



## Journal of Mining and Earth Sciences

Website: <http://jmes.humg.edu.vn>



# Overview in situ U - Pb isotopic dating method on cassiterite. Application to determine for Sn - W mineralization age of the Lung Muoi deposit in the Pia Oac region, Cao Bang province



Luyen Dinh Nguyen <sup>1,\*</sup>, Hieu Trung Pham <sup>2</sup>, Nhuan Van Do <sup>3</sup>, Thai Ngoc Tran <sup>4</sup>, Thu Thi Le <sup>1</sup>, Thoa Thi Hoang <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Geosciences and Geoengineering, Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

<sup>2</sup> Faculty of Geology, University of Science Vietnam National University - Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>3</sup> Faculty of Environment, Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

<sup>4</sup> Vietnam Institute of Geosciences and Mineral Resources, Vietnam

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15<sup>th</sup> Aug. 2020

Revised 23<sup>rd</sup> Sep. 2020

Accepted 31<sup>st</sup> Oct. 2020

#### Keywords:

Sn - W Lung Muoi deposit,

U - Pb cassiterite.

### ABSTRACT

*In recent years, the U - Pb isotopic dating method for cassiterite minerals has been used by many scientists around the world in the field of mining and mineral research. This paper presents an overview of the history, development and results achieved using this dating method in the field of mining and mineral research in the world. The LA - ICP - MS U - Pb isotopic dating method for cassiterite minerals was used at the Lung Muoi Sn - W deposit in Pia Oac region, Cao Bang province. The result of LA - ICP - MS U - Pb cassiterite isotopic dating shows the Sn - W mineralization in the Lung Muoi deposit crystallized at 88 Ma. The new age results in this paper are very consistent with the previously published results of the Pia Oac granite.*

Copyright © 2020 Hanoi University of Mining and Geology. All rights reserved.

\*Corresponding author

E - mail: [luyenhmg@gmail.com](mailto:luyenhmg@gmail.com)

DOI: 10.46326/JMES.2020.61(5).01



## Tạp chí Khoa học Kỹ thuật Mỏ - Địa chất

Trang điện tử: <http://tapchi.humg.edu.vn>



# Khái quát về phương pháp định tuổi đồng vị U - Pb trong cassiterit. Áp dụng xác định tuổi khoáng hóa Sn - W mỏ Lũng Mùoi khu vực Pia Oắc, Cao Bằng

Nguyễn Đình Luyện<sup>1,\*</sup>, Phạm Trung Hiếu<sup>2</sup>, Đỗ Văn Nhuận<sup>3</sup>, Trần Ngọc Thái<sup>4</sup>, Lê Thị Thu<sup>1</sup>, Hoàng Thị Thoa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Khoa Khoa học và Kỹ thuật Địa chất, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Việt Nam

<sup>2</sup> Khoa Địa chất, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>3</sup> Khoa Môi trường, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Việt Nam

<sup>4</sup> Viện Khoa học Địa chất và Khoáng sản, Việt Nam

### THÔNG TIN BÀI BÁO

### TÓM TẮT

#### Quá trình:

Nhận bài 15/8/2020

Sửa xong 23/9/2020

Chấp nhận đăng 31/10/2020

#### Từ khóa:

Mỏ Sn - W Lũng Mùoi,

Tuổi U - Pb cassiterit.

Trong những năm trở lại đây, phương pháp định tuổi đồng vị U - Pb trong khoáng vật cassiterit đã được nhiều nhà khoa học trên thế giới sử dụng trong lĩnh vực nghiên cứu mỏ - khoáng sản. Bài báo này giới thiệu khái quát về lịch sử, sự phát triển và những kết quả đạt được khi sử dụng phương pháp định tuổi này trong lĩnh vực nghiên cứu mỏ - khoáng sản trên thế giới. Phương pháp định tuổi đồng vị LA - ICP - MS U - Pb cho khoáng vật cassiterit đã được sử dụng cho mỏ thiếc - wolfram Lũng Mùoi khu vực Pia Oắc, Cao Bằng. Kết quả định tuổi đồng vị LA - ICP - MS U - Pb cassiterit biểu đạt khoáng hóa Sn - W mỏ Lũng Mùoi khu vực Pia Oắc có tuổi thành tạo khoáng 88 Ma. Kết quả tuổi mới trong bài báo này khá gần gũi với các kết quả định tuổi của khối granit Pia Oắc đã được công bố trước đây.

© 2020 Trường Đại học Mỏ - Địa chất. Tất cả các quyền được bảo đảm.

## 1. Khái quát về phương pháp định tuổi đồng vị U - Pb trong cassiterit

### 1.1. Mở đầu

Cassiterit ( $\text{SnO}_2$ ) là khoáng vật quặng quan trọng nhất trong các mỏ thiếc, đồng thời là khoáng vật thường xuất hiện trong mỏ wolfram và mỏ chì - kẽm. Ngoài ra, cassiterit còn là khoáng vật phụ

phổ biến trong đá granit kim loại hiếm và pegmatit nguyên tố hiếm. Cassiterit thuộc nhóm rutil ( $\text{M}^{4+}\text{O}_2$ ), trong các ô mạng tinh thể của cassiterit chứa hàm lượng cao U và hàm lượng thấp Pb, vì thế cassiterit được xem là một khoáng vật tiềm năng cho việc phân tích tuổi đồng vị U - Pb (Gulson và Jones, 1992; Swart và Moore, 1982). Trong khoáng vật cassiterit có chứa các nguyên tố vi lượng như: Ti, Nb, Ta,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mn, W, Sc, In, U, Pb, REE,... Các nguyên tố vi lượng này có thể phản ánh môi trường và các điều kiện lý - hóa học kết tinh của cassiterit. Qua hình ảnh phát quang âm cực (CL) của cassiterit phản ánh sự phân vùng và

\*Tác giả liên hệ

E - mail: [luyenhung@gmail.com](mailto:luyenhung@gmail.com)

DOI: 10.46326/JMES.2020.61(5).01

các giai đoạn tăng trưởng của các tinh thể cassiterit. Nhiệt độ đóng của hệ đồng vị U - Pb cho khoáng vật cassiterit cỡ 1 mm có thể đạt tới 860°C (Zhang và nnk., 2011). Do đó, hệ đồng vị U - Pb cassiterit có độ đóng cao và dễ dàng bảo lưu được trạng thái đóng ở hầu hết các điều kiện địa chất. Dựa trên việc quan sát chi tiết hình ảnh CL, việc xác định tuổi U - Pb cassiterit cho kết quả chính xác có thể phản ánh thời gian hình thành của các mỏ thiếc, mỏ wolfram và đá granit kim loại hiếm cũng như pegmatit nguyên tố hiếm. Điều này giúp các nhà chuyên môn có cái nhìn tổng quan về cơ chế thành tạo mỏ, cũng như góp phần định hướng trong công tác tìm kiếm thăm dò. Trong bài báo này, tác giả giới thiệu khái quát về sự phát triển của phương pháp phân tích tuổi đồng vị U - Pb cassiterit và áp dụng phương pháp định tuổi LA - ICP - MS U - Pb cassiterit cho khoáng hóa Sn - W mỏ Lũng Mươi khu vực Pia Oắc, Cao Bằng.

