

DOI:10.16788/j.hddz.32-1865/P.2024.01.002

引用格式:何俊,齐泽秋,李为用,等.单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年的成矿年代学应用前景[J].华东地质,2024,45(1):16-25.(HE J, QI Z Q, LI W Y, et al. Application prospect of the single-grain mineral Rb-Sr isotopic isochron dating in metallogenic geochronology[J].East China Geology, 2024, 45(1):16-25.)

## 单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年的 成矿年代学应用前景

何俊<sup>1,2</sup>, 齐泽秋<sup>1,2</sup>, 李为用<sup>1,2</sup>, 王智毅<sup>1,2</sup>, 赵静欣<sup>1,2</sup>, 肖平<sup>1,2</sup>, 贺剑峰<sup>1,2</sup>

(1.中国科学院壳幔物质与环境重点实验室,安徽 合肥 230026;  
2.中国科学技术大学地球和空间科学学院,安徽 合肥 230026)

**摘要:** 矿床成矿年龄的厘定一直是矿床学研究中的重点和难点,也是深入研究矿床成因的基础。然而,由于缺少合适的定年矿物、不同矿物之间同位素平衡以及矿物多期生长等因素,长期以来通过同位素定年技术确定成矿年龄还存在诸多限制。不同学者或不同体系同位素定年结果常常存在明显差异,严重制约了矿床成因和成矿系统的深入研究,也难以找矿勘查工作提供有效的理论依据。近年来,随着化学分离纯化技术和热电离质谱计性能的提高,可以准确测试低含量样品的同位素组成,进而为单颗粒矿物同位素定年提供了技术前提。文章简要回顾了 Rb-Sr 同位素等时线定年技术在矿床成因研究中的应用,重点介绍单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年技术的优点和难点。结果表明:相较于传统的 Rb-Sr 同位素等时线定年,单种矿物单颗粒等时线定年可以最大限度地满足“同时、同源、封闭、平衡”的同位素定年基本原则。在同种矿物不同颗粒中,母体与子体同位素<sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr 比值的差异可以达到最大范围,进而有助于获得高质量的等时线,得到高精度的成矿年龄。单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年技术能够有效地突破矿床定年的技术瓶颈,为诸多类型的热液矿床成矿年龄厘定和矿床研究提供重要基础。

**关键词:** 地质年代学;热液矿床;矿床定年;单颗粒矿物;Rb-Sr 同位素

**中图分类号:** P597+.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 2096-1871(2024)01-016-10

测定地质体或地质作用的时代的学科,即地质年代学,通常是深入研究地质过程及其成因的基础。在早期的地质研究中,常常通过地层层序和地质体穿插关系等手段确定相对的时代关系,难以获得绝对年龄数值。同位素定年技术的应用,拓展了地质学研究的高度和广度。近年来,全岩、矿物和流体包裹体的 Rb-Sr、Sm-Nd、U-Th-Pb、Re-Os、K-Ar、<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar、Lu-Hf 等多种同位素定年技术极大地推动了成岩、构造、变质和成矿作用等地质事件的研究进展,使研究者可以通过量化的年龄数据探讨地质事件的形成过程,促进了地质学研究的

飞速发展。然而,在热液矿床研究中,成矿时代的限定仍然存在诸多技术因素限制,经常导致不同研究者获得的同位素成矿年龄值不一致,造成了矿床成因认识或解释上的巨大分歧,也阻碍了热液矿床成因研究和成矿理论的完善。研究表明,只有找到准确测定成矿年龄的方法后,密西西比河谷型铅锌矿床的认识才会取得实质性的进展<sup>[1]</sup>,而这种观点也同样适用于难以定年的其他类型矿床中。

矿床学的研究对象——成矿系统,是一个非常复杂的地质系统,常常涉及到岩浆作用、变质作用、构造活动、流体交代甚至表生过程,这些地质作用

\* 收稿日期:2024-01-18 修订日期:2024-03-06 责任编辑:谭桂丽

**基金项目:** 国家自然科学基金“单颗粒矿物 Rb-Sr 同位素稀释法定年技术及其在金属矿床年代学的应用(编号:42202069)”和“澜沧江古特提斯构造单元构造属性与晚古生代—早中生代岩浆岩成因研究(编号:42172051)”项目联合资助。

**第一作者简介:** 何俊,1989年生,男,特任副研究员,理学博士,主要从事岩浆岩岩石学和矿床学研究工作。Email: jhe1989@ustc.edu.cn.

可不同程度地贡献或破坏成矿作用。成矿系统也不仅是一个单一的矿床,往往是存在成因关系的多个矿床甚至多个类型矿床的组合,如:斑岩型铜矿成矿系统就是将深部的斑岩型铜矿与中部的矽卡岩型矿床以及浅部高硫型和中硫型浅成低温热液型矿床整合为一个成矿系统<sup>[2]</sup>;我国科学家以江西钨矿为实例,提出了钨矿床“五层楼+地下室”的成矿模式<sup>[3-5]</sup>。这些成果是大量的典型矿床的地质特征总结,也作为找矿模型指导发现了更多的矿床。在成矿系统各部分的成因关系研究中,各个矿床形成时代是判定是否存在成因关系的基础因素之一。此外,成矿时代的厘定还有助于判断矿床成因,进而为矿床空间形态、成矿潜力、共伴生元素利用、区域成矿规律与找矿预测等研究提供关键性的基础资料。

深入的矿床研究绕不开准确的成矿定年。然而,目前常用的矿床同位素定年技术存在着多个难点,如:① 缺乏合适的定年矿物或存在多期矿物生长问题。矿床类型众多、特征迥异,难以找到一两种几乎在所有矿床中均有发育的普适性矿物,或这类矿物存在多世代生长的特点(如黄铁矿、石英等)。② 多种矿物等时线与矿物之间的同位素平衡问题。部分成矿作用温度低于同位素封闭温度,难以保证不同的矿物之间达到同位素平衡,也就难以满足同位素定年原则。③ 成矿热液多期性活动与叠加问题。成矿作用往往是多期岩浆-热液-构造-变质活动叠加的产物,许多矿物可能都存在多期生长,倘若将不同期次形成的矿物进行等时线年龄计算,则严重违反了同位素定年基本原则,从而得到假等时线年龄值。

