



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 335 (2003) 899–906



Géochimie

## Répartition de l'uranium et du thorium dans les apatites : implications pour la thermochronologie U–Th/He

Marc Jolivet<sup>a,\*</sup>, Tim Dempster<sup>b</sup>, Richard Cox<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire GTS, UMR 5573, Université Montpellier II, 5, place Eugène-Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

<sup>b</sup> The CRUST project, Division of Earth Sciences, Gregory Building, University of Glasgow, G12 8QQ Glasgow, Royaume-Uni

<sup>c</sup> Department of Earth Sciences, Memorial University of Newfoundland, St John's, Newfoundland, Canada A1B 3X5

Reçu le 21 janvier 2003 ; accepté le 11 août 2003

Présenté par Jean-Paul Poirier

### Résumé

La technique de thermochronologie par U–Th/He suppose une répartition homogène de l'uranium et du thorium dans les minéraux analysés. L'utilisation de la cathodoluminescence permet de mettre en évidence une forte hétérogénéité chimique dans les apatites, minéral couramment utilisé pour cette méthode de datation. Cette hétérogénéité est alors susceptible d'entraîner des erreurs dans le calcul de l'âge U–Th/He. L'analyse chimique par ICP–MS à ablation laser des différentes zones repérées en cathodoluminescence permet de faire le lien entre les variations de concentration en Ce, U, Th et l'intensité de la luminescence, et rend possible la correction de l'âge U–Th/He. *Pour citer cet article : M. Jolivet et al., C. R. Geoscience 335 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Distribution of U and Th in apatites: implications for U–Th/He thermochronology.** The U–Th/He thermochronology technique assumes a homogeneous distribution of U and Th within the analysed crystals. Cathodoluminescence imaging reveals a strong chemical heterogeneity within apatite a mineral widely used for U–Th/He dating. This heterogeneity is then susceptible to induce large errors when calculating the U–Th/He age. Chemical analysis using laser ablation ICP–MS of the various zones shown by cathodoluminescence display a link between the Ce, U and Th concentration and the luminescence intensity allowing the U–Th/He age to be corrected for zonation. *To cite this article: M. Jolivet et al., C. R. Geoscience 335 (2003).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

*Mots-clés :* datation U–Th/He ; hétérogénéité chimique ; cathodoluminescence ; ICP–MS à ablation laser

*Keywords :* datation U–Th/He; heterogeneous chemistry; cathodoluminescence; laser ablation ICP–MS

### Abridged English version

#### 1. Introduction

The U–Th/He thermochronology method assumes a homogeneous chemistry of the minerals, but chem-

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [jolivet@dstu.univ-montp2.fr](mailto:jolivet@dstu.univ-montp2.fr) (M. Jolivet).

ical variations within apatite crystals are ubiquitous (e.g., [3,24,27]). Large variations of U and Th content within an apatite will induce errors in the U–Th/He age [19,20] and invalidate any geological interpretation of the data. Combining cathodoluminescence (CL) and laser ablation ICP–MS (LA–ICP–MS) studies allowed us to qualitatively link the brightness of various zones within the apatite crystals with the Ce, U and Th content. The CL image gives a first order idea of the variation of Ce, U and Th within the apatite and the use of LA–ICP–MS allows a quantitative description of the Ce, and expected U and Th distribution, which is then used to correct the U–Th/He age.

## 2. Consequences of chemical variations within a mineral for U–Th/He dating

### 2.1. U–Th/He analysis

The U–Th/He method is based upon the radioactive decay of U and Th in minerals [15,25,29,30]. Throughout their radioactive decay process, these two elements produce a number of  $^4\text{He}$  particles, it is then possible to calculate a mean U–Th/He age. When decay occurs, the  $^4\text{He}$  particle is ejected to a distance of 14 to 33  $\mu\text{m}$ , depending on the decaying nucleid [31]. This process implies that some of the  $^4\text{He}$  particles can be ejected out of the crystal. That possibility is taken into account using a recoil correction factor ( $F_r$ ) dependent on the size and shape of each individual crystal [6,7].

A heterogeneous distribution of U and Th within a crystal can thus lead to large errors in the U–Th/He age calculation. Meesters and Dunai [20] have shown that when, for example, the U and Th are concentrated at the edge of the crystal, the age calculated assuming a homogeneous distribution could be as low as one third of the age calculated using a corrected recoil factor.

