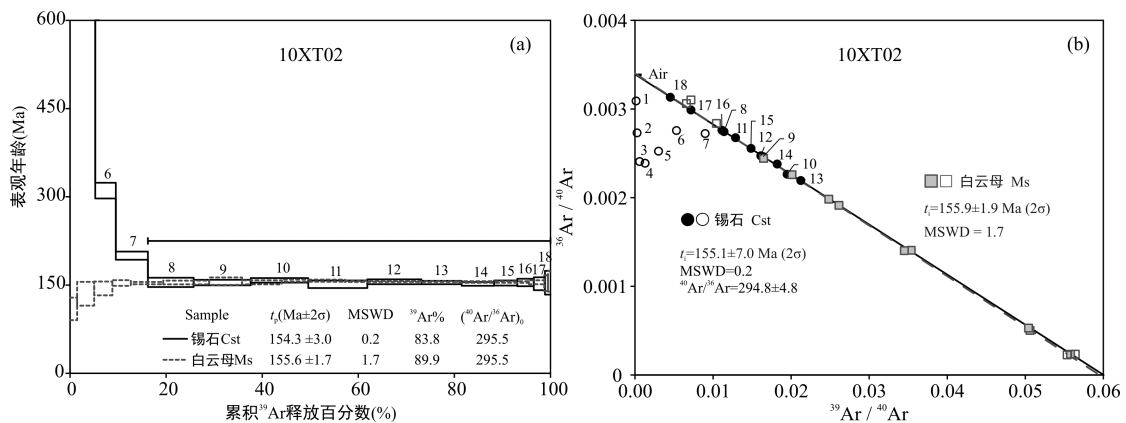


图 5 10XT02 白云母和锡石坪年龄谱图(a)和反等时线(b)

Fig.5 Age spectra (a) and inverse isochrons (b) of muscovite (Ms) by laser stepwise heating and cassiterite (Cst) by progressive crushing

3.2.2 K、Cl 和 ^{40}Ar 的相关性

锡石 10XT02 Cst 有关的 Ar 同位素比值数据列于表 2。

表 2 锡石 K-Cl- ^{40}Ar 图解相关 Ar 同位素数据
Table 2 Ar data of cassiterite

阶段	敲击次数	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$	$^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}_K$	$^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{40}\text{Ar}^*(\times 10^{-5})$
锡石 10XT02 Cst 真空击碎分析, $J=0.00539155$, $I_0=295.5$				
1	10	706.14	7.378	1044.89
2	20	774.64	5.049	651.72
3	40	508.52	3.330	654.77
4	80	230.19	1.944	844.57
5	160	84.40	0.665	788.22
6	240	34.84	0.212	609.48
7	330	21.75	0.073	336.33
8	420	16.59	0.041	246.88
9	510	16.55	0.021	126.91
10	600	16.98	0.014	79.97
11	690	16.24	0.012	73.50
12	795	16.71	0.010	60.13
13	870	16.57	0.010	60.45
14	960	16.30	0.010	60.02
15	960	16.46	0.013	78.80
16	960	16.57	0.013	78.50
17	960	16.33	0.017	104.35
18	960	16.53	0.017	101.40

目前,越来越多的学者对 Cl 诱发产物的干扰给予了关注,主要是因为:(1)与 K 相比,Cl 在某些矿物(燧石、脉石英以及蒸发盐灯)中的含量不容忽视。显然,不对 Cl 诱发产物做校正就很难获得准确的矿物形成的年龄或矿物中原始大气氩($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)的比值;(2)人们发现样品中的 Cl 元素含量与过剩氩之间存在密切的联系,通过对 $^{36}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ 和 $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ 的计算,可获得样品中 Cl 的含量,进而依据 ^{40}Ar -Cl 相关性,可校正过剩 ^{40}Ar 对年龄计算的影响(Wang et al., 1988),或者以 Cl 的含量计算 Cl/K 比值,分析和判断样品中氩的来源(Landoll et al., 1989; Foland et al., 1993)。由于 Cl 和 ^{40}Ar 呈正相关析出,我们可以绘制 Cl/K(x 轴)对 $^{40}\text{Ar}/K$ (y 轴)相关图,数据形成一条直线,其截距值的含义为:当 Cl=0 时,截距 $^{40}\text{Ar}/K$ 中的 ^{40}Ar 不再含有过剩氩,同理绘制 $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}_K$ vs. $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ 相关图解,根据截距值也可以计算年龄。