## **1.2. Lịch sử phát triển của phương pháp phân tích tuổi đồng vị U - Pb cassiterit**

Xác định tuổi khoáng hóa bằng phương pháp phân tích đồng vị là một bước đột phá trong lĩnh vực nghiên cứu mỏ - khoáng sản. Các mỏ thiếc liên quan đến đá granit thường là đá granit trải qua quá trình kết tinh phân dị cao và chịu nhiều mức độ biến đổi nhiệt dịch khác nhau. Nếu sử dụng các phương pháp đồng vị như: K - Ar,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  cho khoáng vật nhóm mica; Rb - Sr cho bao thể thạch anh; Sm - Nd cho khoáng vật fluorit thì kết quả rất dễ bị xáo trộn. Zircon trong đá granit phân dị cao chứa nhiều bao thể, zircon bị nứt nẻ, thông thường có hàm lượng U, Th cao. Những hạt zircon này có màu sẫm, bên trong đục, hình ảnh phát quang âm cực CL cho thấy các đới tăng trưởng không rõ ràng, zircon này sau khi được hình thành có thể đã bị biến chất ở nhiều mức độ khác nhau và bị tái kết tinh (Nasdala và nnk., 1995; 1996). Sự phân rã U, Th trong zircon có thể tạo ra các hạt alpha và các sản phẩm phân tách khác. Khi U và Th phân rã làm phá hủy cấu trúc mạng tinh thể của zircon (Chakoumakos và nnk., 1987), vì thế khi tiến hành phân tích rất khó thu được kết quả tuổi tin cậy. Như vậy, zircon trong đá granit phân dị cao không thích hợp định tuổi đồng vị U - Pb. Do đó, áp dụng trực tiếp các khoáng vật của magma hoặc nhiệt dịch để tiến hành định tuổi đồng vị là tối ưu nhất. Những phương pháp định tuổi đồng vị có thể áp dụng như: Re - Os molipdenit; U - Pb tantalit -

niobium; U - Pb rutil; U - Pb wolframit và U - Pb cassiterit. Theo quan điểm thực tế, cassiterit là khoáng vật quặng quan trọng nhất trong các mỏ thiếc và cũng là một khoáng vật phổ biến trong một số mỏ wolfram hoặc chì - kẽm. Tuổi đồng vị U - Pb cassiterit trực tiếp liên quan đến quá trình khoáng hóa thiếc, vì vậy nó có lợi thế lớn so với các phương pháp định tuổi đồng vị khác.

Phương pháp ID - TIMS U - Pb cassiterit lần đầu tiên được Gulson và Jones (1992) sử dụng để xác định tuổi khoáng hóa thiếc cho mỏ thiếc Zaaiplaats ở Nam Phi và mỏ thiếc Belitung ở Indonesia với kết quả lần lượt là  $2099 \pm 3$  Ma và  $216 \pm 5$  Ma. Sarrenberger và Tasinari (1999) đã tiến hành phân tích tuổi đồng vị ID - TIMS U - Pb cassiterit cho mỏ thiếc Goias ở Brazil, đa số các mẫu thu được có kết quả tương đồng với kết quả phân tích tuổi của khoáng vật muscovit bằng phương pháp  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , tuy nhiên kết quả tuổi ID - TIMS U - Pb cassiterit có sai số lớn. Nhóm nghiên cứu thuộc Trung tâm Khảo sát Địa chất Thiên Tân (Trung Quốc) đã cải tiến phương pháp ID - TIMS và phát triển phương pháp LA - MC - ICP - MS U - Pb cassiterit và mẫu chuẩn (Cui và nnk., 2017; Li và nnk., 2009; Tu và nnk., 2016; Hao và nnk., 2016) và đề xuất khả năng ứng dụng cụ thể của phương pháp đồ thị hòa hợp U - Pb và phương pháp đường đẳng thời Pb - Pb (Hao và nnk., 2016). Một số nhà địa chất của Trung Quốc tiến hành phân tích và thu được một số kết quả nghiên cứu như: Liu và nnk. (2007) đã sử dụng phương pháp ID - TIMS thu được tuổi trung bình  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  của cassiterit từ mỏ thiếc Dulong thuộc tỉnh Vân Nam Trung Quốc là  $79,8 \pm 3,2$  Ma, kết quả trẻ hơn một chút so với tuổi đường đẳng thời ( $82,0 \pm 9,6$  Ma). Yuan và nnk. (2008) sử dụng phương pháp ID - TIMS cho mỏ thiếc Xiang Hua Ling ở Trung Quốc thu được kết quả tuổi  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  cassiterit là  $156 \pm 4$  Ma, kết quả tương đồng với tuổi đẳng thời ( $157 \pm 6$  Ma). Yuan và nnk. (2011) lần đầu tiên sử dụng phương pháp LA - MC - ICP - MS cho mỏ thiếc An Yuan trong trường quặng Furong ở Trung Quốc thu được kết quả U - Pb cassiterit đường đẳng thời là  $159,9 \pm 1,9$  Ma, kết quả này tương đồng với các kết quả thu được sử dụng phương pháp ID - TIMS ( $158,2 \pm 0,4$  Ma). Kể từ đó, nhiều nhà địa chất ở Trung Quốc đã sử dụng phương pháp định tuổi LA - ICP - MS U - Pb cassiterit cho một số mỏ thiếc lớn ở Trung Quốc như: mỏ Dasongpo, mỏ Bainiuchang, mỏ Dulong, mỏ

Tengchong - Lianghe, mỏ Xiaolonghe, mỏ Lilishan, mỏ Furong và mỏ thiếc Jinping.