虽然存在多种成矿作用的定年技术手段,但仅个别矿物的同位素体系测年技术较为成熟,如:辉钼矿 Re-Os 体系、闪锌矿 Rb-Sr 体系,但其中也存在诸多的问题,譬如 Re-Os 化学分离流程复杂且成本昂贵,辉钼矿常存在失耦现象,闪锌矿 Rb-Sr 等时线成功率不高或年龄值质量不高等,因此仅在部分矿床研究中得到成功应用,而大量矿床的成矿年龄仍较难准确限定。尽管近年来多种矿物(如黄铁矿、磁黄铁矿、云母、方解石、石英等)定年技术取得了突破<sup>[6-12]</sup>,但仍难以满足类型多样的矿床研究需求。此外,很多矿床不发育或极少发育辉钼矿和闪锌矿,常利用伴生矿物进行矿床定年,但由于热液成矿作用的温度较低,经常难以满

足多矿物等时线构筑的基本要求,从而导致不同矿物或不同同位素体系获得的成矿年龄不一致,造成对同一矿床成因认识的分歧<sup>[13]</sup>。随着热电质谱计性能的提高,同位素比值测量的精确度也获得了数量级的提高,为高时间分辨率、微量/超微量或超低含量样品的精确测量提供了可能性<sup>[14-15]</sup>。近年来,单颗粒矿物 Rb-Sr 同位素等时线定年技术相继应用于成矿年代学厘定和成矿作用研究<sup>[16-18]</sup>。本文综述了应用于单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年技术的理论基础、技术难点和突破瓶颈的思路,并展望了该技术在成矿年代学和成矿作用研究方面的前景。

## 1 矿床定年技术现状概述和 Rb-Sr 同位素年代学

成矿作用时代的厘定历来是矿床学研究中的重点和难点,通常可以通过间接定年和直接定年两种方式完成。间接定年是对与成矿作用伴生的地质体进行定年,例如与矿体存在穿切关系的地层、岩浆岩、断裂或伴生矿物,如热液榍石、独居石、电气石、钾长石、云母、石英、方解石以及脉体矿物中的流体包裹体等。但多数矿床难以找到理想的间接定年对象,或受多期热液事件干扰,难以反映真正的成矿年龄<sup>[13]</sup>。直接定年一般指利用矿石矿物(如辉钼矿、闪锌矿、方铅矿、白钨矿及晶质铀矿等)直接进行同位素定年。除上文提到的辉钼矿 Re-Os 体系和闪锌矿 Rb-Sr 体系外,白钨矿 Sm-Nd 体系、晶质铀矿 U-Pb 体系也常应用于矿床定年<sup>[6,9,12-13,19-20]</sup>,但这些技术在成功率和准确性方面常常存在不足,往往造成同一成矿事件的不同矿物或同位素体系所得年龄存在显著的差异。

近年来,原位或微区同位素定年技术也在矿床年代学领域得到了广泛应用,主要对象是一些热液矿物,如热液独居石、榍石、金红石和白钨矿等<sup>[12,21-22]</sup>。热力学数值模拟和元素扩散模型,如石英 Ti 扩散模型等方法,也逐渐应用于矿床学研究,但主要应用于计算成矿持续时限,而不能获得矿床形成的绝对年龄<sup>[23]</sup>,需与高精度的同位素定年结合,才能有效揭示矿床形成过程。大部分矿床形成时代的限定至今仍依赖于 U-Pb 体系和 Re-Os、Rb-Sr、Sm-Nd 同位素稀释法或<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 分步

加热法。

传统的 Rb-Sr 同位素等时线定年技术广泛地应用于铅锌矿床、金矿床以及含钾矿物和流体包裹体定年研究中<sup>[16,19,24-34]</sup>,通常选择闪锌矿、石英、云母、黄铁矿和流体包裹体开展定年测试<sup>[13,35]</sup>。在进行 Rb-Sr 同位素等时线定年时,传统技术需要较大的样品用量,这常导致不同样品分析点的同位素组成相似,不能形成高质量的等时线或获得理想的等时线年龄值。直接定年中以使用闪锌矿测试最为普遍,为提高等时线质量,常分别测量闪锌矿中流体包裹体、流体提取后的闪锌矿残余物和完整闪锌矿等组分的 Rb-Sr 同位素组成。这种方式类似于内部等时线法,根据 Rb 和 Sr 在不同组分中的分配系数差异,获得较大的 Rb/Sr 比值或<sup>87</sup>Rb/<sup>86</sup>Sr 比值范围,进而提高等时线的质量。但其存在化学流程较为复杂、次生包裹体影响难以剔除以及提取流体效率较低等问题,且实验过程中不可避免地引入本底<sup>[13,19,36]</sup>,因此难以应用于低含量样品或满足高时间分辨率成矿年代学的要求。

## 2 单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年法及其应用

近年来,基于高性能的热电离质谱计和低本底的元素分离纯化流程,单颗粒矿物 Rb-Sr 同位素组成分析得以实现<sup>[15,28,37]</sup>,单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年技术相继应用于成矿年代学研究中,主要应用于金矿床、铅锌矿床和铜矿床成矿研究中<sup>[16-18,20,38-39]</sup>。该定年技术采用同种矿物的单个颗粒作为一件分析样品,即每个矿物颗粒均是回归

计算等时线时的一个数据点,数个矿物颗粒分析点即可构成一条 Rb-Sr 同位素等时线。其主要优点有:可以最大限度地保证构成等时线的矿物颗粒满足“同时、同源、封闭、平衡”的同位素定年原则;不同矿物颗粒中包含的流体包裹体和矿物包裹体存在种类和数量上的差异,可最大程度地获得较大的母/子体同位素比值变化范围,有利于提高等时线质量,获得精确的年龄值<sup>[16,36]</sup>。目前,单矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年技术已经在部分矿床定年中得到了成功的应用<sup>[16-18,20,38-39]</sup>。胶东地区是我国主要的金矿产地<sup>[40-41]</sup>,主要分为石英脉型(玲珑型)和蚀变岩型(焦家型)两类金矿床<sup>[42]</sup>。早期,由于缺乏合适的定年手段,金矿成矿时代存在长期的争议<sup>[41,43-46]</sup>,导致了对矿床成因认识和找矿勘查方向上的较大分歧。前人采用传统的 Rb-Sr 同位素测年技术,将采自同一矿脉的黄铁矿分为多个组别,分别分析其 Rb-Sr 同位素组成,这些具有不同 Rb/Sr 比值和 Sr 同位素组成的黄铁矿构成一条约 120 Ma 的 Rb-Sr 等时线,与穿切矿体的岩体和热液矿物获得的年龄值吻合<sup>[43-44]</sup>,从而证明金矿成矿作用与胶东地区早白垩世岩浆作用具有成因联系。随后,基于超低本底分析技术的发展,李秋立等<sup>[16]</sup>进一步采用单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年技术开展了玲珑金矿脉 Rb-Sr 同位素定年,分别获得了高质量的绢云母、黄铁矿、石英矿物等时线年龄(图 1),且在误差范围内不同矿物的等时线年龄值基本一致,其中黄铁矿颗粒之间具有较大的 Rb/Sr 值变化范围,可能主要是由其矿物包裹体的类型和数量差异决定的。

