지질학회지 제 59권 제 2호, p. 235-246, (2023년 6월) J. Geol. Soc. Korea, v. 59, no. 2, p. 235-246, (June 2023) DOI https://doi.org/10.14770/jgsk.2023.005

# 메타믹트화된 고-우라늄 저어콘의 U-Pb 연대측정: SHRIMP와 fs-LA-MC-ICP-MS 연대분석법 비교

김지인<sup>1</sup> · 최성희<sup>1,2,‡</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 우주·지질학과 <sup>2</sup>충남대학교 지질환경과학과

# U-Pb age determination for metamictized high-U zircon: Comparison of SHRIMP and fs-LA-MC-ICP-MS techniques

Ji-In Kim1 · Sung Hi Choi1,2,‡

<sup>1</sup>Department of Astronomy, Space Science and Geology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Geological Sciences, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

#### 요 약

고-우라늄 (U > 2,000 ppm) 저어콘은 결정화 이후 시간의 경과와 함께 U의 방사성붕괴에 의한 광물 격자 내 손상을 입는다. 메타믹트화 작용이라고 불리는 이 과정은 저어콘의 물리적 특성(예, 경도, 결정화, 비중 등)과 화학적 특성의 변화를 초래한다. 메타믹트화된 저어콘의 연대를 SIMS (예, SHRIMP) 장비로 측정하면, 기질효 과(matrix effect)에 의해 실제보다 높은 겉보기 연대가 산출될 수 있다. 경기육괴 서남부에 분포하는 팔봉산과 백화산 화강암에 대한 선행연구에서는 고-우라늄 저어콘에 대한 SHRIMP U-Pb 연대가 보고된 바 있는데, 이 때 U 함량과 겉보기 연대 사이에 양의 상관관계가 관찰되었다. 해당 연구에서는 U 함량이 2,000 ppm 일 때를 기준으로 겉보기 연대를 회귀 보정하여 팔봉산에서  $174.9 \pm 1.7~\mathrm{Ma}$ , 백화산에서  $176.8 \pm 9.8~\mathrm{Ma}$ 의 관입연대를 산출하였다. 본 연구에서는 팔봉산과 백화산 저어콘의 연대를 fs-LA-MC-ICP-MS 장비를 활용해 새롭게 보고 하고 그 결과를 SHRIMP 보정 연대와 비교 분석하였다. 팔봉산과 백화산의 U 함량은 각각 3,778-17,970 ppm 과 4,760-25,700 ppm이며, Th/U의 비는 0.42-1.20과 0.28-0.99이다. 산출된 하부교차점 연대는 팔봉산에서 168.3 ± 1.4 Ma이며, 백화산에서 174.0 ± 3.6 Ma이다. 주목할 점은 U 함량과 LA-ICP-MS로 분석된 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 연대 사이에 유의미한 상관관계가 관찰되지 않는다는 것이다. 이는 LA-ICP-MS를 활용한 연대 분석에서는 기 질효과가 결과에 영향을 미치지 않음을 지시하며, 따라서 그 결과가 각 암체의 관입 시기에 대한 정확한 정보를 제공하는 것을 의미한다. 팔봉산과 백화산의 SHRIMP U-Pb 연대는 y절편을 기준으로 회귀했을 때 위 관입 시 기와 가장 근사한 연대가 산출된다. 단순회귀분석법에서 적용되는 기준 U 함량이 분석시료 및 장비분석조건에 따라 가변적인 점은, SHRIMP 연대를 보정해 메타믹트화된 저어콘의 절대연대를 신뢰도 높게 산출하는 것에 한계가 있음을 드러낸다.

주요어: 고-우라늄 저어콘, 메타믹트화 작용, 기질효과, SHRIMP, fs-LA-MC-ICP-MS

**ABSTRACT:** Zircon grains with high-U contents (> 2,000 ppm) are susceptible to radiation damage integrated over the time by the decay of U. The effect of radiation damage can change the intrinsic physical (e.g., hardness, crystallinity, and specific gravity) and chemical properties of zircon, which is called metamictization. The apparent U-Pb age of metamictized zircon determined by SIMS (e.g., SHRIMP) tends to increase due to the matrix effect. In a previous study on the Palbong and Baekhwa granites in the southwestern Gyeonggi Massif, SHRIMP U-Pb ages for high-U zircons have been reported, where a positive correlation between U content and apparent age was

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>Corresponding author: +82-42-821-6428, E-mail: chois@cnu.ac.kr

observed. Regression ages on 2000 ppm of U for Palbong and Baekhwa yielded  $174.9 \pm 1.7$  Ma and  $176.8 \pm 9.8$  Ma, respectively. In this study, we newly report fs-LA-MC-ICP-MS zircon U-Pb ages for the Palbong and Baekhwa granites, and compare them to the SHRIMP regression ages. The measured U concentrations of the Palbong and Baekhwa zircons are 3,778-17,970 ppm and 4,760-25,700 ppm with Th/U ratios of 0.42-1.20 and 0.28-0.99, respectively. Lower intercept ages of the Palbong and Baekhwa zircons are  $168.3 \pm 1.4$  Ma, and  $174.0 \pm 3.6$  Ma, respectively. There is no meaningful correlation between the U contents and the  $^{206}$ Pb/ $^{238}$ U ages, indicating that the matrix effect was insignificant during the LA-ICP-MS analysis. Therefore, the LA-ICP-MS U-Pb age of metamictized zircons represents the emplacement age of the granites. If the SHRIMP U-Pb age of the Palbong and Baekwha zircons is regressed on the y-intercept, the age closest to the emplacement age determined by LA-ICP-MS is estimated. It is unable to specify the absolute U concentration to regress the SHRIMP U-Pb ages of metamictized zircons to correct the matrix effect. Although application of simple linear regression for SHRIMP U-Pb ages of metamictized zircons can be used to estimate the approximate age, it unconstrain the precise emplacement age.

Key words: high-U zircon, metamictization, matrix effect, SHRIMP, fs-LA-MC-ICP-MS

#### 1. 서 론

중생대는 한반도에서 광역적인 화성 및 변성 활동 들이 발생했던 시기이다(e.g., Lee et al., 2016; Cheong and Jo, 2020). 후기 고생대-전기 중생대 시기에는 독 립되어 있던 지괴들이 봉합되어 현재와 같은 지형을 형성하는 과정에서 경기육괴를 중심으로 대륙판 충 돌 및 이후 안정화과정과 관련된 변성과 화성활동이 활발하였다. 트라이아스기에 영남육괴에서는 (고)태 평양판의 섭입에 의해 대륙호 환경의 화성활동이 발 생했는데, 이는 초-중기 중생대 이후 한반도 전역으 로 확장되었다. 쥐라기에 관입한 북동-남서방향의 저반상 화강암체는 현재 한반도 면적의 약 1/4을 구 성한다. 해당 암체들의 관입연대는 내륙으로 향할수 록 감소하며, 당시 한반도에서 점진적인 지구조환경 의 변화가 발생했음을 지시한다. 그러므로 중생대 심성암체들에 대해 정밀한 지질연대를 측정하고, 암 석지구화학 조성에 기반해 암석의 성인을 해석하는 것은 한반도 지각의 형성 및 진화과정을 이해하는 초석이 된다.