Những năm gần đây, Zhang và nnk. (2017) thuộc Đại học Nam Kinh Trung Quốc thông qua những nghiên cứu về tuổi đồng vị U - Pb cassiterit của mỏ thiếc - đa kim Hehuaping ở Hồ Nam và mỏ Sn - W Xubaoding ở phía tây Tứ Xuyên của Trung Quốc thu được nhiều kết quả mới. Các tác giả trên cho rằng, đối với những mẫu cassiterit có hàm lượng Pb ở mức cao thu được độ tuổi rất gần với tuổi zircon thuộc đá gốc tạo quặng, bởi vì cassiterit nhiệt dịch có chứa tạp chất và chất lỏng bị chôn vùi, nó thường có hàm lượng Pb cao. Biểu đồ hòa hợp Tera Wasserburg rất thích hợp để thể hiện tuổi đồng vị U - Pb của một khoáng chất có hàm lượng Pb cao, tuổi chủ yếu bị khống chế bởi tỷ lệ  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ . Phương pháp xác định tuổi U - Pb cassiterit đã được áp dụng thành công trong việc xác định tuổi khoáng hóa của nhiều mỏ thiếc ở Trung Quốc, ví dụ như: mỏ Sn Xiaolonghe (Cao và nnk., 2016), mỏ Li - Be - Ni - Ta Dahongliutan (Yan và nnk., 2018), mỏ Sn - Fe Jiaojiguan (Cao và nnk., 2017), mỏ Sn - W Piaotang (Zhang và nnk., 2017), mỏ Sn Gejiu - Gaosong (Guo và nnk., 2018). Như vậy, có thể thấy rằng phương pháp định tuổi đồng vị U - Pb cassiterit đã phát triển và có ứng dụng cao trong lĩnh vực nghiên cứu mỏ - khoáng sản.

Một số đơn vị trên thế giới hiện nay có thể tiến hành phân tích định tuổi đồng vị U - Pb cassiterit là: Đại học Nam Kinh, Trung Quốc (LA - ICP - MS); Viện Địa hóa thuộc Viện Khoa học Quảng Châu, Trung Quốc (LA - ICP - MS); Trung tâm Khảo sát Địa chất Thiên Tân, Trung Quốc (LA - MC - ICP - MS); Đại học Địa chất Vũ Hán, Trung Quốc (LA - ICP - MS); Đại học Quốc gia, Úc (SHRIMP; LA - ICP - MS); Đại học Curtin, Úc (SHRIMP), Đại học James Cook, Úc (LA - ICP - MS); Cục Khảo sát địa chất liên bang Hannover, Đức (LA - ICP - MS); Cục Khảo sát địa chất, Mỹ (LA - ICP - MS) và Đại học Lorraine, Pháp (SIMS; LA - ICP - MS).

## **2. Áp dụng phương pháp LA - ICP - MS U - Pb cassiterit cho khoáng hóa Sn - W mỏ Lũng Mươi khu vực Pia Oắc, Cao Bằng**

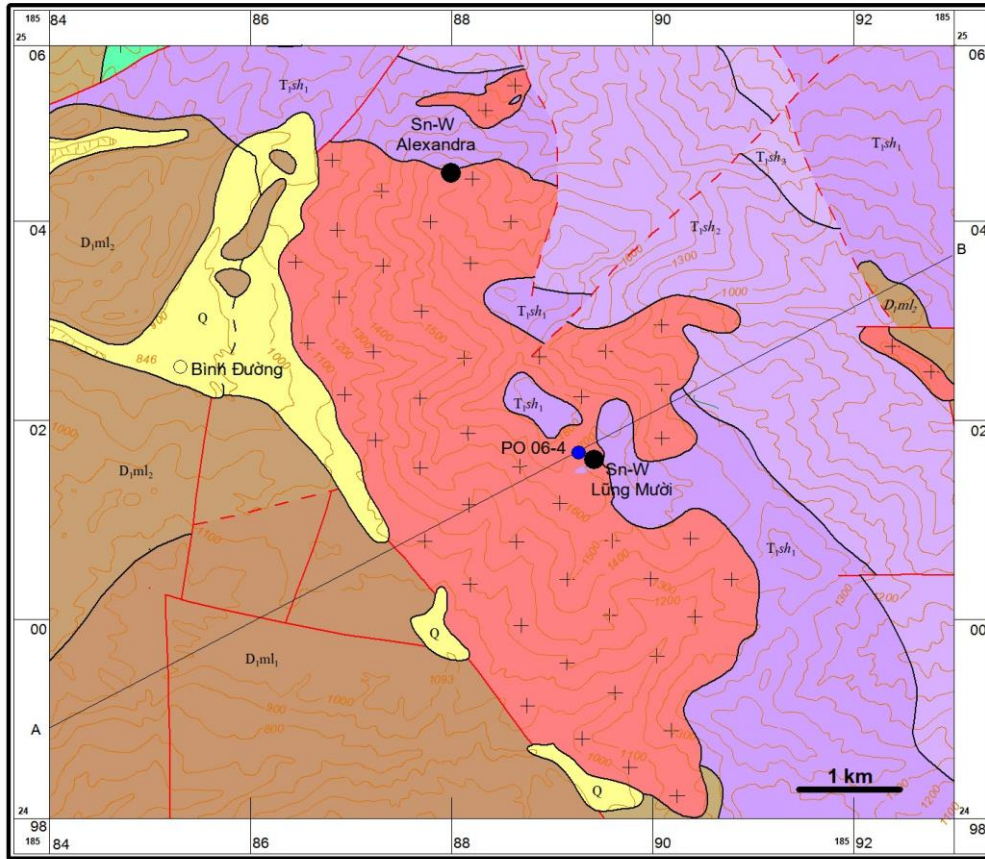
### **2.1. Khái quát đặc điểm địa chất khu vực Pia Oắc**

Khối granit Pia Oắc nằm ở khu vực đông bắc Việt Nam, về phía tây nam thị trấn Nguyên Bình tỉnh Cao Bằng khoảng 5 km, khối granit Pia Oắc xuất lộ với diện tích khoảng 20 km<sup>2</sup> (Hình 1). Khối

