

锡石 U-Pb 同位素体系的封闭性 及其测年的可靠性分析

张东亮^{1, 2)}, 彭建堂*^{1, 3)}, 胡瑞忠¹⁾, 袁顺达⁴⁾, 郑德顺⁵⁾

1) 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002;

2) 中国科学院研究生院, 北京, 100049; 3) 中南大学地球科学与信息物理学院, 长沙, 410083;

4) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037; 5) 河南理工大学资源环境学院, 河南焦作, 454000

内容提要:锡石是各种不同类型锡矿床中最重要的矿石矿物,其 U-Pb/Pb-Pb 同位素年代学研究对于精确厘定锡矿床的成矿时代以及进一步揭示其矿床成因等具有重要意义。本文通过计算锡石中 Pb 的扩散参数,从扩散动力学角度对 U-Pb 同位素体系的封闭性进行了研究,探讨了不同温度条件下锡石对其所含 U-Pb 同位素信息的保存能力。研究表明,锡石对 U-Pb 的封闭温度比较高,故在大多数地质环境条件下锡石中的 U-Pb 同位素体系容易保持封闭状态;与常用的其它同位素定年体系相比,锡石中的 U-Pb 同位素体系不易因扩散迁移导致同位素信息丢失。本研究为锡石 U-Pb 同位素定年方法的可靠性提供了理论依据,这对促进我国成矿年代学的发展具有十分重要的意义。

关键词:锡石;U-Pb 测年;封闭性;扩散作用

成矿年龄的精确测定对于理解矿床的形成过程、确定矿床成因以及进一步指导找矿等都具有十分重要的意义。目前关于锡矿床成矿年龄的确定,主要是以测定与锡有关的花岗岩的结晶年龄(如锆石 U-Pb 法、云母 Ar-Ar 法、全岩 Rb-Sr 法等, Pimentel et al., 1991; Poller et al., 2002; 毛景文等, 2004; 马丽艳等, 2005; 蔡明海等, 2006; 李华芹等, 2006)或借助脉石矿物的同位素年龄数据(如金云母的 Ar-Ar 法, 彭建堂等, 2007)等来制约。由于不同研究者选择的测试矿物对象及测试方法不同,所得同一矿床的成矿年龄有时会在很大差异,从而导致对矿床成因的不同认识。如湖南芙蓉超大型锡矿床,不同研究者所得年龄数据存在明显差异,所得矿床的成因认识也不尽相同(王登红等, 2003; 毛景文等, 2004; 马丽艳等, 2005; 彭建堂等, 2007); 广西大厂和云南个旧超大型锡矿床也因为成矿时代的不确定性,导致对其矿床成因长期存在花岗岩浆热液成矿与同生沉积-喷气成因的激烈争论(汪志芬, 1983; 陈毓川等, 1985; 韩发等, 1997; 周建平等, 1999; 王登红等, 2004; 黎应书等, 2009)。

矿石矿物的结晶年龄可直接代表成矿年龄,对

其直接进行定年是获取矿床形成时间的最有效手段。近年来,利用矿石矿物对热液矿床进行同位素定年的研究取得了很大的进展,如白钨矿 Sm-Nd (Bell et al., 1989; Kempe et al., 2001; Peng et al., 2003)、辉钼矿 Re-Os (Stein et al., 2001; Peng et al., 2006)以及锰钨矿 U-Pb (Romer and Lüder, 2006)同位素体系等已被广泛应用。

锡石属于四方晶系金红石族矿物,其晶格中通常可容纳较高含量的 U (Gulson and Jones, 1992; Yuan et al., 2008),而且该矿物的结构与性质比较稳定,结晶以后不易受到后期热液蚀变作用的影响 (Jiang et al., 2004),故锡石具有很好的 U-Pb 定年潜力。此外,与脉石矿物、蚀变矿物(如锆石)以及全岩的同位素定年相比,用矿石矿物锡石进行同位素定年对于准确反映锡矿床的形成时间更具有优越性 (Gulson and Jones, 1992)。因此,锡石是锡矿床最理想的定年矿物之一,对其进行同位素年代学研究是精确获取锡矿床形成时间的最佳途径。自 Marini and Botelho (1986)首次提出利用锡石 U-Pb/Pb-Pb 同位素体系测定锡矿床的形成时间以来,该方法先后被国内外学者应用于不同锡矿床的成矿年