### 2.2. U and Th distribution within apatite crystals

The fission tracks distribution can be used as a first indicator of the U distribution in a crystal (e.g., [5,8–10,13,22]). Fig. 1 shows two cases of heterogeneous distribution of the fission tracks in apatites from the Ballachulish granite (Scotland). The high U content of the external rim in Fig. 1a will induce an under-estimation of the U–Th/He age, whereas the high U content ‘core’ in Fig. 1b will lead to an over-estimation

of the age. Nevertheless, the fission tracks distribution can only be used as an indicator of the U distribution when the number of tracks is large enough to give a clear picture.

### 2.3. Cathodoluminescence imaging

In transmitted light, apatites obtained from the Shap granite (NW Scotland) appear as homogeneous, euhedral crystals. When observed using cathodoluminescence (CITL Technosyn 8200 Mk4 system with an accelerating voltage of 22 kV and incident beam of 220  $\mu\text{A}$ ), the same crystals show a range of zoning patterns (Fig. 2). The luminescence spectrum depends upon the system used [28], the varying response of the crystal lattice through time [18,21] but mostly upon the Mn and REE concentration [1,2,17]. The variation of luminescence observed in Fig. 2 implies large chemical variations inside the crystallising granitic magma [4]. Numerous U–Th/He studies have been done using apatites from granite samples, which are usually supposed to be more homogeneous in chemistry than metamorphic rocks. Chemical heterogeneities between crystals from a same granite have been widely described (e.g., [3,24]) and Fig. 2 shows that it is also the case within a single crystal.

Comparison between the fission track distribution and the CL images indicates that the bright zones have a higher track density than dark ones. The intermediate zones are more difficult to interpret due to their thinly zoned structure.

LA–ICP–MS analysis has been used to check the correlation between the CL intensity and Ce, U and Th content of each type of zones.

### 2.4. Laser ablation ICP–MS chemical analysis

The small volume of material used for each analysis ( $10^2$  to  $10^4 \mu\text{m}^3$  [14]) and the good sensibility of the apparatus (0.01 to 1 ppm [11,16]) allows a detailed study of the chemical variations between each single CL zone in a crystal. Analyses were done at Memorial University (Newfoundland) using a 266 nm Nd:YAG laser system attached to a VG Fisons PlasmaQuad II+ ‘S’ quadrupole mass spectrometer [4,11,26]. The laser was focused 100–200  $\mu\text{m}$  above the sample surface and fired at 10 Hz repetition rate using an energy of 0.2–0.5  $\text{mJ pulse}^{-1}$  depending on the concentration of the trace elements in the sample. Each

measure started with 40 to 60 s of background analysis (laser off) followed by 50 to 100 s of sample analysis (laser on). A NBS 612 glass [12] and an apatite standard (Slyudyanka) were analysed every 20 samples. Ca concentration (measured using an electron microprobe) being constant in all apatite crystals was used as an internal standard. Analysis showing occurrences of zircon inclusions have been eliminated.

Fig. 3 shows the correlation between the CL intensity (in%) and the Ce (Fig. 3a), Th (Fig. 3b) and U (Fig. 3c) content in the selected analysis. All three elements show a negative correlation with the CL intensity. The good correlation of Ce and CL indicates that the CL intensity is truly controlled by chemical variations. The Th content varies from 20 to 110 ppm whereas the U content varies between 10 and 33 ppm only showing a weak negative correlation with the CL intensity.

### 3. Conclusion

Chemical heterogeneity within apatite crystals is a first order problem for U–Th/He thermochronology. The use of cathodoluminescence coupled with a detailed analysis of the U and Th content shows a direct relationship between the CL intensity and the Th and U concentration. LA–ICP–MS analysis indicates large variation of the Th concentration (1 to 6) between the different typical CL zones. The U concentration seems more stable but still varies from 1 to 3 between the various CL zones. Furthermore, the Th and U concentrations vary in the same way. The small variations of U content compared to the variations of Th concentration imply that the use of the fission tracks distribution, which only depends on U content is not enough to fully describe the U and Th zoning in the apatite crystals.

The analysis of chemical heterogeneity within apatite crystals being ubiquitous for U–Th/He thermochronology, the use of CL imaging appears to be a good and cheap way to obtain first order information on Ce, U and Th distribution. If the heterogeneity is large, electron microprobe analysis of Ce may be used to infer the type of U and Th zoning. Nonetheless whether or not this methodology can be applied to any kind of zoning in apatite is still to be clarified.

