

- FUCHS, G. – MATURA, A. (1976): Die Geologie des Kristallins der südlichen Böhmisches Masse. – Jb. geol. Bundesanst., 129, 41–49. Wien.
- NĚMEC, D. (1980): Fluorine phengites from tin-bearing orthogneisses of the Bohemian-Moravian heights, Czechoslovakia. – N. Jb. Miner., Abh., 139, 155–169. Stuttgart.
- POVONDRA, P. – VRÁNA, S. (1996): Tourmaline and associated minerals in alkali-feldspar orthogneiss near Hluboká nad Vltavou, southern Bohemia. – J. Czech Geol. Soc., 41, 191–200. Praha.
- RENÉ, M. (2003): Origin of orthogneisses of the Czech part of the Moldanubian Zone. – Mitt. Österr. Mineral. Ges., 148, 271–273. Wien.
- TAYLOR, S. R. – MCLENNAN, S. M. (1985): The continental crust: its composition and evolution. – Blackwell, 312 s. Oxford.
- ZÍKMUND, J. (1983): Reliktární granity a problémy geneze ortorul typu Blatná. – Čas. Mineral. Geol., 28, 81–88. Praha.

MOŽNOSTI A OMEZENÍ STANOVENÍ ABSOLUTNÍHO STÁŘÍ MONAZITU POMOCÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSONDY

Possibility and constraints of CHIME dating method

PETR SULOVSKÝ – RENATA ČOPIJKOVÁ – RADEK ŠKODA

Pracoviště elektronové mikroskopie a mikroanalýzy – společné zařízení Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity a České geologické služby, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: sulovsky@sci.muni.cz; http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/PEMM.html

Key words: monazite, electron microprobe, chemical dating

Abstract: The possibility to use electron microprobe for dating of rocks (or, rather, determination of the time of crystallization of minerals containing certain minimal amounts of radioactive elements) is known for almost 10 years (MONTEL et al. 1996, SUZUKI – ADACHI 1991). The use of large multi-layer crystals has improved the capabilities of current electron microprobes and enabled thus to extend significantly the possibilities of this method of dating. The present article tries to draw the principle of the method and its instrumental constraints and illustrate its application in our laboratory.

Možnosti a omezení tzv. chemického datování

Pro velmi přesné datování hornin zjišťováním doby krystalizace jednotlivých minerálních zrn je k dispozici několik isotopových metod (ID-TIMS, ICP-MS, SIMS, SHRIMP), které jsou však pro řešení běžných výzkumných úkolů příliš nákladné či nedostupné. Alternativu k nim představuje datování pomocí elektronové mikroanalýzy, které je dnes již velmi dobře propracováno a také aplikováno při řešení celé řady různých problémů (SUZUKI – ADACHI 1991, 1998; WILLIAMS et al. 1999, PYLE et al. 2002). Nejčastěji bývá označováno zkratkou CHIME (**chemical Th-U-total Pb isochron method**).

Aby bylo možno nějaký minerál datovat na základě přesného stanovení Th, U a Pb elektronovou mikroanalýzou, musí být splněno několik podmínek. Tou základní je, aby příslušný minerál obsahoval co nejméně neradiogenního olova. Elektronovou mikroanalýzou nelze rozlišit radiogenní olovo, které vzniklo radioaktivním rozpadem uranu a thoria, a olovo neradiogenní, které bylo zabudováno do minerálu v době jeho vzniku. Takzvané chemické stáří je proto zatíženo z toho pramenící nejistotou a představuje vždy maximální dobu vzniku („maximum formation age“). Kromě toho je nutné, aby při dalším vývoji horniny nedošlo ke ztrátě olova z datovaného minerálu (difuzí nebo v důsledku metamiktizace a dalších procesů) nebo ke zvý-

šení obsahu olova migrací. Z běžných akcesorických minerálů přicházejí v úvahu zejména monazit, xenotim a zirkon.