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号 41073036, 40903020, 40902033)的成果。

收稿日期:2010-08-23;改回日期:2011-06-01;责任编辑:章雨旭。

作者简介:张东亮,男,1979年生。博士研究生,地球化学专业。Email: dlzh04@mails.ucas.ac.cn;通讯作者:Email: jtpeng@126.com。

代学研究 (Gulson and Jones, 1992; Sparrenberger and Tassinari, 1999; 刘玉平等, 2007; Yuan et al., 2008)。

在理论上, 同位素定年最重要的前提条件是矿物结晶后矿物中该同位素体系始终处于封闭状态。然而迄今为止, 很少有人对锡石中 U-Pb 体系的封闭性进行探讨, 不同地质环境条件下锡石中 U-Pb 的保存能力如何, 目前也很不清楚, 这严重制约了对锡石 U-Pb/Pb-Pb 定年可靠性的判断, 阻碍了锡矿床成矿年代学的发展。已有的研究表明, 矿物内部的微量元素及其同位素信息能否有效保存, 主要取决于其扩散性质 (张东亮等, 2009), 因此本文拟探讨锡石中 U-Pb 的扩散行为及其在不同地质环境条件下的封闭性, 试图从扩散动力学角度揭示不同地质条件下锡石中 U-Pb 的保存能力, 为锡石 U-Pb/Pb-Pb 同位素定年方法提供理论依据。

1 锡石中 U-Pb 的扩散作用

扩散作用是元素最重要的地球化学行为之一, 它制约着矿物颗粒与周围介质之间微量元素及其同位素迁移的时间及空间尺度 (Chakraborty, 2006), 对矿物晶格中蕴含的能够反映矿物演化历史和生长历史的化学及同位素信息记录有着十分重要的影响 (Westcott, 1966; Wright et al., 1995; Ganguly, 2002; Tirone et al., 2005), 是定量评价矿物对元素封闭性的基础 (Dodson, 1973; Ganguly et al., 1998; Ganguly and Tirone, 1999)。因此, 从扩散动力学角度对不同温度条件下锡石中 U、Pb 的迁移行为进行研究, 可为评价锡石 U-Pb 测年方法的可靠性提供理论依据。

前人对不同矿物中 U 和 Pb 扩散作用的实验研究表明, U 在矿物晶格中具有极强的保存能力, 且在相同条件下扩散速率远小于 Pb (Cherniak et al., 1991, 1997; Lee et al., 1997; Van Orman et al., 1998; Cherniak and Watson, 2000; Cherniak, 2001, 2005)。因此, 矿物中 U-Pb 体系能否保持封闭以及其同位素记录能否有效保存下来主要取决于 Pb, 故本文拟着重讨论 Pb 在锡石中的扩散行为。

众所周知, 矿物晶格中离子的扩散行为服从 Arrhenius 定律 (Dodson, 1973):

$$D = D_0 \exp(-E/RT)$$

$$\text{或 } \ln D = \ln D_0 - E/RT \quad (1)$$

式中 D 代表扩散系数, D_0 (cm^2/s) 与 E (kJ/mol) 分别为指数前因子和扩散活化能, T (K) 为绝对温度,

R 为气体常数。该定律认为 E 和 D_0 是与温度及物质浓度无关的常数, 称之为扩散参数。Dowty (1980) 的研究显示, 阴离子空隙度 Z_A (%) 单位矿物晶胞内未被阴离子占据空间的百分比) 能直接衡量矿物晶格内部原子堆积紧密程度, 对离子的扩散迁移起着至关重要的制约作用。在此基础上, Zhao and Zheng (2007) 通过分析 Pb 在不同矿物中的扩散行为得出, 在没有实验测定数据的情况下可用以下方程来计算不同矿物中 Pb 的扩散参数:

$$\log D = 12.28 - 80.37 \times 10^3/T + (-0.25 + 1.09 \times 10^3/T) Z_A \quad (2)$$