K、Cl 和 ^{40}Ar 之间存在相关性(Turner and Wang, 1992; 王松山, 1992), 在 K-Cl- ^{40}Ar 的图解上, 次生、原生包裹体的数据点表现出明显不同的分布, 并且通过这些相关图解可能获得次生包裹体的年龄(Jiang et al., 2012; Bai et al., 2013)。在 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ - $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}_K$ 图解上(图 6a), 锡石 10XT02 Cst 击碎前期阶段(4~6 阶段)的数据点形成较好的线性关系, 在 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ 上截距值为 10.1, 计算得到年龄 96 Ma。后期击碎阶段(8~18 阶段)数据点显示出很低的 $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ 值, $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ 的值基本不变, 且与 $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}_K$ 值没有相关性。 $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ 平均值 16.6, 对应年龄 155 Ma, 与锡石等时线年龄基本一致(图 6b)。

在 $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{40}\text{Ar}^*$ - $^{39}\text{Ar}_K/^{40}\text{Ar}^*$ 图解上(图 6b), 击碎第 4~6 阶段的数据点呈负相关, 随实验阶段进行, $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{40}\text{Ar}^*$ 比值逐渐下降, $^{39}\text{Ar}_K/^{40}\text{Ar}^*$ 单调递增, 相关线在 $^{39}\text{Ar}_K/^{40}\text{Ar}^*$ 上截距值为 11.0, 计算得到年龄 104 Ma。到第 8~18 阶段, 数据点集中在垂直 $^{39}\text{Ar}_K/^{40}\text{Ar}^*$ 轴的较窄范围内, $^{39}\text{Ar}_K/^{40}\text{Ar}^*$ 值基本保持在 0.06, 不随 $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{40}\text{Ar}^*$ 值变化, 对应年龄 155 Ma。

击碎前期阶段和后期阶段的数据点在 $^{40}\text{Ar}^*/^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ - $^{39}\text{Ar}_K/^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ 图解上呈现不同的两组分布(图 6c), 形成两条相关性很好的线, 对应年龄由相关线斜率计算得到, 分别为 104 Ma 和 154 Ma。

在 K-Cl- ^{40}Ar 的图解上, 次生、原生包裹体的数据点呈两组分布, 分别对应于~104 Ma 和~155 Ma。由于次生包裹体仅 3 个数据点呈明显的线性分布, 且计算时未引入误差, 年龄数据仅供参考。

4 讨 论

4.1 锡石真空击碎释气模式

前人对于石英、闪锌矿和石榴子石等矿物的流体包裹体定年研究表明, 这些矿物流体包裹体可以保持同位素封闭体系(Qiu et al., 2002; Qiu and Wijbrans, 2006b, 2008; Qiu and Jiang, 2007), 这是我们开展流体包裹体定年的前提条件。已有的研究多是关于原生包裹体的年龄, 我们通过选择样品、实验前样品适当浸泡破碎前处理、采用合适的实验流程等途径, 以消除后期流体活动形成的次生包裹体对原生包裹体定年的干扰。近年来实验研究发现, 有些样品最初几个阶段的数据点也可以呈线性分布, 构成次生包裹体等时线, 或者通过 Cl、K 相关性图解可以得到有意义的次生包裹体的年龄(蒋映德等, 2006; Qiu and Jiang, 2007; Jiang et al., 2012; Bai et al., 2013)。