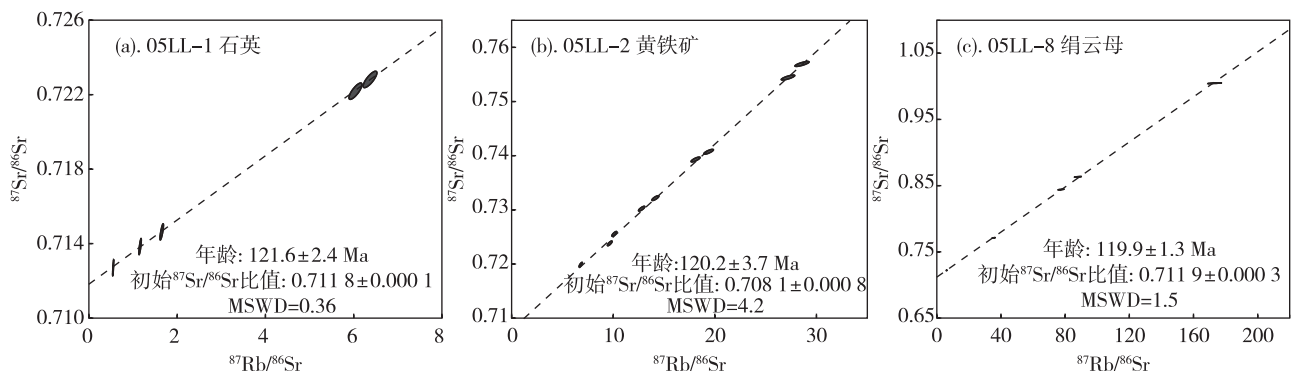


图 1 玲珑金矿单颗粒矿物 Rb-Sr 同位素等时线年龄(作图数据源自文献<sup>[16]</sup>)

Fig. 1 Rb-Sr isochron ages of single-grain minerals in the Linglong Au deposit (data from reference<sup>[16]</sup>)

川滇黔地区发育数量众多且储量巨大的密西比河谷型(MVT型)铅锌矿床。该类矿床成矿温度较低,同时具有碳酸盐岩容矿和矿石矿物组合简单等特点,其成因长期以来存在分歧<sup>[19,47]</sup>,重要原因之一就是缺乏精确的成矿年龄限定<sup>[17,48]</sup>。张长青等<sup>[17]</sup>采用单颗粒闪锌矿 Rb-Sr 同位素定年技术对四川南部大梁子铅锌矿床开展年代学研究,获得了精确的成矿年龄(366±8) Ma 和富集的 Sr 同位素组成,认为除了印支—燕山期大规模铅锌成矿作用外,该地区还存在晚古生代成矿事件,可能与加里东运动后的伸展作用有密切关系,且闪锌矿富放射性成因 Sr 同位素的特征指示了成矿物质可能来源于碳酸盐岩围岩或基底地层。

如前文所述,热液多期性和多期次的矿物生长等因素可以造成复杂的物源与成矿叠加,影响着中-低温成矿条件下矿石矿物的同位素平衡。在这种情况下,即使采用单种矿物、单颗粒矿物的同位素分析手段,也可能获得不理想的甚至没有地质意义的年龄数据。因此,在同位素分析之前,详细的岩相学和矿物学研究尤为重要。韩以贵等<sup>[20]</sup>利用单

颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年技术开展豫西地区祁雨沟金矿角砾岩筒中的黄铁矿同位素年代学研究,发现晶体完整、裂隙不发育的黄铁矿能够获得代表主成矿期的 Rb-Sr 等时线年龄(126±11 Ma),而碎裂的或含细粒集合体的黄铁矿未能获得合理的等时线年龄值(图 2(b))。详细的晶体形貌、包裹体观察揭示,Rb 和 Sr 可能主要赋存于黄铁矿中的黑云母、钾长石和绢云母包裹体中,而碎裂状黄铁矿的 Rb-Sr 同位素体系易受后期流体作用的扰动,不利于 Rb-Sr 同位素等时线定年。祁进平等<sup>[18]</sup>在栾川县西沟铅锌银矿观察到不同成矿阶段的黄铁矿具有不同的晶体产状,且发现单颗粒黄铁矿和闪锌矿 Rb-Sr 同位素组成并不能构成有效的等时线(图 3)。成矿早期阶段细粒黄铁矿具有相对较低的初始<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 值(0.710 0~0.715 1),略高于该区晚侏罗世—早白垩世斑岩类和花岗岩基;主成矿阶段硫化物更加富含放射性成因 Sr 同位素,粗粒黄铁矿的初始<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 值为 0.715 2~0.734 4,闪锌矿的初始<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 值范围为 0.710 8~0.739 8,提出早期阶段、主成矿阶段成矿的流体来源不同的认识。