Nejvhodnějším kandidátem pro stanovení stáří pomocí EMPA je monazit. Zirkon je málo vhodný zejména proto, že je náchylný na metamiktizaci a navíc jsou obsahy Pb v něm většinou příliš nízké. U xenotimu zase vznikají problémy se stanovením Pb vzhledem ke koincidenci jeho analytické čáry s čárou Y. Monazit je hojný v mnoha typech granitů, v metasedimentech i v těžkém podílu klastických sedimentů a bývá bohatý na thorium i uran. Monazit, jak ukázal jako první PARRISH (1990), neobsahuje žádné nebo má jen nepatrné množství neradiogenního olova. Při metamorfóze monazit jeví snahu eventuálně nahromaděné olovo ze své struktury vypudit; uzavírací teplota pro olovo je při rychlosti chlazení 10 °C/Ma u 10 mm velkého monazitu přibližně 900 °C. Při metamorfním vzniku nebývá krystalizace monazitu doprovázena děděním staršího materiálu, a proto dává monazit konkordantní stáří. Monazit je zároveň velmi odolný vůči metamiktizaci (MELDRUM et al. 1997), takže ztráta olova v důsledku nahromadění radiálních defektů mřížky je nepravděpodobná.

Všechny tyto skutečnosti umožňují smysluplné využití elektronové mikroanalýzy ke stanovení chemického stáří monazitu in situ. Metody CHIME bylo využito i k datování deformačních epizod (WILLIAMS – JERCINOVIC 2002) a metamorfních reakcí (FOSTER et al. 2002; PYLE – SPEAR 2003), což je umožněno tím, že Th-Pb a U-Pb systémy monazitu zůstávají uzavřené až do vysokých teplot – nad 700 °C (PARRISH 1990) a podle všeho snadno rekrystalizuje v reakci na duktilní deformaci (viz např. HARRISON et al. 1997). Monazit se také vyznačuje i velmi vysokou retencí U, Th i Pb při procesech probíhajících po jeho krystalizaci v hornině (hydrotermální alterace, retrogradní metamorfóza ap.), i když se připouští možnost ztráty Pb v důsledku působení fluid při teplotách pod tzv. uzavírací (closure) teplotou (MONTEL et al. 2000).

Metoda CHIME je však aplikovatelná pouze u monazitů, v nichž je obsah olova vyšší než mez stanovitelnosti za analytických podmínek realizovatelných s konkrétní mik-

rosondou (SUZUKI – ADACHI 1998). Většinou se udává, že monazity mladší než 100–200 Ma mívají koncentrace Pb pod mezí stanovitelnosti (MONTEL et al. 2000). Použitím velkoplošných krystalů a dlouhých načítacích časů lze u monazitů s dostatečně vysokými koncentracemi Th, event. U, tuto hranici posunout níže, až k 50 milionům let.

K výhodám určování stáří monazitu metodou CHIME oproti celkovým („bulk“) metodám datování monazitu patří kromě dostupnosti a rychlosti metody zejména možnost datování jednotlivých zrn či dokonce domén těchto zrn. Tato výhoda vyniká zejména při studiu polymetamorfovaných hornin, které obsahují monazity různého stáří. U takových hornin může být obtížné interpretovat hodnoty stáří získané z minerálních koncentrátů tradičními izotopickými metodami (KÖPPEL et al. 1981).

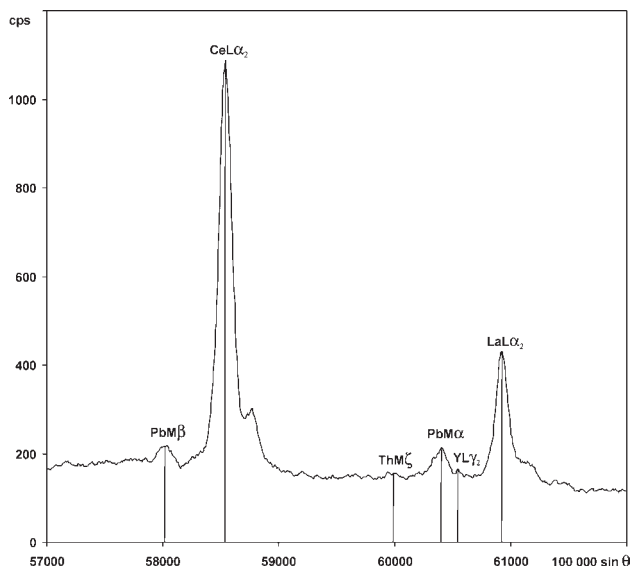
Významnou výhodou stanovení stáří pomocí EMPA je její nedestruktivnost, umožňující stejné zrno následně analyzovat jinou, destruktivní izotopickou technikou (LA-ICP-MS, evaporační TIMS). Relativně větší chyba datování metodou CHIME je do jisté míry vyvážena o řád vyšším prostorovým rozlišením (na úrovni několika málo mikrometrů) oproti technikám destruktivním (desítky mikrometrů). Elektronová mikroanalýza navíc přináší údaje o koncentracích celé řady prvků a může tak přispět k lepšímu porozumění geochemických procesů ve velmi detailním měřítku.