## 1. Introduction

La technique d'analyse thermochronologique U–Th/He telle qu'elle est utilisée actuellement suppose une répartition homogène des éléments chimiques dans les minéraux. Des différences de composition chimique entre apatites d'un même échantillon mais aussi dans une même apatite sont toutefois fréquentes (par exemple, [3,24,27]). Des variations importantes de concentration en U et en Th au sein d'un cristal peuvent entraîner des erreurs dans la détermination de l'âge U–Th/He de ce cristal [19]. L'analyse de plusieurs cristaux étant indispensable à la détermination de l'âge moyen d'un échantillon, l'importance de l'erreur sur chaque âge individuel ne permet pas de déterminer un âge moyen significatif. Une étude par cathodoluminescence (CL) et ICP–MS à ablation laser a permis de faire un lien qualitatif entre l'intensité de la luminescence des différentes zones d'un cristal d'apatite et la répartition du Ce, de l'U et du Th dans ce même cristal. L'image obtenue par CL fournit un premier aperçu de l'hétérogénéité chimique des apatites étudiées. Une analyse chimique fine des différentes zones observées en CL permet ensuite de déterminer quantitativement la répartition de l'U et du Th et de corriger l'âge U–Th/He.

## 2. Implications d'une hétérogénéité chimique des minéraux pour la datation U–Th/He

### 2.1. Analyse (U–Th)/He

La méthode (U–Th)/He est basée sur la décroissance radioactive de l'U et du Th dans les minéraux [15,25,29,30]. Cette décroissance radioactive produit un certain nombre de particules d' ${}^4\text{He}$  stockées dans le réseau cristallin sous des conditions adéquates de température, variables suivant les minéraux (de 80 à 40 °C environ pour les apatites) [6,7]. En mesurant la concentration des trois éléments U, Th et  ${}^4\text{He}$  dans les minéraux, il est possible de calculer un âge moyen (U–Th)/He. Lorsque l' ${}^4\text{He}$  se forme, la particule est éjectée à une distance variant entre 14 et 33  $\mu\text{m}$  en fonction du nucléide initial [31]. Ce processus implique que certaines particules d' ${}^4\text{He}$  sont éjectées du minéral. Cette possibilité est prise en compte lors du calcul de l'âge (U–Th)/He par un facteur de correction

( $Ft$ ) dépendant de la taille et de la forme de chaque cristal [6,7]. La technique suppose une répartition homogène de l'U et du Th dans les échantillons.

Une répartition hétérogène de l'U et du Th dans les cristaux d'apatite peut induire une erreur importante dans le calcul de l'âge (U–Th)/He moyen. Par exemple, si ces éléments sont concentrés sur le pourtour du grain, il est statistiquement probable qu'une grande partie de l' $^4\text{He}$  produit sera éjecté, entraînant une sous-estimation du facteur de correction  $Ft$ . Meester et Dunai [19,20] ont montré que, dans ce cas, l'âge calculé en supposant une distribution homogène de l'U et du Th peut être jusqu'à 66% plus jeune que l'âge (U–Th/He) réel.

### 3. Distribution de l'uranium et du thorium dans les apatites

La distribution des traces de fission (par exemple, [5,8–10,13,22]) dans un cristal peut être utilisée comme un indicateur de la répartition de l'uranium. La Fig. 1 montre deux cas extrêmes de distribution hétérogène des traces de fission dans des cristaux d'apatite prove-

nant du granite du Ballachulish (Ouest de l'Écosse). Dans ce même granite, deux types de répartition des traces dans les apatites sont observés : (a) une large zone centrale montrant quelques traces, entourée d'une couronne à très forte densité de traces ; (b) de petits agrégats de traces dans des cristaux montrant une densité moyenne de traces, faible. Dans le premier type, la concentration de l'U à la bordure des cristaux entraînera une sous-estimation de  $Ft$  pour la méthode (U–Th)/He et donc une sous-estimation de l'âge. Le deuxième type de distribution, au contraire, entraînera une surestimation de l'âge. Les traces de fission ne peuvent toutefois être utilisées comme indicateur de la répartition de l'U dans les minéraux que si leur densité est suffisante pour présenter une image claire de leur distribution.