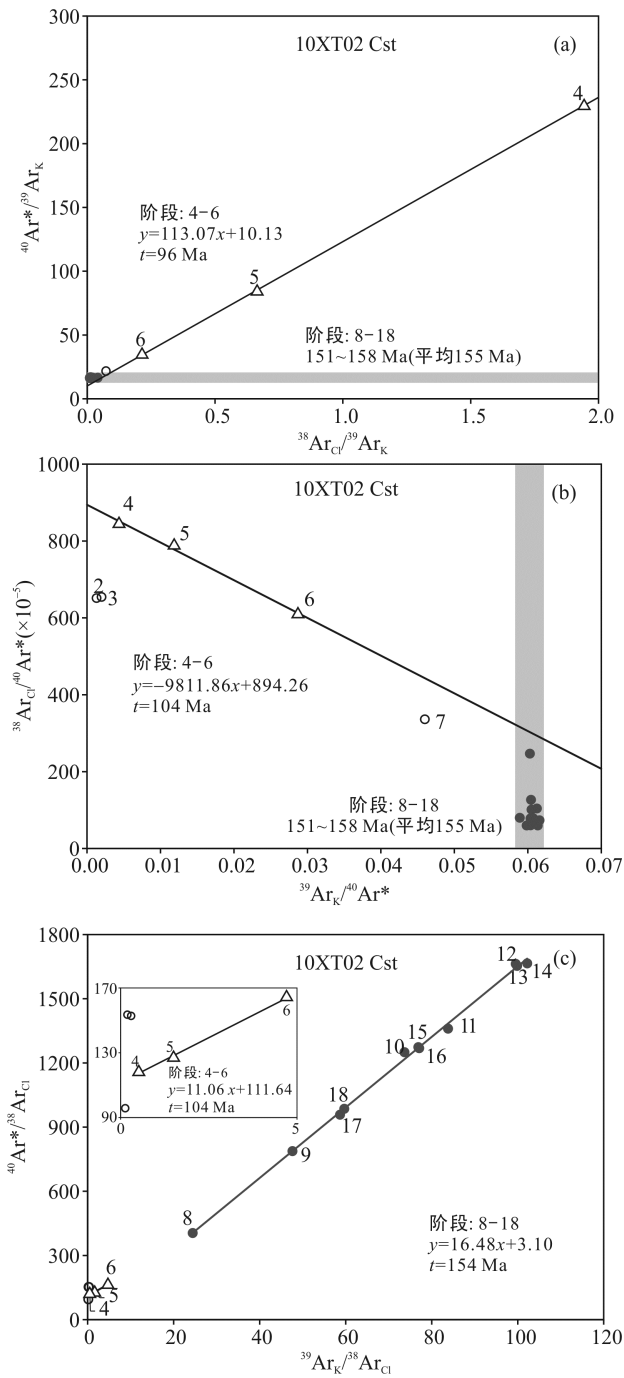


图 6 锡石 K-CI-⁴⁰Ar 相关性图解

Fig.6 Plots of K-CI-⁴⁰Ar for stepwise crushing of the cassiterite (Cst)

根据次生、原生包裹体不同性质，在真空击碎过程中表现出不同的释出特征(邱华宁和戴撞谟, 1989; 邱华宁, 1999; 邱华宁等, 2000; 邱华宁和 Wijbrans, 2005): (1)沿裂隙分布的次生包裹体较容易被破坏而释气, 因此, 锡石 10XT02 Cst 真空击碎实验中开始的 6 个阶段的气体主要来自裂隙及次生包裹体, 表观年龄明显偏老并快速下降(从 2843 Ma

降至 311 Ma)(图 5a), 表明最早期从矿物裂隙释出的次生包裹体含有过剩 ⁴⁰Ar; (2)随着实验的进行, 所分析的气体逐渐过渡为次生、原生包裹体的混合; (3)最后, 达到以不含过剩 ⁴⁰Ar 的原生包裹体为主要贡献, 表现为样品第 8~18 阶段年龄坪趋于平坦(图 5a), 表观年龄逐步下降, 最后形成以不含过剩 ⁴⁰Ar 的原生包裹体为主要贡献的、具有地质意义的“年龄坪”, 累积 ³⁹Ar 释放 83.8%, 坪年龄为 154.3±3.0 Ma(2σ, MSWD=0.2), 而且相应的 11 个数据点形成了一条高度线性相关的等时线(图 5b), 等时线年龄 155.1±7.0 Ma(2σ, MSWD=0.2)与其坪年龄一致。反等时线的 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 初始值为 294.8±4.8, 与现代大气氩比值 295.5 非常接近, 表明年龄坪对应释出的包裹体不含过剩 ⁴⁰Ar, 所获得的等时线年龄和坪年龄代表了锡石原生包裹体的年龄。