根据锡石的晶格参数和离子半径 (Shannon, 1976; 潘兆槽, 1993), 可计算出锡石的阴离子空隙度 Z_A (%) 为 57.43。借助方程 (2) 以及笔者等计算得到的 Z_A 值, 可得到 Pb 在锡石中扩散的活化能 E 为 340 (kJ/mol), 指数前因子 D_0 为 8.37×10^{-3} (cm^2/s), 即 Pb 在锡石中扩散的 Arrhenius 方程可表达为: $D = 8.37 \times 10^{-3} \text{Exp}[(340\text{kJ}/\text{mol})/RT]$ cm^2/s (图 1)。借助这一结果, 我们可在不同尺度上对地质演化过程中 Pb 同位素信息的保存能力进行探讨。

2 锡石中 Pb 的封闭温度

判断表面年龄是否代表晶体的结晶年龄, 或者反映的时刻矿物内部的微量元素及其同位素组分是否已经固定下来, 就需要准确定量矿物对元素有效封闭的温度。封闭温度 (T_c) 指矿物与周围介质之间某一元素的扩散交换行为有效停止 (即在矿物中的浓度被有效固定下来) 时刻的温度, 该时刻与表面年龄所反映的时间应是一致的 (Dodson, 1973; Wright et al., 1995)。在缓慢冷却体系中, 封闭温度

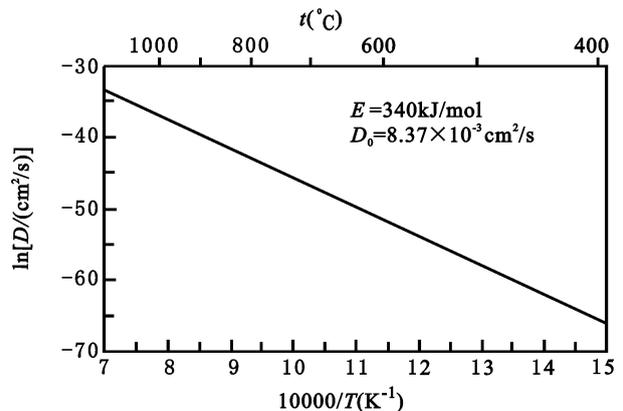


图 1 锡石中 Pb 扩散的 Arrhenius 图解

Fig. 1 Arrhenius plot of Pb diffusion in cassiterite

可用 Dodson 公式来计算 (Dodson, 1973, 1986):

$$T_c = \frac{E/R}{\ln\left(-\frac{ART_c^2 D_0/\alpha^2}{E(dT/dt)}\right)} \quad (3)$$

式中 A 是几何常数,对于球形几何体、柱面体、面状体分别取值为 55、27、8.7; dT/dt 为所处体系的冷却速率; α 为有效扩散半径; E 、 D_0 及 R 与 Arrhenius 定律中的含义一致。由晶体颗粒表面向内,不同深度的封闭温度是不同的,因此用 Dodson 公式计算出来的结果是矿物不同部分封闭温度的加权平均值。但正如 Cherniak (2003, 2006) 所指出的,对于粒径为毫米级的晶体颗粒,在 dT/dt 为 $1 \sim 10^\circ\text{C}/\text{Ma}$ 的冷却体系中,除了非常窄的外表层,其它部分的封闭温度与平均封闭温度之间的差别通常不大,一般在数十度 ($^\circ\text{C}$) 以内。笔者借助公式 (3),即 Dodson 公式,和本文获得的锡石中 Pb 的扩散参数,对不同冷却条件下锡石中 Pb 的封闭温度进行了探讨 (图 2)。通过对比可知,对于相同扩散半径的锡石颗粒,Pb 的封闭温度随冷却条件的变化并不大 (dT/dt 变化一个数量级 T_c 波动仅在数度以内)。

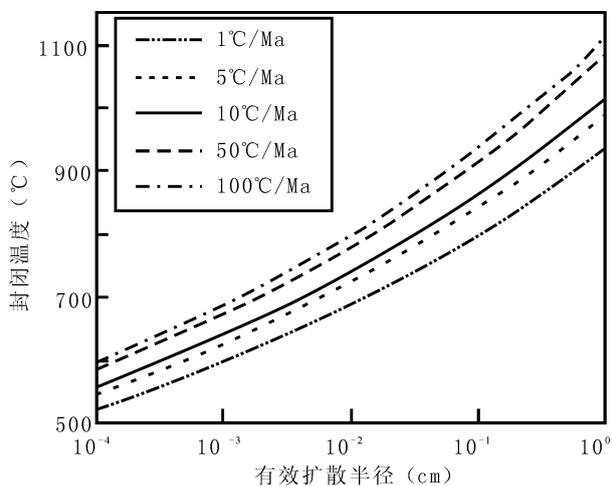


图 2 不同冷却条件下锡石中 Pb 的封闭温度随有效扩散半径变化的图解

Fig. 2 Closure temperatures for Pb in cassiterite at different cooling rates as a function of effective diffusion radius