#### 3.1. Imagerie par cathodoluminescence

En lumière naturelle transmise, les apatites étudiées (apatites du granite de Shap, Nord-Ouest de l'Angleterre) apparaissent, lorsque les traces de fission n'ont pas été révélées, comme des cristaux homogènes, avec peu ou pas d'inclusions. L'observation en cathodo-

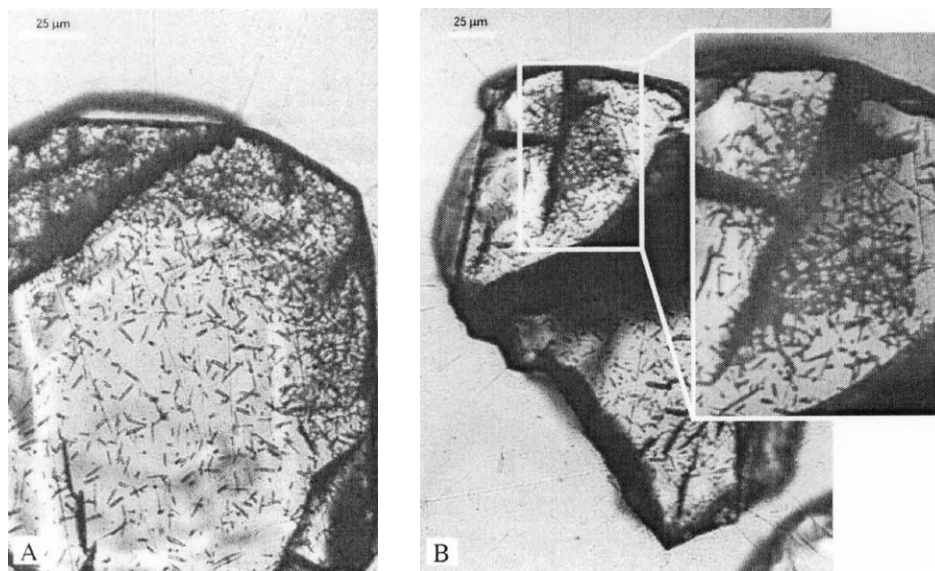


Fig. 1. Deux cas extrêmes de zonation de l'U dans les apatites du granite du Ballachulish (Écosse). À gauche (A), la répartition de l'U sur le bord du grain entraîne une sous-estimation de l'âge U–Th/He du grain. À droite (B), cet âge sera au contraire surestimé.

Fig. 1. Two cases of highly zoned apatites from the Ballachulish granite (Scotland). To the left (A), the location of the U around the edge of the crystal will lead to an underestimation of the U–Th/He age. Reversely, to the right (B), the age will be overestimated.

luminescence (système CITL Technosyn 8200 Mk4 avec un voltage d'accélération de 22 kV et un faisceau incident de 220  $\mu$ A, monté sur un microscope Zeiss Axioplan) révèle, dans les mêmes cristaux, une grande variété de zones différenciables par leur luminescence (Fig. 2). Le spectre de luminescence observé sur un cristal dépend du système de mesure utilisé [28], de la réponse variable du système cristallin de chaque minéral au cours du temps [18,21], mais principalement de la teneur en Mn et en Terres Rares (REE) des cristaux [1,2,17]. Les variations de luminescence observées sur les échantillons d'apatite de la Fig. 2 étant essentiellement liées à la composition chimique des minéraux (appareil de mesure identique et temps d'observation faible de quelques secondes) impliquent des variations chimiques importantes dans le magma granitique au cours de sa cristallisation [4]. De nombreuses études U–Th/He ont été réalisées sur des cristaux d'apatite provenant de roches plutoniques ; ils sont supposés, à la différence de ceux provenant de roches paradérivées, avoir une composition chimique

homogène. L'homogénéité chimique était déjà discutable à l'échelle d'un ensemble de cristaux provenant d'une même roche (par exemple, [3,24]); la Fig. 2 montre qu'elle n'est pas non plus vérifiée à l'échelle du cristal.

La comparaison entre la distribution des traces de fission et les différentes zones de luminescence montre que les cœurs sombres ont une densité de traces inférieure à celle observée dans les zones claires. De plus, les zones marquées par une alternance de fines bandes claires et sombres présentent une densité de traces supérieure à celle des autres zones. Les traces de fission ayant une taille largement supérieure à la largeur des bandes, il est possible que la forte densité observée dans ces zones mixtes soit due à la présence de bandes claires (riches en Ce), enrichies en U.

Pour vérifier la corrélation entre l'intensité de la luminescence des différentes zones et leur teneur en Ce, U et Th, une étude chimique individuelle de chaque région des cristaux a été faite par ICP–MS Laser (LA–ICP–MS).

