

柿竹园多金属矿床成矿作用 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代学研究

王 敏¹, 白秀娟², 云建兵³, 赵令浩⁴, 李岩林⁵,
王周元⁵, 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) 构造与油气资源教育部重点实验, 湖北 武汉 430074; 3. 大庆油田有限责任公司 勘探事业部, 黑龙江 大庆 163453; 4. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 5. 湖南柿竹园有色金属有限责任公司, 湖南 郴州 423037)

摘 要: 石英是热液矿床的常见矿物, 分布广泛。石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术为解决矿床年龄测定难题开辟了新的途径, 但以前的研究工作缺少共生钾矿物年龄对比验证。本文选择柿竹园多金属矿床共生白云母和石英进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 测年分析对比研究。白云母激光阶段加热坪年龄为(153.7±0.9) Ma, 代表了成矿年龄。采用真空击碎技术提取石英流体包裹体进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄测定, 获得了逐渐下降型年龄谱, 在反等时线图上数据点构成高度线性相关的等时线, 年龄为(152.3±5.7) Ma, 代表了原生包裹体的年龄。石英原生流体包裹体等时线年龄与共生白云母年龄一致, 表明石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 技术是行之有效的矿床定年方法。此外, K-CI- ^{40}Ar 图解可以区分石英中的原生、次生包裹体, 并获得次生包裹体年龄为~100 Ma, 与矿区钾长石脉年龄一致, 指示了一次后期热液活动的时间。

关键词: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$; 流体包裹体; 真空击碎技术; 柿竹园

中图分类号: P597 **文献标识码:** A **文章编号:** 0379-1726(2016)01-0041-11

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of mineralization of Shizhuyuan polymetallic deposit

WANG Min¹, BAI Xiu-juan², YUN Jian-bing³, ZHAO Ling-hao⁴, LI Yan-lin⁵,
WANG Zhou-yuan⁵, PU Zhi-ping¹ and QIU Hua-ning^{1*}

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources, Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
3. Exploration Department of Daqing Oil Field, Daqing 163453, China;
4. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
5. Hunan Shizhuyuan Non-ferrous Metal Corporation, Chenzhou 423037, China

Abstract: Quartz is a common mineral in hydrothermal deposits. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating technique for fluid inclusions in quartz by crushing *in vacuo* provides a new approach to dating mineralization of hydrothermal deposits. However, rare K-rich minerals are available for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating to confirm the validity of this new technique in previous studies. In this study the authors selected paragenetic quartz and muscovite in a piece of ore collected from the Shizhuyuan polymetallic deposit for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. For the muscovite sample laser stepwise heating results in a very flat age spectrum with a plateau age of (153.7±0.9) Ma (1 σ). For the quartz sample crushing *in vacuo* yields an age spectrum marked with abnormal old apparent ages, which declines step-by-step for the first ten steps (steps 1 – 10), and is followed by a plateau for the last ten steps (steps 11~20). The data points for steps 11~20 constrain a well-defined isochron corresponding to an age of (152.3±5.7) Ma with an initial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ value of 291.7, which can be interpreted as the contributions from the primary fluid inclusions without excess ^{40}Ar inside. The isochron age for the primary fluid inclusions in quartz is well concordant with that of paragenetic muscovite, indicating that the quartz $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ stepwise crushing technique is an effective method for obtaining ages of primary fluid

收稿日期(Received): 2015-02-26; 改回日期(Revised): 2015-11-02; 接受日期(Accepted): 2015-11-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB416706); 国家自然科学基金创新群体项目(41421062); 中国科学院“135 规划”(GIGCAS-135-Y234151001)

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

* 通讯作者(Corresponding author): QIU Hua-ning, E-mail: qiuhn@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290125

WANG Min et al.: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of mineralization of Shizhuyuan polymetallic deposit

inclusions in hydrothermal deposits. In addition, the primary and secondary fluid inclusions could be distinguished into two groups by plots based on correlations among the ratios of K, Cl and Ar. The ages of secondary fluid inclusions are obtained from these plots (~100 Ma), which are concordant with the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ plateau age of the K-feldspar vein, suggesting a post-hydrothermal activity in formation of the ore deposit.

Key words: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method; fluid inclusion; crushing *in vacuo*; Shizhuyuan deposit

0 引言

矿床形成年龄是研究矿床成因的重要科学依据,对指导找矿勘探工作具有重要意义。热液矿床种类繁多,精确测定其成矿年龄一直是研究工作的难点,严重制约了矿床成因的研究。常规的同位素年代学方法具有特定的测定对象,适用面较窄。例如 U-Pb 法要求测年矿物铀含量较高,通常选取间接代表成矿年龄的岩浆锆石,或者直接成矿相关的热液锆石、榍石和独居石等矿物^[1-3],而这些矿物在很多热液矿床中并不常见;辉钼矿 Re-Os 法是热液矿床定年中一种很成熟的方法^[4-7],但是很多热液矿床都没有辉钼矿产出。比如喷流沉积型(SEDEX)铅锌矿的矿石通常含有闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、石英和重晶石等矿物^[8],很难找到常规同位素定年方法的测定矿物。因此,探索新的同位素定年技术,对于解决热液矿床的定年难题尤为重要。

石英在众多热液矿床中广泛存在且多与热液成矿作用密切相关。石英作为流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的对象,具有很多优点:易于获得和挑选单矿物;石英是透明矿物,便于进行包裹体镜下观察和测温;抗风化、抗蚀变能力强,能保持流体包裹体封闭;经中子活化后放射性剂量低,易于操作和处理实验后的粉末。

根据 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法高精度高灵敏度的特点,结合分阶段逐步提取技术,邱华宁等论述了石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的可行性,并先后对云南泸水钨锡矿床^[9]、腾冲上芒岗金矿^[10]、东川铜矿^[11-12]等矿床开展了石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的研究,均获得了与地质事实相符的合理的成矿年龄。

需要指出的是,由于科研任务和经费的限制,以前的研究工作侧重于把流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术应用于矿床定年,缺少进行共生钾矿物的对比研究,致使石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年的可靠性和准确性仍受质疑。为了验证石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术的可靠性,进一步推动这一技术的发展,本文选择研究程度较高的柿竹园多金

属矿床为研究对象,利用改进的流体包裹体真空击碎提取技术^[13-14],对柿竹园矿石中共生的白云母和石英进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年对比,并与前人利用其他同位素年代学方法获得的年龄结果进行对照。期望通过本文工作,使更多的广大地质学家认可石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年技术,应用于各类热液矿床的定年研究。

1 地质概况与样品特征

柿竹园超大型钨锡钼铋多金属矿床位于湖南省郴州市,属南岭成矿带中段,华南褶皱系中部湘南凹陷槽内。矿区出露有前寒武纪变质杂砂岩,中泥盆统跳马涧组砂岩、棋梓桥组白云质灰岩和上泥盆统余田桥组灰岩、泥灰岩及锡矿山组白云质灰岩(图1)。泥盆系的砂岩和灰岩构成该区矿化的主要围岩。柿竹园多金属矿床位于千里山岩体与泥盆系灰岩接触带上,其矿化与千里山复式花岗岩体有着密切的时空联系。千里山花岗岩体出露面积约 10 km²,从燕山早期至燕山晚期,由于岩浆多次多阶段同源间歇性侵位,造成各期次岩体相互叠置,构成复式岩体。每次岩浆活动都有衍生的岩脉,并伴有强度不一的热液蚀变和矿化,为柿竹园多金属矿床的形成提供了必要的条件。按岩体侵入先后分为两期四次侵位:燕山早期第一次为细粒斑状黑云母花岗岩(γ_5^{2a}),出露~1.2 km²;第二次为细粒-中粒黑云母花岗岩(γ_5^{2b}),构成千里山花岗岩主体;第三次为细粒黑云母花岗岩(γ_5^{2c});燕山晚期为花岗斑岩和石英斑岩(γ_5^{2d}),呈 NE 向岩脉^[15](图1)。燕山早期第一、二次岩浆活动并随之产生的大范围云英岩化作用,与钨锡多金属矿化有着清楚的成因关系^[16]。