Metodika analýzy monazitu

Datování metodou CHIME není prosté problému; ty mohou vznikat téměř ve všech momentech analytického procesu od přípravy preparátu přes kalibraci, vlastní analýzu až po matematické zpracování analytického signálu. Cílem každé chemické analýzy monazitu je získat co nej přesnější a nejsprávnější analýzu. Variabilita stáří, kompoziční (ne)homogenita i proměnlivá velikost analyzovaných zrn neumožňují sestavit univerzální analytický protokol, aplikovatelný na všechny monazity.

Kritické ionizační energie L-čar prvků v monazitu (La – Lu) se pohybují mezi 6 a 11 keV; z toho plyne, že použité urychlovací napětí by mělo být minimálně 20 kV (optimálně tří- až pětinašobek této ionizační energie). Mnozí autoři hojně publikující na tomto poli (Suzuki, Finger aj.) však používají urychlovací napětí nižší, 15 kV. Velký rozptyl existuje i v použitých proudcích svazku – od pouhých 10 nA po 250 nA. Urychlovací napětí i použitý proud svazku ovlivňují tepelné namáhání analyzovaného místa; při příliš velkých proudcích může docházet k těkání některých prvků (zejména fosforu) během analýzy. To lze částečně eliminovat defokusací – ovšem na úkor laterálního rozlišení analýzy. Použití vyššího urychlovacího napětí navíc zvětšením excitačního objemu zhorší i hloubkové rozlišení.

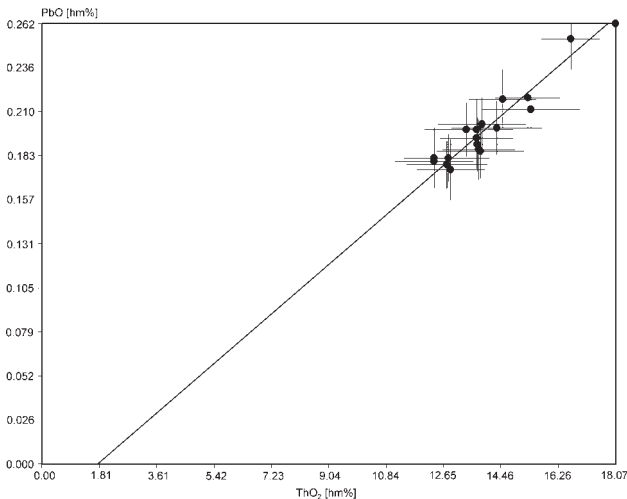
Velký rozptyl existuje i ve výběru analytických čar a zejména pozic pozadí. I když existuje několik metod pro korekci překryvů píků (ÅMLI – GRIFFIN 1975, DONOVAN et al. 1993 aj.) a současná verze obslužných programů mikrosondy CAMECA SX100 umožňuje řešení překryvu, je ro-



Obr. 1. Část WD spektra monazitu z porfyrického granitu Plechý (PERTOLDOVÁ et al. 2004), s vyznačenými pozicemi analytických a koincidenčních čar.

zumnější vybírat linie a pozadí s minimálními interferencemi, byť za cenu prodloužení času analýzy. Někteří autoři (např. WILLIAMS et al. 1999) volí pouze několik pozic pozadí společných pro všechny REE, v důsledku čehož jsou některé značně vzdáleny od pozice měřené čáry. Nám se jeví jako vhodnější výběr vhodných pozic pečlivou analýzou spektra monazitů s následným ověřením možných interferencí na čistých standardech jednotlivých REE a jejich ošetřením korekcí na překryv. I když z hlediska přesnosti a citlivosti stanovení tzv. chemického stáří nemá kvalita analýzy celkového složení monazitu klíčovou roli, přece jen ji prostřednictvím korekčních faktorů do jisté míry ovlivňuje.

