

赵令浩, 詹秀春, 曾令森, 等. 磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年直接校准方法研究[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 744-753.  
ZHAO Linghao, ZHAN Xiuchun, ZENG Lingsen, et al. Direct Calibration Method for LA-HR-ICP-MS Apatite U-Pb Dating[J].  
Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 744-753. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202202260035]

## 磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年直接校准方法研究

赵令浩<sup>1</sup>, 詹秀春<sup>1</sup>, 曾令森<sup>2</sup>, 胡明月<sup>1</sup>, 孙冬阳<sup>1</sup>, 袁继海<sup>1</sup>

(1. 中国地质调查局元素微区与形态分析重点实验室, 国家地质实验测试中心, 北京 100037;  
2. 自然资源部深部动力学重点实验室, 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

**摘要:** 磷灰石作为含铀副矿物在各种类型地质样品中广泛存在, 其 U-Pb 封闭温度~500℃, 是良好的热年代学研究对象。但是磷灰石相对较低的铀含量和较高普通铅含量以及缺少基体匹配标准样品等问题限制了磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年技术的发展和应。本文采用激光剥蚀高分辨电感耦合等离子体质谱(LA-HR-ICP-MS)针对 Madagascar 磷灰石样品 MAD2 进行 U-Pb 定年分析, 探讨其 U-Pb 同位素均一性及直接用作磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年标准样品的可行性。结果表明: 该样品 U、Pb 含量均值分别为  $23.8 \times 10^{-6}$  和  $13.5 \times 10^{-6}$ , 颗粒内  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  和  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  比值均一性较好, 加权平均值分别为  $0.0943 \pm 0.0006$  和  $0.0794 \pm 0.0004$ , 可以用于直接校准磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 同位素分析过程中的元素分馏效应, 无需普通铅校正。以 MAD2 为标准样品, 结合  $^{207}\text{Pb}$  普通铅扣除法, 测定了不同年龄磷灰石样品 U-Pb 年龄, 结果为: McClure Mountain ( $521 \pm 5\text{Ma}$ )、Tory Hill-apt ( $1021 \pm 16\text{Ma}$ )、Durango ( $30.7 \pm 1.5\text{Ma}$ )、房山岩体闪长岩磷灰石 (~131Ma), 各样品年龄测定值与推荐值在误差范围内一致, 表明本文建立的 LA-ICP-MS U-Pb 定年方法和同位素比值校准方案的可行性和准确性。本文采用的校准和数据处理方案有效地降低了磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年数据处理难度, 有利于方法的推广和应用。

**关键词:** 磷灰石; U-Pb 定年; LA-ICP-MS; 标准样品; Madagascar 磷灰石 (MAD2)

**要点:**

- (1) Madagascar 磷灰石样品 MAD2 具有较好的 U-Pb 同位素均一性, 可用于直接校准磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 同位素比值, 无需普通铅校正。
- (2) 以 MAD2 为标准样品, 结合  $^{207}\text{Pb}$  普通铅扣除法, 准确测定了 McClure Mountain、Tory Hill-apt 和 Durango 磷灰石 U-Pb 年龄。
- (3) 基于 MAD2 的校准和数据处理方案, 满足磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年精确度要求, 同时有效地降低了数据处理难度。

中图分类号: P597; O657.63 文献标识码: A

近年来, 含铀矿物(包括锆石、斜锆石、榍石、磷灰石、独居石、褐帘石、磷钇矿、钙钛矿, 甚至锡石、黑钨矿、石榴子石、碳酸盐、黑云母等) U-Pb 年代学快速发展, 为建立地质体的时空演化构架、追溯地质演化历史提供了强有力的手段, 已经成为现代地质学研究的支柱学科<sup>[1-9]</sup>。

磷灰石 [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ ] 是地球上普遍的一种磷酸盐矿物, 在各种类型的岩石中都广泛存在<sup>[10-11]</sup>。磷灰石中富集多种重要微量元素(S、Sr、U、Th、REE 等), 且具有高含量 F、OH、Cl 等挥发份<sup>[12]</sup>, 是地质定年和示踪的理想矿物<sup>[13]</sup>。磷灰石可同时开展 U-Pb 定年 ( $T_c = 570 \sim 350^\circ\text{C}$ )、裂变径

收稿日期: 2022-02-26; 修回日期: 2022-04-23; 接受日期: 2022-04-30

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目(CSJ201901, CSJ202201); 中国地质调查局地质调查项目(DD20221838); 国家重点研发计划项目(2021YFC2903101)

作者简介: 赵令浩, 博士, 副研究员, 从事地球化学及构造地质学研究。E-mail: linghaozhao@126.com。

迹定年 ( $T_c = 110 \sim 60^\circ\text{C}$ ) 和 (U-Th)/He 定年 ( $T_c = 80 \sim 40^\circ\text{C}$ ), 构成了中-低温连续的热年代学体系, 可全面、连续地解析地质体深层地壳-浅表作用的构造热年代史。因此, 开展磷灰石地球化学信息研究可以为解决地质问题提供丰富有力的信息<sup>[11, 14-18]</sup>, 尤其是在相对缺少理想定年矿物的基性岩和矿床中<sup>[19-23]</sup>, 磷灰石成为解决地质年代问题的关键矿物。

相对于锆石、榍石、独居石等副矿物, 磷灰石的铀含量较低, 且普通铅含量相对较高, 因此磷灰石 U-Pb 年龄准确测定难度更高。目前, 磷灰石 U-Pb 定年一般采用同位素稀释-热电离质谱法 (ID-TIMS) 和原位微区分析方法 (SIMS、LA-ICP-MS)。其中, LA-ICP-MS 技术的高空间分辨率特征可以更有效地提取磷灰石不同阶段生长信息, 并且高效快捷, 成为当前磷灰石 U-Pb 定年的主导技术<sup>[1-2, 9, 24]</sup>。但 LA-ICP-MS 磷灰石 U-Pb 定年分析面临几个主要的挑战: ①元素分馏效应对同位素比值测定的影响; ②普通铅的准确扣除; ③磷灰石低 U、Pb 含量对分析空间分辨率的影响。对于元素分馏效应主要采用基体匹配的标准样品进行校准, 例如锆石 U-Pb 定年中常采用标准锆石 91500、GJ-1 等。相对于锆石, 磷灰石形成时常包含普通铅, 导致矿物颗粒内 U-Pb 同位素比值不均一。因此, 在磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年过程中常先扣除标准样品的普通铅影响, 然后用于校准未知样品的同位素比值。例如, Thomson 等 (2012)<sup>[24]</sup> 采用 LA-MC-ICP-MS 结合<sup>204</sup>Pb 普通铅扣除法进行磷灰石 U-Pb 定年; Chew 等 (2014)<sup>[2]</sup> 提出采用不同普通铅校正法扣除标准样品中普通铅, 该方法适用于榍石、磷灰石、金红石等多种含普通铅副矿物 U-Pb 定年, 目前在副矿物 LA-ICP-MS U-Pb 定年中被广泛应用<sup>[18]</sup>。尽管该方法可以有效地解决含普通铅副矿物 U-Pb 定年标准样品短缺问题, 但成分均一的基体匹配的标准样品仍是最佳选择, 可以有效地降低数据处理难度, 提高分析效率, 有利于分析方法的推广和应用。