对于柿竹园多金属矿床的成矿年龄,前人已有较多的研究:辉钼矿 Re-Os 等时线年龄 151 Ma^[17];夕卡岩和云英岩中的石榴子石、萤石、黑钨矿 Sm-Nd 等时线年龄 149 Ma^[18];块状云英岩中白云母 K-Ar 年龄为 146 Ma,网脉状云英岩中白云母 K-Ar 年龄 148 Ma,以及后期石英脉中绢云母 K-Ar 年龄 92 Ma^[19]。

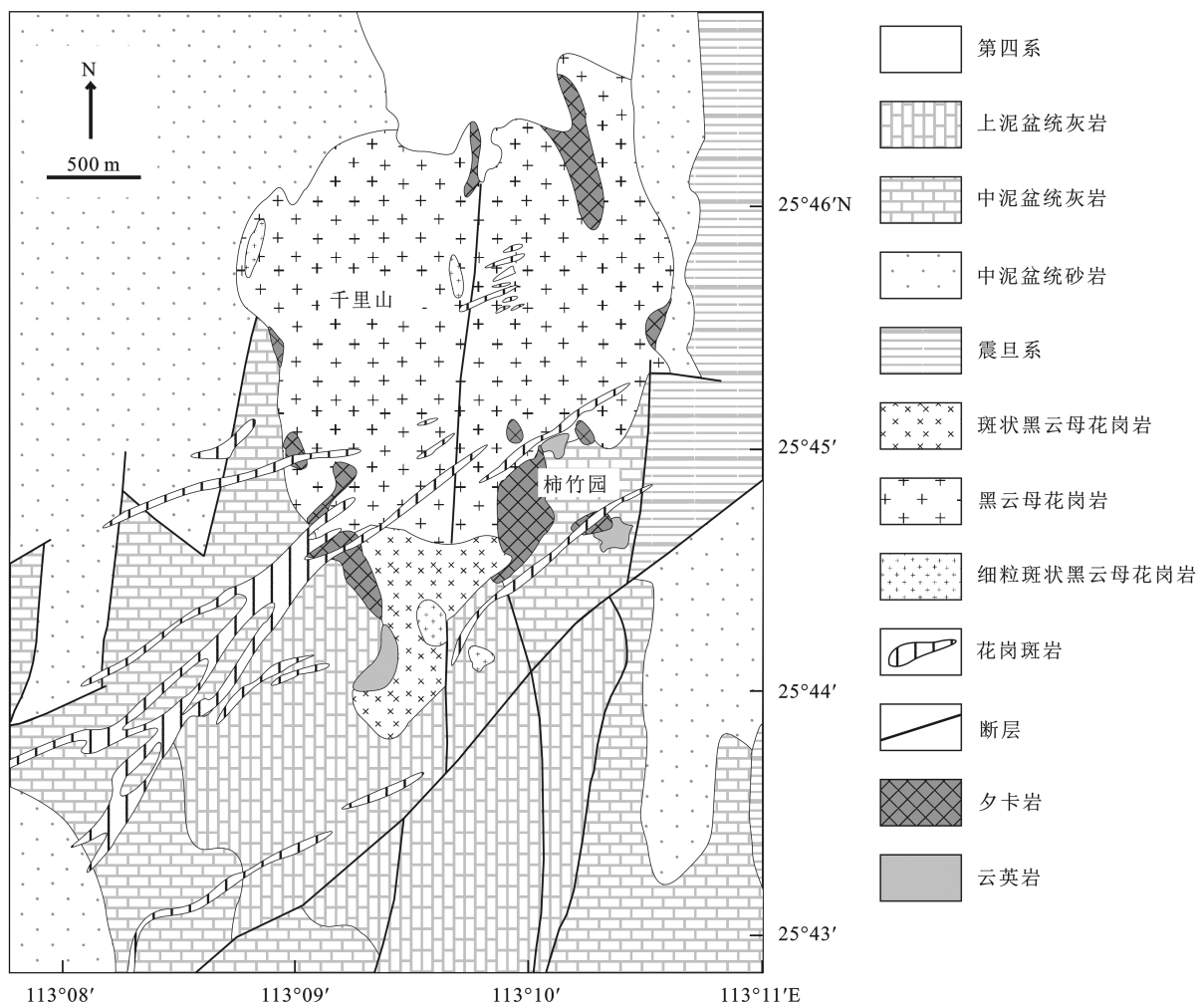


图 1 柿竹园多金属矿床区域地质图(据文献[15]修改)

Fig.1 Regional geological map of the Shizhuyuan polymetallic deposit (modified after [15])

矿床具明显的垂直分带, 自下而上依次为: 云英岩()、网脉状云英岩-夕卡岩()、夕卡岩()及大理岩()^[15]。

在 490 m 中段, 网脉状云英岩-夕卡岩()矿带被后期钾长石脉切穿(图 2), 钾长石脉局部宽度达几十厘米, 表明成矿后有一期富钾流体活动。显然, 后期的富钾流体的“侵入”可能在含石英脉中形成次生包裹体, 这就提出了新的科学问题: (1)后期流体的影响程度如何, 能否获得石英原生包裹体的年龄; (2)能否从石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年数据中获得后期流体活动的年龄信息。为此, 本次工作也选取了钾长石脉进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年, 确定后期流体活动时间。

本文测试样品 09SZ34 采自 490 m 中段云英岩-夕卡岩矿带中的含石英脉, 矿物组合主要有石英、

云母和萤石等。石英呈灰白色, 含有丰富的原生包裹体, 也有沿微裂隙分布的次生包裹体。原生包裹体多为柱状-椭圆状, 大小 3~10 μm (图 3a), 次生包裹体呈线状排列, 椭圆-圆状, 大小 1~5 μm (图 3b)。

2 实验技术

样品经过磨碎、分选、超声波清洗后, 分别在双目镜下手选出未见矿物连晶的单矿物石英~150 mg、白云母~20 mg 和钾长石~20 mg, 纯度达 99%。将所选单矿物用稀硝酸浸泡以去除碳酸盐等, 然后用去离子水在超声波清洗器中清洗, 置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干。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~5 mm 的小圆饼或圆



图2 钾长石脉切穿网脉状云英岩
(柿竹园矿床 490 m 中段)

Fig.2 Hand specimen showing K-feldspar vein cutting through the vein-network of greisen (Level 490 m, Shizhuyuan)

柱, 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 个样品中间插入 1 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。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 48 h, 活化编号为 GZ14, 辐照时间为 2010 年 4 月 11~13 日。

标样用激光全熔进行质谱氩同位素组成分析, 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 $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}=8.984\times 10^{-4}$, $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}=2.673\times 10^{-4}$, $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}}=5.97\times 10^{-3}$ 。

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 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。激光阶段加热和流体包裹体提取实验技术与实验流程详见文献[20,14]。

3 实验结果

3.1 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄坪和等时线

白云母和钾长石采用激光阶段加热分析, 石英则采用真空击碎分析, 这些样品的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年分析数据汇总列于表 1、表 2 中。 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年数据采用专业软件 ArArCALC v.2.52b 进行计算和作图[21-22]。