Mnohem významnější pro kvalitu stanovení chemického stáří je ovšem přesné a správné stanovení koncentrací těch prvků, které bezprostředně vstupují do výpočtu stáří, tj. Th, U a Pb. Stanovení obsahu Th (na čáře Th M₁) je vcelku bezproblémové a jeho přesnost vzhledem k relativně vysokým obsahům (v monazitech většinou 3–15 hm. % Th) postačující. Uran (v monazitech 0,5–3,5 hm. %) bývá stanovován buď na M₁ čáře, která zčásti koinciduje s čarou Th M₁, nebo na čáře U M₁, která je zčásti překryta čarami Th M₁ a Ce L_{2,3}. Analýze uranu na čáře U M₁ bývá dávána přednost ze dvou důvodů. Zaprvé je korekce na ovlivnění čarou Th M₁ poloviční oproti korekci na vliv čáry Th M₁ při stanovení na U M₁ čáře (PYLE et al. 2004), a chyba stanovení je tomu přiměřeně menší. Druhým důvodem – jak uvádí SUZUKI a ADACHI (1991) – je, že blízkost čáry U M₁ k absorpční hraně Ar K komplikuje umístění pozadí při analýze na U M₁ s argonem plněnými detektory (což je případ i námi používané mikrosondy). Při možnosti použít k detekci rtg.-záření velkoplošných vrstvených krystalů (LPET u přístroje CAMECA SX100), které mají oproti klasickým krystalům zhruba čtyřnásobnou citlivost, se jeví jako vhodnější používat ke stanovení U sice méně intenzivní, ale méně interferencí ovlivněnou čarou M₁. Podle SCHERRERA et al. (2000) je korekce na překryv čáry U M₁ čarou



Obr. 2. Izochrona $\text{ThO}_2 - \text{PbO}$, monazity z porfyrického granitu Plechý; 95% interval spolehlivosti stáří = 337 ± 6 Ma.

Th M pro rozsah obsahů Th od 5 do 30 hm. % následovná: U hm. % kor. = U hm. % naměř – $(0,052 \times \text{Th hm. \% naměř})$.

Nejkritičtějším prvkem z hlediska přesnosti a správnosti stanovení je ovšem olovo, jehož koncentrace jsou v paleozoických monazitech o řád nižší než obsahy uranu a až o dva řády nižší než obsahy Th.

Při výběru vhodnější z čar $\text{Pb M}_1 - \text{Pb M}_2$ je třeba vzít do úvahy:

- 1 – relativní intenzity čar $\text{Pb M}_1 - \text{Pb M}_2$ (1 : 0,775),
- 2 – analytické interference, jejich korekce, šíření chyby spojené s korigovanou analýzou Pb,
- 3 – plyn použitý v detektoru, interference únikového píku s čarou olova,
- 4 – modelování tvaru zářivého pozadí a vhodné umístění pozice pro načítání pozadí.

Použití Pb M_1 čáry nevyžaduje prakticky žádnou korekci (možné ovlivnění interferencí s čarou U M_2 je zcela zanedbatelné); čára Pb M_2 je naopak ovlivněna interferencí s čarou $\text{Y L}_{2,3}$ a částečně i čarami Th M_1 a Th M_2 (obr. 1). Přesto je zejména u mladších monazitů s nižšími obsahy radiogenního olova patrně vhodnější použít čáru Pb M_1 a ovlivnění L čarou yttria řešit korekcí na jeho obsah stanovený na Y L čáře. Tím se sice podle zákona o šíření chyb poněkud zvýší chyba stanovení Pb, ovšem vzhledem k poměrně nízkým obsahům Y ve většině monazitů (1–3 hm. % Y) toto zvýšení nepřesnosti vyváží vyšší citlivost stanovení Pb na čáře M_1 . Ovlivnění Pb M_2 interferencí s $\text{Th M}_{1,2}$ lze řešit použitím analýzy výšky pulzů (PHA) v diferenciálním režimu. Šířka PHA okénka musí být nastavena dostatečně úzká, aby vyloučila píky vyšších řádů, ale přitom dostatečně široká, aby minimalizovala možnost uřezávání napěťových pulzů, které by mělo za následek nižší koncentrace než skutečné. Jak uvádějí PYLE et al. (2004), analytická přesnost stanovení na čáře Pb M_1 je po korekci na interferenci Th a Y s výjimkou monazitů velmi bohatých na Th ($> 10\text{--}15$ hm. % Th) vyšší, než analytická přesnost dosažitelná při použití čáry Pb M_2 .