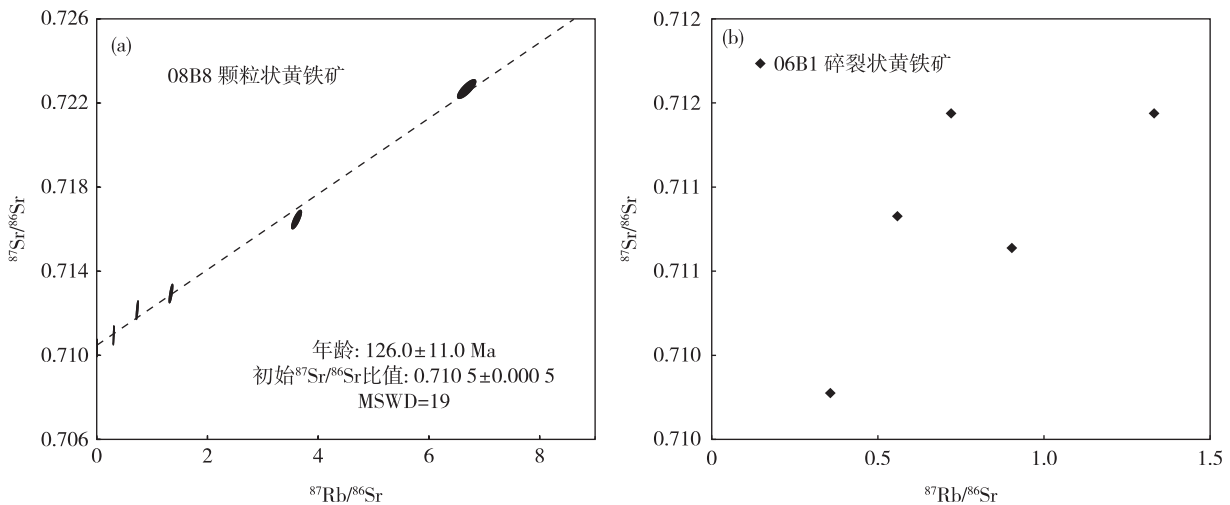


图 2 祁雨沟金矿角砾岩筒中颗粒状(a)和碎裂状(b)黄铁矿 Rb-Sr 同位素组成(作图数据源自文献<sup>[20]</sup>)

Fig. 2 Rb-Sr isotopic compositions of single-grain euhedral (a) and cataclastic (b) pyrites from breccia pipe in the Qiyugou Au deposit (data from reference<sup>[20]</sup>)

### 3 单种矿物单颗粒等时线定年难点和解决途径

综上所述,相较于传统的多种矿物等时线定年技术,单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素定年技术具有明显的优势,可以获得地质意义明确的 Rb-Sr 同位

素年龄,或能够观察到不同世代矿物 Rb-Sr 同位素组成的差异以及后期地质事件叠加对同位素体系的影响等。然而,单颗粒矿物(或超微量,比如亚纳克级 Sr 用量)分析技术的技术难度大,要求在保证超低全流程本底值的同时,需要有效地提高化学分离纯化过程中目标元素的回收率和热电离质谱计

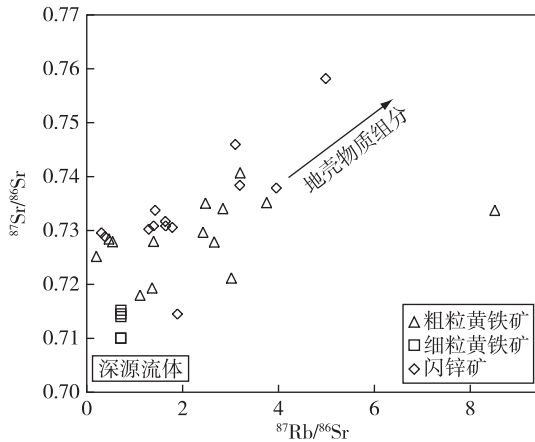


图3 栾川西沟铅锌银矿单颗粒黄铁矿和闪锌矿 Rb-Sr 同位素组成 (作图数据源自文献<sup>[18]</sup>)

Fig. 3 Rb-Sr isotopic compositions of single-grain pyrite and sphalerite in the Xigou Pb-Zn-Ag deposit, Luanchuan (data from reference<sup>[18]</sup>)

同位素比值测量灵敏度,归纳起来就是硬件条件门槛高、技术难点多、实验流程复杂。

在传统的 Rb-Sr 化学分离纯化流程中,受试剂用量大、不同实验室条件差异等因素影响,全流程 Sr 本底值通常在数百皮克( $10^{-12}$  g)到几十纳克( $10^{-9}$  g)级别的水平上。这样的本底值基本上与单颗粒矿物的样品中 Sr 元素含量在同一量级(纳克-亚纳克),必然会严重地影响单颗粒矿物的同位素组成测量结果的可靠性。降低流程本底,提高信噪比是实现高准确度的单颗粒矿物同位素组成的基本要求。因此,实现单颗粒矿物 Rb-Sr 同位素准确定年的首要任务是降低全流程本底至皮克级水平,以低于 10 皮克最佳,并长期保持低本底水平。降低全流程本底、提高信噪比的主要技术措施包括:提高试剂纯化级别、降低离子交换树脂和试剂用量、改进溶样方式和采用酸蒸气溶样等<sup>[15]</sup>。

另一方面,单颗粒矿物或超微量样品的同位素组成精确测量需要高灵敏度、高精度的热电离质谱计。新型热电离质谱计,如 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Triton 系列热电离质谱计,基本上可以满足相关的测量要求<sup>[14]</sup>。尽管如此,单矿物或超微量样品中的 Sr 含量可能极低,通常只有几百个甚至几十皮克量级,因此需要在测量过程中维持较高的蒸发-电离温度,达到较高且稳定

的离子流信号强度。在实际的热电离质谱计测量同位素组成时,常常会采用发射剂溶液,以降低元素电离电位,提高电离效率和离子流信号稳定性等。常见的发射剂有:硅胶溶液测量 Pb 或 Sr、石墨测量 U、TaF<sub>5</sub> 溶液测量 Sr 或 NdO 等<sup>[49]</sup>。但是,使用发射剂溶液不可避免地引入目标元素的本底,可能显著地影响单颗粒矿物或超微量样品测量值的可靠性。因此,高性能、低本底的发射剂溶液成为单颗粒矿物或超微量样品精确的同位素测量的必备条件。李为用等<sup>[50]</sup>通过采用 Sr-Spec<sup>®</sup> 特效离子交换树脂纯化 TaF<sub>5</sub> 发射剂溶液,使其 Sr 本底降至约 0.2 pg/ $\mu$ L,且仅需使用 1~2  $\mu$ L 发射剂溶液即可明显提高 Sr 元素电离效率和离子流信号强度及稳定性,满足了纳克/亚纳克级 Sr 用量样品精确的同位素测量要求。目前,中国科学技术大学地球和空间科学学院同位素地质年代学实验室已经建成单颗粒闪锌矿同位素测试技术实验室,使用 2~3 粒单颗粒闪锌矿即可获得较好的测试结果,为构筑单颗粒矿物 Rb-Sr 等时线和计算成矿年龄奠定了基础(图 4)。