因此,本文对 $1^\circ\text{C}/\text{Ma}$ 和 $10^\circ\text{C}/\text{Ma}$ 两种冷却条件下,锡石中 Pb 的封闭温度随有效扩散半径的变化情况进行了理论模拟,并将其与锆石和金红石中 Pb 以及磷灰石中 Sr 的封闭温度变化进行了比较 (图 3)。在冷却速率为 $10^\circ\text{C}/\text{Ma}$ 的体系中,有效扩散半径为 $1\mu\text{m}$ 的锡石颗粒中 Pb 的封闭温度为 560°C ,

1mm 级的锡石颗粒中 Pb 的封闭温度为 860°C ; 相同条件下 Pb 在锆石中的封闭温度分别为 810°C 和 1100°C ,在金红石中分别为 450°C 和 780°C ,而磷灰石中 Sr 的封闭温度更低。当冷却速率为 $1^\circ\text{C}/\text{Ma}$ 时,有效扩散半径 $1\mu\text{m}$ 的锡石颗粒中 Pb 的封闭温度为 520°C , 1mm 级的锡石颗粒中封闭温度为 790°C ; 相同条件下锆石中 Pb 的封闭温度分别为 770°C 和 1050°C ,金红石中分别为 410°C 和 705°C 。由此可知,Pb 在锡石中的封闭温度是相当高的。

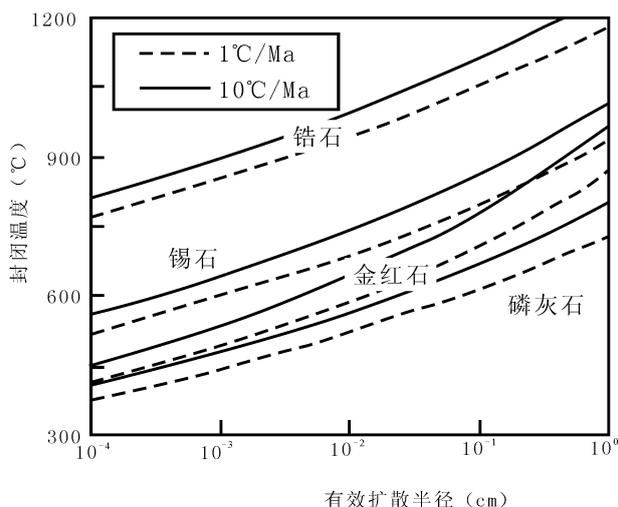


图 3 锡石中 Pb 的封闭温度与锆石、金红石的中 Pb 及磷灰石中 Sr 的比较 (锆石、金红石以及磷灰石中元素的扩散数据分别来自文献 Cherniak and Ryerson, 1993; Cherniak, 2000; Cherniak and Watson, 2000)

Fig. 3 Comparison of T_c for Pb in cassiterite and for Pb and Sr in other minerals (Diffusion data of apatite, rutile and zircon cited from Cherniak and Ryerson, 1993; Cherniak, 2000; Cherniak and Watson, 2000)

大量的流体包裹体测温资料显示,我国大多数锡矿床中锡石的形成温度均小于 500°C ,主要集中在 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间 (陈毓川等, 1985; 李荫清和陈伟十, 1989; Lu et al., 2003; 双燕等, 2009)。因此,结合本文的理论计算可知,在锡矿床的形成过程中,矿石中的锡石内部 U-Pb 体系容易保持封闭,即处于有效固定状态,一般不会因为固态扩散而丢失。故在大多数地质环境中,锡石中 U-Pb 的同位素信息能较长时间的保存。