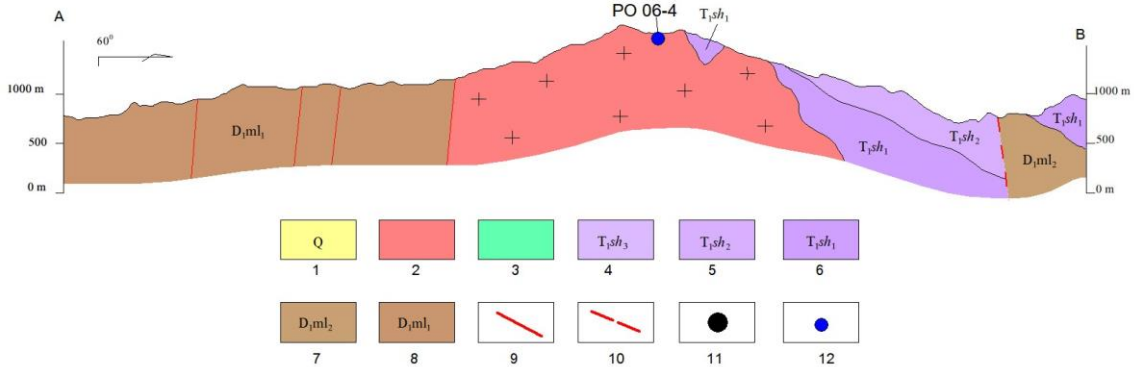
granit Pia Oắc nằm kẹp giữa các đới cấu trúc chính sau: phía tây là trầm tích lục nguyên carbonat thuộc hệ tầng Mía Lé tuổi Devon sớm, với thành phần chủ yếu là các đá phiến sét - sericit, đá vôi, phiến sét vôi, đá hoa nằm dọc theo đứt gãy sâu Yên Minh - Ngân Sơn theo phương tây bắc - đông nam; phía tây nam là các thành tạo thuộc đại tạo núi nội lục Paleozoi sớm đông bắc bộ; phía đông bắc là các thành tạo của rift nội lục Permi - Mesozoi sông Hiến với thành phần chủ yếu là rhyolit porphyr, đá phiến thạch anh mica, cát kết và đá phiến sét sericit. Granit Pia Oắc chủ yếu là granit 2 mica dạng porphyr, đi kèm theo là nhiều mạch granit 2 mica hạt nhỏ, granit 2 mica dạng aplit. Khối granit Pia Oắc đã được nhiều nhà địa chất trong và ngoài nước nghiên cứu và đã được xác định có tuổi thành tạo trong khoảng từ 90÷82 Ma (Wang và nnk., 2011; Roger và nnk., 2012; Vladimirov và nnk., 2012; Chen và nnk., 2014; Nguyen và nnk., 2019) tương ứng với giai đoạn creta muộn.

Khu vực Pia Oắc bao gồm điểm mỏ Sn - W Alexandra ở phía bắc và điểm mỏ Sn - W Lũng Mươi ở phía đông của khối granit. Theo (Bùi Tất Hợp và nnk., 2004), hai điểm mỏ này xuất hiện phổ biến kiểu quặng thạch anh - cassiterit - wolfram phân bố trong đá granit hai mica (nội tiếp xúc), đặc biệt là ở điểm mỏ Sn - W Lũng Mươi. Ở điểm mỏ Sn - W Lũng Mươi đã phát hiện hơn 100 mạch quặng với các kích thước và hướng cắm khác nhau, các mạch quặng tập trung thành đới kéo dài đến 700 m theo phương tây bắc - đông nam, chiều rộng đới 200÷300 m. Các mạch quặng có dạng mạch, hệ mạch, stocves. Hướng kéo dài theo phương á vĩ tuyến, vĩ tuyến cắm về nam, tây nam với góc 75÷90°C. Chiều dày các mạch quặng biến đổi rất lớn từ 1 cm đến 20÷30 cm, đôi khi lên đến 70÷80 cm. Ngoài ra còn gặp các mạch quặng cassiterit - wolfram phân bố trong đá trầm tích lục nguyên và đá phun trào thuộc hệ tầng sông Hiến (ngoại tiếp xúc), kiểu mạch quặng này gặp chủ yếu ở điểm mỏ Sn - W Alexandra, một số ít ở điểm mỏ Sn - W Lũng Mươi. Ở điểm mỏ Sn - W Alexandra đã phát hiện khoảng 20 mạch quặng, các mạch quặng tập trung thành đới kéo dài theo phương tây bắc - đông nam, chiều dài khoảng 1500 m rộng 400 m. Khoáng hóa Sn - W ở khu vực này mới chỉ nghiên cứu mức độ cơ bản, còn thiếu các phương pháp phân tích hiện đại. Vì thế, áp dụng phương pháp định tuổi đồng vị U - Pb cassiterit để xác định

SƠ ĐỒ ĐỊA CHẤT KHỐI GRANIT PIA OẮC - CAO BẰNG



MẶT CẮT ĐỊA CHẤT THEO ĐƯỜNG AB



Hình 1. Sơ đồ địa chất khối granit Pia Oắc, Cao Bằng và vị trí lấy mẫu. (Sơ đồ địa chất dựa theo (Bùi Tất Hợp và nnk., 2004) có chỉnh sửa).

1: Cuội, sỏi, cát, sét bột thuộc hệ Đệ Tứ; 2: Granit 2 mica và granit muscovit dạng porphyr hạt vừa đến lớn thuộc khối granit Pia Oắc; 3: Gabro, gabrodiabas, granodiorit màu xám, granit amphybol màu xám nhạt thuộc phức hệ Cao Bằng; 4: Đá phiến sét, đá phiến sét - sericit, rhyolit, cát kết tuf xen ít lớp cát kết, bột kết thuộc phân hệ tầng trên hệ tầng sông Hiến; 5: Cát kết tuf, rhyolit porphyr, đá phiến thạch anh sericit, cát kết dạng quarzit, đá phiến thạch anh biotit, đá phiến sét than, đá phiến sét - silic thuộc phân hệ tầng giữa hệ tầng sông Hiến; 6: Rhyolit porphyr, porphyr thạch anh, cát kết tuf, đá phiến sét, bột kết xen ít lớp cát kết, đá phiến sericit, cát bột kết màu xám thuộc phân hệ tầng dưới hệ tầng sông Hiến; 7: Đá phiến sét vôi màu xám, đá vôi bị hoa hóa, đá hoa, đá vôi màu xám phân lớp dày thuộc phân hệ tầng trên hệ tầng Mía Lẻ; 8: Đá phiến sét - sericit, quarzit, cát kết dạng quarzit thuộc phân hệ tầng dưới hệ tầng Mía Lẻ; 9: Đứt gãy xác định; 10: Đứt gãy dự đoán; 11: Điểm mỏ Sn - W; 12: Vị trí lấy mẫu.

tuổi khoáng hóa Sn - W là rất hữu ích và cần thiết.