白云母 09SZ34 Ms 激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年分析获得平坦的年龄谱, 坪年龄为 (153.7 ± 0.9) Ma (1σ , MSWD = 12.1) (图 4a, 黑色虚线), 对应的等时线年龄为 (153.1 ± 0.9) Ma (1σ , MSWD = 9.7) (图 4b)。

钾长石 09SZ34 Kfs 激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年分析得到的年龄谱明显分为两部分。实验开始的低温阶段(1~5)表现为马鞍形年龄谱, 年龄从第 1 个阶段的 232 Ma 迅速降至第 4 个阶段的最低 95 Ma, 第

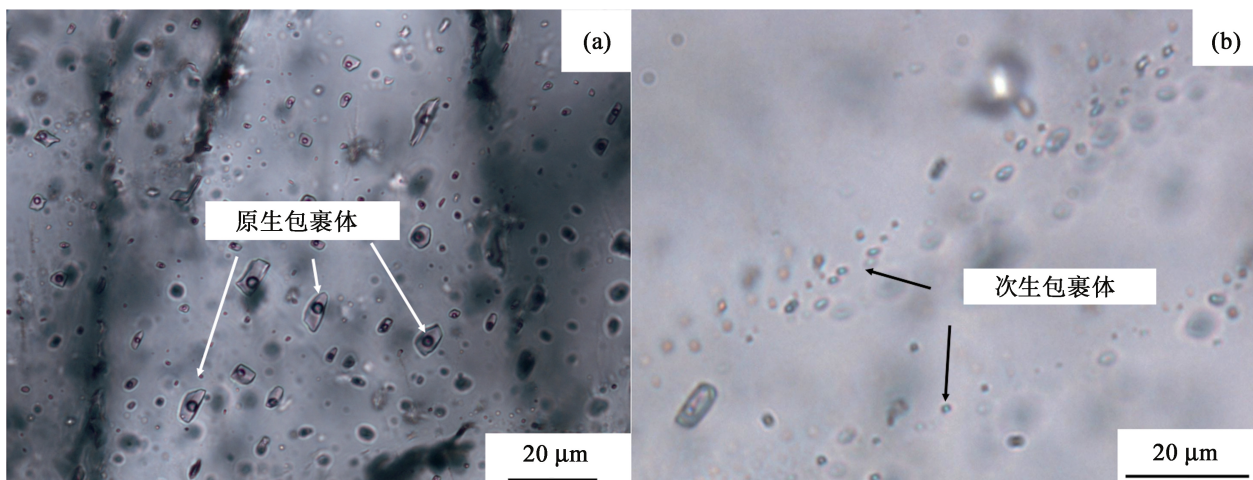


图3 石英 09SZ34 Q 显微照片, 原生包裹体(a)和次生包裹体(b)发育(单偏透射光下)

Fig.3 Photomicrographs of quartz 09SZ34 Q, showing primary fluid inclusions (a) and secondary fluid inclusions (b) (under plane-polarizer and transmitted light)

表 1 激光阶段加热 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 分析数据
Table 1 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating results by laser stepwise heating

阶段	激光能量(%)	$^{36}\text{Ar}_{\text{air}}$	$^{37}\text{Ar}_{\text{Ca}}$	$^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$	$^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$	$^{40}\text{Ar}^*$	表观年龄(Ma, 1σ)	$^{40}\text{Ar}^*(\%)$	$^{39}\text{Ar}_{\text{K}}(\%)$
白云母 09SZ34Ms, $J = 0.0033660$									
1	4.5	0.166	0.098	0.006	5.71	153.05	155.8 ± 0.6	75.73	3.63
2	5.0	0.145	0.442	0.016	15.25	405.17	154.5 ± 0.3	90.44	9.70
3	5.6	0.075	0.302	0.024	21.17	563.53	154.8 ± 0.3	96.21	13.46
4	5.9	0.093	0.287	0.024	23.12	613.15	154.3 ± 0.3	95.73	14.70
5	6.2	0.199	1.339	0.050	45.85	1218.87	154.6 ± 0.4	95.38	29.15
6	6.4	0.041	0.347	0.011	9.60	251.98	152.8 ± 0.4	95.37	6.10
7	6.7	0.032	1.212	0.024	18.86	490.20	151.3 ± 0.4	98.08	11.99
8	7.1	0.011	0.318	0.005	4.12	107.77	152.2 ± 0.4	97.08	2.62
9	7.5	0.030	0.411	0.009	9.56	251.96	153.3 ± 0.3	96.64	6.08
10	8.0	0.007	0.345	0.004	3.12	80.28	149.7 ± 0.4	97.56	1.99
11	8.8	0.001	0.141	0.001	0.60	13.98	136.6 ± 1.5	97.11	0.38
12	12.0	0.001	0.100	0.000	0.34	8.62	146.6 ± 2.7	96.44	0.22
阶段	激光能量(%)	$^{36}\text{Ar}_{\text{air}}$	$^{37}\text{Ar}_{\text{Ca}}$	$^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$	$^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$	$^{40}\text{Ar}^*$	表观年龄(Ma, 1σ)	$^{40}\text{Ar}^*(\%)$	$^{39}\text{Ar}_{\text{K}}(\%)$
钾长石 09SZ34Kfs $J = 0.0034001$									
1	4.5	1.066	0.052	0.035	19.51	787.21	232.0 ± 0.9	71.42	4.99
2	4.8	0.219	0.023	0.019	14.19	287.18	120.1 ± 0.4	81.57	3.63
3	5.2	0.151	0.089	0.034	27.03	459.18	101.3 ± 0.2	91.12	6.92
4	5.5	0.107	0.268	0.062	51.57	820.52	95.1 ± 0.2	96.24	13.20
5	5.7	0.015	0.069	0.013	10.61	174.52	98.2 ± 0.2	97.42	2.72
6	6.0	0.071	0.088	0.047	41.29	694.56	100.3 ± 0.2	97.02	10.57
7	6.3	0.046	0.166	0.025	23.10	387.29	100.0 ± 0.2	96.56	5.92
8	6.7	0.063	0.117	0.045	37.17	628.55	100.9 ± 0.2	97.08	9.52
9	7.1	0.258	0.114	0.067	73.50	1234.39	100.2 ± 0.2	94.16	18.82
10	8.8	0.032	0.040	0.023	18.51	310.12	100.0 ± 0.2	96.98	4.74
11	9.5	0.139	0.075	0.058	50.11	839.46	99.9 ± 0.2	95.30	12.83
12	10.1	0.054	0.007	0.027	21.51	363.11	100.7 ± 0.2	95.75	5.51
13	10.9	0.003	0.001	0.001	1.04	17.65	101.2 ± 0.7	95.48	0.27
14	13.0	0.003	0.003	0.001	1.44	23.86	99.2 ± 0.4	96.12	0.37

注: Ar 同位素单位为 mV, 电子倍增器灵敏度为 1.64×10^{-15} mol/mV

2~4 阶段 3 个数据点(空心三角形)具有明显的线性关系, 拟合的等时线年龄为 (91.1 ± 0.5) Ma (1σ , MSWD = 0.9) (图 5b), 对应的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初始值为 617.6 ± 7.2 , 明显高于现代空气氩初始值 295.5。第 6~14 阶段表观年龄变化很小, 形成了平坦的年龄坪, 坪年龄为 (100.3 ± 0.5) Ma (1σ , MSWD = 3.4) (图 5a), ^{39}Ar 的释出量占总量的 68.5%, 对应的 9 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 (100.4 ± 0.8) Ma (1σ , MSWD = 3.9)。以 2~4 阶段 3 个数据点形成等时线的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初始值 617.6 重新扣