지질시료의 화성 및 변성연대 측정에는 주로 저어콘(ZrSiO<sub>4</sub>)이 활용되어 왔다. 저어콘은 물리/화학적 풍화에 강하며 닫힌계(closed system)를 유지할수 있는 온도가 높아 신뢰도 높은 지질연대 정보를제공할수 있다(Hanchar and Hoskin, 2003). 저어콘을 구성하는 Zr<sup>4+</sup>는 방사성 원소인 U<sup>4+</sup>과 Th<sup>4+</sup>으로 치환될수 있다. U과 Th은 오랜 시간에 걸쳐 붕괴되어 안정한 Pb 원소가 된다. 저어콘의 연대측정은 U-Th-Pb 동위원소 시스템을 사용해 이루어진다. 저어콘 내 U의 함량은 일반적으로 약 5-4,000 ppm

이며, Th의 함량은 2-2,000 ppm이다(Speer, 1980). U 함량이 높은(>2,000 ppm) 저어콘의 경우, 결정화이후 U의 방사성붕괴에 의해 광물의 격자에 손상이가해질 수 있다. 시간의 경과와 함께 격자 손상이축적되면, 저어콘 결정들은 메타믹트화(metamictization) 작용을 겪어 물리적(경도와 비중의 감소, 결정질에서비결정질로의 변화 등)/화학적 특징이 변화한다(e.g., Woodhead et al., 1991). 저어콘 결정의 메타믹트화여부는 라만분광법, 적외선 분광법, X선 회절법 등의 분석법으로 검증되거나(Zhang et al., 2000, and references therein), 이차이온질량분석기(이하 SIMS; Secondary Ion Mass Spectrometry)를 활용한 연대측정 시 관찰되는 기질효과를 근거로 증명될 수 있다(White and Ireland, 2012).

저어콘의 U-Pb 연대측정을 위한 점분석에는 SIMS 나 레이저 절삭-유도결합 플라즈마 질량분석기(이하 LA-ICP-MS; Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) 장비가 주로 활용된다. SIMS 장비는 절대연령분해능이 약 1-2% (2σ)로 매 우 좋은 편이며, 수평과 수직분해능이 좋아 분석 과 정에서 발생하는 시료의 손상이 적어 준 비파괴적인 것이 강점이다(Schaltegger et al., 2015). 그러나 분 석 시료 기질(matrix)의 구조, 성분 및 결정도 등에 의 해 원소별 이온화효율이 민감하게 변화하는 특징(기 질효과, matrix effect)을 가진다(e.g., White and Ireland, 2012). LA-ICP-MS는 절대연령분해능이 약 2-3% (2σ)로 SIMS와 비교해 상대적으로 그 값이 낮을 수 있고 시료를 이온화 하는 과정에서 파괴가 발생한 다. 그러나 분석에 소요되는 시간과 비용이 상대적 으로 적어 접근성이 좋다(Schaltegger et al., 2015).

특히, 기질효과에 의한 원소간 분별이 발생하지 않거나 그 정도가 미미한 것이 강점이 될 수 있다(Hom *et al.*, 2000).

Kim et al. (2019)은 SHRIMP II 장비를 사용해 경 기육괴 서부에 해당하는 태안반도 가로림만 인근에 분포하는 팔봉산과 백화산 화강암에서 저어콘을 분 리하여 U-Pb 연대를 측정했다. 이 연구에서 보고된 팔봉산과 백화산 저어콘의 U 함량은 매우 높았다(팔 봉산 = 1,728-9,378 ppm, 백화산 = 1,978-12,938 ppm). 저어콘의 겉보기 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 연대는 넓은 범위에 걸 쳐 나타나며, 따라서 유의미한 가중평균 연대의 계 산이 불가능 하다는 문제점이 있었다(팔봉산 = 188-175 Ma, 백화산 = 220-178 Ma). 특히 백화산 저어 콘은 후기 트라이아스기에서 초기 쥐라기에 걸치는 연대를 보였다. 그러나 시료들의 겉보기 연대에서 U 함량이 증가할수록 그 값이 증가하는 경향이 관찰되 었다. 이는 팔봉산과 백화산의 고-우라늄 저어콘이 메타믹트화 작용을 경험하였다는 것과, 분석된 겉보 기 연대가 기질효과에 의한 영향을 받았음을 지시하 는 결과로 해석되었다. 이러한 점을 고려하여, Kim et al. (2019)은 단순선형회귀분석법을 적용해 팔봉 산과 백화산의 U-Pb 연대를 보고했다. 팔봉산에서 채취한 두 시료의 연대는 각각 174.9 ± 1.7 Ma와 176.8 ± 1.6 Ma로 오차범위 내에서 일치하는 값을 보였으 며, 백화산의 연대는 176.8 ± 9.8 Ma로 계산되었다. 또한, Kim et al. (2019)은 팔봉산과 백화산 화강암 이 고-칼륨과 중-칼륨 칼크-알칼리 계열로 분류되는 것과 Nb과 Ta 같은 고장력원소가 결핍되어 있고, Rb 대(Y+Nb) 지구조환경 판별도에서 화산호 기원 영 역에 도시되는 점 등을 근거해 위 시기동안 대륙호 환경의 화성활동이 발생했을 것이라고 제시했다. 경 기육괴에서 쥐라기 시기에 발생한 대륙호 화성활동 의 진화과정을 정확하게 이해하기 위해서는 보정된 SHRIMP 연대에 대한 교차점검이 수행될 필요가 있 다고 판단하여, 본 연구에서는 팔봉산과 백화산의 고-우라늄 저어콘들에 대해 fs-LA-MC-ICP-MS U-Pb 연대를 측정하고 그 결과를 Kim et al. (2019)에서 보고한 연대와 비교하고자 한다.

