

전자현미분석기를 이용한 저어콘 및 모나자이트의 화학적 연대 측정법

이 석 훈

한국기초과학지원연구원 전자현미경팀

Chemical Age Dating of Zircon and Monazite by Electron Microprobe

Seok Hoon Lee

Electron Microscopy Team, Korea Basic Science Institute, Daejeon 305-333, Korea

요약: 전자현미분석기를 이용한 저어콘 및 모나자이트의 화학적 연대측정은 미량의 U, Th 및 Pb의 정량분석을 통해 이루어지는데, 측정에 이용되는 M-line의 특성 X-선은 발생효율이 낮고 피크강도가 작아 측정하한과 오차범위가 고려된 분석조건이 설정되어야한다. 총 분석시간을 줄이고, 측정조건에 따른 오차를 감소시키고자 PET 결정을 갖춘 3개의 분광기를 이용하여 U, Th 및 Pb를 동시에 측정하였고, 파고분석기를 이용하여 피크/배경 비율을 증가시켜 측정하한을 낮추었다. 최적 분석조건하에서 U, Th 및 Pb에 대한 이론적 값인 측정하한을 30 ppm (99% 유의수준)까지 낮출 수 있었고, 저어콘의 단일측정 시 800 ppm의 Pb 농도에 $\pm 10\%$ (2σ), 2330 ppm의 U에서 $\pm 5\%$ (2σ) 그리고 측정된 연대에서 $\pm 10\%$ (2σ)이내의 상대오차범위에서 분석결과를 얻었다. 저어콘 및 모나자이트의 연대측정을 수행하는데 있어, $3\ \mu\text{m}$ 이하의 공간분해능, 100 ppm (3σ) 이하의 측정하한과 $\pm 10\%$ (2σ) 이하의 분석오차를 고려한 가속전압은 15~20 keV, 빔 전류는 100~200 nA, 그리고 총 측정시간을 300~1200초 (피크와 배경위치에서 각각 동일한 시간으로 측정)로 설정하여 보다 정밀하고 정확한 분석자료를 얻을 수 있었다. 높은 전류에 따른 시료의 손상을 줄이기 위해선 전자빔 직경을 3~5 μm 로 증가시키거나 보다 짧은 시간동안의 측정을 반복하여 그 평균값을 이용하는 것이 필요하다. 빔 전류를 증가시키거나 분석시간을 늘려 측정하한을 낮추고 정밀도를 향상시킴으로써 보다 젊은 시기의 암석이나 상대적으로 U, Th 및 Pb의 함량이 적은 광물의 연대측정에 이용할 수 있다.

핵심어: 전자현미분석기, 화학적 연대측정, 측정하한, 상대오차, 기기분석조건

Abstract: The determination of trace concentration of U, Th and Pb was carried out for chemical dating of zircon and monazite by electron microprobe. Detection limit and error range should be considered to measure characteristic X-rays of M-line from those minerals, which are low in the ionization of atom and low peak intensity in the spectrum. The element of U, Th and Pb were simultaneously measured with 3 spectrometers equipped with PET crystal to reduce a total counting time and error due to drift of instrumental operating condition. Detection limit could be improved from increase of the peak/background ratio through adjusting pulse height analyzer about 1000 mv baseline. Under permissible maximum analytical conditions, theoretical detection limit of U, Th and Pb is down to 30 ppm (99% confidence level). The analytical result was maintained at a relative error $\pm 10\%$ (2σ) in 800 ppm Pb, $\pm 5\%$ (2σ) in 2330 ppm U and $\pm 10\%$ (2σ) in dating from a single measurement of zircon at 15 keV and 100 nA. However, for the precise dating of zircon and monazite, if it is considered a 3 μm spatial resolution, < 100 ppm (3σ) detection limit and $< \pm 10\%$ (2σ) relative error, optimum analytical conditions are given as 15~20 keV accelerating voltage, 100~200 nA beam current and 300~1200 sec total counting time. To reduce material damage by high current, there is need to be up to 3~5 μm of electron beam diameter, or to use arithmetic average of multiple measuring at a shorter counting time. A younger or relatively low concentration rocks can be dated chemically by lower detection limit and improved precision resulted from increase of current and measuring time

Key words: electron microprobe, dating, detection limit, relative error, analytical condition.

*Corresponding author: Tel. 042-865-3443, E-mail. shlee@comp.kbsi.re.kr

서 론

마이크론 크기 영역의 주 원소 분석에 주로 이용되어온 전자현미분석법(electron microprobe analysis)이 최근 미량원소 분석기법의 향상을 통하여 화학적 지질연대(chemical geochronology) 측정에 응용되고 있다(Suzuki and Adachi, 1991a, b). 전자와 시편사이의 반응이 잘 규명되어있어 정밀하고 정확한 자료를 얻을 수 있는 화학적 지질연대 측정법은 보다 낮은 농도의 동위원소비를 정밀하게 측정할 수 있는 열이온화질량분석법(thermal ionization mass spectrometric method; TIMS)에 비해 적은 양의 시료로 분석이 가능하고, 시료 전처리 및 분석이 용이하며, 상대적으로 분석시간이 짧다. 또한 고감도 고분해능의 이차이온질량분석법(secondary ion mass spectrometric method; SIMS)에 비해 상대적으로 작은 약 1 μm까지의 공간분해능을 얻을 수 있으며, 비파괴 분석으로 반복분석이 가능하고, 지질학 분야에 많이 응용되는 전자현미분석기를 이용하므로 비교적 쉽게 접할 수 있다. 반면 화학적 지질연대측정법은 질량분석법에 비해 상대적으로 정밀도가 떨어지고, 측정하한이 높은 단점이 있으나 최근 미량원소분석법 개발을 통해 정확도 및 정밀도가 향상되었고 측정하한이 수 십 ppm으로 낮아져(Merlet and Bodinier, 1990; Fialin *et al.*, 1999) 연대측정의 응용이 보다 넓어졌다.

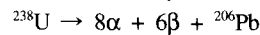
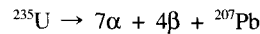
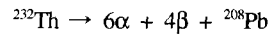
전자현미분석기를 이용한 화학적 지질연대측정법은 다양한 암석에서 부성분 광물로 존재하며, U-Th-Pb를 포함하는 모나자이트(monazite: Suzuki and Adachi, 1991a, b; Suzuki *et al.*, 1994; Montel *et al.*, 1996; Braun *et al.*, 1998; Cocherie, 1998; Crowley and Ghent, 1999), 저어콘(zircon: Suzuki and Adachi, 1991a, b, 1994; Geisler and Schlicher, 2000), 제노타임(xenotime: Suzuki and Adachi, 1991a), 알라나이트(allanite) 등을 대상으로 하며, 산출이 흔하지 않아 제한적이긴 하지만 U 산화광물인 우라니나이트(uraninite: Bowles, 1990; Cheong *et al.*, 2001)를 이용하기도 한다.

지금까지 보고된 대부분의 연구들은 분석자료 해석에 초점이 맞추어져 있어 직접적인 화학적 지질연대 측정법의 시도에 많은 어려움이 따른다. 즉, 실제 실험 조건에 따른 결과 검토가 부족하다. 따라서 이 논문에서는 여러 가지 분석조건에 따른 결과를 검토하고 시료의 특성에 따라 어떤 조건을 선택하는 것이 필요한지에 초점을 두어 분석법 자체에 대해 중점적으로 설명하고자한다.