此外, 在 K-CI-⁴⁰Ar 的图解上, 也能明显反应出次生、原生包裹体在击碎过程中不同的释气特征。从图 6 可以清楚地看到次生、原生包裹体的数据点表现出明显不同的两组分布。4~6 阶段数据点(三角形的数据点)比较分散且都与 ³⁸Ar_{Cl} 有明显的相关性, 这是因为次生包裹体含有过剩 ⁴⁰Ar, 而过剩 ⁴⁰Ar 与 Cl 存在正相关(Turner and Wang, 1992)。8~18 阶段原生包裹体释气阶段的数据点(实心圆圈的数据点)很集中, ⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K 值基本保持不变, 表明原生包裹体的同位素组成体系相对简单, 不含过剩 ⁴⁰Ar, 则数据点不随 ³⁸Ar_{Cl} 值变化。

4.2 锡田流体包裹体年龄及意义

本文对荷树下锡矿体矿石矿物锡石 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 直接定年, 得到锡石原生包裹体的年龄 154.3±3.0 Ma, 同时获得与锡石共生的、与成矿有关的白云母年龄为 155.6±1.7 Ma, 准确厘定了锡田钨锡矿床的燕山期成矿年龄为~155 Ma, 且与前人已有年龄结果一致, 充分证明了锡石原生流体包裹体 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄的可靠性。锡田成矿时代与燕山早期细粒含斑黑云母花岗岩年龄值 152~157 Ma 吻合, 属于华南地区中生代大规模成矿作用高峰期燕山期 150~160 Ma 的产物。

尽管前期阶段的数据点在反等时线图解上(图 5b)并没有形成线性得到等时线, 在 K-CI-⁴⁰Ar 的相关性图解(图 6)上计算得到的次生包裹体年龄为~104 Ma, 记录了一次成矿后流体活动时间。

4.3 流体来源与过剩 ⁴⁰Ar

地壳流体中的稀有气体有三个明显不同的源区, 即饱和空气雨水中的稀有气体、地幔中的稀有气体

和地壳中由核过程形成的放射成因稀有气体(Turner et al., 1993)。等时线方法获得的流体包裹体的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初始值可能指示流体的来源(Turner and Bannon, 1992; Turner and Wang, 1992)。

开始阶段次生包裹体表观年龄异常偏老, 含有大量过剩 ^{40}Ar , 显示成矿后流体可能来源于深部, 流体来源越深或演化时间越长, 积聚过剩 ^{40}Ar 越多。地幔氩 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值为 980, 有些甚至高达 24400, 具有高 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的特点(Sarda et al., 1985)。

锡石原生包裹体的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初始值为 294.8 ± 4.8 , 与现代大气氩初始值 295.5 一致, 表明成矿流体中不含过剩 ^{40}Ar 。成矿流体主要为 CO_2 和 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, 含少量 H_2S 和 CH_4 (杨晓君等, 2007), 此类深源组份暗示其原始成矿流体很可能来自于深部的地幔过渡带(上地幔)或软流圈, 流体沿途汲取围岩的放射性成因 ^{40}Ar 而使流体富含过剩 ^{40}Ar 。Turner (1988)指出水岩反应作用程度、流体沸腾作用以及大气降水的加入都有可能影响流体中 Ar 的含量、同位素组成以及其和 K, Cl 比值。含过剩 ^{40}Ar 的深部成矿流体, 可能通过以下方式释放过剩 ^{40}Ar : (1)通过断裂逃逸到大气中去; (2)大气降水沿断裂加入; (3)与围岩不含钾的碳酸盐岩发生水岩反应; (4)流体沸腾作用使气相逸出(Turner, 1988)。现有对锡田矿床成矿流体的研究(刘云华等, 2006; 杨晓君等, 2007)中均未发现沸腾包裹体, 流体沸腾作用可能不是成矿流体不含过剩 ^{40}Ar 的主要原因。云英岩期成矿流体氩同位素组成靠近于大气降水线, 受大气降水控制明显(姚远, 2013)。因此, 我们不排除断裂逃逸或者水岩反应对流体过剩 ^{40}Ar 的影响, 但大气降水的加入很可能是导致成矿流体不含过剩 ^{40}Ar 的主要原因。