#### 2. 지질개요 및 분석시료

경기육괴 서남부 지역의 기반암은 고원생대 경기

편마암 복합체인 지곡리층으로, 주로 흑운모 편암과 호상편마암으로 이루어져 있으며 소량의 석회암과 얇은 규암층이 동반된다(그림 1; Kim and Hwang, 1982). 서산층군으로 분류되는 고원생대의 변성퇴 적암류와 함철규암층, 편암 등이 지곡리층을 피복하 고 있다(Cho et al., 2006). 서산층군의 함철규암 내 쇄설성 저어콘의 SHRIMP U-Pb 연대는 서산층군 의 퇴적시기가 약 1.78 Ga 이후임을 지시한다(Cho et al., 2006). 고원생대 알칼리 화강암류 및 화강암 질 편마암이 서산층군을 관입하고 있으며, 최근 보 고에 의하면 그 관입시기는 약 1.7 Ga인 것으로 추 정된다(Kim and Choi, 2021). 해당 지층의 상부는 저변성 퇴적암류인 고생대 태안층이 부정합으로 피 복하고 있으며, 트라이아스기와 쥐라기 화강암류가 태안층을 관입하고 있다(Kim and Hwang, 1982; Kee et al., 2019). 본 연구를 위해 획득된 시료는 경기육 괴 서남부 가로림만 일대의 팔봉산(PBg02; 북위 36° 48'48.43"/동경 126°22'10.47")과 백화산(BHS04; 북 위 36°46'02.13"/동경 126°17'57.50")에서 채취한 화강암이다(그림 2). 선행연구에서 보고된 이 화강암 체의 관입 연대는 팔봉산이 174.9 ± 1.7 Ma와 176.8 ± 1.6 Ma이며, 백화산이 176.8 ± 9.8 Ma이다(Kim et al., 2019). 팔봉산 화강암의 주구성광물은 석영, 사장석, 정장석과 소량의 흑운모이며, 부구성광물은 금홍석, 저어콘, 인회석, 자철석이고, 변질작용으로 인 한 정장석의 견운모화와 흑운모의 녹니석화가 관찰 된다. 백화산 화강암의 주구성광물은 석영, 정장석, 사장석이며 소량의 흑운모가 관찰된다. 부구성광물 은 저어콘과 자철석이며 정장석의 견운모화가 관찰 된다(Kim et al., 2019). 보다 자세한 암석기재는 Kim et al. (2019)에 보고되어 있다.

#### 3. 분석방법

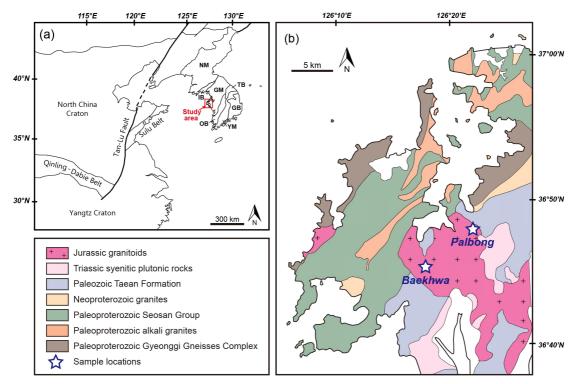
저어콘의 U-Pb 연대측정을 위해 팔봉산(PBg02) 과 백화산(BHS04) 시료에서 저어콘을 분리했다. 각 7 kg 내외의 암석시료들을 분쇄한 후, 비중분리법과 자성분리법을 이용해 중광물을 분리했다. 이후 실체 현미경 하에서 분리한 저어콘을 시료별로 입자 중심 부가 드러날 때까지 단계별로 연마했다. 충남대학교 공동실험실습관의 주사전자현미경(Hitachi SU7000)을 이용해 저어콘의 후방산란전자영상(BSE, back-scat-

238

tered electron images)과 음극선발광영상(CL, cathodoluminescence image)을 촬영했다. 영상을 참고 하여 심한 쪼개짐이나 포유물(inclusion) 및 변질된 부분이 나타나지 않는 영역을 연대측정을 위해 선정

했다.

저어콘의 U-Pb 연대측정은 한국기초과학지원연 구원 오창센터에서 수행되었다. 분석에 활용된 장비 는 fs레이저(Teledyne사의 Analyte Excite Pharos)



**Fig. 1.** (a) Tectonic province map of the Korean Peninsula and eastern China (after Kim *et al.*, 2019), and (b) simplified geological map of the study area with sample locations (after Kee *et al.*, 2019). Abbreviations: NM, Nangrim Massif; IB, Imjingang Belt; GM, Gyeonggi Massif; OB, Okcheon Belt; YM, Yeongnam Massif; TB, Taebaeksan Basin; GB, Gyeongsang Basin.



Fig. 2. Outcrop photographs of granites in (a) Palbong and (b) Baekhwa areas located in the southwestern Gyeonggi Massif.

**Table 1.** fs-LA-MC-ICP-MS zircon U-Pb isotopic data for Palbong (PBg02) and Baekhwa (BHS04) granites in the southwestern part of the Gyeonggi Massif.