3 锡石颗粒中 Pb 的保存能力

在地质演化的热力学过程中,矿物晶格中的微量元素及其同位素往往会发生迁移,在矿物与周围介质之间重新分配,致使其所蕴含的地质信息发生

变化甚至丢失,这种重新分配的扰动范围与扩散作用是直接相关的(Farver and Giletti, 1989; Cherniak and Watson, 1994)。评价扩散作用对矿物颗粒内部微量组分特征的影响,可用一个简单模型 Dt/α^2 来衡量(把矿物颗粒看作半径为 α 的球体, D 为扩散系数, t 为时间), $Dt/\alpha^2 = 0.03$ 为矿物颗粒核心处的元素信息不受扩散作用影响的临界条件:当 $Dt/\alpha^2 \leq 0.03$ 时,其核心处元素的浓度不变;而当 $Dt/\alpha^2 > 0.03$ 时,其核心处元素的浓度将受扩散作用的影响(Crank, 1975)。

在此笔者利用该模型对锡石中 Pb 的分布受扩散作用的影响情况进行了探讨(图4)。对于半径为 $10\mu\text{m}$ 的锡石颗粒,其核心部位 Pb 的信息记录在 750°C 温度下可保存 0.026 Ma 而不受扩散作用的影响,而在 600°C 下可保存 25Ma 左右;1mm 级别的颗粒,其核心部位的 Pb 信息记录在 800°C 条件下可保存 40Ma 左右,在 680°C 温度下能保存的时间超过了地球的年龄。因此,除非经受温度特别高或长时间持续的热事件,否则毫米级的锡石颗粒中 Pb 的同位素信息能长期保存而不受扩散迁移的影响。

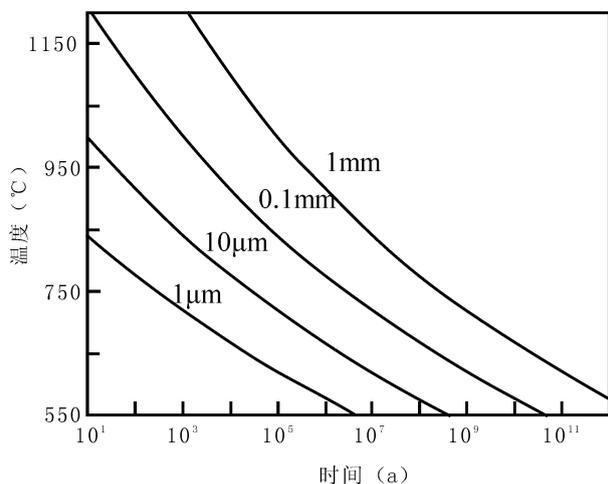


图4 不同粒径的锡石颗粒中心 Pb 信息能够保存的时间随温度的变化图解

Fig. 4 Preservation time of Pb in different cassiterite grains as a function of temperature

4 不同体系扩散行为的比较

与 U-Pb 同位素体系一样, Rb-Sr、K-Ar 等也是重要的地质年代学工具,因此,为了便于更直观地说明问题,本文借助前人获得的磷灰石中 Sr、锆石中 Pb、石英中 Ar 等的扩散数据(Cherniak and Ryerson, 1993; Cherniak and Watson, 2000; Watson and

Cherniak 2003)以及本次得到的锡石中 Pb 的扩散参数,对这些常用的同位素定年体系的扩散速率进行了比较(图5)。通过比较可知,在低于 730°C 温度下, Sr 在磷灰石中的扩散速率要小于石英中的 Ar, 而锡石中 Pb 的扩散速率又远小于磷灰石的 Sr, 但锡石中 Pb 的扩散速率要高于锆石(图5), 这表明锡石的 U-Pb 同位素体系封闭状态良好, 受扩散作用的影响很小, 锡石 U-Pb/Pb-Pb 同位素测年应是一种可靠的定年手段。