目前,国内已有不少实验室拥有了可以满足单颗粒矿物 Rb-Sr 同位素甚至其他同位素体系等时线定年要求的硬件条件,但依然存在对实验流程本底的苛刻要求、实验人员需要细致和耐心操作等挑战,尤其在当今各种原位/微区同位素定年技术臻于成熟且广泛使用的背景下更是如此。通常认为,在大多数情况下热电离质谱计同位素稀释法定年的测试精度或时间分辨率要高于原位/微区同位素定年技术,且不严重依赖于标准物质的校正。因此,在单颗粒矿物或超微量样品的高精度要求下,它依然是不可替代的技术选择。纵观现有的成矿年代学应用研究<sup>[16-18,20,38]</sup>,在矿床地质、矿石矿物学等详细研究的前提下,再辅以成矿元素测试技术<sup>[51]</sup>,单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年能够有效测定多种类型矿床的成矿时代。

本文总结提出提高和完善单矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年的工作思路(图 5),其中实验技术与地质样品的研究都非常重要和不可或缺,两方面的深入研究才能攻克该项定年技术。此工作思路也可适用于其他同位素体系的矿床定年工作。

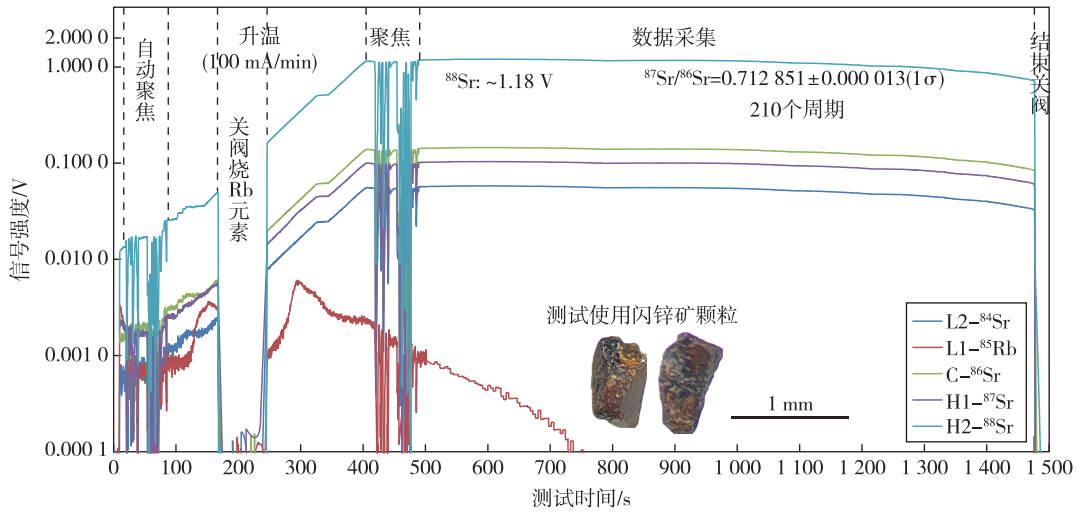


图 4 单颗粒闪锌矿 Sr 同位素组成的热电离质谱计测量

Fig. 4 Measurement of single-grain sphalerite Sr isotopic composition with TIMS

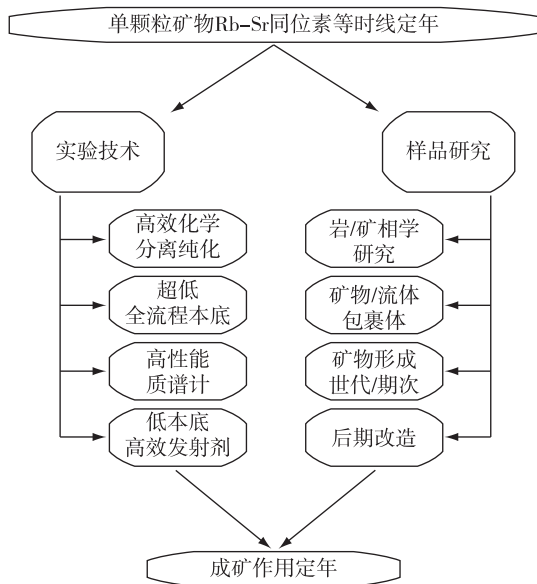


图 5 单矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年工作流程图

Fig. 5 Sketch of the single-grain mineral Rb-Sr isotopic dating via the isochron method

### 4 结论

(1)难以准确厘定热液矿床的成矿时代阻碍了矿床学研究,也严重限制了矿床成因和成矿理论的深入研究,因此突破热液矿床定年的技术瓶颈具有重要的理论和实际意义。

(2)单种矿物单颗粒 Rb-Sr 同位素等时线定年技术在成矿年代学和矿床成因研究领域具有较大

的潜力,有望突破成矿作用定年的技术瓶颈。

(3)现有的硬件设备指标可以满足热电离质谱计的单颗粒矿物定年技术,但苛刻的本底要求、细致的矿床基础地质研究是该技术成功的基础和关键,也是对研究人员和实验人员提出的考验和挑战。

**致谢:**感谢匿名评审专家为本文提出的建设性意见。中国科学技术大学地球和空间科学学院陈福坤教授在实验技术和应用方面提出了有益建议,在此表示感谢。

### 参考文献

[1] SANGSTER D F. Mississippi Valley-type deposits: a geological mélange[C]//KISVARSA NYI K, GRANT S K, PRATT W P, et al. Proceedings of the international conference on Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. Missouri: University of Missouri-Rolla, 1983: 7-19.

[2] SILLITOE R H. Porphyry copper systems[J]. Economic Geology, 2010, 105(1): 3-41.

[3] 许建祥,曾载淋,王登红,等. 赣南钨矿新类型及“五层楼+地下室”找矿模型[J].地质学报,2008, 82(7): 880-887.

XU J X, ZENG Z L, WANG D H, et al. A new type of tungsten deposit in southern Jiangxi and the new model of “Five Floors+Basement” for prospecting[J]. Acta Geological Sinica, 2008, 82(7): 880-887.