	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	± (2σ)	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	± (2σ)	<sup>238</sup> U/ <sup>206</sup> Pb	± (2σ)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	± (2σ)	<sup>206</sup> Pb age	/ <sup>238</sup> U (Ma)	U (ppm)	Th/U
Palbong gra	nites											
PBg02_1	0.2287	0.0076	0.0282	0.0009	35.4484	1.2	0.0580	0.0006	177	$\pm 6$	5,130	0.57
PBg02_2	0.1766	0.0034	0.0259	0.0005	38.6250	0.7	0.0490	0.0003	165	$\pm 3$	10,470	0.73
PBg02_3	0.2029	0.0051	0.0273	0.0005	36.6166	0.7	0.0528	0.0008	172	$\pm 3$	6,380	0.63
PBg02_4	0.1789	0.0032	0.0260	0.0005	38.4763	0.7	0.0492	0.0002	165	$\pm 3$	9,370	0.48
PBg02_6	0.1870	0.0041	0.0267	0.0005	37.4672	0.7	0.0511	0.0005	169	$\pm 3$	5,540	0.89
PBg02_7	0.1863	0.0042	0.0265	0.0005	37.7644	0.7	0.0511	0.0006	168	$\pm 3$	16,970	0.96
PBg02_9	0.1787	0.0033	0.0261	0.0004	38.2995	0.6	0.0505	0.0004	166	$\pm 3$	5,590	0.93
PBg02_10	0.1810	0.0038	0.0262	0.0005	38.2117	0.7	0.0507	0.0004	166	$\pm 3$	5,150	0.42
PBg02_11	0.1891	0.0052	0.0266	0.0005	37.5375	0.7	0.0515	0.0006	168	$\pm 3$	17,970	0.77
PBg02_12	0.1876	0.0045	0.0267	0.0005	37.4813	0.7	0.0512	0.0004	169	$\pm 3$	8,130	0.53
PBg02_13	0.1946	0.0063	0.0270	0.0005	36.9959	0.7	0.0524	0.0008	170	$\pm 3$	7,720	0.57
PBg02 14	0.2263	0.0071	0.0276	0.0007	36.1925	0.9	0.0596	0.0009	173	$\pm 4$	3,778	0.68
PBg02 15	0.1895	0.0057	0.0264	0.0005	37.8215	0.7	0.0511	0.0009	167	± 3	4,620	0.43
PBg02 16	0.2002	0.0045	0.0275	0.0006	36.3504	0.8	0.0526	0.0004	174	± 4	5,910	0.72
PBg02 17	0.1811	0.0032	0.0265	0.0004	37.7359	0.6	0.0493	0.0004	168	± 3	7,460	0.58
PBg02 19	0.2188	0.0076	0.0277	0.0010	36.1141	1.3	0.0571	0.0008	174	± 6	8,600	0.51
PBg02 20	0.3090	0.0250	0.0293	0.0009	34.1647	1.0	0.0771	0.0058	177	± 5	12,630	0.76
PBg02_21	0.1857	0.0066	0.0269	0.0009	37.1195	1.2	0.0494	0.0004	171	± 5	9,480	1.20
PBg02_22	0.3290	0.0220	0.0288	0.0008	34.7343	0.9	0.0809	0.0043	173	± 4	8,160	0.68
Baekhwa gra	ınites											
BHS04_1	0.1797	0.0025	0.0268	0.0003	37.2856	0.4	0.0478	0.0003	171	$\pm2$	24,350	0.29
BHS04_2	0.2780	0.0280	0.0271	0.0005	36.9413	0.7	0.0747	0.0073	166	$\pm 3$	10,400	0.66
BHS04_3	0.2157	0.0074	0.0286	0.0007	35.0140	0.8	0.0546	0.0010	180	$\pm 4$	16,430	0.63
BHS04_4	0.2054	0.0039	0.0275	0.0005	36.4299	0.7	0.0536	0.0003	173	$\pm 3$	14,630	0.64
BHS04_5	0.3290	0.0140	0.0307	0.0006	32.5521	0.6	0.0770	0.0029	187	$\pm 4$	10,500	0.70
BHS04 6	0.2156	0.0080	0.0263	0.0007	38.0373	1.0	0.0607	0.0012	164	$\pm 4$	8,870	0.23
BHS04 7	0.4020	0.0190	0.0287	0.0006	34.8189	0.7	0.1018	0.0036	171	± 3	19,000	0.74
BHS04_8	0.2970	0.0140	0.0276	0.0003	36.2188	0.4	0.0779	0.0034	168	$\pm 2$	15,340	0.4
BHS04 9	0.2100	0.0029	0.0277	0.0004	36.0490	0.6	0.0549	0.0003	175	± 3	18,030	0.50
BHS04 10	0.2800	0.0210	0.0297	0.0005	33.7268	0.6	0.0670	0.0042	182	± 3	12,900	0.52
BHS04 11	0.2240	0.0110	0.0287	0.0006	34.8311	0.7	0.0581	0.0033	180	± 4	8,500	0.63
BHS04 12	0.3590	0.0130	0.0266	0.0004	37.5516	0.6	0.0977	0.0033	158	± 3	23,700	0.3
BHS04 13	0.1995	0.0032	0.0266	0.0004	37.5375	0.5	0.0535	0.0004	168	± 2	9,980	0.4
BHS04 14	0.1951	0.0038	0.0279	0.0005	35.8295	0.7	0.0502	0.0003	177	± 3	15,200	0.6
BHS04 15	0.3490	0.0150	0.0287	0.0005	34.8797	0.6	0.0871	0.0028	173	± 3	8,670	0.3
BHS04 16	0.5930	0.0240	0.0293	0.0006	34.1880	0.7	0.1482	0.0045	162	± 4	25,700	0.28
BHS04 18	0.2690	0.0130	0.0284	0.0003	35.1865	0.4	0.0684	0.0032	176	± 2	12,630	0.40
BHS04 19	0.4230	0.0210	0.0278	0.0005	36.0231	0.6	0.1112	0.0055	163	± 3	5,160	0.40
BHS04 20	1.0810	0.0250	0.0330	0.0005	30.3490	0.5	0.2443	0.0049	158	$\pm 3$	4,760	0.99

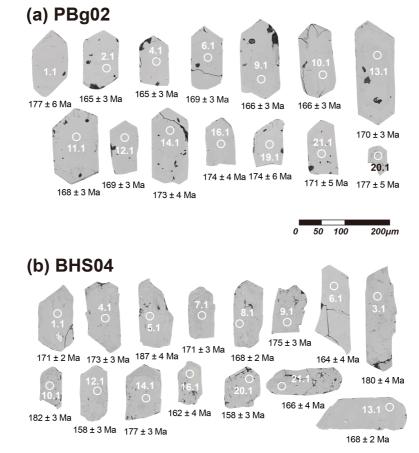
를 연결한 다검출기 부착 유도결합플라즈마 질량분석기(Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, MC-ICP-MS; Nu instrument사의 Nu Plasma II)이다. 레이저 범은 직경이 15 μm,에너지 밀도는 10 J/cm²으로 설정되었으며 입자당절삭(ablation) 시간은 30초이다. U 농도와 U-Pb 연대의 보정을 위해 5개의 시료당 하나의 표준 저어콘 91500 (1065.4 ± 0.3 Ma; Wiedenbeck et al., 1995)을 분석하고, 분석의 신뢰도와 장비 안정성을 확인하기 위해 10개의 시료당 하나의 표준 저어콘 Plešovice (337.1 ± 0.4 Ma; Sláma et al., 2008)을 분석해 교차검증에 사용했다. 초기자료의 보정에는 Iolite 2.5가 사용되었으며(Paton et al., 2010, 2011), 연대계산 및 다이어그램에 작성에는 Isoplot 4.15 프로그램 (Ludwig, 2008)이 사용되었다. U-Pb 동위원소 분석

결과는 표 1에  $1\sigma$ 의 분석오차로 보고하였다. 각 분석치들에 대한  $^{206}$ Pb/ $^{238}$ U 연대는 Andersen (2002) 에서 제시된 방법을 이용해 보정되었다.

#### 4. 분석결과

#### 4.1 저어콘 특징

팔봉산(PBg02) 시료에서 분리한 저어콘은 투명 하거나 반투명한 것이 특징이며, 옅은 갈색을 보인 다. 장축의 길이는 70-230 μm 범위이고, 축과 길이 의 비가 약 2:1인 주상의 형태가 우세하다. 높은 우 라늄 함량으로 인해 음극선발광영상이 어둡게 나타 나 내부구조는 확인할 수 없다. 후방산란전자영상에 서 결정 내 균열(crack)과 소량의 포유물 등이 확인 된다(그림 3a). 선행연구(Kim *et al.*, 2019)에서 보



**Fig. 3.** Representative backscattered electron (BSE) images of zircons from the Palbong (PBg02) and Baekhwa (BHS04) granites. Circles indicate the locations of fs-LA-MC-ICP-MS analyses, and numbers represent the <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U ages of the zircons.