5 结 论

本文通过锡田钨锡多金属矿床共生白云母和锡石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年研究, 得到几点重要认识, 总结如下:

(1) 锡石适合于 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 流体包裹体定年, 拓展了钨锡矿床直接定年新测试矿物和实验方法。

(2) 阶段击碎逐步提取流体包裹体进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年, 可以在反等时线图解上清晰地区分次生、原生包裹体的数据点, 它们呈两组分布。 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时线方法能够获得原生包裹体真实年龄。

(3) 白云母激光阶段加热分析 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时线年龄和锡石真空击碎分析原生包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时线年龄完全一致, 代表矿床的成矿年龄。

(4) K-Cl- ^{40}Ar 相关图解可以获得次生包裹体的年龄, 也是获得原生包裹体年龄的补充方法。

(5) 锡田钨锡多金属矿床燕山期成矿作用发生在 ~155 Ma, 属华南中生代晚侏罗世大规模成矿作用高峰期。

致谢: 中国地质科学院地质研究所陈文研究员对本文提出了宝贵的修改意见, 在此表示衷心的感谢。

参考文献(References):

- 白秀娟, 王敏, 卢克豪, 方金龙, 蒲志平, 邱华宁. 2011. 锡石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法直接定年探讨. 科学通报, 56(23): 1899-1904.
- 陈迪, 马爱军, 刘伟, 刘耀荣, 倪艳军. 2013. 湖南锡田花岗岩体锆石 U-Pb 年代学研究. 现代地质, 27(4): 819-830.
- 付建明, 程顺波, 卢友月, 伍式崇, 马丽艳, 陈希清. 2012. 湖南锡田云英岩-石英脉型钨锡矿的形成时代及其赋矿花岗岩锆石 SHRIMP U-Pb 定年. 地质与勘探, 48(2): 313-320.
- 付建明, 伍式崇, 徐德明, 马丽艳, 程顺波, 陈希清. 2009. 湘东锡田钨锡多金属矿区成岩成矿时代的再厘定. 华南地质与矿产, (3): 1-7.
- 郭春丽, 李超, 伍式崇, 许以明. 2014. 湘东南锡田辉钼矿 Re-Os 同位素定年及其地质意义. 岩矿测试, 33(1): 142-152.
- 蒋映德, 邱华宁, 肖慧娟. 2006. 闪锌矿流体包裹体 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法定年探讨——以广东凡口铅锌矿为例. 岩石学报, 22(10): 2425-2430.
- 刘国庆, 伍式崇, 杜安道, 付建明, 杨晓君, 汤质华, 魏君奇. 2008. 湘东锡田钨锡矿区成岩成矿时代研究. 大地构造与成矿学, 32(1): 63-71.
- 刘云华, 付建明, 龙宝林, 魏君奇, 刘国庆, 杨晓君, 杨永强. 2006. 南岭中段主要锡矿床 He、Ar 同位素组成及其意义. 吉林大学学报(地球科学版), 36(5): 774-780, 786.
- 卢焕章, 范洪瑞, 倪培, 欧光习, 沈昆, 张文淮. 2004. 流体包裹体. 北京: 科学出版社: 201-228.
- 马丽艳, 付建明, 伍式崇, 徐德明, 杨晓君. 2008. 湘东锡田堇上锡多金属矿床 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 同位素定年研究. 中国地质, 35(4): 706-713.
- 马铁球, 柏道远, 邝军, 王先辉. 2005. 湘东南茶陵地区锡田岩体锆石 SHRIMP 定年及其地质意义. 地质通报, 24(5): 415-419.
- 邱华宁. 1999. 流体包裹体 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 计时技术及其矿床定年应用. 矿物岩石地球化学通报, 18(2): 3-10.