目前, 磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年研究应用的标准样品包括 Madagascar<sup>[24]</sup>、McClure Mountain<sup>[24-25]</sup>、Tory Hill-apt<sup>[3]</sup> 和 Durango<sup>[26]</sup> 等, 其中 Madagascar 磷灰石根据晶体年龄差别可以分为 MAD1 (482~487Ma) 和 MAD2 (473~475Ma)<sup>[24]</sup>。前人研究表明以上磷灰石 U-Pb 定年标准样品均含有普通铅, 但 U-Pb 年龄稳定, 目前对于这些样品的

U-Pb 同位素比值均一性缺少相应的研究。本文采用高灵敏度 LA-ICP-MS 对 MAD2 磷灰石样品进行了多次 U-Pb 同位素分析, 监测该样品 U-Pb 同位素比值均一性, 探讨其直接用于磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 同位素比值校准的可行性 (无需扣除普通铅), 在此基础上建立了磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年和数据处理方法, 准确测定了 McClure Mountain、Tory Hill-apt、Durango 和房山岩体花岗闪长岩中磷灰石 U-Pb 年龄。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品及处理

本实验中采用的磷灰石样品包括 Madagascar 磷灰石<sup>[20]</sup>、McClure Mountain 磷灰石<sup>[25]</sup>、Tory Hill-apt 磷灰石<sup>[3]</sup>、Durango 磷灰石<sup>[26]</sup>, 文献中已针对这些磷灰石样品进行了详细的矿物学和年代学研究, 可有效地验证方法的准确性。其中, 本实验中采用的 Madagascar 磷灰石晶体呈浅绿色, 直径约 1cm。

样品 19FS-01 和 19FS-03 采自北京房山岩体官地采石场, 岩性为花岗闪长岩, 前人已对该岩体进行了大量的同位素年代学和地质学研究。本实验中分选这 2 件样品中的锆石、榍石和磷灰石分别进行 LA-ICP-MS U-Pb 定年, 三种矿物具有不同 U-Pb 体系封闭温度, 其定年结果可有效地限定岩石样品的热演化历史。

实验中将分选出的单矿物颗粒粘在 PVC 模具底部, 然后向模具中注入环氧树脂和固化剂。待充分固化后对样品靶表面进行打磨、抛光, 直至样品露出光洁表面。采用扫描电镜拍摄样品背散射 (BSE) 和阴极发光 (CL) 图片, 观察样品内部结构特征。在 LA-ICP-MS 测试前用无水乙醇擦拭样品表面, 避免样品表面污染。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 仪器参数及分析方法

磷灰石、榍石和锆石 U-Pb 定年在中国地质调查局元素微区与形态分析重点实验室完成, 采用 Thermo Scientific Element XR 高分辨扇形磁场质谱仪和 ESI NWR 193 激光器。激光剥蚀系统以 He 作为传输载气, 同时增加除 Hg 装置, 以降低 He 气中<sup>204</sup>Hg 干扰。激光斑束直径根据不同样品需求分别设置为 25 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$  和 40 $\mu\text{m}$ , 频率为 10Hz, 输出能量约为 7mJ; ICP-MS 分析采用低分辨模式, 测试前使用 NIST612 进行仪器信号调谐 (激光斑束 30 $\mu\text{m}$  扫线), <sup>232</sup>Th 和 <sup>238</sup>U 信号大于  $2 \times 10^5$  cps, 氧化

物产率  $\text{ThO}^+/\text{Th}^+ < 0.2\%$ 。

U-Pb 定年分析检测  $^{202}\text{Hg}$ 、 $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$  等 7 个同位素; 设置  $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$  和  $^{238}\text{U}$  检测时间为 24ms, 其余同位素检测时间为 16ms, 以保证  $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$  和  $^{238}\text{U}$  信号的连续性和稳定性。考虑到不同样品中 U、Th、Pb 含量差异及仪器检测模式信号范围, 设置  $^{202}\text{Hg}$ 、 $^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}$  信号采集采用 Counting 模式,  $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{238}\text{U}$  信号采集采用 Analog 模式, 每日实验前校正质谱检测模式转换系数。详细仪器和方法参数见表 1。

表 1 LA-ICP-MS 仪器参数和工作条件

Table 1 Instrumental setup and operating conditions

高分辨电感耦合等离子体质谱 (Thermo Scientific Element XR)		激光剥蚀系统 (NWR 193ArF 准分子激光器)	
参数	工作条件	参数	工作条件
RF 功率	1400W	波长	193nm
冷却气(Ar)流速	16L/min	脉冲时间	15ns
辅助气(Ar)流速	0.9L/min	激光斑束	25 $\mu\text{m}$ , 30 $\mu\text{m}$ , 40 $\mu\text{m}$
样品气(Ar)流速	0.98L/min	激光频率	10Hz
分辨率	低( $M/\Delta M=300$ )	激光能量	7mJ
扫描模式	E-Scan	剥蚀模式	点剥蚀
扫描质量	$^{202}\text{Hg}$ (16ms), $^{204}\text{Pb}$ (16ms), $^{206}\text{Pb}$ (24ms), $^{207}\text{Pb}$ (24ms), $^{208}\text{Pb}$ (16ms), $^{232}\text{Th}$ (16ms), $^{238}\text{U}$ (24ms)	载气(He) 流速	0.87L/min
积分时间		剥蚀时间	40s
接收器模式	Counting: $^{202}\text{Hg}$ , $^{204}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}$ Analog: $^{206}\text{Pb}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{238}\text{U}$		

样品分析: 采用单点剥蚀, 气体背景采集时间 20s, 激光剥蚀矿物样品信号采集时间 40s, 吹扫时间 20s。分析 8 个或 10 个样品点插入 U-Pb 定年标准样品 2 点和质量监控样品 2 点, 磷灰石标准样品采用 Madagascar 磷灰石<sup>[24-25]</sup>, 房山岩体样品中锆石 U-Pb 定年采用标准样品 91500<sup>[27]</sup> 和 Plešovice<sup>[28]</sup>, 楣石 U-Pb 定年<sup>[8]</sup> 采用标准样品 BLR-1<sup>[29]</sup> 和 OLT-1<sup>[30]</sup>。

### 1.2.2 数据处理

数据处理、年龄计算和图谱绘制分别应用 GLITTER<sup>[31]</sup> 和 Isoplot/EX v3.71<sup>[32]</sup> 完成。磷灰石采用  $^{207}\text{Pb}$  法进行普通铅校正。具有相同年龄和初始普通铅比值的一组数据点在 Tera-Wasserburg 图解<sup>[33]</sup> 上形成线性良好的拟合线, 其与 U-Pb 演化线的下交点, 即为本组样品的年龄; 拟合线与纵坐标交