이론적 배경

화학적 농도와 지질연대

광물에 함유되어있는 U, Th 및 총 Pb의 농도를 이용한 지질연대 측정은 광물이 생성될 당시에 포함되었던 U과 Th의 방사성 붕괴에 의해 최종적으로 Pb가 생성되는 과정에서 이들 원소들간의 상관관계식으로부터 유도된다(Suzuki and Adachi, 1991a). 자연상태에서 저어콘과 모나자이트에 포함된 Th의 동위원소는 ^{232}Th 이며, U의 동위원소는 ^{235}U 와 ^{238}U 로 방사성 붕괴에 의해 다음과 같이 Pb로 변한다.



토륨 및 우라늄의 붕괴에 의한 현재 방사기원 납의 함량은 붕괴 이후 시간에 대한 함수로 다음과 같이 주어진다.

$$^{208}\text{Pb} = ^{232}\text{Th} \{ \exp(\lambda_{232}\tau) - 1 \}$$

$$^{207}\text{Pb} = ^{235}\text{U} \{ \exp(\lambda_{235}\tau) - 1 \}$$

$$^{206}\text{Pb} = ^{238}\text{U} \{ \exp(\lambda_{238}\tau) - 1 \}$$

위 식에서 λ_{232} , λ_{235} 와 λ_{238} 은 ^{232}Th , ^{235}U 그리고 ^{238}U 의 방사성 붕괴상수로 각각 $4.9475 \times 10^{-11}/\text{yr}$, $9.8485 \times 10^{-10}/\text{yr}$, $1.55125 \times 10^{-10}/\text{yr}$ (Jaffey *et al.*, 1971)이다.

현재 광물 내에 존재하는 방사기원 Pb의 양은 위 관계식으로부터 각 동위원소의 함으로 나타낼 수 있다.

$$\text{Total Pb} = (^{208}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{206}\text{Pb})$$

$$= ^{232}\text{Th} \{ \exp(\lambda_{232}\tau) - 1 \}$$

$$+ ^{235}\text{U} \{ \exp(\lambda_{235}\tau) - 1 \}$$

$$+ ^{238}\text{U} \{ \exp(\lambda_{238}\tau) - 1 \}$$

총 방사기원 납에 대한 각 동위원소별 기여도는 상관된 원소간의 질량 비를 각 원소의 농도에 곱하여 구한다. 자연상태에서 U 동위원소의 몰 비는 ^{235}U 와 ^{238}U 이 각각 0.7196%와 99.276%이므로 이 몰 비로 구분하여 계산한다.

$$\begin{aligned} \text{Pb} = & \frac{\text{Th}}{232} [\exp(\lambda^{232}\tau) - 1] 208 \\ & + \frac{\text{U}}{238.04} 0.007196 \times [\exp(\lambda^{235}\tau) - 1] 207 \quad (1) \\ & + \frac{\text{U}}{238.04} 0.99276 \times [\exp(\lambda^{238}\tau) - 1] 206 \end{aligned}$$

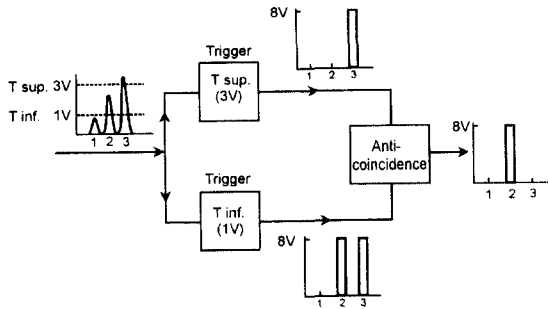


Fig. 1. Schematic diagram of pulse height-analyzer and its procedures.

위 식에서 Pb, Th과 U의 농도단위는 ppm이다.

광물에 포함되어있는 U, Th 및 Pb의 양을 측정하여 위 관계식을 만족하는 시간 τ 를 계산함으로써 지질연대를 계산할 수 있다. 위 식 (1)을 만족하기 위해선 광물 형성 당시 광물 내에 Pb가 포함되지 않아야 하며, 포함되었더라도 그 함량이 무시될 정도의 양으로 오직 광물형성 시에 존재했던 Th²³², U²³⁸ 및 U²³⁵의 방사성 붕괴에 의한 방사기원 Pb만 존재하는 것으로 가정되어야 한다. 또한 광물 형성 후 이차적인 U, Th 및 Pb의 손실이 없어야만 지질학적 의미를 부여할 수 있으며, 이를 결정하기 위해서는 등시선법(isochrone method)을 적용하여 그 교차점이(0, 0)이어야 한다.

파고분석기의 조절에 따른 X-선 강도변화

전자현미분석기를 이용한 미량원소 분석에서 피크/배경 비율의 증가를 위해 파고분석기(pulse height analyzer: PHA)를 이용하여 배경값으로 작용하는 연속스펙트럼의 강도를 감소시키는 것이 필요하다. Fig. 1은 파고분석기에 대한 기본적인 모식도를 나타내는 것으로, 기준전압(baseline)과 영역전압(window)을 mV 단위로 각각 설정하여 원하는 신호만 통과시킨다. 그림은 기준전압을 1 V로, 영역전압을 2 V로 설정한 경우인데, 파고분석기로 들어온 신호 중에서 기준전압 보다 낮은 신호가 제거되고, 기준전압+영역전압의 범위(3 V)를 벗어난 신호 역시 제거되어 일정한 범위(1~3 V)의 신호만 통과시킴으로써 연속스펙트럼 강도를 감소시킨다.

파고분석기를 이용하기 전(누적모드: 상한이 없음)의 연속 X-선 스펙트럼에 비해 기준전압을 800 mV로 고정하고 영역전압을 변화시키면(차분모드: 하한과 상한이 정의됨) 영역전압이 감소함에 따라 저각쪽의 연속스펙트럼 강도가 감소하며, 연속스펙트럼의 피크가 고각쪽으로 이동하는 것이 관찰된다(Fig. 2). 영역전압을

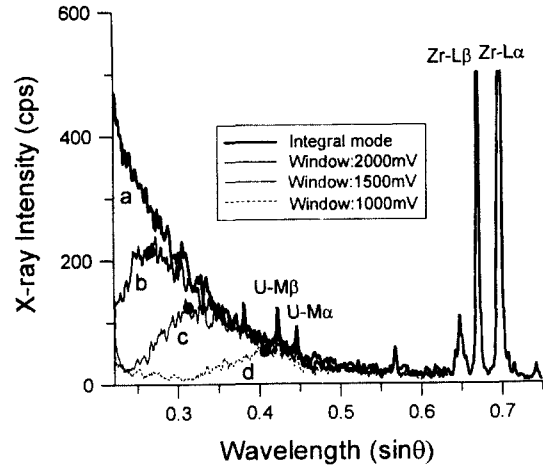


Fig 2. Spectra acquired from a zircon target at 15 keV and 100 nA. (a) is a spectrum of no pulse height analyzer (PHA) adjustment (integral mode); (b), (c) and (d) is spectra adjusted by PHA (differential mode) at a 1000 mV baseline. The continuum background of low angle is reduced by PHA. Solid circles present a peak of each spectrum.

고정하고 기준전압을 감소시키면 마찬가지로 저각(장파장) 쪽에서 배경 스펙트럼이 감소하고, 기준값이 증가하면 연속 X-선 스펙트럼의 피크가 고각쪽으로 이동한다. 이러한 저각쪽에서의 배경값 감소는 모노크로메이트 표면으로부터 거울반사(specular reflection)를 하는 낮은 에너지의 광자가 파고분석기에 의해 제거되기 때문이다(Fialin *et al.*, 1999). 신호를 받아들일 수 있는 범위(영역전압)를 감소시키거나 기준전압을 증가시킴으로써 연속스펙트럼의 강도가 감소하고, 피크가 고각쪽으로 이동하는 것을 이용하여, 배경값 감소에 따른 피크/배경 비의 증가로 측정하한을 낮출 수 있으며, 분석 X-선의 강도에 영향을 주는 인접 X-선의 강도를 줄여 피크 중첩에 의한 영향을 감소시킨다.