[4] 王登红,唐菊兴,应立娟,等. “五层楼+地下室”找矿模

- 型的适用性及其对深部找矿的意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, 40(4): 733-738.
- WANG D H, TANG J X, YING L J, et al. Application of "Five Levels + Basement" model for prospecting deposits into depth[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2010, 40(4): 733-738.
- [5] WANG D, HUANG F, WANG Y, et al. Regional metallogeny of tungsten-tin-polymetallic deposits in Nanling region, South China [J]. Ore Geology Reviews, 2020, 120: 103305.
- [6] 邱华宁, 白秀娟, 刘文贵, 等. 自动化<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar定年设备研制[J]. 地球化学, 2015, 44(5): 477-484.
- QIU H N, BAI X J, LIU W G, et al. Automatic <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar dating technique using multicollector Argus VI MS with home-made apparatus[J]. Geochimica, 2015, 44(5): 477-484.
- [7] 张健, 薛春纪, 曹纪虎, 等. 豫西南高庄金矿床 Re-Os 定年及 S-Pb 同位素和 REE 示踪[J]. 地学前缘, 2019, 26(5): 163-173.
- ZHANG J, XUE C J, CAO J H, et al. Re-Os dating and S-Pb isotopic and rare earth elements analyses of the Gaozhuang gold deposit in southwestern Henan, China[J]. Earth Science Frontiers, 2019, 26(5): 163-173.
- [8] HNATYSHIN D, CREASER R A, MEFFRE S, et al. Understanding the microscale spatial distribution and mineralogical residency of Re in pyrite: examples from carbonate-hosted Zn-Pb ores and implications for pyrite Re-Os geochronology[J]. Chemical Geology, 2020, 533: 119427.
- [9] 刘泽奇, 江小均, 李超, 等. 东川播卡 Au 矿的成矿时代及成矿背景: 来自硫化物 Re-Os 同位素和炭质板岩微量元素证据[J]. 地球科学, 2021, 46(12): 4260-4273.
- LIU Z Q, JIANG X J, LI C, et al. Metallogenic age and setting of Boka gold deposit Dongchuan: evidence from Re-Os isotope of sulfide and trace element of carbonaceous slate[J]. Earth Science, 2021, 46(12): 4260-4273.
- [10] SUN Q, WANG K, WANG Y, et al. Superimposing mineralization in the Zhengguang Au-Zn deposit, NE China: evidence from pyrite Re-Os geochronology, fluid inclusion, and H-O-S-Pb isotopes [J]. Ore Geology Reviews, 2021, 137: 104307.
- [11] LI W J, PENG Z D, DONG Z G, et al. Direct Re-Os dating of manganese carbonate ores and implications for the formation of the Ortokarnash manganese deposit, northwest China[J]. Economic Geology, 2022, 117(1): 237-252.
- [12] TANG Y, HAN J, LAN T, et al. Two reliable calibration methods for accurate in situ U-Pb dating of scheelite[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(2): 358-368.
- [13] 赵葵东, 蒋少涌. 金属矿床的同位素直接定年方法[J]. 地学前缘, 2004, 11(2): 425-434.
- ZHAO K D, JIANG S Y. Direct isotope dating for metallic ore deposits[J]. Earth Science Frontiers, 2004, 11(2): 425-434.
- [14] 陈福坤, 李秋立, 李潮峰, 等. 高精度质谱计在同位素地球化学的应用前景[J]. 地球科学, 2005, 30(6): 639-645.
- CHEN F K, LI Q L, LI C F, et al. Prospect of high precision mass spectrometer in isotope geochemistry [J]. Earth Science, 2005, 30(6): 639-645.
- [15] 李秋立, 陈福坤, 王秀丽, 等. 超低本底化学流程和单颗粒云母 Rb-Sr 等时线定年[J]. 科学通报, 2006, 51(3): 321-325.
- LI Q L, CHEN F K, WANG X L, et al. Ultra-low procedural blank and the single-grain mica Rb-Sr isochron dating[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(3): 321-325.
- [16] LI Q L, CHEN F K, YANG J H, et al. Single grain pyrite Rb-Sr dating of the Linglong gold deposit, eastern China[J]. Ore Geology Reviews, 2008, 34(3): 263-270.
- [17] 张长青, 李向辉, 余金杰, 等. 四川大梁子铅锌矿床单颗粒闪锌矿铷-锶测年及地质意义[J]. 地质论评, 2008, 54(4): 532-538.
- ZHANG C Q, LI X H, YU J J, et al. Rb-Sr dating of single sphalerites from the Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, and its geological significances[J]. Geological Review, 2008, 54(4): 532-538.
- [18] 祁进平, 宋要武, 李双庆, 等. 河南省栾川县西沟铅锌银矿床单矿物铷-锶同位素组成特征[J]. 岩石学报, 2009, 25(11): 2843-2854.
- QI J P, SONG Y W, LI S Q, et al. Single-grain Rb-Sr isotopic composition of the Xigou Pb-Zn-Ag deposit, Luanchuan, Henan Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(11): 2843-2854.
- [19] 李文博, 黄智龙, 许德如, 等. 铅锌矿床 Rb-Sr 定年研究综[J]. 大地构造与成矿学, 2002, 26(4): 436-441.
- LI W B, HUANG Z L, XU D R, et al. Rb-Sr isotopic method on zinc-lead ore deposits: a review[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2002, 26(4): 436-441.