点为本组样品的初始  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值。将该初始  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值和交点年龄代入到地壳铅同位素演化模式<sup>[34]</sup>, 计算样品中普通铅和放射成因铅比例, 校正普通铅对  $^{206}\text{Pb}$  的影响, 获得准确的  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  年龄, 计算所有分析点的  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  加权平均年龄。准确地测试与合理的 Pb 同位素校正, 获得的下交点年龄与  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  加权平均年龄在误差范围内一致, 可以代表样品的形成年龄。本文中所有年龄值和同位素比值误差均为  $2\sigma$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Madagascar 磷灰石 U-Pb 同位素比值均一性

Madagascar 磷灰石被广泛用作 LA-(MC)-ICP-MS U-Pb 定年标准样品, 数据处理中常采用  $^{204}\text{Pb}$  法扣除普通铅<sup>[20]</sup>。相对于多接收质谱, 单接收 LA-ICP-MS 仪器难以准确测定  $^{204}\text{Pb}$ , 因此 Madagascar 磷灰石是否适用于 LA-ICP-MS 磷灰石 U-Pb 定年以及相对应的数据处理方案仍缺少评估。因此, 本实验对 Madagascar 磷灰石样品进行多次 LA-ICP-MS U-Pb 同位素分析, 探讨该样品 U-Pb 同位素比值均一性及直接用作磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年同位素比值标准样品而无需普通铅校正的可行性。

Thomson 等(2012)<sup>[20]</sup> 报道了 Madagascar 磷灰石 ID-TIMS 测试结果, 数据表明该磷灰石颗粒内部 U-Pb 年龄和  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  比值一致性较好, 而不同岩体冷却速率差异造成了颗粒间  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  年龄表现出一定差别, 并据此分为两组 MAD1 和 MAD2, 年龄分别为 482 ~ 487Ma 和 473 ~ 475Ma。Xu 等(2018)<sup>[35]</sup> 测定了 Madagascar 磷灰石  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比值, 结果表明 MAD1 和 MAD2 具有明显不同的  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  组成, 比值分别为  $0.511328 \pm 0.000033$  和  $0.511295 \pm 0.000030$ 。

本实验中采用的 Madagascar 磷灰石晶体呈浅绿色, 直径约 1cm, 与 Thomson 等(2012) 为同批次样品, 尽管未进行 ID-TIMS 分析, 但原位 Nd 同位素分析结果表明该磷灰石  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比值为  $0.511296 \pm 0.000014$  ( $n=13$ ), 与 Xu 等(2018)<sup>[35]</sup> 测定 MAD2 的  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  比值一致。

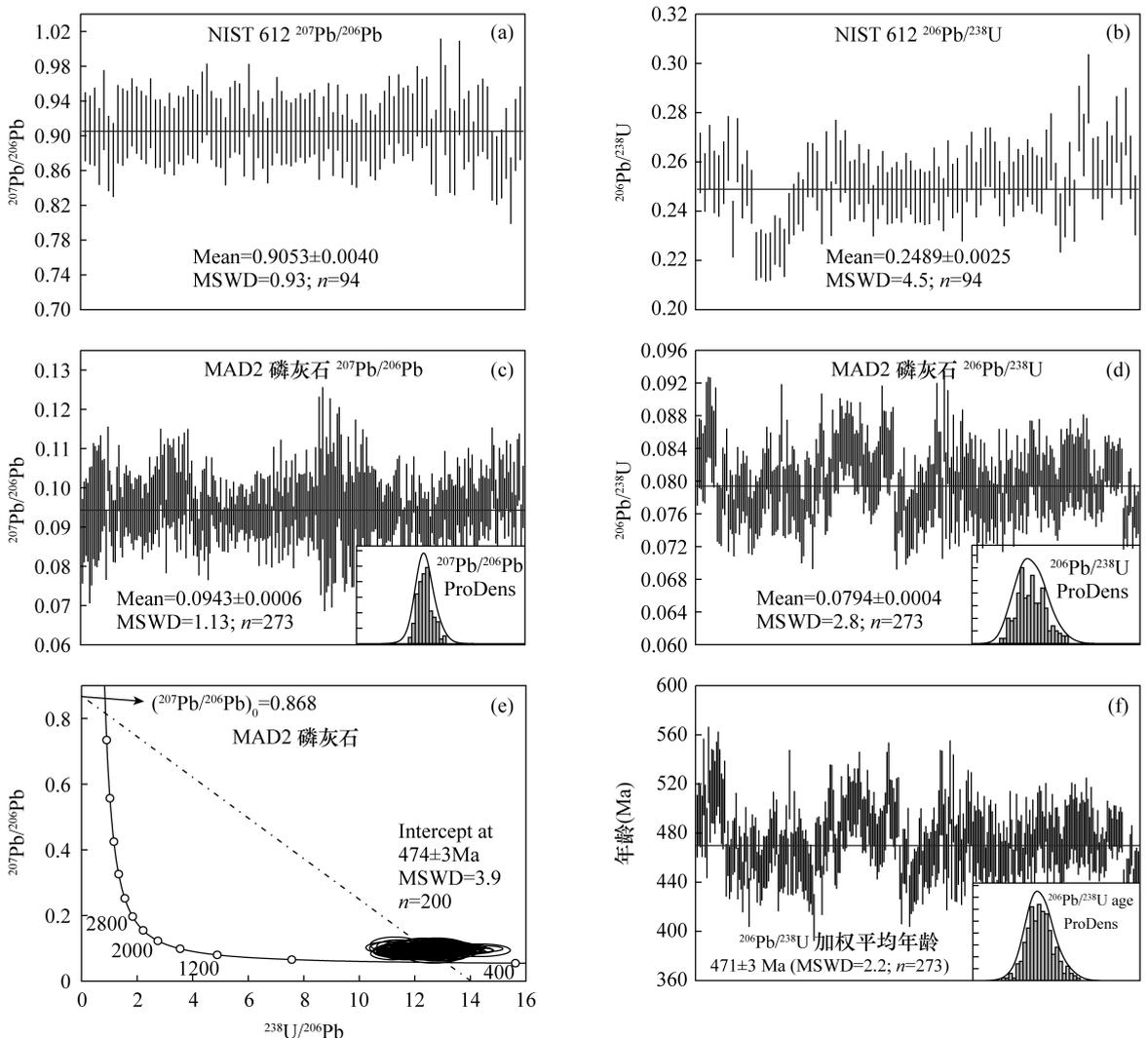
为探讨 MAD2 磷灰石样品 U-Pb 同位素均一性, 本研究对该样品颗粒进行多次 LA-ICP-MS U-Pb 同位素和微量元素含量分析, 并采用 NIST610 校准  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比值, 采用 MAD2 的 ID-TIMS 年龄校准  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  年龄, 结果如图 1 所示。多次实验中