- 邱华宁, 戴撞谟. 1989. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法测定矿物流体包裹体年龄. 科学通报, 34(9): 687–687.
- 邱华宁, 戴撞谟, 蒲志平, 李朝阳, 陈晓钟. 1994. 滇西上芒岗金矿床石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 成矿年龄测定. 科学通报, 39(3): 257–260.
- 邱华宁, 彭良. 1997. $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 年代学与流体包裹体定年. 合肥: 中国科学技术大学出版社: 206–218.
- 邱华宁, 孙大中, 朱炳泉, 常向阳. 1997. 东川铜矿床同位素地球化学研究: II. Pb-Pb、 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法成矿年龄测定. 地球化学, 26(2): 39–45.
- 邱华宁, Wijbrans J R, 李献华, 朱炳泉, 朱崇林, 曾保成. 2002. 东川式层状铜矿 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 成矿年龄研究: 华南地区晋宁-澄江期成矿作用新证据. 矿床地质, 21(2): 129–136.
- 邱华宁, Wijbrans J R. 2005. 南大别山碧溪岭榴辉岩加里东期Ar-Ar年代学信息. 地球化学, 34(5): 417–427.
- 邱华宁, 朱炳泉, 孙大中. 2000. 东川铜矿硅质角砾 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年探讨. 地球化学, 29(1): 21–21.
- 屈文俊, 陈江峰, 杜安道, 李超, 王礼兵. 2012. Re-Os同位素定年对岩浆型Cu-Ni硫化物矿床成矿时代的制约. 矿床地质, 31(1): 151–160.
- 王松山. 1992. 氯对 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年的制约及数据处理. 地质科学, (4): 369–378.
- 伍式崇, 洪庆辉, 龙伟平, 罗郢. 2009. 湖南锡田钨锡多金属矿床成矿地质特征及成矿模式. 华南地质与矿产, (2): 1–6.
- 伍式崇, 罗洪文, 黄韬. 2004. 锡田中部地区锡多金属矿成矿地质特征及找矿潜力. 华南地质与矿产, (2): 21–26.
- 杨晓君, 伍式崇, 付建明, 黄惠兰, 常海亮, 刘云华, 魏君奇, 刘国庆, 马丽艳. 2007. 湘东锡田垄上锡多金属矿床流体包裹体研究. 矿床地质, 26(5): 501–511.
- 姚远. 2013. 南岭镁质及钙质矽卡岩型锡多金属成矿作用研究. 南京: 南京大学博士学位论文: 116–117.
- 姚远, 陈骏, 陆建军, 章荣清. 2013. 湘东锡田A型花岗岩的年代学、Hf同位素、地球化学特征及其地质意义. 矿床地质, 32(3): 467–488.
- 张凡, 邱华宁, 贺怀宇, 杨列坤, 苏菲, 王英, 吴林. 2009. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代学数据处理软件ArArCALC简介. 地球化学, 38(1): 53–56.
- Anglin C D, Jonasson I R and Franklin J M. 1996. Sm-Nd dating of scheelite and tourmaline; implications for the genesis of Archean gold deposits, Vald'Or, Canada. *Economic Geology*, 91(8): 1372–1382.
- Bai X J, Wang M, Jiang Y D and Qiu H N. 2013. Direct dating of tin-tungsten mineralization of the Piaotang tungsten deposit, South China, by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 114: 1–12.
- Barra F, Ruiz J, Mathur R and Titley S. 2003. A Re-Os study of sulfide minerals from the Bagdad porphyry Cu-Mo deposit, northern Arizona, USA. *Mineralium Deposita*, 38(5): 585–596.
- Christensen J N, Halliday A N, Leigh K E, Randell R N and Kesler S E. 1995. Direct dating of sulfides by Rb-Sr: A critical test using the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(24): 5191–5197.
- Du A D, Wu S Q, Sun D Z, Wang S X, Qu W J, Markey R, Stain H, Morgan J and Malinovskiy D. 2004. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenites HLP and JDC. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1): 41–52.
- Foland K A, Fleming T H, Heimann A and Elliot D H. 1993. Potassium-argon dating of fine-grained basalts with massive Ar loss: Application of the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ technique to plagioclase and glass from the Kirkpatrick Basalt, Antarctica. *Chemical Geology*, 107(1): 173–190.
- Gulson B L and Jones M T. 1992. Cassiterite potential for direct dating of mineral deposits and a precise age for the Bushveld complex granites. *Geology*, 20(4): 355–358.
- Hall D L, Sterner S M and Bodnar R J. 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. *Economic Geology*, 83(1): 197–202.
- Landoll J D, Foland K A and Henderson C M B. 1989. Excess argon in amphiboles from fluid interaction and short intrusion interval at the epizonal Marangudzi complex, Zimbabwe. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B4): 4053–4069.
- Jiang S Y, Slack J F and Palmer M R. 2000. Sm-Nd dating of the giant Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia. *Geology*, 28(8): 751–754.
- Jiang Y D, Qiu H N and Xu Y G. 2012. Hydrothermal fluids, argon isotopes and mineralization ages of the Fankou Pb-Zn deposit in south China: Insights from sphalerite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84: 369–379.
- Kempe U, Belyatsky B, Krymsky R, Kremenetsky A and Ivanov P. 2001. Sm-Nd and Sr isotope systematics of scheelite from the giant Au(-W) deposit Muruntau (Uzbekistan): Implications for the age and sources of Au mineralization. *Mineralium Deposita*, 36(5): 379–392.
- Koppers A A. 2002. ArArCALC—software for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age calculations. *Computers & Geosciences*, 28(5): 605–619.