- [20] 韩以贵,李向辉,张世红,等. 豫西祁雨沟金矿单颗粒和碎裂状黄铁矿 Rb-Sr 等时线定年[J]. 科学通报, 2007, 52(11): 1307-1311.  
HAN Y G, LI X H, ZHANG S H, et al. Single grain Rb-Sr dating of euhedral and cataclastic pyrite from the Qiyugou gold deposit in western Henan, central China[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(11): 1307-1311.
- [21] WEI Q D, YANG M, ROMER R L, et al. In situ U-Pb geochronology of vesuvianite by LA-SF-ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(1): 69-81.
- [22] XIONG S F, JIANG S Y, CHEN Z H, et al. A Mississippi Valley-type Zn-Pb mineralizing system in south China constrained by in situ U-Pb dating of carbonates and barite and in situ S-Sr-Pb isotopes [J]. GSA Bulletin, 2022, 134(11/12): 2880-2890.
- [23] 陈奇,王长明,祝佳萱,等. 斑岩矿床成矿时间尺度的研究进展:以藏东玉龙斑岩铜(钼)矿床为例[J]. 岩石学报, 2022, 38(1): 109-123.  
CHEN Q, WANG C M, ZHU J X, et al. Advances in research of the timescales of porphyry deposits; a case study of the Yulong porphyry Cu-Mo deposit in the eastern Tibet [J]. Acta Petrologica Sinica, 2022, 38(1): 109-123.
- [24] SHEPHERD T J, DARBYSHIRE D P F. Fluid inclusion Rb-Sr isochrons for dating mineral deposits[J]. Nature, 1981, 290(5807): 578-579.
- [25] CHRISTENSEN J N, HALLIDAY A N, LEIGH K E, et al. Direct dating of sulfides by Rb-Sr; a critical test using the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb deposit[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(24): 5191-5197.
- [26] PETKE T, DIAMOND L W. Rb-Sr dating of sphalerite based on fluid inclusion-host mineral isochrons: a clarification of why it works[J]. Economic Geology, 1996, 91(5): 951-956.
- [27] 张连昌,沈远超,刘铁兵,等. 山东胶莱盆地北缘金矿 Ar-Ar 法和 Rb-Sr 等时线年龄与成矿时代[J]. 中国科学(D辑), 2002, 32(9): 727-734.  
ZHANG L C, SHEN Y C, LIU T B, et al. Ar-Ar and Rb-Sr isochron age and ore-forming ages of gold deposits in northern Jiaolai Basin, Shandong [J]. Science in China (Series D), 2002, 32(9): 727-734.
- [28] LI Q L, CHEN F, LI X H, et al. Single grain Rb-Sr isotopic analysis of GA-1550 biotite, LP-6 biotite and bern-4m muscovite  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  dating standards[J]. Geochemical Journal, 2008, 42(3): 263-271.
- [29] 毛光周,华仁民,龙光明,等. 江西金山金矿成矿时代探讨——来自石英流体包裹体 Rb-Sr 年龄的证据[J]. 地质学报, 2008, 82(4): 532-539.  
MAO G Z, HUA R M, LONG G M, et al. Discussion on the mineralogenetic epoch of the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province—based on the quartz fluids inclusion Rb-Sr dating [J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(4): 532-539.
- [30] 田世洪,杨竹森,侯增谦,等. 玉树地区东莫扎抓和莫海拉亨铅锌矿床 Rb-Sr 和 Sm-Nd 等时线年龄及其地质意义[J]. 矿床地质, 2009, 28(6): 747-758.  
TIAN S H, YANG Z S, HOU Z Q, et al. Rb-Sr and Sm-Nd isochron ages of Dongmozha and Mohailaheng Pb-Zn ore deposits in Yushu area, southern Qinghai and their geological implications [J]. Mineral Deposits, 2009, 28(6): 747-758.
- [31] 徐贻赣,吴淦国,王长明,等. 江西冷水坑银铅锌矿田闪锌矿铷-锶测年及地质意义[J]. 地质学报, 2013, 87(5): 621-633.  
XU Y G, WU G G, WANG C M, et al. Rb-Sr dating of sphalerites from the Lengshuikeng Ag-Pb-Zn deposit, Jiangxi, and its geological significances [J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(5): 621-633.
- [32] 廖震文,王生伟,孙晓明,等. 黔东北地区 MVT 型铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及其地质意义[J]. 矿床地质, 2015, 34(4): 769-785.  
LIAO Z W, WANG S W, SUN X M, et al. Rb-Sr dating of sphalerites from MVT Pb-Zn deposits in north-eastern Guizhou Province and its geological implications [J]. Mineral Deposits, 2015, 34(4): 769-785.
- [33] 杨郎城,郭万军,王亚君,等. 内蒙古东塔铅锌银矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及其地质意义[J]. 地学前缘, 2015, 22(3): 348-356.  
YANG Y C, GUO W J, WANG Y J, et al. Rb-Sr dating of sphalerites from Dongjiun Pb-Zn-Ag deposit, Inner Mongolia and its geological significance [J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(3): 348-356.
- [34] 张宇,邵拥军,全伟,等. 铜陵新桥 Cu-S-Fe 矿床下盘石英黄铁矿脉石英流体包裹体 Rb-Sr 同位素定年[J]. 地质论评, 2015, 61(5): 1168-1176.  
ZHANG Y, SHAO Y J, QUAN W, et al. Rb-Sr isotope dating of the fluid inclusion in quartz from quartz-pyrite veins in the footwall of Xinqiao Cu-S-Fe deposit, Tongling [J]. Geological Review, 2015, 61(5): 1168-1176.
- [35] 郑伟,陈懋弘,徐林刚,等. 广东天堂铜铅锌多金属矿床