随测监控样品 NIST612 的<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 和<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 加权平均值分别为 0.9053±0.0040 和 0.2489±0.0025 (n=94, 图 1 中的 a, b), 与推荐值在误差范围内一致, 表明了多次实验数据的准确性。

分析数据表明, 本实验采用的磷灰石 MAD2 颗粒 U 和 Pb 含量范围分别为 23.0×10<sup>-6</sup>~24.5×10<sup>-6</sup> 和 12.8×10<sup>-6</sup>~14.5×10<sup>-6</sup>, 平均值分别为 23.8×10<sup>-6</sup> 和 13.5×10<sup>-6</sup>; <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 比值范围为 0.0849~0.1074, 加权平均值为 0.0943±0.0006 (n=273); <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 比值范围为 0.0726~0.0879, 加权平均值为 0.0794±0.0004 (n=273)。MAD2 同

位素比值服从正态分布特征(图 1 中 c, d)。在 Tera-Wasserburg 图解上, 由于样品点集中, 无法进行线性拟合, 因此采用地壳铅同位素演化模式计算, 固定上交点<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 比值为 0.868, 获得下交点年龄为 474±3Ma (图 1e)。采用<sup>207</sup>Pb 法计算获得单点普通 Pb 占比约 4%~8%, 扣除普通铅干扰后获得<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 加权平均年龄为 471±3Ma (图 1f), 与 ID-TIMS 法测定 MAD2 的年龄 (473~475Ma) 在误差范围内一致<sup>[20]</sup>。

本文分析结果表明, 尽管 MAD2 含有少量的普通铅, 其 U-Pb 年龄不谐和, 但颗粒内部 U、Pb 含量



(a) 和 (b) 为多次实验质量监控样品 NIST612 <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 和<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 比值; (c) 和 (d) 为磷灰石 MAD2 校准<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 和<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 比值; (e) 和 (f) 为 MAD2 磷灰石 Tera-Wasserburg 图解和<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 加权平均年龄 (限于绘图软件数据上限, 随机选择 200 点数据绘制图 e)。

图 1 Madagascar 磷灰石 (MAD2) LA-ICP-MS U-Pb 定年结果

Fig. 1 U-Pb isotope ratios for Madagascar apatite (MAD2) measured by LA-ICP-MS; (a) and (b) <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb and <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U ratios of monitoring sample NIST612; (c) and (d) calibrated <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb and <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U ratios of apatite MAD2; (e) and (f) Tera-Wasserburg diagram and the weighted average age of apatite MAD2

均一性较好,且 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值稳定。MAD2的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值存在一定波动,波动特征存在阶段性,与监控样品NIST612的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 波动趋势一致,说明 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 波动可能是受不同测试批次仪器状态影响。尽管如此,除极少数分析点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值偏差较大外,大多数分析点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值在 $2\sigma$ 误差范围内一致。

因此,本文采用的磷灰石MAD2颗粒 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值均一性较好,可以直接用于LA-ICP-MS磷灰石U-Pb定年同位素比值校准,数据处理中无需进行标准样品普通铅扣除。

以下实验中以MAD2为标准样品,采用本文测定的同位素比值,分别测定McClure Mountain、Tory Hill-apt和Durango磷灰石,验证实验方法和本文提出的校准方案的准确性。

## 2.2 McClure Mountain 磷灰石 U-Pb 定年结果

McClure Mountain 磷灰石(MMapt)样品分选自科罗拉多正长岩,样品呈颗粒状,粒径大于 $100\mu\text{m}$ 。该岩石样品中的角闪石MMHb-1被广泛用作 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年标准样品,年龄为 $519.4\pm 2.5\text{Ma}$ <sup>[25]</sup>。磷灰石ID-TIMS年龄为 $523.5\pm 2.1\text{Ma}$ <sup>[24-25]</sup>,与角闪石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄一致,印证了角闪石Ar-Ar体系与磷灰石U-Pb具有相近的同位素封闭温度(约 $500^\circ\text{C}$ <sup>[36]</sup>)。

MMapt U-Pb定年共测定32点,所有测定点在Tera-Wasserburg图解上形成了线性良好的拟合线(图2中a,b),根据地壳铅同位素演化模式,固定上交点 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.872$ ,获得下交点年龄 $521\pm 5\text{Ma}$ (MSWD=1.7)。采用 $^{207}\text{Pb}$ 法扣除单点普通铅影响,获得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $521\pm 5\text{Ma}$ ,与推荐值 $523.5\pm 2.1\text{Ma}$ 在误差范围内一致。

尽管MMapt磷灰石颗粒间U-Pb同位素比值不一致,但U-Pb年龄稳定,且普通铅含量差异较大,在Tera-Wasserburg图解上易形成线性良好的拟合线。因此该样品适用于用作LA-(MC)-ICP-MS定年标准样品,在LA-ICP-MS分析中采用该样品校正磷灰石同位素比值需要先扣除普通铅。

## 2.3 Tory Hill-apt-1 磷灰石 U-Pb 定年结果

Tory Hill-apt-1磷灰石(TH-apt-1)采自加拿大Ontario地区<sup>[3]</sup>,呈浅绿色,该样品ID-TIMS U-Pb年龄为 $1021\pm 3\text{Ma}$ ,初始 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值为 $0.92\pm 0.16$ 。

以MAD2为标准样品测定Tory Hill-apt-1磷灰石U-Pb年龄,32个测定点在Tera-Wasserburg图解

上形成了线性良好的拟合线(图2中c,d),固定上交点 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.92$ ,获得下交点年龄 $1022\pm 16\text{Ma}$ (MSWD=0.29)。采用 $^{207}\text{Pb}$ 法扣除普通铅,获得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $1021\pm 16\text{Ma}$ ,与推荐值 $1021\pm 3\text{Ma}$ 一致。

TH-apt-1磷灰石具有较好的U-Pb同位素比值均一性。相对于MAD,TH-apt-1磷灰石U、Pb含量和同位素年龄更高,因此TH-apt-1磷灰石也可能适合直接用作磷灰石LA-ICP-MS U-Pb定年标准样品。