## 2.2. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

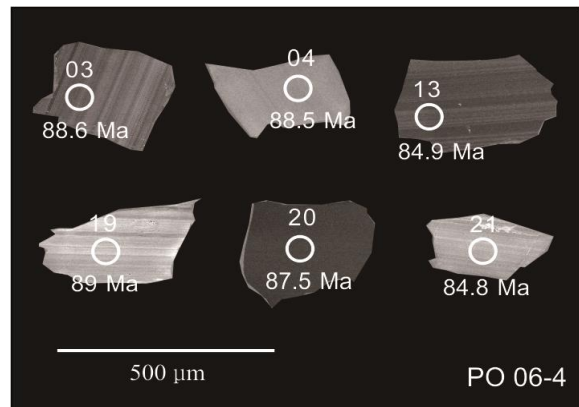
Trong nghiên cứu này, lựa chọn 01 mẫu cassiterit (PO 06 - 4) được lấy trong mạch quặng thạch anh - cassiterit - wolfram từ điểm mỏ Sn - W Lũng Mươi khu vực Pia Oắc, Cao Bằng (Hình 2) để phân tích tuổi U - Pb cassiterit. Các tinh thể cassiterit chọn phân tích được gia công gắn trên tấm kính và được cố định bằng nhựa epoxy, sau đó đem đánh bóng và phủ carbon. Sau khi gia công xong thì đưa mẫu vào quan sát trên kính hiển vi điện tử quét có gắn đầu dò CL tiến hành chụp ảnh CL. Sau khi chụp ảnh CL xong tiến hành lựa chọn các tinh thể cassiterit không chứa bao thể, không bị nứt nẻ và có các đới tăng trưởng rõ ràng để tiến hành định tuổi. Các hạt cassiterit trong mẫu có màu vàng đậm đến nâu nhạt, nâu đậm, kích thước mỗi hạt 300÷600  $\mu\text{m}$ . Dưới ảnh chụp phát quang âm cực các hạt cassiterit có tính phân đới rõ ràng (Hình 3).

## 2.3. Phương pháp phân tích

Phân tích tuổi đồng vị U - Pb cassiterit được thực hiện tại phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia thuộc Đại học Nam Kinh, Trung Quốc. Hệ thống LA - ICP - MS bao gồm máy quang phổ khối Agilent 7900 và laser S - 155 Resonetics Resolution. Hệ thống laser có buồng chứa mẫu lớn với kích thước 155 mm x 105 mm. Hệ thống trước khi phân tích được tối ưu hóa bằng cách sử dụng NIST SRM 610 với kích thước điểm bắn là 29  $\mu\text{m}$  và tốc độ quét 5  $\mu\text{m/s}$  để đảm bảo cường độ tín hiệu tối đa và tỷ lệ oxy hóa thấp. Khí heli được trộn với argon và nito để tăng cường độ nhạy và đưa vào thiết bị ICP - MS (Li và nnk., 2016). Các hạt cassiterit được phân tích bằng tần số 6Hz với mật độ năng lượng là 4,2 J/cm<sup>2</sup>, kích thước điểm 74  $\mu\text{m}$ . Sử dụng NIST SRM 610 và cassiterit AY - 4 làm tiêu chuẩn ngoài để phân tích nguyên tố và đồng vị tương ứng. Mẫu chuẩn cassiterit AY - 4 được lấy từ mỏ thiếc Furong Nam Ninh, Trung Quốc có tuổi ID - TIMS U - Pb là 158,2±0,4 Ma (Yuan và nnk., 2011). Cứ 5 điểm phân tích mẫu thì phân tích 2 điểm mẫu AY - 4 và 10 điểm phân tích mẫu thì phân tích 2 điểm mẫu NIST SRM 610. Chi tiết của quy trình phân tích xem mô tả của Li và nnk. (2016). Mỗi điểm phân tích bao gồm 20 giây thu thập tín hiệu nền, sau đó là 40 giây thu thập dữ liệu mẫu. Dữ liệu được xử lý bằng phần mềm ICPMS DataCal (Lin và



Hình 2. Mạch thạch anh - cassiterit - wolfram mỏ Sn - W Lũng Mươi.



Hình 3. Ảnh phát quang âm cực (CL) của cassiterit và các điểm phân tích, mẫu PO 06 - 4 từ mỏ Sn - W Lũng Mươi.

nnk., 2016; Liu và nnk., 2009). Các tỷ lệ  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  và  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  được hiệu chỉnh bằng cách sử dụng tiêu chuẩn cassiterit và độ tuổi trung bình được xử lý bằng chương trình Isoplot (Ludwig, 2003). Kết quả phân tích được thể hiện trong Bảng 1 và biểu đồ (Hình 4).

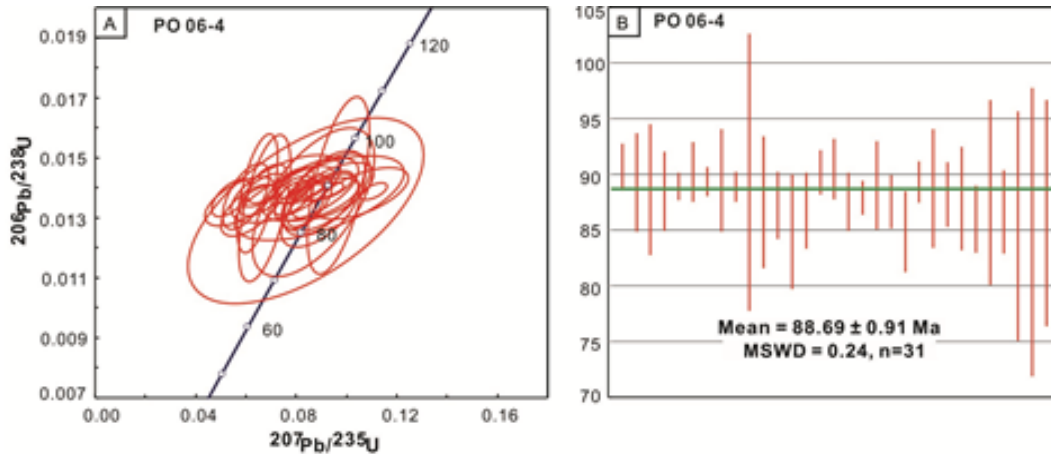
## 2.4. Kết quả phân tích

Kết quả phân tích 31 điểm cho giá trị tuổi trung bình  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  là 88,69±0,91 Ma (MSWD = 0,24; n = 31) (Hình 4). Trên biểu đồ (Hình 4A) các điểm phân tích cho giá trị tuổi đều nằm trên hoặc sát đường cong Concordia. Kết quả này được coi là tuổi của khoáng hóa Sn - W ở mỏ Lũng Mươi khu vực Pia Oắc, Cao Bằng.