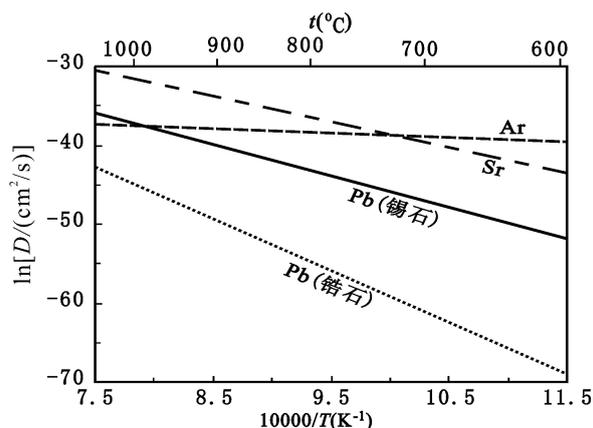


图5 不同扩散体系扩散速率的比较

Fig. 5 Comparison of Pb, Sr and Ar diffusion in cassiterite and other minerals

5 结语

利用矿石矿物直接测定矿床的形成时代是成矿年代学研究的前沿和热点。锡石作为各种类型锡矿床中最重要的矿石矿物,对其直接进行 U-Pb/Pb-Pb 同位素测年是确定锡成矿时间的最有效途径。本文通过理论计算获得了锡石中 Pb 的扩散参数,在此基础上,从不同尺度对锡石中 U-Pb 体系的封闭温度以及不同温度条件下其同位素信息的保存能力进行了探讨,并将其与常用的同位素定年体系的扩散性质进行了对比。结果表明, U-Pb 在锡石中的封闭温度较高,故其同位素信息在大多数地质条件下易保持封闭,不易受扩散作用的影响。本文工作定量研究了锡石中 U-Pb 同位素体系的封闭性,从扩散动力学角度为评价锡石 U-Pb/Pb-Pb 定年方法的可靠性提供了理论依据。

参 考 文 献 / References

蔡明海,何龙清,刘国庆,吴德成,黄惠明. 2006. 广西大厂锡矿田侵入岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及其意义. 地质论评, 52(3): 409

~414.