除空气氩后, 低温阶段也得到了一段平坦的年龄坪(图 5a)(虚线的坪), 坪年龄为 (91.1 ± 0.5) Ma, 对应的等时线年龄为 (91.1 ± 0.5) Ma。

石英 09SZ34 Q 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 4a)。实验开始的前 10 个阶段(1~10)表观年龄明显偏老并快速下降, 年龄从第 1 个阶段的 5263 Ma 迅速降至第 10 个阶段的 177 Ma。第 11~20 阶段表观年龄变化很小, 形成了平坦的年龄坪 ^{39}Ar 的释出量占总量的 42.8%, 对应的 10 个数据点构成了高度线性

表2 真空击碎⁴⁰Ar/³⁹Ar分析数据Table 2 ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating results by crushing *in vacuo*

阶段	敲击次数	³⁶ Ar _{air}	³⁷ Ar _{Ca}	³⁸ Ar _{Cl}	³⁹ Ar _K	⁴⁰ Ar*	表观年龄(Ma, 1σ)	⁴⁰ Ar*(%)	³⁹ Ar _K (%)	
石英 09SZ34Q 真空击碎分析, $J=0.0032710$, $I_0=291.7$										
1	10	3.577	0.08	0.07853	0.10	558.4	5262.8 ± 30.6	34.8	0.47	
2	20	2.572	0.23	0.07588	0.12	509.6	4898.2 ± 22.7	40.4	0.53	
3	50	1.668	0.57	0.05543	0.22	379.7	3407.8 ± 17.2	43.8	0.99	
4	100	1.044	1.40	0.03230	0.45	249.4	1864.8 ± 12.7	45.0	2.01	
5	160	0.691	2.77	0.02564	0.82	181.8	988.2 ± 7.6	47.4	3.63	
6	240	0.537	4.81	0.01861	1.36	142.7	531.6 ± 5.2	47.6	6.07	
7	360	0.414	7.73	0.01311	1.99	119.8	324.4 ± 2.7	49.7	8.86	
8	480	0.366	10.94	0.00990	2.43	107.2	242.8 ± 2.0	50.1	10.85	
9	600	0.294	13.65	0.01000	2.53	90.3	199.5 ± 1.6	51.2	11.25	
10	720	0.268	15.14	0.00627	2.27	71.2	176.5 ± 1.6	47.7	10.10	
11	840	0.225	15.33	0.00204	1.91	51.3	151.7 ± 2.0	43.8	8.53	
12	960	0.187	13.35	0.00479	1.47	39.6	152.4 ± 1.9	42.1	6.55	
13	1080	0.175	9.67	0.00188	1.03	27.7	152.5 ± 2.4	35.1	4.58	
14	1080	0.138	7.46	0.00401	1.03	27.8	153.1 ± 2.1	40.9	4.59	
15	1080	0.094	5.07	0.00222	0.85	23.1	153.1 ± 2.2	45.7	3.81	
16	1080	0.093	3.64	0.00249	0.82	21.9	152.0 ± 2.1	44.8	3.64	
17	1080	0.098	2.59	0.00198	0.69	18.4	151.2 ± 2.4	39.1	3.07	
18	1080	0.077	1.96	0.00199	0.62	16.7	153.4 ± 2.2	42.7	2.75	
19	1080	0.073	1.52	0.00165	0.60	16.0	151.6 ± 2.1	43.0	2.67	
20	1080	0.068	1.26	0.00211	0.59	15.9	151.6 ± 4.3	44.3	2.64	
21	1080	0.065	1.02	0.00160	0.54	13.8	144.6 ± 1.6	42.3	2.42	

注: Ar 同位素单位为 mV, 电子倍增器灵敏度为 1.64×10^{-15} mol/mV

相关的等时线(图 4b), 等时线年龄(152.3 ± 5.7) Ma (1σ , MSWD = 0.1), ⁴⁰Ar/³⁶Ar 初始值 291.7 ± 8.1 , 略低于现代空气氩初始值 295.5, 用等时线⁴⁰Ar/³⁶Ar 初始值 291.7 重新扣除空气氩得到坪年龄为(152.1 ± 1.0) Ma (1σ , MSWD = 0.1, $I_0 = 291.7$)。

3.2 K、Cl 和 ⁴⁰Ar 相关性及其年龄计算

在中子活化过程中, 与 K、Cl 相关的主要核反应分别为 ³⁹K (n, p) ³⁹Ar 和 ³⁷Cl (n, γ) ³⁸Cl $\xrightarrow{\beta^-}$ ³⁸Ar。K、Cl 和 ⁴⁰Ar 之间存在相关性^[23-24], 而次生、原生包裹体由于流体成分、性质的差异, 呈现出不同的 K、Cl、⁴⁰Ar 的相关性。石英 09SZ34 Q 的 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年数据中有关的氩同位素比值列于表 3。

在对 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年样品进行中子辐照时, 采用 Cd 箔屏障来吸收热中子能够基本消除潜在的有 ³⁵Cl 经 ³⁶Cl 产生的 ³⁶Ar 的干扰作用, 也会使 ³⁸Ar 减少。本研究样品虽然采用 Cd 箔屏蔽热中子, 但流体包裹体中的 Cl 含量仍然会产生微量的 ³⁸Ar_{Cl}, 高灵敏度的离子计数电子倍增器可以测定微量的 ³⁸Ar, 采用

专业软件 ArArCALC, 严格扣除仪器系统本底、空气氩和干扰同位素校正等, 计算出 Cl 产生的 ³⁸Ar_{Cl}。

在 K-Cl-⁴⁰Ar 的图解上, 次生、原生包裹体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^[25-26]。

在 ⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K-³⁸Ar_{Cl}/³⁹Ar_K 图解上(图 6a), 石英 09SZ34 Q 击碎前期阶段(5~8 阶段)的数据点形成较好的线性关系, 以 ⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K 上截距值 16.79 计算得到年龄 97 Ma。后期击碎阶段(11~20 阶段)数据点显示出很低的 ³⁸Ar_{Cl} 值, ⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K 的值基本不变, 且与 ³⁸Ar_{Cl}/³⁹Ar_K 值没有相关性。⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K 平均值 26.9, 对应年龄 152 Ma, 与石英等时线年龄一致(图 4b)。

在 ³⁸Ar_{Cl}/⁴⁰Ar* - ³⁹Ar_K/⁴⁰Ar* 图解上(图 6b), 击碎第 5~8 阶段的数据点呈负相关关系, ³⁸Ar_{Cl}/⁴⁰Ar* 比值逐渐下降, ³⁹Ar_K/⁴⁰Ar* 单调递增, 相关线在 ³⁹Ar_K/⁴⁰Ar* 上截距值为 17.6, 计算得到年龄 101 Ma。到第 11~20 阶段, 数据点集中在垂直 X 轴的很窄的范围内, ³⁹Ar_K/⁴⁰Ar* 值基本保持在 0.037, 不随 ³⁸Ar_{Cl}/⁴⁰Ar* 值变化而变化, 对应年龄为 152 Ma。