Khoáng hóa Sn - W thường liên quan đến sự xâm nhập của đá granit và có mối liên quan mật thiết về thời gian và không gian (Ferguson và

Bảng 1. Kết quả phân tích tuổi LA - ICP - MS U - Pb cassiterit từ mỏ Sn - W Lũng Mươi khu vực Pia Oắc.

Sample	Th232	U238	Th/U	Đồng vị phóng xạ						Tuổi (Ma)					
				<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	1σ
PO 06 - 4															
1	1,010	24008,00	0,00004	0,0411	0,0032	0,0791	0,0051	0,0142	0,0003			77,3	4,8	90,6	2,1
2	0,375	37315,79	0,00001	0,0458	0,0150	0,0858	0,0125	0,0139	0,0007		467	83,6	11,7	89,3	4,4
3	0,000	7304,87	0,00000	0,0598	0,0166	0,0910	0,0107	0,0138	0,0009	598	453	88,4	9,9	88,6	5,9
4	2,198	10802,88	0,00020	0,0754	0,0111	0,1060	0,0123	0,0138	0,0006	1080	327	102	11,3	88,5	3,6
5	1,478	7801,90	0,00019	0,0699	0,0020	0,1108	0,0036	0,0139	0,0002	924		107	3,3	88,9	1,2
6	5,710	46983,93	0,00012	0,0429	0,0049	0,0831	0,0079	0,0141	0,0004			81,1	7,4	90,2	2,7
7	0,942	59257,12	0,00002	0,0453	0,0024	0,0842	0,0046	0,0140	0,0002			82,1	4,4	89,4	1,3
8	0,818	63373,99	0,00001	0,0387	0,0030	0,0758	0,0144	0,0140	0,0007		135	74,2	11,6	89,4	4,6
9	0,443	11287,77	0,00004	0,0524	0,0024	0,0884	0,0070	0,0139	0,0002	302	119	86,0	6,5	88,9	1,4
10	1,917	42134,51	0,00005	0,0467	0,0267	0,0969	0,0082	0,0141	0,0020	35,3	906	93,9	7,6	90,2	12,4
11	0,000	4148,68	0,00000	0,0502	0,0242	0,0891	0,0223	0,0137	0,0009	211	681	87	20,8	87,5	5,9
12	3,912	5879,65	0,00067	0,0609	0,0075	0,0880	0,0110	0,0136	0,0005	635	311	85,6	10,2	87,2	3,0
13	2,321	27882,28	0,00008	0,0507	0,0082	0,0895	0,0103	0,0133	0,0008	228		87,0	9,9	84,9	5,1
14	1,603	9607,54	0,00017	0,0330	0,0071	0,0576	0,0093	0,0135	0,0005		296	56,8	8,6	86,7	3,4
15	17,753	14614,65	0,00121	0,0544	0,0045	0,0934	0,0062	0,0141	0,0003	391	204	90,7	5,8	90,2	2,0
16	1,078	26650,06	0,00004	0,0364	0,0034	0,0683	0,0050	0,0141	0,0004			67,0	4,9	90,5	2,7
17	0,739	37449,67	0,00002	0,0295	0,0053	0,0540	0,0051	0,0137	0,0004			53,4	4,9	87,5	2,6
18	0,733	14922,35	0,00005	0,0408	0,0031	0,0658	0,0048	0,0137	0,0002		145	64,7	4,5	87,9	1,5
19	0,831	20120,91	0,00004	0,0506	0,0082	0,0942	0,0109	0,0139	0,0006	220	439	91,4	10,3	89,0	3,9
20	4,389	26208,15	0,00017	0,0466	0,0034	0,0787	0,0051	0,0137	0,0004	28		76,9	4,9	87,5	2,4
21	0,000	20993,49	0,00000	0,0341	0,0066	0,0616	0,0076	0,0132	0,0006			60,7	7,2	84,8	3,6
22	0,000	17624,62	0,00000	0,0452	0,0032	0,0792	0,0050	0,0140	0,0003		154	77,4	4,7	89,3	1,9
23	0,603	24472,66	0,00002	0,0497	0,0027	0,0918	0,0116	0,0139	0,0009	189		89,2	10,0	88,7	5,3
24	0,000	25993,49	0,00000	0,0353	0,0056	0,0666	0,0061	0,0138	0,0005			65,5	5,9	88,2	2,9
25	0,000	17465,67	0,00000	0,0371	0,0089	0,0600	0,0062	0,0137	0,0007			59,1	5,8	87,8	4,6
26	0,000	5389,47	0,00000	0,0423	0,0018	0,0840	0,0051	0,0134	0,0005			81,9	4,8	86,0	3,0
27	8,436	44779,39	0,00019	0,0323	0,0093	0,0647	0,0054	0,0138	0,0013			63,7	5,0	88,4	8,3
28	40,068	3148,00	0,01273	0,0257	0,0043	0,0841	0,0067	0,0135	0,0006			82,0	6,4	86,6	3,8
29	2,630	20173,11	0,00013	0,0371	0,0116	0,0673	0,0068	0,0133	0,0016			66,2	6,4	85,4	10,3
30	4,656	4572,73	0,00102	0,0205	0,0179	0,0838	0,0309	0,0132	0,0020			82	28,9	84,8	13,0
31	3,927	4373,03	0,00090	0,0369	0,0043	0,0869	0,0160	0,0135	0,0016			84,6	13,7	86,5	10,1



Hình 2. Mạch thạch anh - cassiterit - wolfram mỏ Sn - W Lũng Mươi.