고된 팔봉산 저어콘 내 포유물은 인회석, 자철석, K-장석이다.

백화산(BHS04) 시료에서 분리한 저어콘은 대부분 반투명하며 옅은 갈색에서 다갈색이다. 장축의 길이는 100-230 µm 범위이고, 축과 길이의 비가 2:1-3:1인 주상의 형태이다. 마찬가지로 음극선발광영상이 어둡게 나타나 내부구조 확인이 어려우며, 후방산란전자영상에서는 균열과 포유물이 확인된다(그림 3b). 일부 저어콘에서는 포유물들이 스폰지구조를 이루고 있다. 선행연구(Kim et al., 2019)에서 보고된 팔봉산 저어콘 내 포유물은 자철석, K-장석, 흑운모이다. 저어콘의 가장자리나 내부가 어둡게 나타나는 특징이 관찰된다.

## 4.2 fs-LA-MC-ICP-MS 연대측정결과 4.2.1 팔봉산(PBg02) 저어콘

팔봉산 저어콘에서 168.3 ± 1.4 Ma (n = 19, MSWD = 2.3)의 하부교차점 연대가 확인된다(그림 4a). 저어콘의 Th/U 비는 0.42-1.20의 값을 가지며(표 1), 이는 팔봉산 저어콘이 모두 화성기원임을 지시한다 (Hoskin and Schaltegger, 2003). Kim *et al.* (2019)에서 보고한 SHRIMP U-Pb 연대(174.9 ± 1.7 Ma)에 비해, fs-LA-MC-ICP-MS U-Pb 연대분석 결과는 상대적으로 젊다(그림 5a, 5b). 저어콘의 U 함량과 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 연대분석결과 사이에 유의미한 상관관계는 관찰되지 않는데(그림 5b), 이는 SHRIMP를 활용해 연대를 측정했을 때 동일 시료의 저어콘이 U

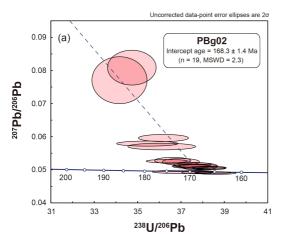
함량과 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 연대분석결과 사이에 뚜렷한 양의 상관관계를 보인 것(그림 5a)과 대조적이다.

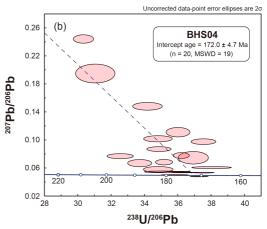
#### 4.2.2 백화산(BHS04) 저어콘

백화산 저어콘에서는 172.0 ± 4.7 Ma (n = 20, MSWD = 19)의 하부교차점 연대가 확인된다(그림 4b). Tera-Wasserburg 일치곡선에서 분석치들은 교차선(intercept line)을 기준으로 좌우로 분산된 특징을 보이며, 이로 인해 측정된 연대의 MSWD 값이 다소 높게 나타난다. 백화산 저어콘의 Th/U 비는 0.28-0.99의 값으로(표 1), 화성기원임을 지시한다. 백화산 저어콘의 fs-LA-MC-ICP-MS U-Pb 연대는 Kim et al. (2019)에서 보고한 연대와(176.8 ± 9.8 Ma)와 오차범위 내에서 일치한다(그림 5c, 5d). U 함량과 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 연대분석결과 사이에 유의미한 상관관계는 관찰되지 않으며(그림 5d), 역시 SHRIMP U-Pb 연대측정결과(그림 5c)에서 나타나는 특징과 상이하다.

#### 5. 토의

팔봉산과 백화산 저어콘의 LA-ICP-MS 분석결과는 Tera-Wasserburg 다이아그램에서 일치곡선(concordia curve)보다 위에 도시되며 불일치(discordance)한 특징을 보인다(그림 4). 이는 보통납(common Pb)의 영향이 반영되어 나타나는 특징이다(Ludwig, 1998). TIMS (열이온화질량분석기)나 SHRIMP 장비를 활용해 저어콘의 U-Pb 연대를 계산할 경우, <sup>204</sup>Pb의 측





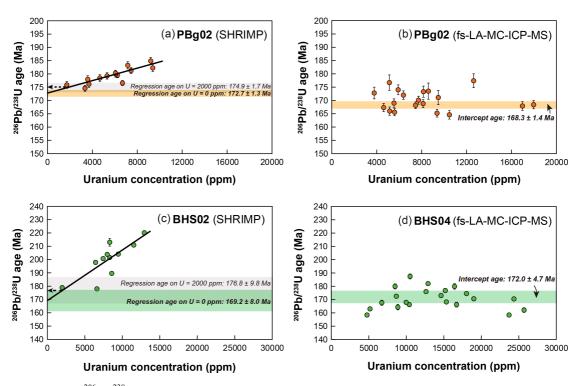
**Fig. 4.** Tera-Wasserburg diagrams of fs-LA-MC-ICP-MS U-Pb isotopic analysis for high-U zircons from Palbong (a) and Baekhwa (b) granites. Error ellipses are at 2σ uncertainties.

정값을 사용해 보통납을 보정한다. 그러나 LA-ICP-MS 장비 분석에서는 운반가스(carrier gas)로 주로 사용되는 아르곤 가스 내에 존재하는 <sup>204</sup>Hg가 동중간섭을 일으키기 때문에 정밀하게 <sup>204</sup>Pb를 측정해 보정에 사용하기가 어렵다. 보통납을 보정하지 않은 U-Pb 동위원소 분석결과를 Tera-Wasserburg 다이어그램에 도시하면 그림 4와 같이 일치곡선에서 위로 벗어나는 선상의 불일치가 나타날 수 있는데, 이를 일치곡선 위로 회귀시켜 교차연대를 구하면, 보통납이보정된 신뢰도 높은 연대를 산출할 수 있다(Jackson et al., 2004). 위 과정으로 계산된 팔봉산과 백화산저어콘의 교차연대는 각각 168.3 ± 1.4 Ma와 172.0 ± 4.7 Ma이다.