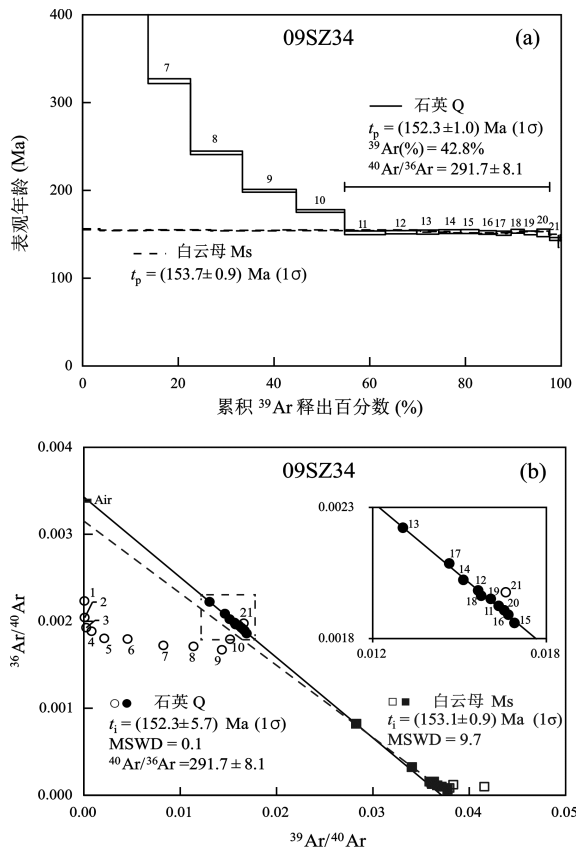


图 4 09SZ34 白云母和石英坪年龄谱图(a)和反等时线(b)

Fig.4 Age spectra (a) and inverse isochrons (b) of muscovite (Ms) by laser stepwise heating and quartz (Q) by progressive crushing. 年龄谱图上黑色实线图谱表示用反等时线截距值对应的初始比值 ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)₀ 来扣除非放射性成因氩, 石英 09SZ34 Q 的 ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)₀ = 291.7. 在反等时线图解上, 空心数据点不参加等时线年龄计算, 年龄计算: $t = (1/\lambda)\ln(1+J \times ^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar})$, $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ 为反等时线在 X 轴上截距值的倒数, J 为照射参数, 白云母样品与石英样品 J 值不相同

击碎第 5~8 阶段和 11~20 阶段的数据点在 $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{40}\text{Ar}^* - ^{39}\text{Ar}_{\text{K}}/^{40}\text{Ar}^*$ 图解上呈现不同的两组分布 (图 6c), 分别形成相关性很好的线, 对应年龄由相关线斜率计算得到, 分别为 101 Ma 和 152 Ma.

在 K-Cl- ^{40}Ar 的图解上, 次生、原生包裹体的数据点呈明显不同的两组分布, 分别对应年龄~100 Ma 和~152 Ma.

4 讨论

4.1 石英真空击碎释气模式与原生包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄

由于受到后期流体活动的影响, 含矿石英脉 09SZ34 Q 既有丰富的原生包裹体也有较多的次生包裹体(图 3). 在真空击碎的过程中, 次生、原生包裹体因性质不同而表现出不同的释出特征^[9,27-29]. 次

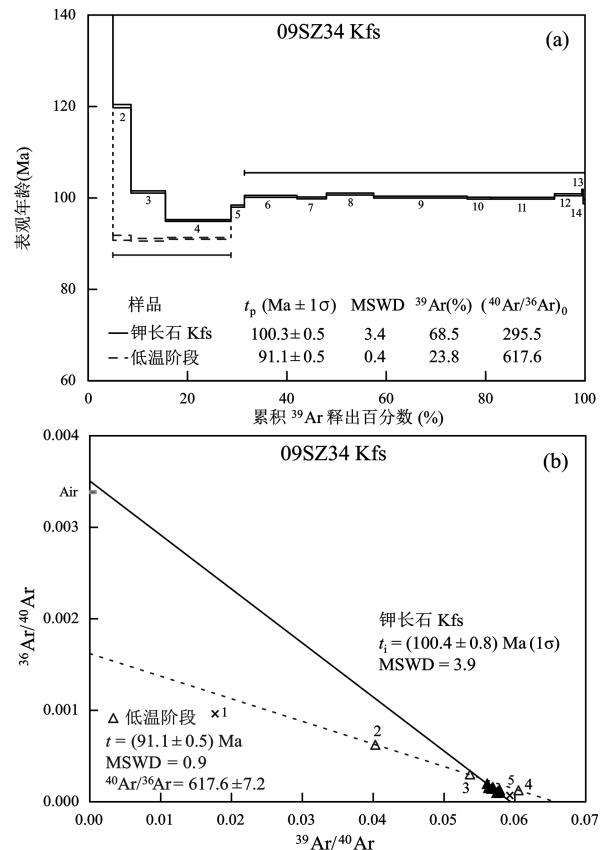


图 5 09SZ34 Kfs 钾长石年龄谱图(a)和反等时线(b)

Fig.5 Age spectra (a) and inverse isochrons (b) of K-feldspar (Kfs) by laser stepwise heating. 年龄谱图上黑色实线图谱表示用现代空气氩比值 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$ 来扣除非放射性成因氩, 黑色虚线图谱表示用反等时线截距值对应的初始比值 ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)₀ 来扣除非放射性成因氩, 低温阶段钾长石 09SZ34 Kfs 的 ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)₀ = 617.6

表 3 石英 K-Cl- ^{40}Ar 图解数据

Table 3 Data for quartz derived from plots of K-Cl- ^{40}Ar

阶段	敲击次数	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$	$^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$	$^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}/^{40}\text{Ar}^* (\times 10^{-5})$
石英 09SZ34Q 真空击碎分析, $J=0.0032710$, $I_0=291.7$				
1	10	5346.65	0.7518	14.06
2	20	4312.33	0.6421	14.89
3	50	1715.77	0.2505	14.60
4	100	553.77	0.0717	12.95
5	160	223.00	0.0314	14.10
6	240	104.75	0.0137	13.04
7	360	60.22	0.0066	10.94
8	480	44.04	0.0041	9.24
9	600	35.75	0.0040	11.07
10	720	31.42	0.0028	8.79
11	840	26.82	0.0011	3.97
12	960	26.94	0.0033	12.08
13	1080	26.96	0.0018	6.78
14	1080	27.07	0.0039	14.36
15	1080	27.08	0.0026	9.58
16	1080	26.87	0.0030	11.35
17	1080	26.73	0.0029	10.73
18	1080	27.13	0.0032	11.85
19	1080	26.79	0.0027	10.26
20	1080	26.81	0.0036	13.28
21	1080	25.52	0.0029	11.54