- Rb-Sr 等时线年龄及其地质意义[J]. 矿床地质, 2013, 32(2): 259-272.
- ZHENG W, CHEN M H, XU L G, et al. Rb-Sr isochron age of Tiantang Cu-Pb-Zn polymetallic deposit in Guangdong Province and its geological significance[J]. Mineral Deposits, 2013, 32(2): 259-272.
- [36] 杨向荣, 彭建堂, 胡瑞忠. 闪锌矿铷-锶同位素等时线讨论[J]. 地质论评, 2009, 55(3): 370-374.
- YANG X R, PENG J T, HU R Z. A discussion of sphalerite Rb-Sr isotopic isochron[J]. Geological Review, 2009, 55(3): 370-374.
- [37] CHEN F, ZHU X Y, WANG W, et al. Single-grain detrital muscovite Rb-Sr isotopic composition as an indicator of provenance for the Carboniferous sedimentary rocks in northern Dabie, China[J]. Geochemical Journal, 2009, 43(4): 257-273.
- [38] 张瑞斌, 刘建明, 叶杰, 等. 河北寿王坟铜矿黄铜矿铷锶同位素年龄测定及其成矿意义[J]. 岩石学报, 2008, 24(6): 1353-1358.
- ZHANG R B, LIU J M, YE J, et al. Chalcopyrite Rb-Sr isochron age dating and its ore-forming significance in Shouwangfen copper deposit, Hebei Province[J]. Acta Geological Sinica, 2008, 24(6): 1353-1358.
- [39] 姚军明, 赵太平, 李向辉. 河南王坪西沟铅锌矿床单颗粒闪锌矿 Rb-Sr 定年[J]. 矿床地质, 2010, 29(S1): 535-536.
- YAO J M, ZHAO T P, LI X H. Rb-Sr dating of single sphalerites from the Xigou Pb-Zn deposit, Wangping, Henan[J]. Mineral Deposits, 2010, 29(S1): 535-536.
- [40] 姜晓辉, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 胶东三山岛金矿中深部成矿流体对比及矿床成因[J]. 岩石学报, 2011, 27(5): 1327-1340.
- JIANG X H, FAN H R, HU F F, et al. Comparative studies on fluid inclusion in different depths and ore genesis of the Sanshandao gold deposit Jiaodong Peninsula[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(5): 1327-1340.
- [41] 李世勇, 李杰, 宋明春, 等. 胶东玲珑金矿田成矿特征和成矿作用[J]. 地质学报, 2022, 96(9): 3234-3260.
- LI S Y, LI J, SONG M C, et al. Metallogenic characteristics and mineralization of the Linglong gold field, Jiaodong Peninsula[J]. Acta Geologica Sinica, 2022, 96(9): 3234-3260.
- [42] 范宏瑞, 胡芳芳, 杨进辉, 等. 胶东中生代构造体制转折过程中流体演化和金的大规模成矿[J]. 岩石学报, 2005, 21(5): 1317-1328.
- FAN H R, HU F F, YANG J H, et al. Fluid evolution and the large-scale gold metallogeny during mesozoic tectonic transition in the eastern Shandong Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 2005, 21(5): 1317-1328.
- [43] 杨进辉, 周新华. 胶东地区玲珑金矿矿石和载金矿物 Rb-Sr 等时线年龄与成矿时代[J]. 科学通报, 2000, 45(14): 1547-1553.
- YANG J H, ZHOU X H. Single grain Rb-Sr isochron age and ore-forming age of Au-bearing mineral and ore mineral from Linglong gold deposit, Jiaodong[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(14): 1547-1553.
- [44] YANG J H, ZHOU X H. Rb-Sr, Sm-Nd, and Pb isotope systematics of pyrite: implications for the age and genesis of lode gold deposits[J]. Geology, 2001, 29(8): 711-714.
- [45] 姜晓辉. 胶西北蚀变岩型金矿成矿流体演化与矿床成因[D]. 北京: 中国科学院地质与地球物理研究所, 2011.
- JIANG X H. Ore-forming fluid evolution and gold mineralization of alteration type gold deposits in the northwestern Jiaodong Peninsula[D]. Beijing: Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [46] 宋明春, 张军进, 张丕建, 等. 胶东三山岛北部海域超大型金矿床的发现及其构造-岩浆背景[J]. 地质学报, 2015, 89(2): 365-383.
- SONG M C, ZHANG J J, ZHANG P J, et al. Discovery and tectonic-magmatic background of superlarge gold deposit in offshore of northern Sanshandao, Shandong Peninsula, China[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(2): 365-383.
- [47] 鲍森, 周家喜, 黄智龙, 等. 铅锌矿床定年方法及川-滇-黔铅锌成矿域年代学研究进展[J]. 矿物学报, 2011, 31(3): 391-396.
- BAO M, ZHOU J X, HUANG Z L, et al. Dating methods for Pb-Zn deposits and chronology research progress of Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn metallogenic province: a review[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2011, 31(3): 391-396.
- [48] 张长青, 余金杰, 毛景文, 等. 密西西比型(MVT)铅锌矿床研究进展[J]. 矿床地质, 2009, 28(2): 195-210.
- ZHANG C Q, YU J J, MAO J W, et al. Advances in the study of Mississippi Valley type deposits[J]. Mineral Deposits, 2009, 28(2): 195-210.
- [49] 王松, 王军, 宋盼淑, 等. 全蒸发-热电质谱法的原理、技术和应用[J]. 质谱学报, 2019, 40(5): 434-446.

- WANG S, WANG J, SONG P S, et al. Principle, technology and application of total evaporation thermal ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(5): 434-446.
- [50] 李为用,齐泽秋,贺剑峰,等. 高性能、低本底的五氟化钽发射剂溶液制备与微量样品 Sr 同位素测量[J].地球科学与环境学报,2023, 45(2): 256-265.
- LI W Y, QI Z Q, HE J F, et al. A preparation method of the TaF<sub>5</sub> emitter solution with high ionization efficiency and low Sr blank for the Sr isotopic measurement of micro-samples[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2023, 45(2): 256-265.
- [51] 黄海波,袁静,凌波,等.电弧发射光谱技术发展及其在地质领域的应用[J].华东地质,2023,44(1):103-117.
- HUANG H B, YUAN J, LING B, et al. Technical development of arc-emission spectroscopy and its application in geological sample analysis[J]. East China Geology, 2023, 44(1):103-117.

## Application prospect of the single-grain mineral Rb-Sr isotopic isochron dating in metallogenic geochronology

HE Jun<sup>1,2</sup>, QI Zeqiu<sup>1,2</sup>, LI Weiyong<sup>1,2</sup>, WANG Zhiyi<sup>1,2</sup>, ZHAO Jingxin<sup>1,2</sup>,  
XIAO Ping<sup>1,2</sup>, HE Jianfeng<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, Anhui, China;

2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China)

**Abstract:** Ore-forming age dating of ore deposits has been one of the key and problematic factors in metallogeny study and is of the fundament for understanding the metallogenic genesis. Due to the lack of suitable minerals for the dating, isotopic equilibrium between different minerals, multi-stage formation of minerals and other factors, the precise dating of ore deposits by isotopic methods still has many technological limits for a long time. Remarkably inconsistent dating results acquired by different researchers or different isotopic systems always seriously hinder intensive studies on metallogenic genesis, which in turn is hard to support the ore exploration. In recent years, the improvements of separation and purification of elements and isotopic measurement with thermal ionization mass spectrometer(TIMS) ensure the accurate measurements of isotopic composition in micro-samples, providing possibility for the isotopic dilution dating of single-grain minerals. After briefly reviewing the applications of the Rb-Sr isotopic isochron dating technique in the metallogenic genesis, this paper emphatically introduced the advantages and difficulties of the Rb-Sr isotopic dating via the isochron method of single-grain minerals. In comparison to traditional Rb-Sr isotopic dating, the Rb-Sr isotopic isochron dating of single-grain minerals can match the fundamental principles of the isochron dating to the hilt, namely: simultaneity, homogeneity, isotopic closure and equilibrium of minerals. Different parent/daughter ratios existing in different grains of the same mineral can reach to the maximum extent, so that it can improve the quality of such isochron and then yield more accurate isochron ages. The Rb-Sr isotopic isochron dating of single-grain minerals can prospectively break through the long-standing “choke point” of the ore deposits dating, offering extensive application in the age-dating of various hydrothermal deposits and contributing intensive studies on the mineralization.

**Key words:** geochronology; hydrothermal deposit; ore dating; single-grain mineral; Rb-Sr isotope