### 3.2. Analyses chimiques par ICP–MS à ablation laser

Le faible volume de matériel ( $10^2$  à  $10^4 \mu\text{m}^3$  [14]) utilisé pour chaque analyse par ICP–MS à ablation laser permet d'étudier en détails les variations chimiques au sein d'un même cristal. De plus, la sensibilité de l'appareil (0,01 à 1 ppm [11,16]) facilite la détection de faibles variations chimiques entre différents points de l'échantillon. Les mesures LA–ICP–MS ont été réalisées au Memorial University (Terre Neuve) avec un laser de type 266 nm Nd:YAG monté sur un ICP–MS VG Fisons PlasmaQuad II+ «S» [4, 11,26]. Le laser était focalisé entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  de la surface et la mesure faite avec une fréquence de 10 Hz et une énergie de 0,2 ou 0,5 mJ par impulsion, suivant la concentration des éléments en traces dans l'échantillon. Chaque mesure consistait en 40 à 60 s de mesure du bruit de fond, laser éteint, puis 50 à 100 s, laser allumé. Une analyse d'un verre standard (NBS 612 [12]) et d'une apatite de composition connue (Slyudyanka) sont intercalées toutes les vingt analyses d'échantillons pour contrôler la validité des résultats. Le Ca ayant une concentration quasiment constante dans les cristaux étudiés (la composition varie de moins de 0,5% sur 100 analyses par microsonde

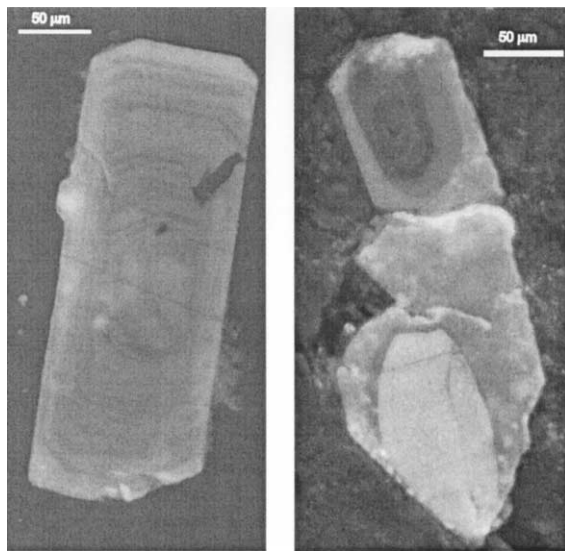


Fig. 2. Exemples d'image en cathodoluminescence des apatites du granite de Shap. Le cristal de gauche présente une zone centrale formée de plusieurs « cœurs », entourée d'une zone finement zonée, elle-même entourée d'une bordure claire épaisse. Le cristal de droite montre deux « cœurs » clairement individualisés.

Fig. 2. Examples of cathodoluminescence images of apatite from the Shap granite. The crystal on the left shows several 'cores' surrounded by a thinly zoned area, itself surrounded by a broad clear zone. The crystal on the right shows two well-defined cores.