가속전압에 따른 반응깊이

정량분석을 위한 반응깊이는 분광기(spectrometer)에 의해 검출되는 특성 X-선의 99%가 발생하는 깊이로 정의되며, 흡수 X-선과 특성 및 연속형광에 의해 생성된 X-선의 깊이 분포에 의해 심각하게 영향을 받는다(Castaing, 1960). 일반적으로 가속전압이 증가하면 시편 내에서 입사전자의 침투깊이가 늘어나 전자의 반응부피가 커짐으로 X-선 강도가 증가하지만, 침투깊이가 증가함에 따라 시편에서의 공간분해능이 저하된다. 가속전압에 따라 X-선 발생이 이루어지는 반응깊이는 일

반적으로 전자침투깊이보다 얇은데, 전자침투깊이는 Kanaya and Okayama(1972)에 의해 제안된 바 있으며, 반응깊이는 Anderson(1973)에 의해 제안된 X-선의 범위는 질량/원자번호의 변수를 상수로 두고 계산한다.

$$R = \frac{0.064(E_0^{1.68} - E_c^{1.68})}{\rho} \quad (2)$$

위 식에서 R은 반응깊이(μm), E_0 는 가속전압(kV), E_c 는 원소의 여기에너지(kV), ρ 는 밀도(g/cm^3)이다. 입사 전자의 반응깊이는 가속전압 및 물질의 밀도에 영향을 받는다.

전류에 의한 열 발생

가속전압이 일정할 때 전류가 증가하면 특성 X-선의 강도는 전류에 비례해서 증가하고 이에 따라 측정 하한이 낮아지지만, 전류에 따른 시편에서의 열 발생으로 시편에 손상을 줄 수 있다. 전류에 따른 시편에서의 온도상승 정도는 아래 관계식으로 주어진다.

$$\Delta T = \frac{4.8E_0 \cdot i}{C_i d_0} \quad (3)$$

위 식에서 ΔT 는 상승된 온도($^{\circ}\text{C}$), E_0 는 가속전압(kV), i 는 전류(μA), C_i 는 열전도도($\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}$), d_0 는 빔 직경(μm)을 나타낸다. 시편에 충돌하는 전자에 의해 발생하는 열은 가속전압 및 전류에 비례하고, 물질의 열전도도 및 전자빔 직경에 반비례하므로 열에 의한 시료 손상을 줄이기 위해서는 전압 및 전류를 감소시키거나 빔 직경을 증가시켜 해결할 수 있다.

측정하한

분석에 있어 측정하한은 분석하고자 하는 원소의 측정신호가 배경신호와 구별될 수 있는 신뢰도에 의해 결정된다. 신뢰수준은 일반적으로 99.7%(3 σ)로 설정되며, 원소의 피크 위치에서 X-선 강도가 배경값의 3 σ 이상으로 배경값을 초과해야만 99.7%의 신뢰수준에서 그 원소가 시편 내에 존재함을 의미한다. 즉, 측정하한보다 낮은 농도가 분석된 경우 그 원소의 농도는 배경값의 측정오차로 간주됨을 나타낸다. 따라서 미량원소 분석에 있어서 그 원소의 존재 여부를 판별하기 위해선 반드시 측정하한이 고려되어야 하며, 99.7% 신뢰수준(3 σ)에서 측정하한 값은 다음과 같이 주어진다(Long, 1995).

$$C_{DL} = \frac{\sqrt{2} \times 3 \cdot (I_B \times t)^{1/2} \times C}{(I_P \times t)} \quad (4)$$

위 식에서 I_B 는 배경강도(cps), I_P 는 피크강도(cps), t 는 측정시간(초) 그리고 C 는 측정원소의 농도(ppm)이며, 2 $^{1/2}$ 는 불확도를 나타낸다. 측정하한은 피크/배경비가 증가하거나 측정시간이 길어지면 낮아진다.

실험 방법

시료준비

실험에 사용한 시료는 열이온화질량분석기를 이용한 Pb-Pb 전압법에 의해 $1920 \pm 56 \text{ m.a.}$ 로 연대가 밝혀진 (박계현 외, 1993) 분천화강암의 저어콘과 모나자이트를 대상으로 하였다. 시편준비는 암석을 파쇄하여 60 mesh(250 μm)와 200 mesh(65 μm) 채로 걸러 일정한 크기의 입자만을 분리한 후 팬닝법(panning)을 이용해 일차로 가벼운 광물(석영, 장석 등)을 제거하고, 바닥에 남은 중광물을 대상으로 실체현미경 하에서 저어콘과 모나자이트 입자를 선별하였으며, 연마판 제작에는 가능한 자형을 이루고 있는 입자를 선택했다. 유리 슬라이드 위에 에폭시(Caldofix, Struers)를 얇게 바른 후 선별한 저어콘 및 모나자이트 입자들을 실체현미경 하에서 일정한 간격으로 배열하여 고착시켰다. 절삭작업(grinding)은 실리콘카바이드(SiC) 판을 이용하여 220~1200 mesh에서 입자의 두께가 약 반이 될 때까지 차례로 진행하였고, 4000 mesh에서 약 20분간 절삭작업을 실시하였다. 마지막으로 1 μm 다이아몬드 분말을 이용하여 10분 이내의 연마작업을 통해 연마박편을 제작하였다. 시료와 에폭시 사이의 경도차이가 커 장시간 연마작업을 하면 입자의 모서리가 둥글어져 분석의 정확도를 떨어뜨리는 요인이 됨으로 입자 전체가 편평하도록 주의를 기울여 연마작업을 실시하였다.

탄소로 코팅된 연마박편은 분석 전에 후방산란전자영상(Back-scattered electron image: BEI)과 음극선발광영상(Cathodoluminescence image: CLD)을 통해 미량원소의 조성 차이에 의한 화학적 누대조직, 석영 등 포유물의 분포 및 입자 내의 균열 등을 관찰하였다.

분석방법

분석에는 4개의 파장분광분석기가 설치된 전자현미 분석기(SX-51, Cameca)를 이용하였으며, U, Th, Pb와 Y의 동시 분석을 위해 3개의 PET 결정($2d = 8.74 \text{ \AA}$)과 1개의 TAP 결정($2d = 25.9 \text{ \AA}$)을 사용하였다.

각 분광기별로 신호분석기의 기준전압과 영역전압을 0-5 V 범위에서 mV 단위로 조절하여 적절한 X-선 강도를 유지하면서 피크/배경 비가 증가하고 측정원소의 피크위치에 인접한 X-선의 영향을 감소시키는 조건을 설정하였다. 가속전압에 따른 측정강도의 크기 및 피크/배경 비(peak to background ratio)를 조사하기 위해 15, 20, 25, 30 kV에서 실험을 실시하였다. 또한 전류의 세기에 따른 측정하한을 검토하기 위해 100, 200, 300 nA로 구분하여 각각에 대해 측정하였다. 측정하한의 범위와 적절한 분석시간 검토를 위해 피크위치 및 양쪽 배경위치 각각에서 20-120초 범위에서 측정하였다.