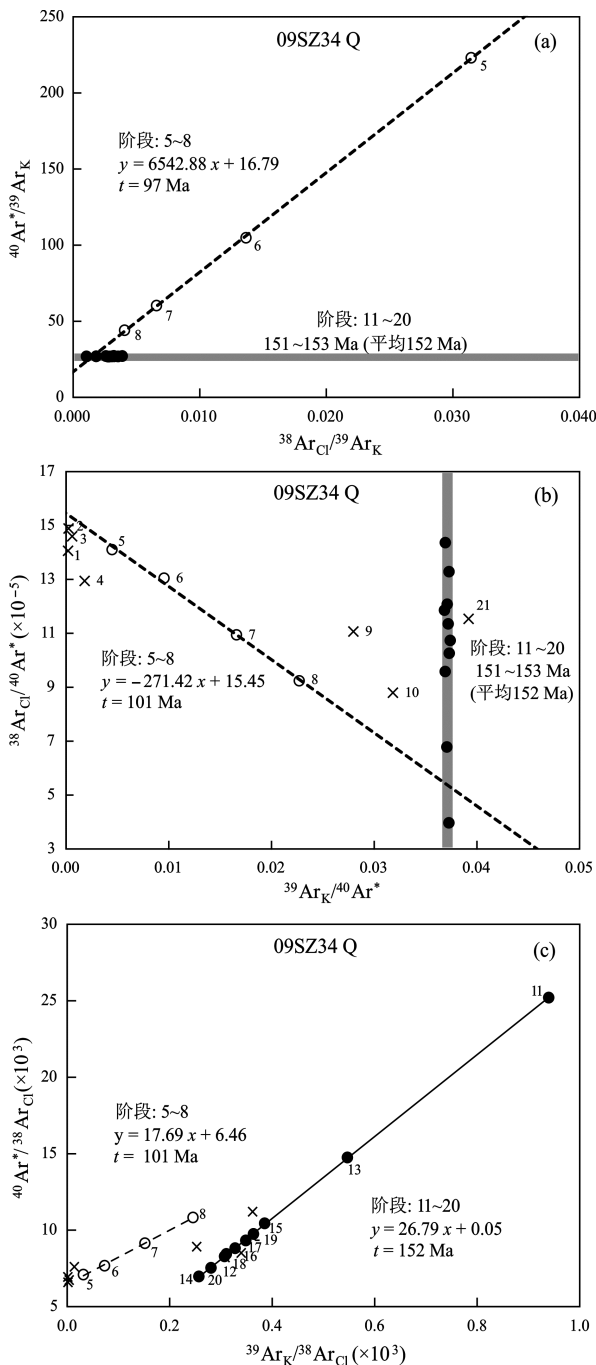


图6 09SZ34 Q 石英 K-Cl- ^{40}Ar 相关性图解

Fig.6 K-Cl- ^{40}Ar correlation plots derived from stepwise crushing data for quartz (Q)

$^{40}\text{Ar}^*$ 分两段校正: (1)开始阶段空心的数据点(5~8阶段)主要为次生包裹体释气, $^{40}\text{Ar}^*$ 用现代空气氩 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$ 进行校正, $^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_m - 295.5 \times ^{36}\text{Ar}$; (2)最后阶段实心的数据点(11~20阶段)主要为原生包裹体释气, $^{40}\text{Ar}^*$ 根据等时线截距值得到的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初始比值(I_0)校正, $^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_m - I_0 \times ^{36}\text{Ar}$, 石英 09SZ34 Q 的 $I_0 = 291.7$

生包裹体沿裂隙分布, 较容易被破碎而释气, 石英 09SZ34 Q 真空击碎实验中开始的 8 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(图 4a), 表明最先从矿物裂隙释出的次生包裹体含有大

量过剩 ^{40}Ar 。随着实验的进行, 所分析的气体逐渐过渡为次生、原生包裹体释气的混合, 表观年龄逐步下降。实验最后的第 11~20 阶段年龄坪趋于平坦(图 4a), 以原生包裹体为主要释气贡献形成年龄坪, 坪年龄为 (152.3 ± 1.0) Ma, 相应的 10 个数据点形成了一条高度线性相关的反等时线(图 4b), 等时线年龄 (152.3 ± 5.7) Ma, 与其坪年龄一致。反等时线的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初始值为 291.7 ± 8.1 , 与现代大气氩比值 295.5 非常接近, 表明年龄坪对应阶段释出的原生包裹体不含过剩 ^{40}Ar , 所获得的等时线年龄和坪年龄代表了石英原生包裹体的年龄。

在 K-Cl- ^{40}Ar 的图解(图 6)上, 也能明显反映出次生、原生包裹体性质差异。从图 6 可以清楚的看到次生、原生包裹体的数据点表现出明显不同的两组分布。5~8 阶段数据点(空心的数据点)比较分散且都与 $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ 有明显的相关性, 这是因为次生包裹体中的过剩 ^{40}Ar 与 Cl 存在相关性。而 11~20 阶段原生包裹体释气阶段的数据点(实心的数据点)很集中, $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$ 值基本保持不变, 数据点不随 $^{38}\text{Ar}_{\text{Cl}}$ 值变化。表明原生包裹体不含过剩 ^{40}Ar , 其年龄代表了成矿流体的真实年龄。

本文对柿竹园多金属矿床含石英脉的石英进行 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 真空击碎分析, 得到石英原生包裹体年龄 (152.3 ± 1.0) Ma, 同时获得共生白云母年龄 (153.7 ± 0.9) Ma, 从而确定了柿竹园多金属矿床的成矿年龄为 ~ 153 Ma, 与前人已有年龄结果一致^[17-19], 充分证明了石英原生包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄是真实可靠的。

4.2 成矿后流体活动与钾长石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄

近年来实验研究发现, 在真空击碎分析过程中, 有些样品最初几个阶段的数据点也可以呈线性分布, 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^[14,25,26,30]。本次研究在 K-Cl- ^{40}Ar 的相关性图解(图 6)上计算得到了石英的次生包裹体年龄为 ~ 100 Ma。钾长石 09SZ34 Kfs 第 6~14 阶段坪年龄 (100.3 ± 0.5) Ma (图 5a), 对应的等时线年龄为 (100.4 ± 0.8) Ma, 与石英的次生包裹体年龄一致, 晚于石英中的原生包裹体年龄(~ 150 Ma)。 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄测定结果与野外地质现象(钾长石脉切穿网脉状云英岩, 图 2)相符。石英次生流体包裹年龄与钾长石脉年龄一致, 指示了成矿后一期流体活动。

此外, 钾长石 09SZ34 Kfs 激光阶段加热实验开始的低温阶段(1~5)形成了一段短的马鞍形年龄谱

(图 5a), 表明样品在低温阶段含有过剩 ^{40}Ar 。以 2~4 阶段 3 个数据点形成等时线的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初始值 617.6 重新扣除空气氩后, 低温阶段也得到了一段平坦的年龄坪(图 5a)(黑色虚线坪), 坪年龄为 (91.1 ± 0.5) Ma, 对应的等时线年龄为 (91.1 ± 0.5) Ma。这个年龄可能是有意义的, 记录了钾长石形成后裂隙中捕获流体的年龄为 ~91 Ma, 也与 Yin *et al.*^[19] 得到柿竹园矿床晚期石英脉中绢云母年龄 92 Ma 相近。

已有研究表明, 华南地区在中生代发生广泛发育多期次的岩浆-火山活动^[31-32], 并伴随着 3 次大规模成矿作用(170~150、140~125、110~80 Ma)^[33]。柿竹园矿床成矿后存在的多期流体活动, 可能与中生代晚期的岩浆活动有关。

4.3 流体来源与过剩 ^{40}Ar

石英 09SZ34 Q 原生包裹体的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 初始值为 291.7 ± 8.1 , 与现代大气氩初始值 295.5 接近, 表明成矿流体中不含过剩 ^{40}Ar 。柿竹园流体包裹体 $\delta^{18}\text{O}$ 的研究表明早期的原始成矿流体为原生岩浆水^[15,34], 而来源于深部的岩浆水应该含过剩 ^{40}Ar ^[35]。Turner^[36] 认为深部流体中富含过剩 ^{40}Ar 可能通过断裂逃逸到大气中去, 或者大气降水沿断裂加入、与不含钾的碳酸盐岩围岩发生水岩反应以及流体沸腾作用使气相逸出。

柿竹园矿区在燕山早期第二次岩体(γ_5^{2b})侵入时, 矿区处于相对开放环境, 从局部断裂带来大气降水的加入^[37]。网脉状云英岩-夕卡岩()的 $\delta^{18}\text{O}$ 组成靠近于大气降水线也表明流体为岩浆水与大气降水混合^[38]。此外, 柿竹园流体包裹体研究资料中, 从不同温度下气体与流体包裹体的共存表明, 成矿过程中曾有过不只一次的沸腾^[39]。因此柿竹园成矿作用中大气降水的加入和流体沸腾作用可能是导致石英中原生包裹体不含过剩 ^{40}Ar 的主要原因。