Analytické přesnosti stanovení (1 – relativní směrodatná

odchylka) dosažitelné podle PYLE et al. (2004) u metamorfických proterozoických monazitů činí u Th 0,5–2,0 rel. %, u U 1,5–3,0 rel. % a u Pb 1–4 %; u středně paleozoických (400–300 Ma) činí rel. chyba stanovení Pb 3–18 rel. %, což v absolutních hodnotách stáří představuje u obou věkových skupin chybu řádu 40–50 Ma. PYLE et al. (l. c.) uvádějí jako hlavní zdroje chyb nedostatečně charakterizované primární nebo sekundární standardy, posun pulzů, nepřesnost v mrtvé době, drift spektrometru a poškození vzorku během analýzy a nejistotu v modelu ZAF nebo korekcí, vztahující se na velikost monazitového zrna, jeho orientaci a homogenitu. Z těchto faktorů lze vhodným postupem omezit systematické chyby způsobené posunem píku a driftem pulzů. Podle těchto autorů je maximální přípustná chyba stanovení $(\text{U} + \text{Th} + \text{Pb}) \pm 25\%$ (1), což odpovídá při jednotlivé analýze trvající 6 minut (s použitím urychlovacího napětí 25 kV a proudu 200 nA detekčním limitu Pb na úrovni 300–320 ppm čili minimálnímu stanovitelnému stáří řádu ~150 Ma u metamorfických monazitů běžného složení. Přesnost stanovení olova vzrůstá (a spolu s ním minimální stanovitelné stáří klesá) s odmocninou z počtu opakování analýzy (nejlépe na tomtež místě monazitového zrna) až na 50 Ma.

Aplikace metody CHIME na pracovišti elektronové mikroskopie a mikroanalýzy

V naší laboratoři v současné době používané podmínky jsou: urychlovací napětí 15 kV, proud svazku 100 nA, U stanoven na M_1 čáře (doba načítání 500 sekund, detekční limit 160 ppm), Pb na M_2 čáře (doba načítání 1000 s, detekční limit 80 ppm), Th na M_1 čáře (doba načítání 120 sekund, detekční limit 430 ppm). Jako standardy používáme syntetický ThO_2 a UO_2 a na Pb vanadinit (BRGM). Další prvky stanovované v monazitu jsou měřeny na těchto čarách za použití uvedených standardů: P K_1 (apatit), Si K_1 , Al K_1 (almandin), La L_1 (LaB_6), Ce L_1 (CeAl_2), Pr L_1 (PrF_3), Nd L_1 (NdF_3), Sm L_1 (SmF_3), Gd L_1 (GdF_3), Dy L_1 ($\text{DyP}_5\text{O}_{14}$), Y L_1 (YAG), Ca K (andradit). Pb je načítáno na velkoplošném krystalu LPET, na velkoplošném krystalu LLIF jsou načítány těžší vzácné zeminy (Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). Na standardních krystalech jsou načítány ostatní prvky: Th, U, La, Ce, Ca, P (PET) a Y, Si, Al (TAP). Podle zvolené doby načítání jednotlivých prvků trvá jedna analýza 17–35 minut. Výpočet chemického stáří je prováděn programovým modulem Age Quantitation, který je součástí programového balíku firmy CAMECA. Tento program umožňuje kromě výpočtu chemického stáří a odpovídající absolutní chyby jednotlivého stanovení stáří také kvantifikovat rtg.-distribuce U, Th a Pb tak, že výsledkem je mapa rozložení věků v zrnu monazitu, event. jiného takto datovatelného minerálu. Zhotovení takové mapy je ovšem časově značně náročné, neboť vyžaduje načítání distribucí po dobu 4–6 hodin na jedno zrno, aby vypočtené věky byly určeny s potřebnou maximální chybou, která je však i tak vyšší než u bodového stanovení (viz PERTOLDOVÁ et al. 2004). Výsledky bodových stanovení se číselně shodují s hodnotami, získanými pře-

počtem pomocí programu ChemAge (GEISLER – SCHLEICHER 2000), který používá k výpočtu jednotlivých hodnot postupu SUZUKI a ADACHI (1991) a k výpočtu váženého průměrného stáří metody MONTELA et al. (1996) a třídimenzionální procedury podle RHEDE et al. (1996) s využitím regresního modelu roviny nejlepší shody (best-fit-plane regression) podle WENDTA (1984). Homogenita dat je ověřována pomocí konstrukce izochron $\text{ThO}_2 - \text{PbO}$ (obr. 2), resp. $\text{UO}_2 - \text{PbO}$, která pomůže odhalit, zda zkoumaná hornina (ne)obsahuje monazity dvojího stáří (převzatá starší jádra u magmatických monazitů či monazity z porfyroblastů/monazity matrix u metamorfítů).