- Li Q L, Chen F, Yang J H and Fan H R. 2008. Single grain pyrite Rb-Sr dating of the Linglong gold deposit, eastern China. *Ore Geology Reviews*, 34(3): 263–270.
- Nakai S, Halliday A N, Kesler S E, Jones H D, Kyle J R and Lane T E. 1993. Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(2): 417–427.
- Peng J T, Hu R Z, Zhao J H, Fu Y Z and Lin Y X. 2003. Scheelite Sm-Nd dating and quartz Ar-Ar dating for Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan. *Chinese Science Bulletin*, 48(23): 2640–2646.
- Qiu H N and Dai T M. 1989. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ technique for dating the fluid inclusions of quartz from a hydrothermal deposit. *Chinese Science Bulletin*, 34(22): 1887–1890.
- Qiu H N and Jiang Y D. 2007. Sphalerite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing and stepwise heating techniques. *Earth and Planetary Science Letters*, 256(1–2): 224–232.
- Qiu H N and Wijbrans J R. 2006a. Paleozoic ages and excess ^{40}Ar in garnets from the Bixiling eclogite in Dabieshan, China: New insights from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating by stepwise crushing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9): 2354–2370.
- Qiu H N and Wijbrans J R. 2006b. When did amphibolite-facies overprinting occur in Dabieshan? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): A512.
- Qiu H N and Wijbrans J R. 2008. The Paleozoic metamorphic history of the Central Orogenic Belt of China from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of eclogite garnet fluid inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 268(3–4): 501–514.
- Qiu H N, Zhu B Q and Sun D Z. 2002. Age significance interpreted from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of quartz samples from the Dongchuan Copper Deposits, Yunnan, SW China, by crushing and heating. *Geochemical Journal*, 36(5): 475–491.
- Richards J P, Cumming G L, Krstic D, Wagner P A and Spooner E T C. 1988. Pb isotope constraints on the age of Sulfide Ore Deposition and U-Pb Age of Late Uraninite veining at the Musoshi Stratiform Copper-Deposit, Central African copper belt, zaire. *Economic Geology*, 83(4): 724–741.
- Sarda P, Staudacher T and Allegre C J. 1985. $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ in MORB glasses—constraints on atmosphere and mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 72(4): 357–375.
- Schneider J, Melcher F and Brauns M. 2007. Concordant ages for the giant Kipushi base metal deposit (DR Congo) from direct Rb-Sr and Re-Os dating of sulfides. *Mineralium Deposita*, 42(7): 791–797.
- Stein H J, Markey R J, Morgan J W, Hannah J and Schersten A. 2001. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works. *Terra Nova*, 13(6): 479–486.
- Stein H J, Morgan J W and Scherstén A. 2000. Re-Os dating of low-level highly radiogenic (LLHR) sulfides: The Harnas gold deposit, southwest Sweden, records continental-scale tectonic events. *Economic Geology*, 95(8): 1657–1671.
- Stein H J, Sundblad K, Markey R J, Morgan J W and Motuza G. 1998. Re-Os ages for Archean molybdenite and pyrite, Kuittila-Kivisuo, Finland and Proterozoic molybdenite, Kabeliai, Lithuania: Testing the chronometer in a metamorphic and metasomatic setting. *Mineralium Deposita*, 33(4): 329–345.
- Turner G. 1988. Hydrothermal fluids and argon isotopes in quartz veins and cherts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6): 1443–1448.
- Turner G and Bannon M P. 1992. Argon isotope geochemistry of inclusion fluids from granite-associated mineral veins in southwest and northeast England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1): 227–243.
- Turner G, Burnard P, Ford J L, Gilmour J D, Lyon I C and Stuart F M. 1993. Tracing fluid sources and interactions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 344(1670): 127–140.
- Turner G and Wang S S. 1992. Excess argon, crustal fluids and apparent isochrons from crushing K-feldspar. *Earth and Planetary Science Letters*, 110(1–4): 193–211.
- Wang S S, Turner G and Burgess R. 1988. An unusual $^{40}\text{Ar}-^{36}\text{Ar}$ age determination of illite encased in chert. *Chemical Geology*, 70(1–2): 18–18.
- Yang J H and Zhou X H. 2001. Rb-Sr, Sm-Nd, and Pb isotope systematics of pyrite: Implications for the age and genesis of lode gold deposits. *Geology*, 29(8): 711–714.
- Yuan S D, Peng J T, Hu R Z, Li H M, Shen N P and Zhang D L. 2008. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China). *Mineralium Deposita*, 43(4): 375–382.