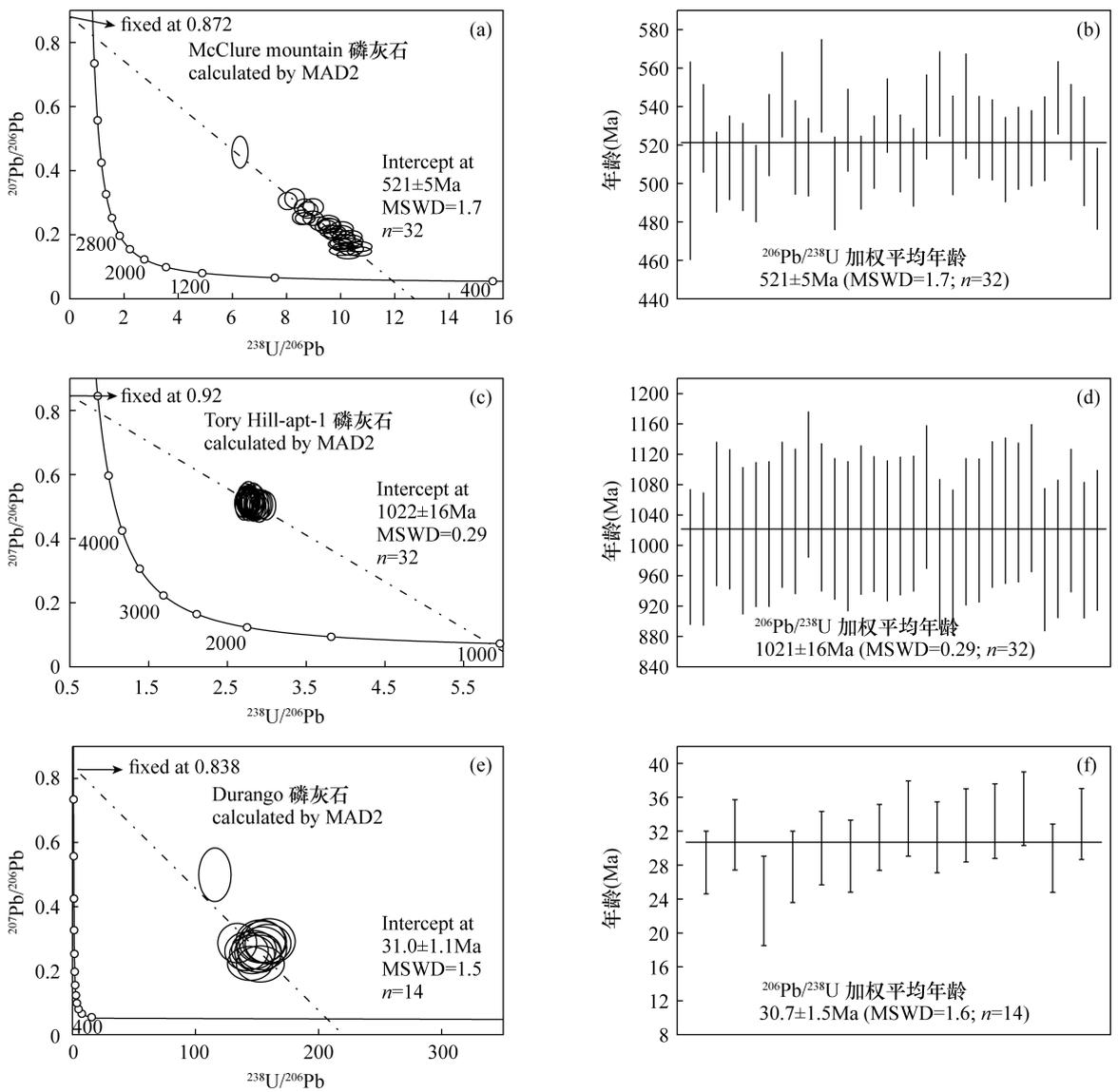
## 2.4 Durango 磷灰石 U-Pb 定年结果

Durango磷灰石为黄绿色氟磷灰石,被广泛地用作磷灰石裂变径迹和(U-Th)/He定年标准样品,其结晶年龄为 $31.4\text{Ma}$ <sup>[26]</sup>。该样品中铀含量低( $<12\times 10^{-6}$ ),且年龄年轻,积累放射性 $^{207}\text{Pb}$ 极低,Durango磷灰石U-Pb测年对仪器和方法提出了较高的要求。

本文对Durango磷灰石U-Pb定年采用 $40\mu\text{m}$ 激光斑束,共测定16点,其中14个有效测定点在Tera-Wasserburg图解上形成了线性良好的拟合线(图2中e,f),固定上交点 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.838$ ,获得下交点年龄 $31.0\pm 1.1\text{Ma}$ (MSWD=1.5)。采用 $^{207}\text{Pb}$ 法扣除单点普通铅,获得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $30.7\pm 1.5\text{Ma}$ ,与推荐值在误差范围内一致。

## 2.5 地质应用——房山岩体花岗闪长岩副矿物 U-Pb 定年

房山岩体位于华北克拉通的北缘,其中—新生代剥露过程与构造演化历史可以为华北克拉通构造演化提供有力证据,一直是国内外地学界关注的热点。前人针对房山岩体开展了大量的地质年代学和热年代学研究,包括锆石、榍石、磷灰石U-Pb定年、角闪石和黑云母Ar-Ar定年以及锆石、榍石、磷灰石裂变径迹及(U-Th)/He研究,厘清了房山岩体形成后的热演化过程。蔡建辉等(2005)<sup>[37]</sup>采用SHRIMP测定房山花岗闪长岩锆石年龄为 $130.7\text{Ma}$ ,证明了房山岩体主体岩石形成于早白垩世;Sun等(2010)<sup>[38]</sup>对房山岩体样品中的榍石和磷灰石进行了LA-ICP-MS U-Pb定年分析,获得年龄分别为 $129\text{Ma}$ 和 $135\text{Ma}$ ,与锆石U-Pb年龄基本一致,但实验中采用锆石91500为标准样品,因此榍石和磷灰石年龄在一定程度上可能受到基体效应的影响;Sun等(2012)<sup>[6]</sup>采用榍石标准样品再次对房山岩体榍石进行U-Pb定年,获得年龄为 $131\sim 133\text{Ma}$ ,略高于非基体匹配定年结果。另外,目前中国K-Ar



(a)和(b)为 McClure Mountain 磷灰石; (c)和(d)为 Tory Hill-apt-1 磷灰石; (e)和(f)为 Durango 磷灰石; (b)、(d)、(f)为<sup>207</sup>Pb 法普通铅校正<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 加权平均年龄。

图2 磷灰石样品 LA-ICP-MS U-Pb 定年结果

Fig. 2 U-Pb dating of apatite by LA-ICP-MS with MAD2 apatite as the external standard. (a) and (b) McClure Mountain apatite; (c) and (d) Tory Hill-apt-1 apatite; (e) and (f) Durango apatite; (b), (d) and (f) <sup>207</sup>Pb-corrected age

和 Ar-Ar 年代学标准样品 ZBH-15(黑云母)<sup>[39]</sup>和 ZBJ(角闪石)<sup>[40]</sup>均采自房山岩体,其 Ar-Ar 年龄分别为 132.7Ma 和 132.8Ma。矿物 U-Pb 定年和 Ar-Ar 定年结果表明,房山岩体形成于早白垩世,约 130Ma,其后经历了快速冷却过程。