Literatura

- ÄMLI, R. – GRIFFIN, W. L. (1975): Microprobe analyses of REE minerals using empirical correction factors. – *Am. Miner.* 60, 599–606.
- DONOVAN, J. J. – SNYDER, D. A. – RIVERS, M. L. (1993): An Improved Interference Correction for Trace Element Analysis, *Microbeam Analysis*, 2, 23–28.
- FOSTER, G. – GIBSON, H. D. – PARRISH, R. R. – HORSTWOOD, M. – FRASER, J. – TINDLE, A. (2002): Textural, chemical, and isotopic insights into the nature and behaviour of metamorphic monazite. – *Chemical Geology*, 191, 183–207.
- GEISLER, T. – SCHLEICHER, H. (2000): Improved U-Th-total Pb dating of zircons by electron microprobe using a new background modeling method and Ca as a chemical indicator of fluid-related, recent Pb loss in zircon. – *Chemical Geology*, 163, 269–285.
- HARRISON, T. M. – GROVE, M. – LOVERA, O. M. (1997): New insights into the origin of two contrasting Himalayan granite belts. – *Geology*, 25, 899–902.
- KÖPPEL, V. – GÜNTHER, A. – GRÜNENFELDER, M. (1981): Patterns of U-Pb zircon and monazite ages in polymetamorphic units of the Swiss Central Alps. – *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 61, 97–120.
- MELDRUM, A. – BOATNER, L. A. – EWING, R. C. (1997): Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates. – *Physics Reviews B*, 56, 13805–13814.
- MONTELA, J.-M. – FORET, S. – VESCHAMBRE, M. – NICOLLET, PROVOST, A. (1996): Electron microprobe dating of monazite. – *Chemical Geology*, 131, 37–53.
- MONTELA, J.-M. – KORNPORST, J. – VIELZEUF, D. (2000): Preservation of old U-Th-Pb ages in shielded monazite: example from the Beni Bousera Hercynian kinzigites (Marocco). – *J. Metamorph. Geol.*, 18, 335–342.
- PARRISH, R. R. (1990): U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. – *Canadian Journal of Earth Sciences*, 27, 1431–1450.
- PERTOLDOVÁ, J. – BREITER, K. – SULOVSKÝ, P. (2004): Granity v oblasti trojmezí České republiky, Rakouska a Bavorska. – *Zpr. geol. Výzk. v Roce 2004*, 30–33.
- PYLE, J. M. – SPEAR, F. S. (2003): Four generations of accessory-phase growth in low-pressure migmatites from SW New Hampshire. *American Mineralogist*, 88, 338–351.
- PYLE, J. M. – SPEAR, F. S. – WARK, D. A. – DANIEL, C. G. – STORM, L. C. (2004): Contributions to Precision and Accuracy of Chemical Ages of Monazite. 90 stran. Amer. Min. (v tisku – prozatím na adrese ees2.geo.rpi.edu/MetaPetaRen/TraceEls/mnzEMPdating.pdf)
- RHEDE, D. – WENDT, I. – FÖRSTER, H. J. (1996): A three-dimensional method for calculating independent chemical U/Pb- and Th/Pb-ages of accessory minerals. – *Chem. Geol.*, 130, 247–253.
- SCHERRER, N. C. – ENGI, M. – GNOS, E. – JAKOB, V. – LIECHTI, A. (2000): Monazite analysis: from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification. – *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 80, 93–105.
- SUZUKI, K. – ADACHI, M. (1991): Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami 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. – ADACHI, M. (1998): Denudation history of the high T/P Ryoke metamorphic belt, southwest Japan: constraints from CHIME monazite ages of gneisses and granitoids. – *J. Metamorphic Geol.*, 16, 23–37.
- WENDT, I. (1984): A three-dimensional U-Pb discordia plane to evaluate samples with common lead of unknown isotopic composition. – *Isot. Geosci.* 2, 1–12.
- WILLIAMS, M. L. – JERCINOVIC, M. J. (2002): Microprobe monazite geochronology: putting absolute time into microstructural analysis. – *J. Struct. Geol.*, 24, 1013–1028.
- WILLIAMS, M. L. – JERCINOVIC, M. J. – TERRY, M. P. (1999): Age Mapping and Chemical dating of Monazite using the Electron Microprobe: Deconvoluting Multistage Tectonic Histories. – *Geology*, 27, 1023–1026.