한편, 백화산 저어콘의 분석치들은 교차선을 기준으로 좌우로 분산된 형태를 보인다(그림 4b). 이는 저어콘의 결정화 이후 발생한 열수변질로 인해 U-Pb 동위원소 시스템이 교란(perturbation)되어 나타나는 특징으로 해석된다. 백화산 저어콘의 외연부

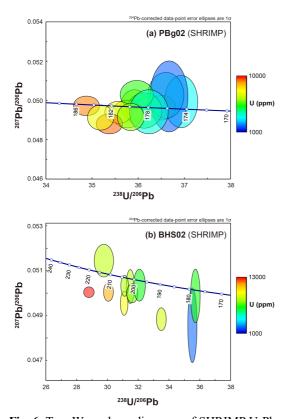
는 후방산란전자 영상에서 어둡게 나타나는데, 이는 열수로 인한 변질작용으로 인해 Zr과 Si 원소들의 손실을 경험한 저어콘에서 관찰되는 특징이다(Takehara et al., 2018). 또한 백화산 저어콘의 내부에서 관찰 되는 스폰지구조는 메타믹트화 작용으로 인해 손상 된 저어콘 내부로 열수가 침투해 형성된 것으로 해 석된다(Nasdala et al., 2009). 위와 같은 특징들은 백화산 저어콘이 열수로 인한 변질을 경험했음을 지 시한다. 열수 변질은 메타믹트화된 저어콘의 U-Pb 동위원소 시스템에 교란을 초래할 수 있다(Geisler et al., 2002; Herrmann et al., 2021). 그 결과 백화 산 저어콘에서 관찰되는 것과 같은 분산된 형태의 U-Pb 동위원소 조성이 야기될 수 있다(Takehara et al., 2018). 특히, 팔봉산에 비해 상대적으로 U 핚량이 높은 백화산 저어콘이 메타믹트화 작용을 심하게 겪어 열수 변질의 영향을 더 많이 받은 것으로 유추된다.

Kim et al. (2019)은 팔봉산과 백화산 화강암에서 분리한 저어콘에 대해 SHRIMP U-Pb 연대측정을



**Fig. 5.** Plots of  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages (Ma) vs. U concentrations determined by SHRIMP (a and c; Kim *et al.*, 2019) and fs-LA-MC-ICP-MS (b and d; this study). Black lines in (a) and (c) are linear regression lines. Simple linear regression has been applied on 0 and 2,000 ppm of U to correct the shifted apparent SHRIMP  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages. Error bars represent 10 uncertainties.

수행했다. 두 화강암의 저어콘은 U 함량이 매우 높 은 편이며(팔봉산 = 1,723-9,378 ppm, 백화산 = 1,978-12,938 ppm), 그 함량이 증가할수록 겉보기 SHRIMP <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 연대가 증가하는 양의 상관관계를 보인다(그 림 5a, 5c). Tera-Wasserburg 다이어그램에서 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 연대는 일치곡선(concordia curve) 상에서 넓은 범위 에 걸쳐 도시되며(그림 6) 유의미한 가중평균연대나 교차연대를 구할 수 없다. Williams and Hergt (2000) 는 U 함량이 2,500 ppm보다 높은 고-우라늄 저어콘 의 SHRIMP <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 연대가 실제보다 높게 측정 되는 것을 보고했다. 겉보기 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 연대와 U 함 량은 선형관계를 가지며, U 함량 1,000 ppm 당 약 3%의 연대 증가율을 보인다. White and Ireland (2012) 에 따르면 이런 현상은 저어콘의 메타믹트화 작용에 서 야기되는 것으로, 그 정도는 장비 분석조건에 따 라 달라질 수 있다. 메타믹트화가 진행되면 저어콘



**Fig. 6.** Tera-Wasserburg diagrams of SHRIMP U-Pb isotopic analysis for high-U zircons from Palbong (a) and Baekhwa (b) granites. Error ellipses are at 1σ uncertainties. Ellipse color represents the U concentrations of zircons.

의 경도와 결정도가 감소하게 된다. 이를 SHRIMP 장비로 분석할 경우 기질효과로 인해 일차 이온이 저어콘 표면에 충돌해 이차이온이 생성될 때 Pb<sup>+</sup>의 이온화 효율이 U 종들(U<sup>+</sup>, UO<sup>+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>+</sup>)에 비해 상대 적으로 증가하게 된다. 이차이온의 Pb+/U+비가 실 제 Pb/U 동위원소비보다 높게 측정되면, 결과적으 로 실제보다 높은 연대가 산출된다. 미지의 고-우라 늄 저어콘 시료와 기질의 화학성분(U 함량) 및 구조 적 특징(메타믹트화된 정도, 즉 연대) 등이 일치하는 표준 저어콘 시료를 사용할 경우 기질효과로 인한 겉보기 연대의 증가를 보정할 수 있으나, 자연에서 이런 표준시료를 구하는 것은 불가능하다. Kim et al. (2019)은 White and Ireland (2012)를 참고해 팔 봉산과 백화산 저어콘의 SHRIMP U-Pb 연대에서 나타난 기질효과를 보정하기 위해 단순선형회귀분 석법을 적용했다(그림 5a, 5c). U 함량 2,000 ppm을 기준으로 회귀해 계산된 연대는 팔봉산이 174.9 ± 1.9 Ma, 백화산은 176.8 ± 9.8 Ma이다.

한편, 레이저 시스템을 활용해 시료 표면을 절삭 (ablation)해 이온화 시키는 LA-ICP-MS 장비를 활 용할 경우, 기질효과에 의한 원소간 분별은 그 정도 가 미미하거나 발생하지 않는다고 보고되었다(Horn et al., 2000). Zhao et al. (2014)는 U 함량이 558-30,827 ppm인 고-우라늄 저어콘에 대한 SHRIMP 와 LA-ICP-MS U-Pb 연대를 보고하고 그 결과를 백운모의 40Ar/39Ar 플레토(plateau) 연대와 비교한 바 있다. 해당 연구에서 저어콘의 연대분석에 활용 한 장비는 각각 SHRIMP II와 193 nm ArF 엑시머 레이저를 연결한 사중극자 유도결합 플라즈마 질량 분석기이다. SHRIMP U-Pb 연대는 기질효과에 의 한 겉보기 연대의 증가로 인해 넓은 범위의 값을 가 지며, 외연부의 U 함량이 높은 일부 저어콘들에서 는 상속핵보다 오래된 비전형적인 외연부 연대가 측 정되기도 하였다. 반면, LA-ICP-MS 연대는 기질효 과의 영향이 미미하여 신뢰도 높은 화강암체의 관입 연대를 산출할 수 있었다. 저어콘의 LA-ICP-MS 연 대는 백운모의 40Ar/39Ar 플레토 연대로 측정된 화 강암체의 결정화연대와 오차범위 내에서 일치했다. 논문의 저자는 화강암질 마그마가 관입한 후 결정화 가 발생하기까지 일반적으로 1 Ma 미만의 시간이 소요되는 것을 고려했을 때, 저어콘에서 얻어진 관 입연대와 백운모에서 얻어진 결정화연대가 동일한 화성활동의 시기를 지시할 가능성이 높다고 해석했다. 따라서 오차범위 내에서 일치하는 두 광물의 연대는, 메타믹트화된 저어콘에서 측정된 LA-ICP-MS연대에 대한 신뢰도를 뒷받침해주는 결과로 해석되었다.