정량분석에 사용한 X-선은 PbMα- (2.346 keV), ThMα- (2.996 keV)와 UMβ-선(3.337 keV)이다. UMα-선(3.171 keV)은 ThMβ-선(3.146 keV)과 중복이 심하며, 특히 모나자이트에서 중복영향이 커 제외하였다. PbMα-선(2.346 keV)에서는 인접해 있는 ThMζ, ³LaLα (2.325 keV: 모나자이트)와 ZrLλ-선(2.302 keV: 저어콘)을 피해 배경위치를 설정하였으나, YLγ-선에 의한 PbMα-선의 중복이 심해 Y의 함량을 동시에 측정하여 Åmli and Griffin(1975)이 제안한 중복 보정법으로 그 영향을 보정하였다. UMβ-선에서 KKα-선(3.313 keV)에 의한 영향은 무시하였다.

전자현미분석기를 이용하여 저어콘 및 모나자이트의 Pb, Th, U 및 Y의 정량분석을 위한 분석조건은 Table 1과 같이 설정하였다. 미량원소 분석은 미리 분석한 주원소의 평균값(저어콘의 경우 Zr, Si, Hf 및 O)을 입력시킨 후 U, Th, Pb의 X-선 강도를 측정하여 PAP 보정법(Pouchou and Pichoir, 1984)을 통해 측정원소들의 원자번호, 흡수 및 형광에 의한 영향을 보정하였다. 최종 분석결과와는 같은 위치에서 3회 이상 반복 측정하여 그 평균값을 이용하였다.

결과 및 토의

파고분석기의 조절에 따른 X-선 강도의 변화

차분모드(differential mode)에서의 X-선 강도변화를

확인하기 위해 저어콘과 모나자이트에서 1000 mV 전후의 기준전압과 영역전압을 설정한 후 UMβ-, ThMα- 및 PbMα-선 주변의 X-선 강도를 측정하여 Fig. 3에 도시하였다. 연속스펙트럼 강도의 감소로 누적모드(integral mode)에 비해 전반적으로 X-선 강도는 감소했지만 세 원소 모두에서 피크/배경비가 높아졌다. 즉, 누적모드에 비해 저어콘에서 U의 피크/배경 비는 1.15배, Th는 1.11배, Pb는 1.2배 증가하였으며, 모나자이트에서는 U이 1.1배, Th는 1.4배, Pb는 1.3배가 각각 증가했다. 피크/배경 비의 증가는 측정하한을 낮출 수 있어(공식 4) 보다 낮은 농도 측정에 유용하다. 저어콘에서 PbMα-선에 인접해있는 ZrLγ-선과의 사이에 X-선 강도가 일정하게 유지되고 있어(Fig. 3C) 배경위치 설정에 제약이 적어 안정된 배경값을 얻을 수 있게 해준다. PHA의 효과는 많은 원소로 구성된 모나자이트에서 보다 더 뚜렷하다. 누적모드에서 PbMα-선에 인접한 ²LaLα-선의 강도가 너무 커 PbMα-선의 강도를 증가시키는 효과를 가져와 분석시의 통계오차를 초래한다. 그러나 검출신호의 파고분석기 통과 결과 ²LaLα-선의 강도가 현저하게 감소하여(Fig. 4F) PbMα-선의 강도에 거의 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 또한 UMβ-선에 인접해 있는 ThMγ-선의 강도가 커 U의 농도를 증가시킨다. 따라서 그 영향을 줄이기 위해 ThMγ-선 위치에서 X-선 강도를 감소시켜 그 영향을 최소화하는 것이 필요하다. 모나자이트에서 일반적으로 Th의 농도가 U에 비해 높기 때문에 ThMγ-선의 강도가 커 영향을 피할 순 없지만, Fig. 3D에서처럼 ThMγ-선/UMβ-선의 비율을 감소시키면, UMβ-선에 대한 ThMγ-선의 영향을 5% 이하로 줄일 수 있어 중복에 따른 보정이 용이해졌다.

가속전압의 영향

가속전압을 증가시키면 전자빔이 시료 속으로 침투하는 깊이가 커짐으로 인해 X-선이 발생할 수 있는 부피가 늘어나 X-선의 강도가 증가함으로써 피크/배경비

Table 1. Analytical condition for quantitative analysis of Pb, Th, U and Y on the zircon and monazite.

Element	Analytical crystal	PHA mode	Standard	Peak		Interference X-ray line	Background (sinθ)	
				X-ray line	Energy (keV)		-offset	+offset
Pb	PET	differential	PbS	PbMα	2.346	YLγ, ThMζ, ³ LaLα	0.010	0.015
Th	PET	differential	ThO ₂ (syn.)	ThMα	2.996	-	0.007	0.007
U	PET	differential	UO ₂ (syn.)	UMβ	3.337	ThMγ, KKα	0.007	0.007
Y	TAP	integral	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (syn.)	YLα	1.922	-	0.006	0.006

syn. = synthetic compound

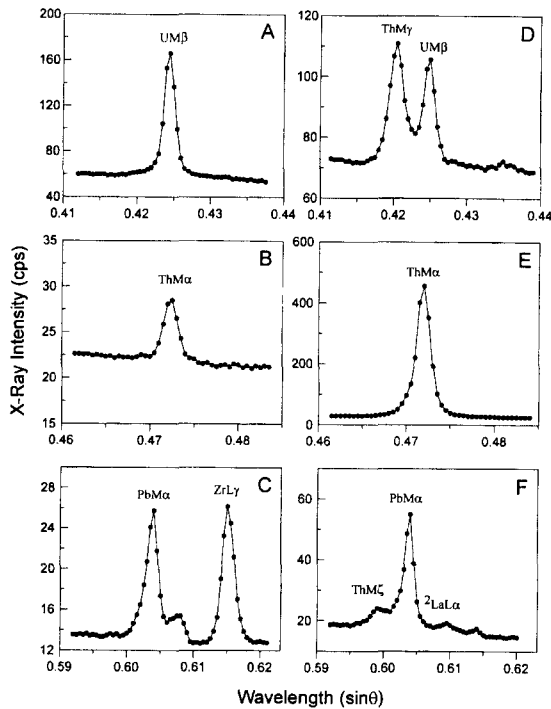


Fig. 3. X-ray emission spectra in the region of U-Mβ, Th-Mα and Pb-Mα after pulse height analysis in the zircon (A, B, C) and monazite (D, E, F). This zircon contains 0.518% U, 0.063% Th and 0.112% Pb. The monazite contains 0.402% U, 7.341% Th and 0.785% Pb.

가 증가하지만 공간분해능이 나빠지는 단점 때문에 일반적으로 15 keV 이상에서의 분석을 시도하지 않았다 (Suzuki and Adachi, 1991a, b; Montel *et al.*, 1996). 이 연구에선 가속전압의 증가에 따른 전자빔의 침투 깊이, 반응깊이와 피크/배경 비를 검토한다.