- 陈毓川, 黄民智, 徐珏, 艾永德, 李祥明, 唐绍华, 孟令库. 1985. 大厂锡石—硫化物多金属矿带地质特征及成矿系列. 地质学报, 59(3): 228~240.
- 韩发, 赵汝松, 沈建忠, Hutchinson R W. 1997. 大厂锡多金属矿床地质及成因. 北京: 地质出版社, 213.
- 李华芹, 路远发, 王登红, 陈毓川, 杨红梅, 郭敬, 谢才富, 梅玉萍, 马丽艳. 2006. 湖南骑田岭芙蓉矿田成岩成矿时代的厘定及其地质意义. 地质论评, 52(1): 113~121.
- 李荫清, 陈伟十. 1989. 大厂锡矿的成矿流体. 岩石学报, 5(3): 12~24.
- 黎应书, 秦德先, 程细音, 郭宁宁, 罗曦, 谢阳, 邹滔. 2009. 个旧锡矿区印支期喷流热水沉积成矿的证据. 有色金属, 61(3): 120~125.
- 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. 岩石学报, 23(5): 967~976.
- 马丽艳, 路远发, 梅玉萍, 陈希清, 杨红梅. 2005. 湖南芙蓉锡矿田 Rb-Sr 同位素年龄及其地质意义. 地球学报, 26(增刊): 143~145.
- 毛景文, 李晓峰, Bernd Lehmann, 陈文, 蓝晓明, 魏绍六. 2004. 湖南芙蓉锡矿床锡石和有关花岗岩的⁴⁰Ar-³⁹Ar 年龄及其地球动力学意义. 矿床地质, 23(2): 164~175.
- 潘兆鲁. 1993. 结晶学及矿物学(下册). 北京: 地质出版社, 63~64.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 毕献武, 戴植谟, 李兆雨, 李晓敏, 双燕, 袁顺达, 刘世荣. 2007. 湖南芙蓉锡矿⁴⁰Ar-³⁹Ar 同位素年龄及其地质意义. 矿床地质, 26(3): 237~248.
- 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 苏文超, 朱长生. 2009. 湖南芙蓉锡多金属矿床成矿流体地球化学. 岩石学报, 25(10): 2588~2600.
- 王登红, 陈毓川, 陈文, 桑海清, 李华芹, 路远发, 陈开礼, 林枝茂. 2004. 广西南丹大厂超大型锡多金属矿床的成矿时代. 地质学报, 78(1): 132~138.
- 王登红, 陈毓川, 李华芹, 陈正宏, 余金杰, 路远发, 李奇岷. 2003. 湖南芙蓉锡矿的地质地球化学特征及找矿意义. 地质通报, 22(1): 50~56.
- 汪志芬. 1983. 关于个旧锡矿成矿作用的几个问题. 地质学报, 57(2): 154~163.
- 张东亮, 彭建堂, 胡瑞忠, 符亚洲. 2009. 矿物中元素扩散动力学研究及地质应用. 矿物学报, 29(4): 507~515.
- 周建平, 徐克勤, 华仁民, 赵懿英, 朱金初. 1999. 个旧等锡矿中沉积组构的发现与矿床成因新探. 自然科学进展, 9(5): 419~422.
- Bell K, Anglin C D, Franklin J M. 1989. Sm-Nd and Rb-Sr isotope systematics of scheelites: Possible implications for the age and genesis of vein-hosted gold deposits. *Geology*, 17(6): 500~504.
- Chakraborty S. 2006. Diffusion modeling as a tool for constraining timescales of evolution of metamorphic rocks. *Mineralogy and Petrology*, 88(1): 7~27.
- Cherniak D J. 2000. Pb diffusion in rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139(2): 198~207.
- Cherniak D J. 2001. Pb diffusion in Cr diopside, augite, and enstatite, and consideration of the dependence of cation diffusion in pyroxene on oxygen fugacity. *Chemical Geology*, 177(4): 381~397.
- Cherniak D J. 2003. REE diffusion in feldspar. *Chemical Geology*, 193(1): 25~41.
- Cherniak D J. 2005. Uranium and manganese diffusion in apatite. *Chemical Geology*, 219(4): 297~308.
- Cherniak D J. 2006. Pb and rare earth element diffusion in xenotime. *Lithos*, 88(1): 1~14.
- Cherniak D J, Lanford W A and Ryerson F J. 1991. Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford Backscattering techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6): 1663~1673.
- Cherniak D J and Ryerson F J. 1993. A study of strontium diffusion in apatite using Rutherford backscattering spectroscopy and ion implantation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(19): 4653~4662.
- Cherniak D J and Watson E B. 1994. A study of strontium diffusion in plagioclase using Rutherford backscattering spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23): 5179~5190.
- Cherniak D J, Hancher J M and Watson E B. 1997. Diffusion of tetravalent cations in zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127(4): 383~390.
- Cherniak D J and Watson E B. 2000. Pb diffusion in zircon. *Chemical Geology*, 172(1): 5~24.
- Crank J. 1975. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition. New York: Oxford University Press, 1~374.
- Dodson M H. 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 40(3): 259~274.
- Dodson M H. 1986. Closure profiles in cooling systems. *Materials Science Forum*, 7: 145~154.
- Dowty E. 1980. Crystal—chemical factors affecting the mobility of ions in minerals. *American Mineralogist*, 65(2): 174~182.
- Farver J R and Giletti B J. 1989. Oxygen and strontium diffusion kinetics in apatite and potential applications to thermal history determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(7): 1621~1631.
- Ganguly J. 2002. Diffusion kinetics in minerals: Principles and applications to tectono-metamorphic processes. *EMU Notes in Mineralogy*, 4(10): 271~309.
- Ganguly J, Tirone M and Hervig R L. 1998. Diffusion kinetics of samarium and neodymium in garnet, and a method for determining cooling rates of rocks. *Science*, 281: 805~807.
- Ganguly J and Tirone M. 1999. Diffusion closure temperature and age of a mineral with arbitrary extent of diffusion: theoretical formulation and applications. *Earth and Planetary Science Letters*, 170(1~2): 131~140.
- 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.
- Jiang Shaoyong, Yu Jimin and Lu Jianjun. 2004. Trace and rare-earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: implication for migmatite—hydrothermal fluid evolution and ore genesis. *Chemical Geology*, 209(3): 193~213.
- Kempe U, Belyatsky B V, Krymsky R S, Kremenetsky A A and Ivamov P A. 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.
- Lee J K W, Williams I S and David J E. 1997. Pb, U and Th diffusion in natural zircon. *Nature*, 390: 159~162.
- Lu Huanzhang, Liu Yimao, Wang Changlie, Xu Youzhi and Li Huaqin. 2003. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuyuan W—Sn—Bi—Mo—F skarn deposit, Hunan Province, China. *Economic Geology*, 98(5): 955~974.
- Marini O J and Botelho N F. 1986. A província de granitos estanferos de