팔봉산과 백화산 저어콘의 fs-LA-MC-ICP-MS의 206Pb/238U 연대는 U 함량과 유의미한 상관관계를 보이지 않는다(그림 5b, 5d, 7). 이는 기질효과에 의해야기된 Pb와 U 원소간의 분별이 미미했음을 지시하며, 따라서 팔봉산(168.3 ± 1.4 Ma)과 백화산(172.0 ± 4.7 Ma)의 fs-LA-MC-ICP-MS 연대는 화강암체의 관입시기를 지시하는 것으로 해석된다. Zhao et al. (2014)의 연구와 본 연구에서 사용된 레이저와질량분석기의 종류는 상이하나, 두 경우 모두 메타 믹트화된 저어콘 분석 시 기질효과가 미미하다는 결과를 도출한 점은 주목할 만 하다. 이와 같은 결과는

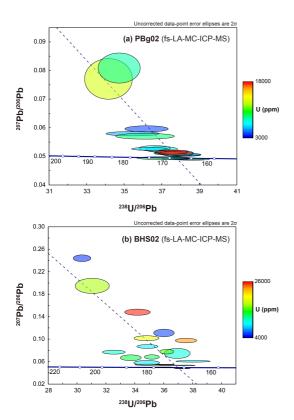


Fig. 7. Tera-Wasserburg diagrams of fs-LA-MC-ICP-MS U-Pb isotopic analysis for high-U zircons from Palbong (a) and Baekhwa (b) granites. Error ellipses are at 20 uncertainties. Ellipse color represents the U concentrations of zircons.

메타믹트화된 저어콘의 연대를 측정할 때, LA-ICP-MS 장비를 활용하는 것이 적합한 접근법일 수 있음을 지시한다.

Kim et al. (2019)에서 보정된 SHRIMP U-Pb 연 대(팔봉산 = 174.9 ± 1.7 Ma, 백화산 = 176.8 ± 9.8 Ma; 그림 5a, 5c)는 본 연구에서 fs-LA-MC-ICP-MS 로 구한 연대와 다소 차이가 있다. SHRIMP로 측정 한 연대에 대한 단순선형회귀분석 보정을 y절편에 적용했을 때, fs-LA-MC-ICP-MS로 구한 관입연대 에 가장 근사한 연대가 계산된다(팔봉산 = 172.7 ± 1.3 Ma, 백화산 = 169.2 ± 8.0 Ma; 그림 5a, 5c). 이 는 한국기초과학지원연구원에서 사용한 것과 동일 한 장비(SHRIMP II)를 활용해 비슷한 범위(약 180-200 Ma)의 연대를 가지는 메타믹트화된 저어콘을 분석한 선행연구들(White and Ireland, 2012; Zhao et al., 2014)의 보고와 상이한 결과이다. White and Ireland (2012)에서는 약 180 Ma의 고-우라늄 태즈 매니언 조립현무암(Tasmanian Dolerite) 저어콘을 SHRIMP II로 분석했을 때, 기질효과에 의한 겉보 기 연대 증가가 U 함량이 약 2,000 ppm일 때부터 나타난다. 따라서 U 함량 2,000 ppm을 기준으로 메 타믹트화된 저어콘의 겉보기 연대를 회귀했을 때 실 제 절대연령을 산출할 수 있으며, v축으로 회귀하면 실제보다 낮은 연대가 산출된다. 대조적으로, Zhao et al. (2014)의 결과에서는 SHRIMP II를 활용해 메타믹트화된 약 203 Ma의 연대를 가지는 저어콘 을 분석했을 때, y축으로 회귀한 연대가 실제 절대 연령보다 높게 나타난다. 기질효과에 의한 겉보기 연대 증가가 나타나기 시작하는 U 함량과 또 그 상 관관계가 분석시마다 가변적인 것은, SHRIMP 분 석으로 얻은 겉보기연대를 U 함량으로 보정해서 절 대연대를 계산하는 것에 한계가 있음을 드러낸다. 즉, 단순선형회귀법을 적용한 보정은 메타믹트화된 저어콘의 관입시기에 대해 대략적인 정보를 제공하 는 접근법이 될 수는 있으나, 신뢰도 높은 절대연령 을 산출하기 위한 방법으로 사용되기는 어렵다.

#### 6. 결 론

fs-LA-MC-ICP-MS를 활용해 측정한 팔봉산과 백 화산의 고-우라늄 저어콘의 U-Pb 연대는 각각 168.3 ± 1.4 Ma (n = 19, MSWD = 2.3)와 174.0 ± 3.6 Ma (n = 20, MSWD = 19)이다. 백화산 저어콘의 MSWD 가 높게 나타나는 것은, 열수변질에 의한 Pb과 U 손 실의 결과로 해석된다. 저어콘의 U 함량과 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 연대 사이에 유의미한 상관관계는 관찰되지 않는다. 이는 메타믹트화된 저어콘을 분석하는 과정에서 기 질효과가 미친 영향이 미미했음을 지시하며, 따라서 측정된 연대는 팔봉산과 백화산의 관입시기를 나타 내는 것으로 해석된다. Kim et al. (2019)에서 U 함 량이 2,000 ppm일때를 기준으로 기질효과를 회귀 보정한 팔봉산과 백화산의 SHRIMP U-Pb 연대는 실제 관입연대보다 다소 높게 계산되었던 것으로 보 여진다. 관입연대와 가장 근사한 SHRIMP U-Pb 연 대는 y축을 기준으로 회귀했을 때 산출된다. 그러나 고-우라늄 저어콘을 SHRIMP로 측정했을 때 기질 효과로 인해 나타나는 겉보기 <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 연대의 증 가는 시료의 메타믹트화 정도와 장비의 분석조건에 따라 그 양상이 가변적이다. 따라서 고정된 U 함량 을 단순선형회귀 보정에 사용할 수 없다. 즉, 고-우 라늄 저어콘의 SHRIMP U-Pb 연대를 회귀 보정해 서 신뢰도 있는 절대연대를 산출하는 것은 어려운 것으로 판단된다. 위 결과를 종합해 볼 때, 고-우라 늄 저어콘의 연대측정에는 LA-ICP-MS 장비를 활 용하는 것이 적합하다고 생각된다. 추가적인 검증을 위해, 다수의 시료를 대상으로 다양한 종류의 펄스 폭(pulse duration), 매질, 파장 등을 가지는 레이저 장비들을 여러 종류의 유도결합 플라즈마 질량분석 기들과 다양한 조합으로 결합한 후속연구를 수행할 필요가 있다.