저어콘을 대상으로 밀도를 4.7g/cm³으로 주었을 때 빔 전자의 직선 침투깊이는 Kayana and Okayama (1972)에 의해 15 keV, 1.5 μm; 20 keV, 2.4 μm; 25 keV, 3.6 μm; 30 keV, 4.9 μm로 계산이 되나 반응깊이는 공식 (2)에 의해 15 keV에서 1.2 μm; 20 keV, 2.0 μm; 25 keV, 3.0 μm; 30 keV, 4.1 μm로 주어진다. 가속전압이 30 keV 이내에서 전자침투 깊이 및 반응깊이가 5 μm를 넘지 않으므로 마이크로 간격의 화학적 누대구조를 보이는 입자가 아니라면 15 keV 이상의 보다 높은 가속전압을 사용해도 여타 분석기기에 비해 좋은 공간분해능을 얻을 수 있다. 그러나 과전압(=가속에너지/여기에너지)이 약 5일 때 내부 전자각의 이온화율이 가장 높다는 것을 고려한다면(Goldstein *et al.*,

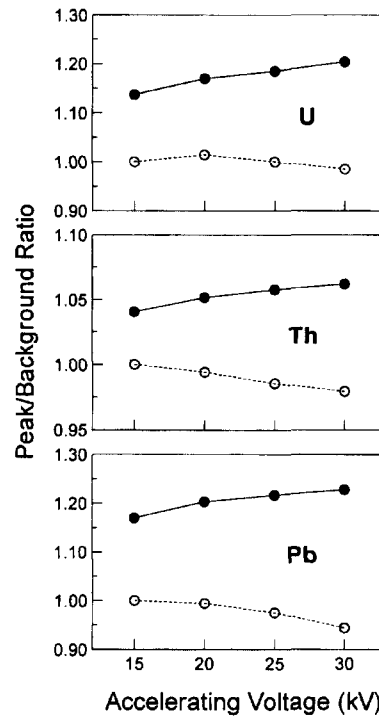


Fig. 4. Variation of peak/background ratio of U, Th and Pb as accelerating voltage in the zircon. Solid circles present P/B ratio in the differential mode and open circles present those in the integral mode. Note that P/B ratio increases with accelerating voltage at the differential mode, but it decreases as HV increases in the integral mode.

1992) U, Th 및 Pb의 분석에는 가속전압을 15~20 keV로 설정하는 것이 적절한 것으로 보인다. 모나자이트의 밀도(4.9~5.5 g/cm³)는 저어콘에 비해 크기 때문에 같은 조건에서 반응깊이가 더 얇아 상대적으로 좋은 공간 분해능을 얻을 수 있다.

저어콘을 대상으로 가속전압을 15 keV부터 5 keV 간격으로 증가시켰을 때 가속전압 및 파고분석기의 설정 여부에 따른 피크/배경 비의 변화를 15 keV, 누적모드에서의 피크/배경 비를 기준으로 하여 비교했다(Fig. 4) 일반적으로 가속전압이 증가하면서 누적모드에선 피크/배경 비가 감소하는 경향을 보이는데, 가속전압이 증가하면 피크/배경 비가 K-line의 특성 X-선에서는 대체로 증가하지만 L-line에서는 감소하는 경향(Robinson and Graham, 1992)과 일치한다. 즉, L-line이나 M-line의 특성 X-선은 에너지가 낮아 가속전압의 증가로 연속 X-선의 생성확률이 가속전압에 비해 증가하는데 비해 관련된 원소의 특성 X-선은 생성되는 깊이가 깊

어져 생성된 모든 X-선이 시료 밖으로 방출되지 못하고 시편 내에서 흡수됨으로써 절대 강도는 증가하지만 P/B는 오히려 감소한다. 반면에 차분모드에서의 피크/배경 비는 함량에 따라 다소 차이는 있지만 동일한 가속전압 하에서 누적모드에 비해 증가했으며, 같은 원소에 있어서 가속전압이 증가할수록 증가하는 경향을 보인다. 이것은 가속전압의 증가로 특성 X-선의 절대 강도가 증가하면서 수반되어 증가한 연속 X-선의 상당부분이 파고분석기에 의해 제거됨으로써 상대적으로 피크/배경 비가 증가한다. 따라서 수 μm 간격의 화학적 누대구조를 보이는 입자가 아니라면 가속전압을 증가시켜 분석을 하는 것이 P/B 증가로 인한 측정하한을 낮출 수 있고, 계수율이 증가해 오차를 줄일 수 있다.

빔 전류에 따른 시료손상

미량원소 분석에서 원소의 X-선 강도를 증가시킬 목적으로 100 nA 이상의 높은 전류를 이용하여 장시간의 측정이 요구되는데, 전류에 의한 시료표면에서의 열 발생으로 시료가 손상될 수 있으므로 각 시편에서 전류에 의한 온도 상승의 정도를 먼저 검토해야한다. 식 (3)에 의해 열전도도가 0.042(W/cm·K)인 저어콘의 표면에서 발생하는 온도는 15 keV, 1 μm 빔 직경 하에서 20 nA, 34°C; 100 nA, 171°C; 200 nA, 343°C; 300 nA, 514°C로 전류가 증가함에 따라 비례해서 온도가 상승하며, 100 nA 이상에선 매우 높은 열이 발생하여 장시간 측정 시 시료에 손상을 준다. 그러나 빔 직경을 5 μm 또는 10 μm 로 증가시키면 발생하는 온도는 같은 조건에서 1/5, 1/10로 감소된다. 이것은 빔 직경이 증가하면서 전자빔이 충돌하는 시편의 단위 면적당 전자의 밀도가 감소함으로써 온도발생률이 감소하는 것이다. 따라서 높은 전류에서 장시간 측정을 해야 하는 미량원소 분석에서 후방산란전자영상을 통해 자세한 화학적 누대구조를 관찰한 후 빔 전류 및 직경을 설정하는 것이 필요하다. 실제 분석에 있어 모나자이트는 같은 분석조건에서 저어콘에 비해 열 손상이 빨리 일어나는 것이 관찰된다. 그러나 모나자이트는 저어콘에 비해 Th, U 및 Pb의 함량이 높고, 화학적 누대구조의 크기가 상대적으로 조밀하지 않아 전류를 낮추거나 빔 직경을 증가시켜 분석하는 것이 보다 정밀한 자료를 얻는데 효과적일 것으로 생각된다. 총 측정시간이 1800초(피크위치에서 600초) 이상인 분석자료에서 Pb의 농도가 낮아지는 경향을 보이는 것은 동일한 위치에서 높은 전류 하에 장시간 측정함으로써 시편이 손상되었거나 탄소가 측정위치에 쌓여 생성된 X-선을 흡수함으로써 시편으로부터 방출되는 X-선의 강도를

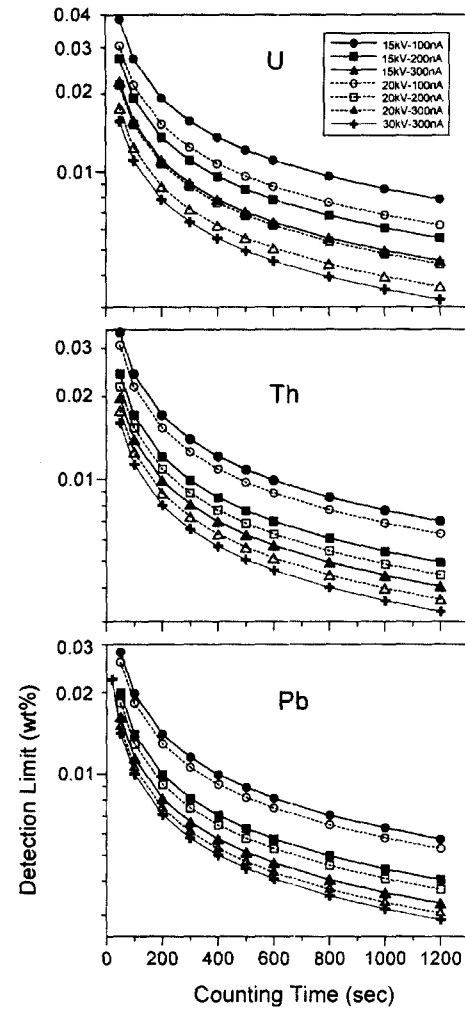


Fig. 5. Detection limit of U, Th and Pb as a function of counting time, accelerating voltage and beam current in the zircon grain. The detection limit of 3 elements can be down to 30 ppm at the working condition of 30 keV, 300 nA and 1200 sec.