Direct Dating of Cassiterite in Xitian Tungsten-Tin Polymetallic Deposit, South-East Hunan, by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Progressive Crushing

WANG Min¹, BAI Xiujuan², HU Rongguo¹, CHENG Shunbo³, PU Zhiping¹ and QIU Huaning¹

(1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. MOE Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 3. Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, Hubei, China)

Abstract: The Xitian tungsten-tin polymetallic deposit is a large deposit in SE Hunan province discovered recently. In order to date the cassiterite directly by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing, we selected paragenous muscovite and cassiterite from a piece of tin ore specimen from the Xitian tungsten-tin deposit. The muscovite by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser stepwise heating forms a flat age spectrum with a plateau age of 155.6 ± 1.7 Ma (2σ). The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ data of the cassiterite by crushing yield an age spectrum marked with abnormal old apparent ages declining step-by-step for the first seven steps, followed by a plateau with an age of 154.3 ± 3.0 Ma for the last eleven steps (steps 8–18, about 83.8% of the total ^{39}Ar). The data points of cassiterite clearly distribute into two groups corresponding to secondary and primary fluid inclusions, respectively. Data points of the first several steps scatter on the inverse isochron diagram, and the apparent ages are abnormally older than the ages of the contemporaneous muscovite, indicating the presence of excess ^{40}Ar . The excess ^{40}Ar is most likely hosted in the secondary fluid inclusions distributing along the microcracks and is easily extracted by crushing. While data points of steps 8–18 yield an excellent isochron line corresponding to an age of 155.1 ± 7.0 Ma with an initial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ value of 294.8, which are interpreted as the contributions of the primary fluid inclusions, without excess ^{40}Ar inside. The isochron age of the primary fluid inclusions in cassiterite is well concordant with that of the paragenous muscovite, indicating that the tin mineralization occurred at 155 Ma, coeval to the Late Jurassic large scale tungsten-tin mineralization in South China. The primary and secondary fluid inclusions could be easily distinguished by the plots of $\text{K}-\text{Cl}-^{40}\text{Ar}$, and thus, the ages of secondary and primary fluid inclusions can be obtained from these plots. This study reveals that cassiterite is a suitable mineral for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ stepwise crushing.

Keywords: cassiterite; fluid inclusion; $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method; Xitian; Hunan