- Goi S. *Revista Brasileira de Geociências*, 16(1): 119 ~ 131.
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Zhao Junhong, Fu Yazhou and Lin Yuanxian. 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.
- Peng Jiantang, Zhou Meifu, Hu Ruizhong, Shen Nengping, Yuan Shunda, Bi Xianwu, Du Andao and Qu Wenjun. 2006. Precise molybdenite Re-Os and mica Ar-Ar dating of the Mesozoic Yaogangxian tungsten deposit, central Nanling district, South China. *Mineralium Deposita*, 41(7): 661 ~ 669.
- Pimentel M M, Heaman L, Fuck A R and Marini O J. 1991. U-Pb zircon geochronology of precambrian tin-bearing continental-type acid magmatism in central Brazil. *Precambrian Research*, 52(3): 321 ~ 335.
- Poller U, Uher P, Broska I, Plasienska D and Jan k M. 2002. First Permian—Early Triassic zircon ages for tin-bearing granites from the Gemeric unit (Western Carpathians, Slovakia): connection to the post-collisional extension of the Variscan orogen and s-type granite magmatism. *Terra Nova*, 14(1): 41 ~ 48.
- Romer R L and L der V. 2006. Direct dating of hydrothermal W mineralization; U-Pb age for hubnerite (MWO_4), Sweet Home Mine, Colorado. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): 4725 ~ 4733.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751 ~ 767.
- Sparrenberger I and Tassinari C C G. 1999. Subprovincia do Rio Paran (GO): um exemplo de aplica o dos m todos de data o U-Pb e Pb-Pb em cassiterita. *Revista Brasileira de Geociências*, 29(3): 405 ~ 414.
- Stein H J, Markey R J, Morgan J W, Hannah J L and Schersten A. 2001. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: how and why it work. *Terra Nova*, 13(6): 479 ~ 486.
- Tirone M, Ganguly J, Dohmen R, Langenhorst F, Hervig R and Becker H W. 2005. Rare earth diffusion kinetics in garnet: experimental studies and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9): 2385 ~ 2398.
- Van Orman J A, Grove T L and Shimizu N. 1998. Uranium and thorium diffusion in diopside. *Earth and Planetary Science Letters*, 160(4): 505 ~ 519.
- Watson E B and Cherniak D J. 2003. Lattice diffusion of Ar in quartz, with constraints on Ar solubility and evidence of nanopores. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(11): 2043 ~ 2062.
- Westcott M R. 1966. Loss of argon from biotite in a thermal metamorphism. *Nature*, 210: 83 ~ 84.
- Wright K, Freer R and Catlow C R A. 1995. Oxygen diffusion in grossular and some geological implications. *American Mineralogist*, 80(9 ~ 10): 1020 ~ 1025.
- Yuan Shunda, Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Li Huimin, Shen Nengping and Zhang Dongliang. 2008. A precise U-Pb age of cassiterite from the Xianghualing tin—polymetallic deposit (Hunan, South China). *Mineralium Deposita*, 43(4): 375 ~ 382.
- Zhao Zifu and Zheng Yongfei. 2007. Diffusion compensation for argon, hydrogen, lead, and strontium in minerals; empirical relationships to crystal chemistry. *American Mineralogist*, 92(3): 289 ~ 308.

The Closure of U-Pb Isotope System in Cassiterite and Its Reliability for Dating

ZHANG Dongliang^{1, 2)}, PENG Jiantang^{1, 3)}, HU Ruizhong¹⁾, YUAN Shunda⁴⁾, ZHENG Deshun⁵⁾

1) *The State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang, 550002;*

2) *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049;*

3) *School of Geosciences and Info - physics, Central South University, Changsha, 410083;*

4) *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037;*

5) *Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan, 454000*

Abstract: As the most important ore mineral in various tin deposits, cassiterite plays an important role in direct dating of tin mineralization and revealing ore genesis through the study of its U-Pb/Pb-Pb geochronology. In this paper, the diffusion parameters of Pb in cassiterite were calculated, and the closure of U-Pb isotopic system in the term of diffusion dynamics was discussed. In addition, the retention of Pb isotope information in cassiterite under different temperatures was also discussed. The results reveal that the closure temperatures of U-Pb in this mineral are relatively high, and its U-Pb isotope system could be easily kept closed under most geological conditions in various tin deposits. Compared with other isotope systems commonly used as geochronometers, original U-Pb isotope information in cassiterite should not be easily lost by diffusion. This conclusion obtained in this paper provides an important theoretical basis for the reliability of cassiterite U-Pb dating, and will further promote the development of geochronology on hydrothermal deposits in China.

Key words: cassiterite; U-Pb isotopic dating; closure; diffusion