감소시킨 결과로 보이며, 측정시간이 3000초를 넘었을 때 Pb의 농도가 심각하게 감소하는 현상을 이미 Geisler and Schleicher(2000)가 확인한 바 있다.

미량원소의 측정한계

미량원소분석에 있어 측정하한은 99.7%의 신뢰수준 (3 σ)에서 평가되었으며, 가속전압, 빔 전류 및 시간을 증가시키에 따라 낮아지지만 이 요인들의 증가율에 비례해서 낮아지지는 않는다(Fig. 5). 가속전압과 전류의 증가에 의한 측정하한의 감소율을 보면 Pb의 경우 200

초 동안 측정 시 15 keV, 100 nA에서 140 ppm이며, 15 keV, 200 nA에서 99 ppm으로 전류가 2배 증가함에 따라 70%로 감소되는데 비해, 15 keV, 300 nA에서 81 ppm, 30 keV, 300 nA에서 71 ppm으로 가속전압을 2배 증가시키면 87%로 감소되어 측정하한 감소비율이 더 적다(Fig 5C). 따라서 측정하한 값을 낮추기 위해선 가속전압을 증가시키는 것보다는 전류를 증가시키는 것이 보다 효과적이었다. 이것은 가속전압을 증가시키면 빔 침투깊이가 깊어져 X-선의 발생영역이 넓어지지만 발생된 X-선의 일부가 시료에 흡수됨으로 인해 검출되는 X-선의 강도가 전압 증가율에 비해하지 않는 반면에, 전류의 증가는 단위 면적당 전자의 수의 증가에 비례해서 X-선 강도가 증가하기 때문이다.

실험에서 30 keV, 300 nA, 1200초 측정시간으로 설정하면 3 원소 모두 측정하한이 30 ppm까지 낮아지지만, 연대측정을 위한 저어콘 및 모나자이트의 U, Th 및 Pb의 화학분석에서 3 μm 이하의 공간분해능과 100 ppm 이하의 측정하한 값을 얻기 위해 필요한 분석조건은 15 keV에서 100 nA에선 400초, 200 nA에선 200초의 측정시간이 필요하며, 20 keV로 가속전압을 증가시키면 측정하한은 더 낮아지지만 같은 전류 및 측정시간이 필요하다. 즉, 같은 결과를 얻는데 있어 측정시간을 1/2로 줄이기 위해선 가속전압을 증가시키기보다는 전류를 2배로 증가시키는 것이 더 효과적임을 의미한다. 이 것은 동일한 가속전압 및 빔 전류조건에서 측정시간을 증가시키면 일정한 비율로 측정하한이 낮아지는 것을 나타낸다.

측정 오차 범위

분석자료에 대한 신뢰성은 부여하기 위해 측정하한과 더불어 오차범위를 규명하고자 장비작동에 따른 분석조건변의 변위(drift)에 의한 내부오차와 반복분석에 따른 정밀도를 함께 검토한다.

가속전압 15 kV, 빔 전류 100 nA, 빔 직경 5 μm 의 조건으로 저어콘과 모나자이트 표면의 동일한 위치에서 일정한 측정시간별로 3회 이상 분석을 실시하여 각 원소의 산술적 평균측정농도, 내부오차범위($\pm 2\text{Int}$)와 반복분석 정밀도($\pm 2\sigma$)를 95% 신뢰수준에서 구하였다(Table 2). 표에서 시간변수는 피크위치에서의 측정시간으로 1회 분석에 소요된 총 분석시간은 피크위치 및 양쪽 배경위치에서 동일한 시간으로 측정하여 표에 표현된 시간의 3배이다. 절대 내부오차는 측정시간이 길어짐에 따라 감소하며, 400초 이상에서는 절대오차 범위의 감소율이 작아 그 크기가 거의 일정하다(Fig. 6). 내부오차는 단위 시간(sec) 당 계수 변화율을 나타내는 것으로 측정시간이 길어짐에 따라 모집단의 크기가 증가되기 때문에 오차의 크기가 감소한다. 400초 이상에서는 모집단의 크기가 무한대에 접근함으로써 감소율이 작아지는 것이다. 이는 400초 이상의 긴 측정시간이 내부오차에 따른 정밀도 향상에 상대적으로 효과가 적음을 의미한다. 측정시간이 동일한 경우 원소에 따른 절대오차의 크기는 원소의 농도에 상관없이 유사하지만, 원소의 피크위치가 고각도 쪽에 위치할수록 감소하는 경향을 보인다(200초에서 U, ± 168 ppm; Th, ± 152 ppm; Pb, ± 138 ppm). 이것은 고각도 쪽으로 가면서

Table 2. Analytical results of zircon and monazite from the Buncheon granite.

Time (sec)	N	Pb			U			Th			t		
		Conc.	$\pm 2\text{Int}$.	$\pm 2s$	Conc.	$\pm 2\text{Int}$.	$\pm 2s$	Conc.	$\pm 2\text{Int}$.	$\pm 2s$	Age	$\pm 2\text{Int}$.	$\pm 2s$
50	5	786	278	132	2297	336	112	471	304	128	1876	732	221
100	5	813	198	59	2359	251	124	483	228	176	1892	509	131
200	4	805	138	75	2332	168	131	454	152	109	1896	358	89
300	3	801	113	63	2313	137	25	423	124	69	1906	299	113
400	3	803	98	63	2321	119	83	433	107	63	1902	256	119
500	3	791	88	47	2296	106	92	442	96	53	1894	233	40
600	3	794	80	44	2343	97	31	447	89	53	1870	206	98
20	5	7087	652	591	3903	581	275	66631	1509	1314	1879	174	125
50	5	8278	446	495	4181	379	326	77182	1042	1305	1918	101	122
100	3	6745	287	254	3283	253	202	63427	668	661	1916	82	88
200	3	7784	215	338	4242	187	222	72054	523	713	1905	52	86
300	3	8155	181	301	4083	152	258	76851	425	740	1905	46	55
600	3	7541	124	157	4007	108	152	72188	326	569	1865	30	72

N is the number of measurements at a same counting time. Pb, U, Th in ppm. τ is the age in Ma.

$A \pm 2\text{Int}$. is an internal deviation and $\pm 2\sigma$ is a standard deviation of multiple measurements with 95% confidence level.

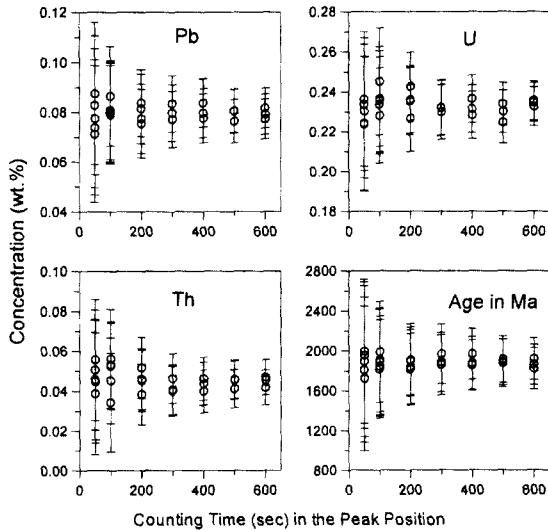


Fig. 6. Plots of the measuring concentration of Pb, U, Th and chemical age with internal deviation (2σ) as a function of counting time in the peak position. All of the measurements were carried out at the same point of a zircon surface from the Buncheon granite. The analytical condition is 15 keV and 100 nA.