相对于锆石和榍石 U-Pb 定年结果,目前房山岩体的磷灰石 U-Pb 定年结果较少,且已有数据可能受到基体效应影响,因此本文对房山岩体样品中锆石、榍石和磷灰石样品同时进行 U-Pb 定年。样品 19FS-01 和 19FS-03 采自房山岩体官地采石

场,岩性为花岗闪长岩,分选其中的锆石、榍石和磷灰石制靶进行 LA-ICP-MS U-Pb 定年,结果如图 3 所示。

19FS-01: 岩浆锆石 U-Pb 谐和年龄和 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 加权平均年龄均为 132 ± 1Ma (图 3 中 a, b)。榍石样品中含有较高的普通铅,因此在 Tera-Wasserburg 图解上,榍石点均位于纵轴附近,获得下交点年龄为 132 ± 61Ma,受高普通铅影响误差较大;采用<sup>207</sup>Pb 法扣除普通铅后获得<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 加权平均年龄为 132 ± 12Ma (图 3 中 c, d)。磷灰石样品

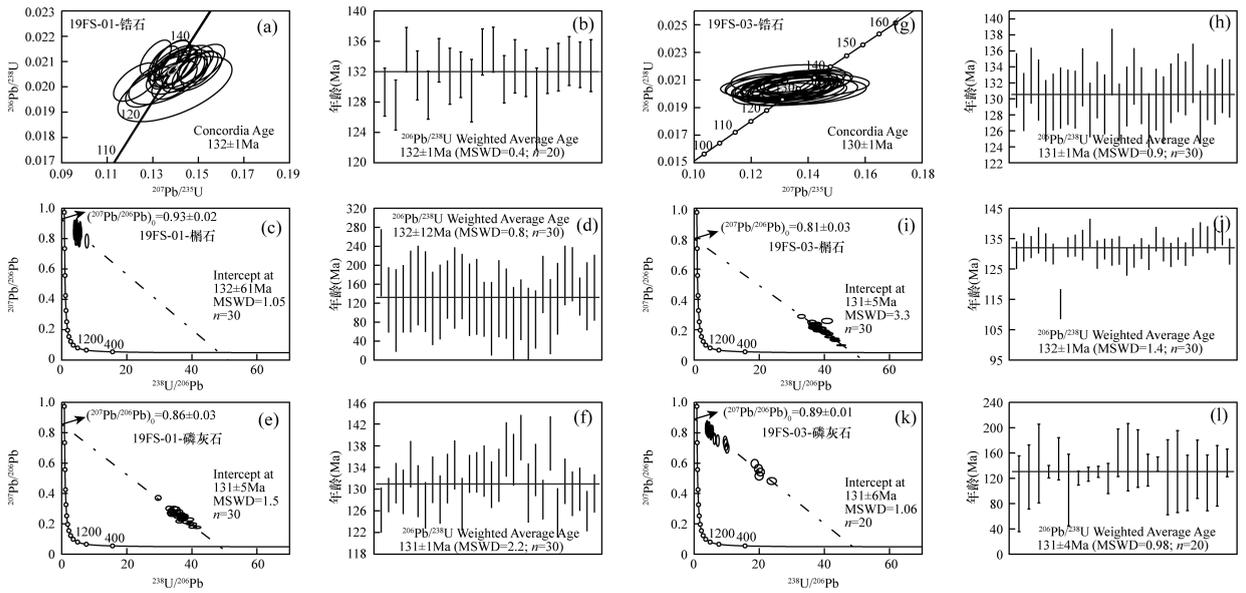


图3 房山花岗闪长岩样品 19FS-01、19FS-03 中锆石、榍石和磷灰石定年结果

Fig. 3 U-Pb dating of zircon, titanite and apatite in granodiorite sample 19FS-01 and 19FS-03 from Fangshan Pluton

在 Tera - Wasserburg 图解上形成良好的拟合线, 上下交点年龄分别为  $4995 \pm 160\text{Ma}$  和  $131 \pm 5\text{Ma}$ , 扣除普通铅后  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  加权平均年龄为  $131 \pm 1\text{Ma}$  (图 3 中 e, f)。

19FS-03: 锆石 U-Pb 谐和年龄和  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  加权平均年龄均为  $130 \pm 1\text{Ma}$  (图 3 中 g, h); 榍石样品普通铅含量较低, 获得下交点年龄为  $131 \pm 1\text{Ma}$ , 采用  $^{207}\text{Pb}$  法扣除单点普通铅后获得  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  加权平均年龄为  $132 \pm 1\text{Ma}$  (图 3 中 i, j); 磷灰石样品普通铅含量变化较大, 形成良好的拟合线 ( $\text{MSWD} = 1.1$ ), 上下交点年龄分别为  $5053 \pm 17\text{Ma}$  和  $131 \pm 6\text{Ma}$ , 扣除普通铅后获得  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  加权平均年龄为  $131 \pm 4\text{Ma}$  (图 3 中 k, l)。

以上数据表明, 房山花岗闪长岩 19FS-01 和 19FS-03 中的锆石、榍石和磷灰石 U-Pb 年龄在误差范围内一致, 限定了一个狭窄的年龄范围  $131 \sim 132\text{Ma}$ , 与 Sun 等 (2012)<sup>[6]</sup> 根据房山岩体锆石和榍石 U-Pb 年龄限定范围  $130 \sim 133\text{Ma}$  完全一致。磷灰石 U-Pb 封闭温度  $550 \sim 450^\circ\text{C}$ , 与角闪石 Ar-Ar 体系封闭温度相当。19FS-01 和 19FS-03 中磷灰石年龄均为  $\sim 131\text{Ma}$ , 与角闪石 ZHJ 的 Ar-Ar 年龄  $\sim 132\text{Ma}$  一致。房山花岗闪长岩中锆石、榍石和磷灰石的 U-Pb 定年结果表明, 岩体温度从  $\sim 800^\circ\text{C}$  降低至  $\sim 500^\circ\text{C}$  大约经历了  $2 \sim 3\text{Ma}$ , 支持前人认为的该岩体在早白垩世经历了快速冷却过程。

### 3 结论

对磷灰石样品 MAD2 进行多次分析, 结果表明晶体内部具有较好的 U-Pb 同位素均一性和稳定性,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.0943 \pm 0.0006$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{Pb} = 0.0794 \pm 0.0004$ , 可以直接用于校准磷灰石 LA-ICP-MS U-Pb 定年同位素比值。本研究以磷灰石 MAD2 为标准样品, 直接校准测定了磷灰石样品 McClure Mountain、Tory Hill - apt - 1 和 Durango 的 U-Pb 年龄分别为  $521 \pm 5\text{Ma}$ 、 $1021 \pm 16\text{Ma}$  和  $30.7 \pm 1.5\text{Ma}$ , 与推荐值在误差范围内一致; 测定了房山岩体花岗闪长岩中锆石、榍石和磷灰石三种副矿物 U-Pb 年龄范围为  $131 \sim 132\text{Ma}$ , 与前人研究成果一致, 支持该岩体在早白垩世经历了快速冷却过程。以上结果表明了本文建立的 LA-ICP-MS U-Pb 定年方法和同位素比值校准方案的有效性和准确性。