Bateman, 1912; Lehmann và Mahawat, 1989; Taylor và Wall, 1992; Taylor, 1979; Xu và nnk., 2015). Mối liên quan chặt chẽ giữa nguồn magma với sinh khoáng liên quan trong cùng một giai đoạn thành tạo được rất nhiều nhà khoa học quan tâm. Qua kết quả định tuổi LA - ICP - MS U - Pb cassiterit đã làm sáng tỏ khoáng hóa Sn - W ở mỏ Lũng Mươi khu vực Pia Oắc có tuổi thành tạo  $88,69 \pm 0,91$  Ma, kết quả tuổi đồng vị U - Pb cassiterit của nhóm tác giả rất phù hợp so với các kết quả định tuổi của khối granit Pia Oắc đã công bố như: SIMS U - Pb zircon  $93,9 \pm 3$  Ma (Wang và nnk., 2011), LA - ICP MS U - Pb zircon  $87,3 \pm 1,2$  Ma (Roger và nnk., 2012), SIMS U - Pb zircon  $90,6 \pm 0,7$  Ma và  $90,1 \pm 1$  Ma (Chen và nnk., 2014), LA - ICP MS zircon U - Pb  $82,5 \pm 2,3$  và  $82 \pm 1,8$  Ma (Nguyen và nnk., 2019),  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$   $83,5 \pm 6,2$  Ma,  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  muscovit  $89,7 \pm 1$  Ma (Vladimirov và nnk., 2012). Như vậy, có thể kết luận rằng khoáng hóa Sn - W ở mỏ Lũng Mươi khu vực Pia Oắc liên quan trực tiếp đến khối granit Pia Oắc hay nói cách khác granit Pia Oắc là nguồn sinh khoáng Sn - W ở khu vực này.

### 3. Kết luận

Bài báo giới thiệu tổng quan về lịch sử nghiên cứu và sự phát triển của phương pháp định tuổi đồng vị U - Pb áp dụng cho khoáng vật cassiterit. Về tổng thể có thể thấy ứng dụng cao của phương pháp này trong việc nghiên cứu mỏ - khoáng sản, tuổi đồng vị U - Pb cassiterit trực tiếp liên quan đến khoáng hóa thiếc vì thế nó là một lợi thế trong việc định tuổi khoáng hóa các mỏ thiếc, wolfram.

Kết quả định tuổi U - Pb cassiterit cho thấy

khoáng hóa Sn - W ở mỏ Lũng Mươi khu vực Pia Oắc có tuổi thành tạo  $88,69 \pm 0,91$  Ma; kết quả này phù hợp với tuổi thành tạo granit Pia Oắc ( $93 \div 82$  Ma) đã công bố trước đây, chứng minh mối quan hệ gần gũi về thời gian giữa nguồn magma và khoáng hóa Sn - W, hay nói cách khác granit Pia Oắc chính là nguồn sinh khoáng Sn - W ở khu vực Pia Oắc.

Kết quả nghiên cứu về tuổi đồng vị U - Pb cassiterit của nhóm tác giả là công trình đầu tiên ở nước ta áp dụng cho khoáng vật cassiterit, hy vọng có thể đóng góp thêm thông tin trong lĩnh vực nghiên cứu về mỏ - khoáng sản.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số: 562-2020-18-04. Trong quá trình làm thí nghiệm nhóm tác giả đã nhận được sự giúp đỡ của Phòng phân tích trọng điểm quốc gia tại Trường Đại học Nam Kinh - Trung Quốc, sự trao đổi về mặt học thuật của tiến sĩ Zhang Rongqing cùng các nhà khoa học Trường Đại học Nam Kinh. Qua đây nhóm tác giả xin cảm ơn những sự giúp đỡ quý báu đó.

### Những đóng góp của tác giả

Nguyễn Đình Luyện (Tác giả chính, tác giả liên hệ) - Mục đích nghiên cứu, phạm vi nghiên cứu, phương pháp và các kết quả đạt được; Phạm Trung Hiếu, Đỗ Văn Nhuận, Trần Ngọc Thái - Phương pháp luận, Phân tích dữ liệu; Lê Thị Thu, Hoàng Thị Thoa - Kiểm chứng, điều tra khảo sát, chỉnh sửa và biên tập bản thảo.



**Tài liệu tham khảo**

- Bùi Tất Hợp, Nguyễn Đăng Thành, Trịnh Đình Huấn, Nguyễn Văn Nam, Nguyễn Văn Sơn, Hoàng Văn Dũng, Nguyễn Trung Thính, (2004). Nghiên cứu tiềm năng tantal - niobi trên một số vùng có triển vọng: Pia Oắc, Phu Hoạt và Bà Nà. Đề án, Liên đoàn Địa chất Xạ hiếm, Bộ Tài nguyên và Môi trường.
- Cao, H. W., Zhang, Y. H., Pei, Q. M., Zhang, R. Q., Tang, L., Lin, B., and Cai, G. J., (2017). U - Pb dating of zircon and cassiterite from the Early Cretaceous Jiaojiguan iron - tin polymetallic deposit, implications for magmatism and metallogeny of the Tengchong area, western Yunnan, China. *International Geology Review* 59(2), 234 - 258.
- Cao, H. W., Zou, H., Zhang, Y. H., Zhang, S. T., Zheng, L., Zhang, L. K., Tang, L., and Pei, Q. M., (2016). Late Cretaceous magmatism and related metallogeny in the Tengchong area: Evidence from geochronological, isotopic and geochemical data from the Xiaolonghe Sn deposit, western Yunnan, China. *Ore Geology Reviews* 78, 196 - 212.
- Chakoumakos, B. C., Murakami, T., Lumpkin, G. R., and Ewing, R. C., (1987). Alpha - decay - Induced fracturing in zircon: The transition from the crystalline to the metamict state. *Science* 236(4808), 1556 - 1559.
- Chen, Z. C., Lin, W., Faure, M., Lepvrier, C., Nguyen, V. V., and Vu, V. T., (2014). Geochronology and isotope analysis of the Late Paleozoic to Mesozoic granitoids from northeastern Vietnam and implications for the evolution of the South China block. *Journal of Asian Earth Sciences* 86, 131 - 150.
- Cui, Y. R., Tu, J. R., Chen, F., Hao, S., Ye, L. J., Zhou, H. Y., Li, H. M., (2017). The research advances in LA - (MC) - ICP - MS U - Pb dating of cassiterite. *Acta Petrologica Sinica* 91(6), 1386 - 1399.
- Ferguson, H. G., and Bateman, A. M., (1912). Geologic features of tin deposit. *Economic Geology* 7(3), 209 - 262.
- 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.
- Guo, J., Zhang, R. Q., Li, C. Y., Sun, W. D., Hu, Y. B., Kang, D. M., and Wu, J. D., (2018). Genesis of the Gaosong Sn - Cu deposit, Gejiu district, SW China: Constraints from in situ LA - ICP - MS cassiterite U - Pb dating and trace element fingerprinting. *Ore Geology Reviews* 92, 627 - 642.
- Hao, S., Li, H. M., Li, Q. Z., Geng, J. Z., Zhou, H. Y., Xiao, Y. B., Cui, Y. R., Tu, J. R., (2016). The comparison of the principle and applicability between two methods of deducting the initial common lead for in situ LA - ICP - MS U - Pb isotope dating of cassiterite. *Acta Petrologica Sinica* 35(4), 622 - 632.
- Lehmann, B., and Mahawat, C., (1989). Metallogeny of tin in central Thailand: a genetic concept. *Geology* 17(5), 426 - 429.
- Li, C. Y., Zhang, R. Q., Ding, X., Ling, M. X., Fan, W. M., and Sun, W. D., (2016). Dating cassiterite using laser ablation ICP - MS. *Ore Geology Reviews* 72(P1), 313 - 322.
- Li, H. K., Geng, J. Z., Hao, S., Zhang, Y. Q., Li, H. M., (2009). Determination of Zircon U - Pb Isotopic Age by Laser Ablation Multi - Receiver Plasma Mass Spectrometry (LA - MC - ICPMS). *Acta Mineralogica Sinica* 29(S1), 600 - 601.
- Lin, J., Liu, Y. S., Yang, Y. H., and Hu, Z. C., (2016). Calibration and correction of LA - ICP - MS and LA - MC - ICP - MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sci* 1(1), 5 - 27.
- Liu, Y., Gao, S., Hu, Z., Gao, C., Zong, K., and Wang, D., (2009). Continental and oceanic crust recycling - induced melt - peridotite interactions in the Trans - North China Orogen: U - Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths. *Journal of Petrology* 51(1 - 2), 537 - 571.
- Liu, Y. P., Li, Z. X., Li, H. M., Guo, L. G., Xu, W., Ye, L., Li, C. Y., Pi, D. H., (2007). U - Pb geochronology of cassiterite and zircon from the Dulong Sn - Zn deposit: Evidence for Cretaceous large - scale granitic magmatism and mineralization even in southeastern Yunnan province, China. *Acta Petrologica Sinica* 23(5), 967 - 976.
- Ludwig, K. R., (2003). User's manual for a geochronological toolkit for Microsoft Excel