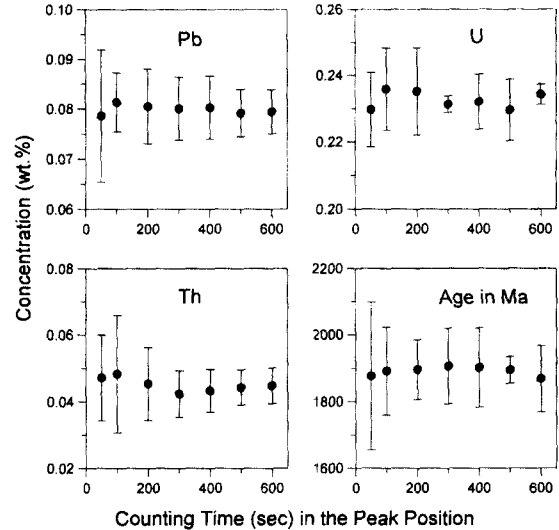


Fig. 7. Plots of the average concentration of Pb, U, Th and chemical age (data from Fig. 6) as a function of counting time in the peak position. Error bars show the limit of a 95% confidential level ($\pm 2\sigma$).

연속스펙트럼에 의한 영향이 작아진 것에 기인한 것으로 생각된다. 원소의 분석농도에 대한 원소별 상대오차는 측정시간 200초(총 측정시간 600초)에서 U, 7%; Pb, 17%; Th, 34%로 농도가 작아짐에 따라 커진다.

동일한 분석위치에서 반복 측정된 분석자료의 산술적 평균값과 95% 유의수준(2σ)의 절대오차를 Fig. 7에 도시하였다. 분석자료는 각 원소의 평균농도가 다소의 편차는 있지만 측정시간에 관계없이 거의 일정함을 보여주고 있다. 상대오차도 Pb는 100초에서 $\pm 8\%$, 200초 이상에서 $\pm 5\%$ 범위 내에, U은 전 영역에서 $\pm 5\%$ 범위 이내로 매우 정밀하게 분석됨을 알 수 있다. 다만 낮은 농도의 Th은 200초에서 $\pm 20\%$ 까지 높아지나 500초 이상에선 $\pm 10\%$ 이하로 오차의 범위가 줄어든다. 분석자료로부터 계산된 화학적 지질연대 역시 100초 이상에서 $\pm 6\%$ (2σ)의 상대오차범위 내에서 일치하는 값을 나타낸다. 위 결과는 짧은 시간 동안 측정을 해도 편차가 크지만 적어도 5회 이상 반복측정을 실시하면 산술적인 평균값은 장시간 측정된 결과와 오차범위 내에서 일치함을 나타낸다. 이것은 높은 전류에서 장시간 측정 시 손상이 생기는 시료는 측정시간을 줄여 여러 번 반복분석을 실시함으로써 같은 결과를 얻을 수 있음을 제시한다. 물론 이때에 최소 분석시간 설정은 측정하한을 고려해야한다.

상대적으로 Th, U 및 Pb의 농도가 높은 모나자이트의 경우 50초 이상 측정에서 상대적인 내부오차가 $\pm 10\%$ 이하이며, 반복측정에 의한 편차도 $\pm 10\%$ 이하로 정밀한 자료를 얻을 수 있다. 100초 이상 측정 시 $\pm 5\%$ 이하로 정밀도가 훨씬 좋아지는 것을 알 수 있으며, 연대측정에서 역시 $\pm 5\%$ 이하로 보다 정밀한 값을 나타내고 있다.

정량분석 및 지질연대

15 kV, 200 nA, 총 분석시간 600초에서 12개의 저어콘 입자로부터 66개의 분석점에서, 15 kV, 100 nA, 총 분석시간 300초에서 3개의 모나자이트 입자로부터 63개의 분석점에서 실시된 분석결과를 Suzuki and Adachi (1991a)가 제안한 산화물 형태 PbO, UO_2^* 및 ThO_2^* 로 재 계산하여 Fig. 8과 9에 각각 도시하였으며, 등시간선(isochron)에 대한 오차범위는 95% 유의수준(2σ)으로 나타내었다. 저어콘에서 UO_2^* 의 값은 0.5% 이하가 대부분이었으며, PbO는 0.02~0.1%에 집중되어있다. 반면에 모나자이트는 ThO_2^* 가 7~13%로 함량이 높고, PbO 역시 0.4~0.9%로 농도가 높았다. 그림에서 PbO의 절편 값이 매우 작아 거의 0에 가까운 값을 보이고 있어 분석에 이용된 저어콘 및 모나자이트에 초기 Pb의 함량이 거의 없었음을 의미한다. 대부분 입자의 중심부에서 분석된 결과는 저어콘에서 1931 ± 78 Ma, 모나자

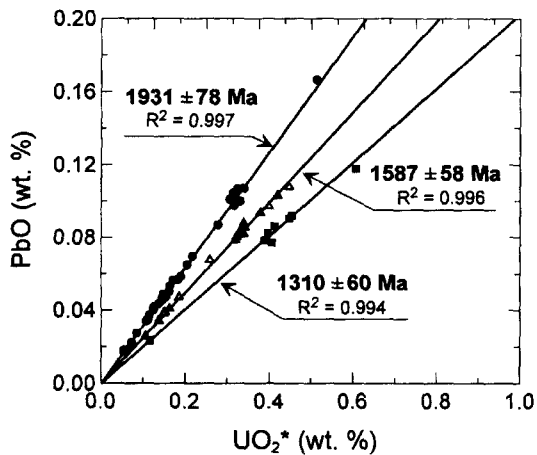


Fig. 8. Plot of PbO vs. UO_2^* (UO_2 plus the equivalent of ThO_2) for zircon grains of the Buncheon granite. The lines with slopes (PbO/ UO_2^* ratios) of 0.3165 (●), 0.2432 (△) and 0.1970 (■), and intercepts of -0.00027, +0.00172 and +0.00134 correspond to the 1931 ± 78 Ma, 1587 ± 58 Ma, and 1310 ± 60 Ma.

이트에서 1915 ± 26 Ma로 전암의 Pb-Pb법에 의한 결과 (1920 ± 56 Ma; Park *et al.*, 1993)와 오차범위 내에서 일치하고 있어 위에서 설정된 분석조건이 신뢰성이 있음을 시사한다. 저어콘 입자의 중심부에서 벗어난 위치에서 1587 ± 58 Ma와 1310 ± 60 Ma의 또 다른 연대를 얻었으며, 모나자이트에서도 1583 ± 71 Ma, 1302 ± 32 Ma로 같은 결과를 얻었다. 이러한 결과는 1580 Ma와 1300 Ma의 연대가 지질학적으로 의미가 있음을 지시하며, 1900 Ma 이후 몇 번에 걸쳐 지질학적 사건에 발생했으며 이 때 기 성장해 존재했던 입자의 외곽을 따라 덧성장(overgrowth)한 결정의 분석결과로 보이며, 전암 분석법에서 얻을 수 없었던 생성연대 이후 지질학적 사건이 발생한 시기에 대한 정보를 제공한다. 따라서 전자현미분석기를 이용한 저어콘 및 모나자이트의 분석은 각 분석 점에서 화학적 연대가 계산됨으로 분석입자에 대해 후방산란전자영상이나 음극선발광영상을 통해 화학적 누대구조와 덧성장 여부를 미리 확인하여 지질연대의 의미를 해석해야만 한다.