5 结 论

(1) 柿竹园多金属矿床主期成矿作用发生在 ~153 Ma, 属华南中生代晚侏罗世大规模成矿作用高峰期的产物。

(2) 矿石中白云母激光阶段加热法得到的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄和石英真空击碎法得到的原生包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄完全一致, 代表矿床的成矿年龄, 证明石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年是行之有效的矿床定年方法。

(3) 柿竹园多金属矿床含石英脉形成后, 可能受到至少两次后期流体活动的影响。但尽管如此, 石英流体包裹体 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年仍然给出可信的原生包裹体年龄信息, 表明石英原生流体包裹体具有很强的封闭性, 是进行年代学研究和物质组分研究的良好对象。

(4) K-Cl- ^{40}Ar 相关图解是常规 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 等时线图解之外的另一种 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年分析数据处理方式, 不仅可以获得次生包裹体的年龄, 也可以获得原生包裹体年龄。

三位评审专家对稿件提出了建设性的修改意见, 对改进文章质量起到了重要作用, 在此表示衷心的感谢。

参考文献(References):

- [1] Schandl E S, Gorton M P. A textural and geochemical guide to the identification of hydrothermal monazite: Criteria for selection of samples for dating epigenetic hydrothermal ore deposits[J]. *Econ Geol*, 2004, 99(5): 1027-1035.
- [2] Pelletier E, Cheilletz A, Gasquet D, Mouttaqi A, Annich M, El Hakour A, Delouie E, Féraud G. Hydrothermal zircons: A tool for ion microprobe U-Pb dating of gold mineralization (Tamlalt-Menhouhou gold deposit — Morocco)[J]. *Chem Geol*, 2007, 245(3/4): 135-161.
- [3] Li J W, Deng X D, Zhou M F, Liu Y S, Zhao X F, Guo J L. Laser ablation ICP-MS titanite U-Th-Pb dating of hydrothermal ore deposits: A case study of the Tonglushan Cu-Fe-Au skarn deposit, SE Hubei Province, China[J]. *Chem Geol*, 2010, 270(1-4): 56-67.
- [4] Luck J M, Allegre C J. The study of molybdenites through the ^{187}Re - ^{187}Os chronometer[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1982, 61(2): 291-296.
- [5] Stein H J, Sundblad K, Markey R J, Morgan J W, Motuza G. 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[J]. *Miner Deposita*, 1998, 33(4): 329-345.
- [6] Stein H J, Markey R J, Morgan J W, Hannah J L, Schersten A. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works[J]. *Terra Nova*, 2001, 13(6): 479-486.
- [7] Du A D, Wu S Q, Sun D Z, Wang S X, Qu W J, Markey R, Stain H, Morgan J, Malinovskiy D. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenites HLP and JDC[J]. *Geostand Geoanal Res*, 2004, 28(1): 41-52.
- [8] Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, Large R R, Garven G, Allen C R, Gutzmer J, Walters S G. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective[J]. *Econ Geol*, 2005, 100th Anniversary Volume: 561-607.

- [9] 邱华宁, 戴樟谟. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法测定矿流体包裹体年龄[J]. 科学通报, 1989, 34(9): 687-687.
Qiu Huaning, Dai Tongmo. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ technique for dating the fluid inclusions of quartz from a hydrothermal deposit[J]. Chinese Sci Bull, 1989, 34(22): 1887-1890.
- [10] 邱华宁, 戴樟谟, 蒲志平, 李朝阳, 陈晓钟. 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[J]. 科学通报, 1994, 39(3): 257-260.
Qiu Huaning, Dai Tongmo, Pu Zhiping, Li Chaoyang, Chen Xiaozhong. Mineralizing age of the Shangmanggang gold deposit dated by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ technique on the vein quartz by crushing in vacuum[J]. Chinese Sci Bull, 1994, 39(3): 257-260 (in Chinese).
- [11] 邱华宁, 孙大中, 朱炳泉, 常向阳. 东川铜矿床同位素地球化学研究: Pb-Pb、 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 法成矿年龄测定[J]. 地球化学, 1997, 26(2): 44-50.
Qiu Hua-ning, Sun Da-zhong, Zhu Bing-quan, Chang Xiang-yang. Isotope geochemistry study of Dongchuan copper deposits in middle Yunnan Province, SW China: Dating the ages of mineralizations by Pb-Pb and $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ methods[J]. Geochimica, 1997, 26(2): 44-50 (in Chinese with English abstract).
- [12] 邱华宁, Wijbrans J R, 李献华, 朱炳泉, 朱崇林, 曾保成. 东川式层状铜矿 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 成矿年龄测定[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(4): 358.
Qiu Hua-ning, Wijbrans J R, Li Xian-hua, Zhu Bing-quan, Zhu Chong-lin, Zeng Bao-cheng. $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ dating for the mineralization ages of the Dongchuan-type layered copper deposits, Yunnan[J]. Bull Mineral Petrol Geochem, 2001, 20(4): 358 (in Chinese with English abstract).
- [13] Qiu H N, Wijbrans J R. 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[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70(9): 2354-2370.
- [14] Qiu H N, Jiang Y D. Sphalerite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing and stepwise heating techniques[J]. Earth Planet Sci Lett, 2007, 256(1/2): 224-232.
- [15] 王昌烈, 罗仕徽, 胥友志, 孙一虹, 谢慈国, 张重铭, 徐文光, 任湘眉. 柿竹园锡钨钼铋多金属矿床地质[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 1-173.
Wang Chang-lie, Luo Shi-hui, Xu You-zhi, Sun Yi-hong, Xie Ci-guo, Zhang Chong-ming, Xu Wen-guang, Ren Xiang-mei. Geology of the Shizhuyuan Tungsten-Polymetallic Deposit[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 1-173 (in Chinese with English abstract).
- [16] 毛景文, 李红艳, Guy B, Raimbault L. 湖南柿竹园砂卡岩-云英岩型 W-Sn-Mo-Bi 矿床地质和成矿作用[J]. 矿床地质, 1996, 15(1): 1-15.
Mao Jing-wen, Li Hong-yan, Guy B, Raimbault L. Geology and metallogeny of the Shizhuyuan skarn-greisen W-Sn-Mo-Bi deposit, Hunan Province[J]. Mineral Deposit, 1996, 15(1): 1-15 (in Chinese with English abstract).
- [17] 李红艳, 毛景文, 孙亚利, 邹晓秋, 何红蓼, 杜安道. 柿竹园钨多金属矿床的 Re-Os 同位素等时线年龄研究[J]. 地质论评, 1996, 42(3): 261-267.
Li Hong-yan, Mao Jing-wen, Sun Ya-li, Zou Xiao-qiu, He Hong-liao, Du An-dao. Re-Os isotopic chronology of molybdenites in the Shizhuyuan polymetallic tungsten deposit, southern Hunan[J]. Geol Rev, 1996, 42(3): 261-267 (in Chinese with English abstract).
- [18] Li X H, Liu D Y, Sun M, Li W X, Liang X R, Liu Y. Precise Sm-Nd and U-Pb isotopic dating of the supergiant Shizhuyuan polymetallic deposit and its host granite, SE China[J]. Geol Mag, 2004, 141(2): 225-231.
- [19] Yin J W, Kim S J, Lee H K, Itaya T. K-Ar ages of plutonism and mineralization at the shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo deposit, Hunan Province, China[J]. J Asian Earth Sci, 2002, 20(2): 151-155.
- [20] 邱华宁. 新一代 Ar-Ar 实验室建设与发展趋势: 以中国科学院广州地球化学研究所 Ar-Ar 实验室为例[J]. 地球化学, 2006, 35(2): 133-140.
Qiu Hua-ning. Construction and development of new Ar-Ar laboratories in China: Insight from GV-5400 Ar-Ar laboratory in Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences[J]. Geochimica, 2006, 35(2): 133-140 (in Chinese with English abstract).
- [21] Koppers A A. ArArCALC — Software for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age calculations[J]. Comput Geosci, 2002, 28(5): 605-619.
- [22] 张凡, 邱华宁, 贺怀宇, 杨列坤, 苏菲, 王英, 吴林. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代学数据处理软件 ArArCALC 简介[J]. 地球化学, 2009, 38(1): 53-56.
Zhang Fan, Qiu Hua-ning, He Huai-yu, Yang Lie-kun, Su Fei, Wang Ying, Wu Lin. Brief introduction to ArArCALC — Software for data reduction in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology[J]. Geochimica, 2009, 38(1): 53-56 (in Chinese with English abstract).
- [23] Turner G, Wang S. Excess argon, crustal fluids and apparent isochrons from crushing K-feldspar[J]. Earth Planet Sci Lett, 1992, 110(1-4): 193-211.
- [24] 王松山. 氯对 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年的制约及数据处理[J]. 地质科学, 1992 (4): 369-378.
Wang Song-shan. Constraints of chlorine on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating and calculation of high-precise $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages[J]. Sci Geol Sinica, 1992 (4): 369-378 (in Chinese with English abstract).
- [25] Jiang Y D, Qiu H N, Xu Y G. 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[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2012, 84: 369-379.
- [26] Bai X J, Wang M, Jiang Y D, Qiu H N. Direct dating of tin-tungsten mineralization of the Piaotang tungsten deposit, South China, by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progressive crushing[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2013, 114: 1-12.
- [27] 邱华宁. 流体包裹体 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 计时技术及其矿床定年应用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(2): 3-10.
Qiu Hua-ning. $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ techniques for dating the fluid inclusions by crushing in vacuum and its developing applications on determining the mineralizing ages of the ore deposits[J]. Bull Mineral Petrol Geochem, 1999, 18(2): 3-10