相对于采用非基体匹配校准计算分馏系数方法和扣除标准样品普通铅的数据处理方法, 本文采用 Madagascar 磷灰石直接校准磷灰石 U-Pb 同位素比值获得样品 U-Pb 年龄精准度与其他方法一致, 但本文方法有效地降低了数据处理难度, 有利于分析方法的推广和应用。需要指出的是, 由于 Madagascar 磷灰石颗粒间存在 U-Pb 同位素比值差异, 因此需针对作为标准样品的 Madagascar 磷灰石进行详细的均一性分析、精确的定值分析 (ID-TIMS), 有助于进一步降低分析误差。

致谢:感谢 Trinity College Dublin 的 David Chew 博士提供 McClure Mountain 磷灰石样品;感谢两位审稿人对本文审阅提出的宝贵修改意见。

#### 4 参考文献

- [1] Chew D M, Sylvester P J, Tubrett M N. U-Pb and Th-Pb dating of apatite by LA-ICPMS[J]. *Chemical Geology*, 2011, 280(1):200-216.
- [2] Chew D M, Petrus J A, Kamber B S. U-Pb LA-ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb[J]. *Chemical Geology*, 2014, 363:185-199.
- [3] Fisher C M, Bauer A M, Luo Y, et al. Laser ablation split-stream analysis of the Sm-Nd and U-Pb isotope compositions of monazite, titanite, and apatite—Improvements, potential reference materials, and application to the Archean Saglek Block gneisses[J]. *Chemical Geology*, 2020, 539:119493.
- [4] Gregory C J, Rubatto D, Allen C M, et al. Allanite micro-geochronology: A LA-ICP-MS and SHRIMP U-Th-Pb study[J]. *Chemical Geology*, 2007, 245(3):162-182.
- [5] Li D, Tan C, Miao F, et al. Initiation of Zn-Pb mineralization in the Pingbao Pb-Zn skarn district, South China: Constraints from U-Pb dating of grossular-rich garnet[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 107:587-599.
- [6] Sun J, Yang J, Wu F, et al. *In situ* U-Pb dating of titanite by LA-ICPMS[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(20):2506-2516.
- [7] Roberts N M W, Rasbury E T, Parrish R R, et al. A calcite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2017, 18(7):2807-2814.
- [8] 赵令浩,曾令森,詹秀春,等. 榴石 LA-SF-ICP-MS U-Pb 定年及对结晶和封闭温度的指示[J]. *岩石学报*, 2020, 36(10):2983-2994.
- Zhao L H, Zeng L S, Zhan X C, et al. *In situ* U-Pb dating of titanite by LA-SF-ICP-MS and insights into titanite crystallization and closure temperature [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2020, 36(10):2983-2994.
- [9] 周红英,耿建珍,崔玉荣,等. 磷灰石微区原位 LA-MC-ICP-MS U-Pb 同位素定年[J]. *地球学报*, 2012, 33(6):857-864.
- Zhou H Y, Geng J Z, Cui Y R, et al. *In situ* U-Pb dating of apatite using LA-MC-ICP-MS[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2012, 33(6):857-864.
- [10] Engi M. Petrochronology based on REE-minerals: Monazite, allanite, xenotime, apatite [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 83(1):365-418.
- [11] Chew D M, Spikings R A. Apatite U-Pb thermochronology: A review[J]. *Minerals*, 2021, 11(10):1095-1116.
- [12] Kusebauch C, John T, Whitehouse M J, et al. Distribution of halogens between fluid and apatite during fluid-mediated replacement processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 170:225-246.
- [13] O'Sullivan G, Chew D, Kenny G, et al. The trace element composition of apatite and its application to detrital provenance studies [J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 201:103044.
- [14] Zeng L, Asimow P D, Saleeby J B. Coupling of Anatectic reactions and dissolution of accessory phases and the Sr and Nd isotope systematics of Anatectic melts from a metasedimentary source [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(14):3671-3682.
- [15] Hammerli J, Kemp A I S, Spandler C. Neodymium isotope equilibration during crustal metamorphism revealed by *in situ* microanalysis of REE-rich accessory minerals [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 392:133-142.
- [16] Chu M F, Wang K L, Griffin W L, et al. Apatite Composition: Tracing petrogenetic processes in transhimalayan granitoids [J]. *Journal of Petrology*, 2009, 50(10):1829-1855.
- [17] Piccoli P M, Candela P A. Apatite in igneous systems [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1):255-292.
- [18] Najman Y, Mark C, Barfod D N, et al. Spatial and temporal trends in exhumation of the eastern Himalaya and syntaxis as determined from a multitechnique detrital thermochronological study of the Bengal Fan [J]. *GSA Bulletin*, 2019, 131(9-10):1607-1622.
- [19] Pochon A, Poujol M, Gloaguen E, et al. U-Pb LA-ICP-MS dating of apatite in mafic rocks: Evidence for a major magmatic event at the Devonian—Carboniferous boundary in the Armorican Massif (France) [J]. *American Mineralogist*, 2016, 101:2430-2442.
- [20] Liu W, Zhang J, Sun T, et al. Application of apatite U-Pb and fission-track double dating to determine the preservation potential of magnetite-apatite deposits in the Luzong and Ningwu volcanic basins, eastern China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 138:22-32.
- [21] 刘敏,宋世伟,崔玉荣,等. 赣东北朱溪矿床深部似层状钨(铜)矿体白钨矿、磷灰石原位 U-Pb 年代学及微量元素研究[J]. *岩石学报*, 2021, 37(3):717-732.
- Liu M, Song S W, Cui Y R, et al. *In-situ* U-Pb geochronology and trace element analysis for the scheelite and apatite from the deep seated stratiform-like