결 론

저어콘 및 모나자이트에 미량으로 함유되어있는 U, Th과 Pb에 대한 전자현미분석은 마이크론 크기의 공간분해능과 정밀한 분석 재현성으로 암석의 화학적 연대 측정에 있어 여타 분석법에 비해 유용하지만 측정

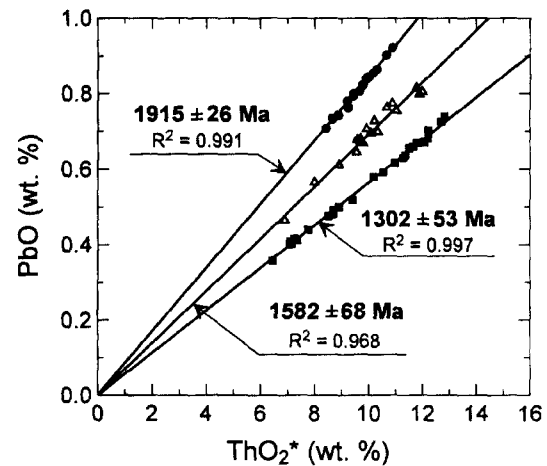


Fig. 9. Plots of PbO vs. ThO_2^* (ThO_2 plus the equivalent of UO_2) for monazite grains in the Buncheon Granite. The lines with slopes (PbO/ ThO_2^* ratios) of 0.0859 (●), 0.0674 (△) and 0.0571 (■), and intercepts of -0.01609, +0.01903 and -0.00681 correspond to the 1915 ± 26 Ma, 1582 ± 68 Ma, and 1302 ± 53 Ma.

에 이용되는 각 원소의 특성 X-선은 M-line으로 발생 효율이 낮고, 피크의 강도가 매우 낮아 측정하한과 오차범위가 검증되어야한다.

각 원소별로 장시간 측정을 해야하기 때문에 분석시간을 줄이고, 측정조건의 변위에 따른 오차를 감소시키기 위해 U, Th 및 Pb를 동시에 측정하여야하고, PHA를 이용하여 피크/배경 비율을 증가시켜 측정하한을 낮추는 작업이 선행되어야한다. $3 \mu m$ 이하의 공간분해능, 100 ppm(3σ) 이하의 측정하한과 $\pm 10\%$ (2σ) 이하의 분석오차를 고려한 가속전압은 $15 \sim 20$ keV, 빔 전류는 $100 \sim 200$ nA, 그리고 총 측정시간은 $300 \sim 1200$ 초로 설정하면 충분히 신뢰성 있는 분석자료를 얻을 수 있었다. 높은 전류에 따른 시료의 손상을 줄이기 위해 선 전자빔 직경을 $3 \sim 5 \mu m$ 로 증가시키거나 보다 짧은 시간동안의 측정을 반복하여 그 평균값을 이용하는 것이 바람직하다. 보다 젊은 시기의 암석이나 상대적으로 함량이 적은 암석의 연대측정에는 빔 전류를 증가시키거나 분석시간을 늘려 측정하한을 낮추고 정밀도를 향상시켜야 한다. 분석조건 설정에 어려움은 있지만 모나자이트는 Th, U 및 Pb의 함량이 높아 분석이 용이하고 분석 정밀도가 좋아 보다 젊은 시기의 연대 측정에 용이하다.

이 방법은 앞으로 지질학적 연대 측정에 있어 매우 유용할 것이며, 동위원소분석자료와 함께 활용한다면 보다 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글

분천화강암의 저어콘 및 모나자이트를 제공해주신 부경대학교 박계현 교수님께 감사를 드린다. 본 논문의 심사를 위해 세세하게 검토하고 많은 조언을 해주신 부경대학교 박계현 교수님과 익명의 심사위원께 감사드린다.

참고문헌

- 박계현, 정창식, 이광식, 장호완, 1993, 태백산지역의 고기 화강암 및 화강편마암류에 대한 납 동위원소 연구, 지질학회지, 29, 387-395.
- Åmli, R. and Griffin, W. L., 1975, Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors. *Am. Mineral.*, 60, 599-606.
- Anderson, C. A., Eds., 1973, *Microprobe Analysis*, John Wiley & Sons, pp.571
- Bowles, J. F. W., 1990, Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron probe analyses. *Chem. Geol.*, 83, 47-53.
- Braun, I., Montel, J. M. and Nicollet, C., 1998, Electron microprobe dating of monazites from high grade gneisses and pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, southern India. *Chem. Geol.* 146, 65-85.
- Castaing, R., 1960, *Advances in electronics and electron physics*, 13, New York, Academic Press, pp.317.
- Cheong, C.-S., Jeong, G. Y., Kim, H., Lee, S.-H. and Choi, M.-S., 2001, Two tectonometamorphic events recorded in U-Pb isotopic system of black slated from the Ogcheon belt, South Korea. *Tectonophysics* (submitted).
- Cocherie, A., 1998, Geochronology of polygenetic monazites constrained by in situ electron-microprobe Th-U total lead determination-implications for lead behavior in monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2475-2497.
- Crowley, I. L. and Ghent, E. D., 1999 An electron microprobe study of the U-Th-Pb systematics of metamorphosed monazite: the role of Pb diffusion versus overgrowth and recrystallization. *Chem. Geol.* 157, 285-302.
- Fialine, M., Remy, H., Richard, C. and Wagner, C., 1999 Trace element analyses with the electron microprobe: New data and perspectives. *Am. Miner.*, 84, 70-77.
- Geisler, T. and Schleicher, H., 2000, Improved U-Th-total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon. *Chem. Geol.* 163, 269-285.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Roming, A. D., Lyman, C. E., Fiori, C. and Lifshin, E., 1992, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: A text for biologists, materials scientists, and geologists*. 2nd Ed. Plenum. p.820.
- Jaffey, I. H., Flynn, K. F., Glendenin, L. E., Bentley, W. C. and Essling, A. M., 1971, Precision measurements of half-living and specific activities of ^{235}U and ^{238}U . *Phy. Rev.*, 4C, 1889-1906.
- Kanaya, K and Okayama, S., 1972, Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 5, 43-58.
- Long, J. V. P., 1995, Microanalysis from 1950 to the 1990s In *Microprobe techniques in the earth sciences*, Potts, P. J., Bowles, J. F. W., Reed, S. J. B. and Cave, M. R. Eds., Chapman & Hall, pp.419.
- Merlet, C. and Bodinier, J.-L., 1990, Electron microprobe determination of minor and trace transition elements in silicate minerals: A method and its application to mineral zoning in the peridotite nodule PHN 1611. *Chem. Geol.*, 83, 55-69.
- Montel J.-M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C. and Provost, A., 1996 Electron microprobe dating of monazite. *Chem. Geol.*, 131, 37-53.
- Pouchou, J. L. and Pichoir, F., 1984, A new model for quantitative X-ray microanalysis: Part I. Application to the analysis of homogeneous samples. *Rech. Aerosp.*, 3, 13-38.
- Robinson, B. W. and Graham, J., 1992, Advanced in electron microprobe trace-element analysis. *ACEM*. (submitted).
- Suzuki, K. and Adachi, M., 1991a, Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragenesis in the south Katakami terrane, northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime. *Geochem. J.*, 25, 357-376.
- Suzuki, K. and Adachi, M., 1991b, The chemical Th-U-total Pb isochron ages of zircon and monazite from the Gray granite of the Hida Terrane, Japan. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* 38, 11-37.
- Suzuki, K. and Adachi, M., 1994, Middle Precambrian detrital monazite and zircon from the Hida gneiss on Oki-Dogo Island, Japan: their origin and implications for the correlation of basement gneiss of Southwest Japan and Korea. *Tectonophysics*, 235, 277-292.
- Suzuki, K., Adachi, M. and Kajizuka, I., 1994, Electron microprobe observation of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazites. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 128, 391-405.

(2001년 10월 10일 접수, 2001년 11월 26일 채택)