- (in Chinese with English abstract).
- [28] 邱华宁, 朱炳泉, 孙大中. 东川铜矿硅质角砾 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 定年探讨[J]. 地球化学, 2000, 29(1): 21-27.
Qiu Hua-ning, Zhu Bing-quan, Sun Da-zhong. $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ dating techniques for a hydrothermal siliceous breccia sample from the Luoxue Mine, Dongchuan Copper Deposits, Yunnan, by crushing in vacuum and then by stepped heating on its powders[J]. Geochimica, 2000, 29(1): 21-27 (in Chinese with English abstract).
- [29] 邱华宁, Wijbrans J R. 南大别山碧溪岭榴辉岩加里东期 Ar-Ar 年代学信息[J]. 地球化学, 2005, 34(5): 417-427.
Qiu Hua-ning, Wijbrans J R. Caledonian Ar-Ar age message of the Bixiling ultrahigh-pressure metamorphic eclogites in southern Dabieshan[J]. Geochimica, 2005, 34(5): 417-427 (in Chinese with English abstract).
- [30] 蒋映德, 邱华宁, 肖慧娟. 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[J]. 岩石学报, 2006, 22(10): 2425-2430.
Jiang Ying-de, Qiu Hua-ning, Xiao Hui-juan. Preliminary investigation of sphalerite $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ dating by crushing in vacuum: A case study from the Fankou Pb-Zn deposit, Guangdong Province[J]. Acta Petrol Sinica, 2006, 22(10): 2425-2430 (in Chinese with English abstract).
- [31] 李献华. 华南白垩纪岩浆活动与岩石圈伸展——地质年代学与地球化学限制[M]//中国科学院地球化学研究所. 资源环境与可持续发展. 北京: 科学出版社, 1999: 264-275.
Li Xian-hua. Cretaceous magmatism and lithosphere extension in South China: The geochronology and geochemistry constraints[M]//Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. Resource Environment and Sustaining Development. Beijing: Science Press, 1999: 264-275 (in Chinese with English abstract).
- [32] 华仁民, 陈培荣, 张文兰, 姚军明, 林锦富, 张展适, 顾晟彦. 南岭与中生代花岗岩类有关的成矿作用及其大地构造背景[J]. 高校地质学报, 2005, 11(3): 291-304.
Hua Ren-min, Chen Pei-rong, Zhang Wen-lan, Yao Jun-ming, Lin Jing-fu, Zhang Zhan-shi, Gu Sheng-yan. Metallogenesis and their geodynamic settings related to Mesozoic granitoids in the Nanling Range[J]. Geol J China Univ, 2005, 11(3): 291-304 (in Chinese with English abstract).
- [33] 毛景文, 谢桂青, 李晓峰, 张长青, 梅燕雄. 华南地区中生代大规模成矿作用与岩石圈多阶段伸展[J]. 地学前缘, 2004, 11(1): 45-56.
Mao Jing-wen, Xie Gui-qing, Li Xiao-feng, Zhang Chang-qing, Mei Yan-xiong. Mesozoic large scale mineralization and multiple lithospheric extension in South China[J]. Earth Sci Front, 2004, 11(1): 45-56 (in Chinese with English abstract).
- [34] 毛景文, 李红艳, 宋学信, 芮柏, 胥友志, 王登红, 蓝晓明, 张景凯. 湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床地质与地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1998: 1-215.
Mao Jing-wen, Li Hong-yan, Song Xue-xin, Rui Bo, Xu You-zhi, Wang Deng-hong, Lan Xiao-ming, Zhang Jing-kai. Geology and Geochemistry of the Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi Polymetallic Deposit, Hunan, China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998: 1-215 (in Chinese with English abstract).
- [35] Burnard P G, Hu R, Turner G, Bi X W. Mantle, crustal and atmospheric noble gases in Ailaoshan Gold deposits, Yunnan Province, China[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63(10): 1595-1604.
- [36] Turner G. Hydrothermal fluids and argon isotopes in quartz veins and cherts[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1988, 52(6): 1443-1448.
- [37] 张理刚. 湖南东坡千里山花岗岩和钨多金属矿床稳定同位素地球化学[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1989, 9(3): 259-267.
Zhang Li-gang. Stable isotope geochemistry of Qianlishan granites and tungsten-polymetallic deposits in Dongpo area, Hunan[J]. J Guilin Inst Technol, 1989, 9(3): 259-267 (in Chinese with English abstract).
- [38] Lu H Z, Liu Y M, Wang C L, Xu Y Z, Li H Q. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan Province, China[J]. Econ Geol Bull Soc Econ Geol, 2003, 98(5): 955-974.
- [39] 刘义茂, 王昌烈, 胥友志, 卢焕章, 康卫清, 曾提. 柿竹园超大型钨多金属矿床的成矿条件与成矿模式[J]. 中国科学(D 辑), 1998, 28(S2): 49-56.
Liu Yimao, Wang Changlie, Xu Youzhi, Lu Huanzhang, Kang Weiqing, Zeng Ti. Metallogenic condition and model of the giant Shizhuyuan tungsten polymetallic deposit [J]. Sci China (D), 1998, 28(S2): 49-56 (in Chinese).