### 감사의 글

이 연구는 2021년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다. 건설적인 비평을 해 주신 익 명의 두 분 심사위원께 깊이 감사드립니다.

#### REFERENCES

- Andersen, T., 2002, Correction of common lead in U-Pb analyses that do not report <sup>204</sup>Pb. Chemical Geology, 192, 59-79.
- Cheong, A.C. and Jo, H.J., 2020, Tectonomagmatic evolution of a Jurassic Cordilleran flare-up along the Korean Peninsula: Geochronological and geochemical con-

- straints from granitoid rocks. Gondwana Research, 88, 21-44.
- Cho, D.-L., Kim, Y.J. and Armstrong, R., 2006, SHRIMP U-Pb geochronology of detrital zircons from iron-bearing quartzite of the Seosan Group: Constraints on age and stratigraphy. The Journal of the Petrological Society of Korea, 15, 119-127 (in Korean with English abstract).
- Geisler, T., Pidgeon, R.T., Van Bronswijk, W. and Kurtz, R., 2002, Transport of uranium, thorium, and lead in metamict zircon under low-temperature hydrothermal conditions. Chemical Geology, 191, 141-154.
- Hanchar, J.M. and Hoskin, P.W.O., 2003, Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 53, 1-500 p.
- Herrmann, M., Söderlund, U., Scherstén, A., Næraa, T., Holm-Alwmark, S. and Alwmark, C., 2021, The effect of low-temperature annealing on discordance of U-Pb zircon ages. Scientific Reports, 11, 1-11.
- Hom, I., Rudnick, R.L. and McDonough, W.F., 2000, Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: Application to U-Pb geochronology. Chemical Geology, 164, 281-301.
- Hoskin, P.W.O. and Schaltegger, U., 2003, The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 53, 27-62.
- Jackson, S.E., Pearson, N.J., Griffin, W.L. and Belousova, E.A., 2004, The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. Chemical Geology, 211, 47-69.
- Kee, W.S., Kim, S.W., Kim, H., Hong, P., Kwon, C.W., Lee, H.J., Cho, D.L., Koh, H.J., Song, K.Y., Byun, U.H. and Jang, Y., 2019, Geologic Map of Korea (1: 1,000,000). Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM).
- Kim, D.H. and Hwang, J.H., 1982, Geological Report of the Daesan-Eigog Sheet (1:50,000). Korea Institute of Energy and Resources, Seoul, 27 p.
- Kim, J.I. and Choi, S.H., 2021, Petrogenesis and tectonic implications of the late Paleoproterozoic (ca. 1.7 Ga) post-collisional magmatism in the southwestern Gyeonggi Massif at Garorim Bay, South Korea. Journal of Asian Earth Sciences: X, 5, 100050.
- Kim, J.I., Choi, S.H. and Yi, K., 2019, Petrogenesis of Mesozoic granites at Garorim Bay, South Korea: evidence for an exotic block within the southwestern Gyeonggi massif?. Geosciences Journal, 23, 1-20.
- Lee, S.R., Cho, D.L. and Wu, F.Y., 2016, Contrasting source domains for the Phanerozoic granitoids in South Korea revealed by zircon Hf isotopic signatures. Geosciences Journal, 20, 585-596.
- Ludwig, K.R., 1998, On the treatment of concordant uranium-lead ages. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62, 665-676.

Ludwig, K.R., 2008, User's Manual for SQUID 2. Berkeley Geochronological Center Special Publication, 5, 110 p.

- Nasdala, L., Kronz, A., Wirth, R., Váczi, T., Perez-Soba, C., Willner, A. and Kennedy, A.K., 2009, The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 1637-1650.
- Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J. and Hergt, J., 2011, Iolite: freeware for the visualization and processing of mass spectrometric data. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26, 2508-2518.
- Paton, C., Woodhead, J.D., Hellstrom, J.C., Hergt, J.M., Greig, A. and Maas, R., 2010, Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction. Geochemistry Geophysics Geosystems, 11, Q0AA06.
- Schaltegger, U., Schmitt, A.K. and Horstwood, M.S.A., 2015, U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities. Chemical Geology, 402, 89-110.
- Sláma, J., Košler, J., Condon, D.J., Crowley, J.L., Gerdes, A., Hanchar, J.M., Horstwood, M.S.A., Morris, G.A., Nasdala, L. and Norberg, N., 2008, Plešovice zircon-a new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. Chemical Geology, 249, 1-35.
- Speer, J.A., 1980, Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 5, 67-112.
- Takehara, M., Horie, K., Hokada, T. and Kiyokawa, S., 2018, New insight into disturbance of U-Pb and trace-element systems in hydrothermally altered zircon via SHRIMP analyses of zircon from the Duluth Gabbro. Chemical Geology, 484, 168-178.

- White, L.T. and Ireland, T.R., 2012, High-uranium matrix effect in zircon and its implications for SHRIMP U-Pb age determinations. Chemical Geology, 306-307, 78-91.
- Wiedenbeck, M., Allé, P., Corfu, F., Griffin, W.L., Meier, M., Oberli, F., von Quadt, A., Roddick, J.C. and Spiegel, W., 1995, Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. Geostandards newsletter, 19, 1-23.
- Williams, I.S. and Hergt, J.S., 2000, U-Pb dating of Tasmanian dolerites: A cautionary tale of SHRIMP analysis of high-U zircon. Beyond 2000: New Frontiers in Isotope Geoscience, Lorne, Abstracts and Proceedings, 185-188.
- Woodhead, J.A., Rossman, G.R. and Silver, L.T., 1991, The metamictization of zircon: Radiation dose-dependent structural characteristics. American Mineralogist, 76, 74-82.
- Zhang, M., Salje, E.K., Farnan, I., Graeme-Barber, A., Daniel, P., Ewing, R.C., Clark, A.M. and Leroux, H., 2000, Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. Journal of Physics: Condensed Matter, 12, 1915.
- Zhao, K.D., Jiang, S.Y., Ling, H.F. and Palmer, M.R., 2014, Reliability of LA-ICP-MS U-Pb dating of zircons with high U concentrations: A case study from the U-bearing Douzhashan Granite in South China. Chemical Geology, 389, 110-121.

Received: November 7, 2022 Revised: December 1, 2022 Accepted: December 5, 2022