- W (Cu) ore of the Zhuxi tungsten deposit, northeastern Jiangxi Province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2021, 37 (3): 717-732.
- [22] Wohlgemuth-Ueberwasser C, Tegner C, Pease V. LA-Q-ICP-MS apatite U/Pb geochronology using common Pb in plagioclase: Examples from layered mafic intrusions [J]. *American Mineralogist*, 2017, 102: 571-579.
- [23] Glorie S, Jepson G, Konopelko D, et al. Thermochronological and geochemical footprints of post-orogenic fluid alteration recorded in apatite: Implications for mineralisation in the Uzbek Tian Shan [J]. *Gondwana Research*, 2019, 71: 1-15.
- [24] Thomson S N, Gehrels G E, Ruiz J, et al. Routine low-damage apatite U-Pb dating using laser ablation-multicollector-ICPMS [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2012, 13(2): Q0AA21.
- [25] Schoene B, Bowring S A. U-Pb systematics of the McClure Mountain syenite: Thermochronological constraints on the age of the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  standard MMhb [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2006, 151(5): 615.
- [26] McDowell F W, McIntosh W C, Farley K A. A precise  $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$  reference age for the Durango apatite (U-Th)/He and fission-track dating standard [J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(3): 249-263.
- [27] Wiedenbeck M, Allé P, Corfu F, et al. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses [J]. *Geostandards Newsletter*, 1995, 19(1): 1-23.
- [28] Sláma J, Košler J, Condon D J, et al. Plešovice zircon—A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis [J]. *Chemical Geology*, 2008, 249(1-2): 1-35.
- [29] Aleinikoff J, Wintsch R, Tollo R, et al. Ages and origins of rocks of the Killingworth dome, south-central Connecticut: Implications for the tectonic evolution of southern New England [J]. *American Journal of Science*, 2007, 307: 63-118.
- [30] Kennedy A K, Kamo S L, Nasdala L, et al. Grenville skarn titanite: Potential reference material for SIMS U-Th-Pb analysis [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2010, 48(6): 1423-1443.
- [31] Griffin W, Powell W, Pearson N J, et al. GLITTER: Data reduction software for laser ablation ICP-MS, in laser ablation-ICP-MS in the Earth sciences: Current practices and outstanding issues [M]//Sylvester P. Toronto: Mineralogical Association of Canada, 2008: 308-311.
- [32] Ludwig K R. User's manual for Isoplot 3. 6: A geochronological toolkit for Microsoft Excel [M]. Berkeley: Berkeley Geochronology Center, 2003.
- [33] Tera F, Wasserburg G J. U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in Lunar rocks [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1972, 14(3): 281-304.
- [34] Stacey J S, Kramers J D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26(2): 207-221.
- [35] Xu L, Yang J, Ni Q, et al. Determination of Sm-Nd isotopic compositions in fifteen geological materials using laser ablation MC-ICP-MS and application to monazite geochronology of metasedimentary rock in the North China Craton [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(3): 379-394.
- [36] Cochrane R, Spikings R A, Chew D, et al. High temperature (>350°C) thermochronology and mechanisms of Pb loss in apatite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 127: 39-56.
- [37] 蔡建辉, 阎国翰, 牟保磊, 等. 北京房山岩体锆石 U-Pb 年龄和 Sr、Nd、Pb 同位素与微量元素特征及成因探讨 [J]. *岩石学报*, 2005, 21(3): 776-788.
- Cai J H, Yan G H, Mu B L, et al. Zircon U-Pb age, Sr-Nd-Pb isotopic compositions and trace element of Fangshan Complex in Beijing and their petrogenesis significance [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(3): 776-788.
- [38] Sun J F, Yang J H, Wu F Y, et al. Magma mixing controlling the origin of the early Cretaceous Fangshan granitic pluton, North China Craton: *In situ* U-Pb age and Sr-, Nd-, Hf- and O-isotope evidence [J]. *Lithos*, 2010, 120(3): 421-438.
- [39] 桑海清, 王非, 贺怀宇, 等. 中国 K-Ar 法地质年龄标准物质 ZBH-15 黑云母的研制 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2006, 25(3): 201-217.
- Sang H Q, Wang F, He H Y, et al. Intercalibration of the ZBH-15 biotite reference material utilized for K-Ar and  $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$  isotopic dating in China [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2006, 25(3): 201-217.
- [40] 桑海清, 王非, 贺怀宇, 等. K-Ar 法地质年龄标准物质 ZBJ 角闪石的定值结果 [J]. *地质科学*, 2007, 42(3): 532-557.
- Sang H Q, Wang F, He H Y, et al. Certified results of the ZBJ hornblende reference materials for K-Ar and  $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$  datings [J]. *Chinese Journal of Geology*, 2007, 42(3): 532-557.

# Direct Calibration Method for LA-HR-ICP-MS Apatite U-Pb Dating

ZHAO Linghao<sup>1\*</sup>, ZHAN Xiuchun<sup>1</sup>, ZENG Lingsen<sup>2</sup>, HU Mingyue<sup>1</sup>, SUN Dongyang<sup>1</sup>, YUAN Jihai<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of *in-situ* Elemental Micro-probe and Speciation Analysis, China Geological Survey; National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics, Ministry of Natural Resources; Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) Madagascar apatite sample MAD2 shows stable U-Pb isotope ratios, which can be used to calibrate apatite U-Pb isotope ratio measured by LA-ICP-MS directly, without common-Pb correction.
- (2) Taking MAD2 as a reference mineral, combined with <sup>207</sup>Pb-correction method, the ages of apatite samples from McClure Mountain, Tory-Hill-apt and Durango were determined accurately.
- (3) The calibration and data processing scheme based on MAD2 meets the accuracy requirements of apatite LA-ICP-MS U-Pb dating, while effectively reducing the difficulty of data processing.

## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Apatite is a common U-bearing accessory mineral with a U-Pb closure temperature of ~500°C, making U-Pb dating of apatite a potentially valuable thermochronometer. However, its low U concentration, high common lead concentration and lack of reference material has limited widespread application to LA-ICP-MS dating.

**OBJECTIVES:** To develop a technique for U-Pb dating of apatite using laser ablation sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-HR-ICP-MS).

**METHODS:** The U-Pb isotope ratio in apatite samples was determined by LA-HR-ICP-MS, with apatite MAD2 as the external standard to correct U-Pb and Pb-Pb elemental fractionation directly without a common Pb correction.

**RESULTS:** Long-term U-Pb analysis of Madagascar apatite sample (MAD2) showed homogeneous distribution of U, Pb and U-Pb isotope ratios, with average contents of U and Pb  $\sim 23.8 \times 10^{-6}$  and  $\sim 13.5 \times 10^{-6}$ , respectively and weighted average <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb and <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U ratios of  $0.0941 \pm 0.0006$  and  $0.0794 \pm 0.0004$ , respectively. Taking MAD2 apatite as a reference mineral, combined with <sup>207</sup>Pb-correction method, the ages of apatite samples, McClure Mountain ( $521 \pm 5$ Ma), Tory-Hill-apt ( $1021 \pm 16$ Ma), a Durango ( $30.7 \pm 1.5$ Ma) and Fagnshan diorite apatite ( $\sim 131$ Ma) can be determined accurately.

**CONCLUSIONS:** The Madagascar apatite sample (MAD2) can be used to calibrate apatite U-Pb isotope ratio measured by LA-ICP-MS directly, without common-Pb correction, similar to the calibration strategy in zircon U-Pb dating. The method greatly reduces the difficulty of data processing during apatite U-Pb dating by LA-ICP-MS, which is conducive to the wide application of the method.

**KEY WORDS:** apatite; U-Pb dating; LA-ICP-MS; reference material; Madagascar apatite (MAD2)