- (Isoplot/Ex version 3.0). *Berkeley Geochronology Center Special Publication*, 1 - 70.
- Nasdala, L., Irmer, G., and Wolf, D., (1995). The degree of metamictization in zircons: a Raman spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy - Ohne Beihefte* 7(3), 471 - 478.
- Nasdala, L., Pidgeon, R. T., and Wolf, D., (1996). Heterogeneous metamictization of zircon on a microscale. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(6), 1091 - 1097.
- Roger, F., Maluski, H., Lepvrier, C., Vu, V. T., and Paquette, J. L., (2012). LA - ICPMS zircons U - Pb dating of Permo - Triassic and Cretaceous magmatism in Northern Vietnam - Geodynamical implications. *Journal of Asian Earth Sciences* 48, 72 - 82.
- Sarrenberger, I., and Tasinari, C. C. G., (1999). Arana Rive Subprovince (GO): An application example of the U - Pb and Pb - Pb cassiterite dating methods. *Revista Brasileira de geociências* 29(3) 405 - 414.
- Swart, P. K., and Moore, F., (1982). The occurrence of uranium in association with cassiterite, wolframite, and sulphide mineralization in South - West England. *Mineralogical Magazine* 46(339), 211 - 215.
- Taylor, J. R., and Wall, V. J., (1992). The behavior of tin in granitoid magmas: *Economic Geology* 87(2), 403 - 420.
- Taylor, R. G., (1979). Geology of tin deposits: Developments. *Economic Geology* 11, 1 - 543.
- Tu, J. R., Cui, Y. R., Hao, S., Li, H. M., Zhou, H. Y., Geng, J. Z., (2016). An Investigation of U - Pb Isotope Dating of Cassiterite with Isotope Dilution - thermal Ionization Mass Spectrometry. *Acta Petrologica Sinica* 37(6), 779 - 783.
- Vladimirov, A. G., Phan, L. A., Kruk, N. N., Smirnov, C. Z., Annikova, I. Y., Pavlova, G. G., Kuibida, M. L., Moroz, E. N., Sokolova, E. N., and Astrelina, E. I., (2012). Petrology of the tin - bearing granite - leucogranites of the Piaoak Massif, Northern Vietnam. *Petrology* 20(6), 545 - 566.
- Wang, D. S., Liu, J. L., Tran, M. D., Nguyen, Q. L., Guo, Q., Wu, W. B., Zhang, Z. C., and Zhao, Z. D., (2011). Geochronology, geochemistry and tectonic significance of granites in the Tinh Tuc W - Sn ore deposits, Northeast Vietnam. *Acta Petrologica Sinica* 27(9), 2795 - 2808.
- Xu, B., Jiang, S. Y., Wang, R., Ma, L., Zhao, K. D., and Yan, X., (2015). Late Cretaceous granites from the giant Dulong Sn - polymetallic ore district in Yunnan Province, South China: Geochronology, geochemistry, mineral chemistry and Nd - Hf isotopic compositions: *Lithos* 218, 54 - 72.
- Yan, Q. H., Qiu, Z. W., Wang, H., Wang, M., Wei, X. P., Li, P., Zhang, R. Q., Li, C. Y., and Liu, J. P., (2018). Age of the Dahongliutan rare metal pegmatite deposit, West Kunlun, Xinjiang (NW China): Constraints from LA - ICP - MS U - Pb dating of columbite - (Fe) and cassiterite. *Ore Geology Reviews* 100, 561 - 573.
- Yuan, S., Peng, J., Hao, S., Li, H., Geng, J., and Zhang, D., (2011). In situ LA - MC - ICP - MS and ID - TIMS U - Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin - polymetallic mineralization. *Ore Geology Reviews* 43(1), 235 - 242.
- Yuan, S., Peng, J., Hu, R., Li, H., Shen, N., and Zhang, D., (2008). A precise U - Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin - polymetallic deposit (Hunan, South China). *Mineralium Deposita* 43(4), 375 - 382.
- Zhang, D. L., Peng, J. T., Hu, R. Z., Yuan, S. D., Zheng, D. S., (2011). The closure of U - Pb isotope system in cassiterite and its reliability for dating. *Geological Review* 57(4), 549 - 554.
- Zhang, R., Lu, J., Lehmann, B., Li, C., Li, G., Zhang, L., Guo, J., and Sun, W., (2017). Combined zircon and cassiterite U - Pb dating of the Piaotang granite - related tungsten - tin deposit, southern Jiangxi tungsten district, China. *Ore Geology Reviews* 82, 268 - 28.