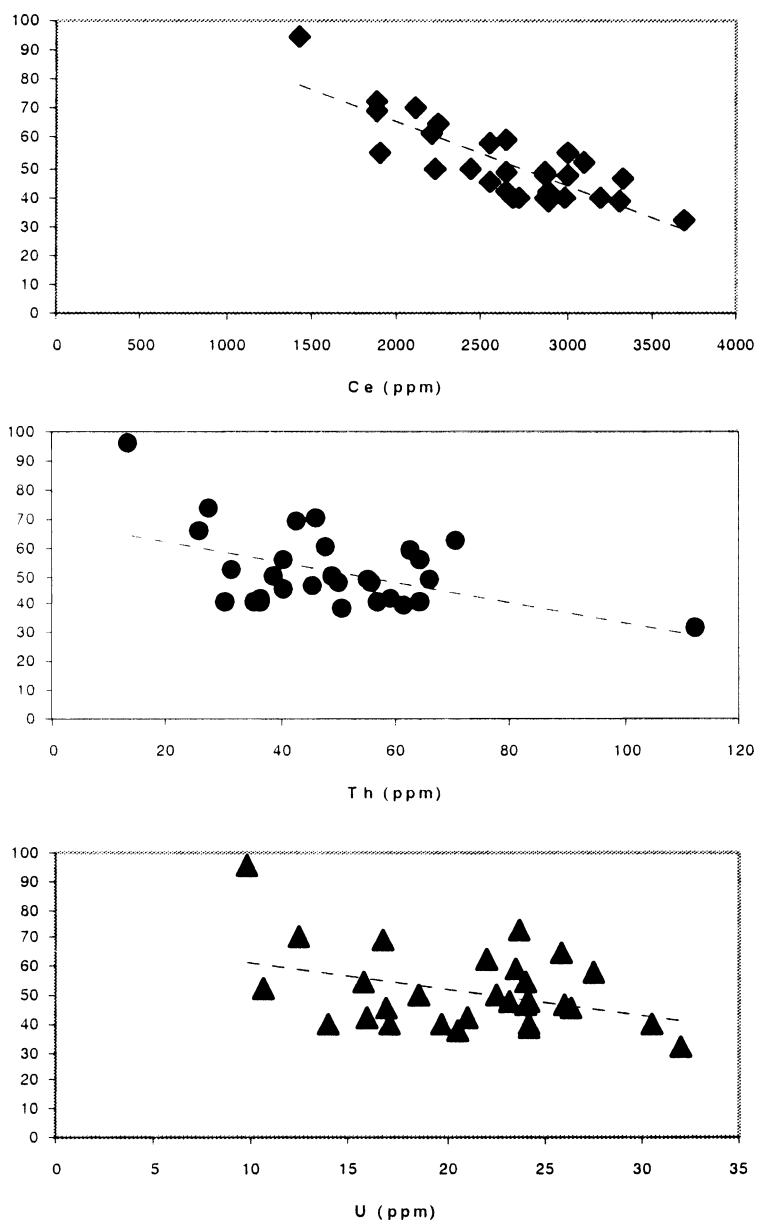


Fig. 3. Corrélation entre la concentration en Ce (a), Th (b) et U (c), mesurée par LA-ICP-MS et l'intensité de la luminescence dans les différentes zones des apatites du granite de Shap (Nord-Ouest de l'Angleterre).

Fig. 3. Correlation between Ce (a), Th (b) and U (c) concentration obtained by LA-ICP-MS analysis and the luminescence intensity of the various zones within the Shap granite apatites (northwestern England).

électronique) est utilisé comme standard interne pour le traitement des données LA-ICP-MS. Les cristaux d'apatite contiennent souvent des inclusions de zircon trop petites pour être visibles au microscope, mais

identifiables lors de l'analyse chimique, du fait de leur très forte concentration en U, Th, Zr et Li. Toutes les analyses montrant des anomalies de ce type ont été éliminées.

La Fig. 3 montre la corrélation entre l'intensité de la luminescence (exprimée en %) et la concentration en Ce, U et Th pour l'ensemble des analyses. Le Ce ayant un contrôle important sur la luminescence des minéraux, la forte corrélation négative entre la concentration en Ce et l'intensité de la luminescence observée (Fig. 3a) indique que les variations de cette dernière sont directement liées à des variations chimiques entre les différentes zones des cristaux. La concentration en Th varie entre 20 et 110 ppm et la Fig. 3b montre une corrélation négative entre l'intensité de la luminescence et la teneur en Th. Les variations de la concentration en U sont plus faibles, de 10 à 33 ppm, et ne laissent apparaître qu'une corrélation faible, voire nulle, avec la luminescence (Fig. 3c).

#### 4. Conclusion

L'hétérogénéité chimique dans les apatites est un problème de premier ordre pour l'analyse U–Th/He. L'utilisation de la cathodoluminescence couplée à une analyse fine des concentrations en Ce, Th et en U dans les minéraux a mis en évidence une relation directe entre l'intensité de la luminescence et la concentration en Ce, Th et en U. L'intensité de la luminescence décroît lorsque les concentrations en U et Th, qui varient en parallèle, augmentent. L'analyse LA–ICP–MS montre des variations importantes (de 1 à 6) des teneurs en Th entre les différentes zones de luminescence des cristaux d'apatite. La concentration en U semble plus constante, mais varie toutefois de 1 à 3. Les variations faibles de la concentration en U par rapport à celle en Th impliquent que la cartographie des traces de fission (qui ne montre que la répartition de l'U) n'est pas suffisante pour mettre en évidence les hétérogénéités de composition dans un cristal d'apatite.

L'analyse de l'hétérogénéité chimique des apatites constitue un préalable indispensable à toute étude thermochronologique par la méthode U–Th/He. L'utilisation de la cathodoluminescence permet d'obtenir rapidement, et à un faible coût, des informations sur cette hétérogénéité. Si cette dernière est importante, une analyse par microsonde électronique de la répartition du Ce peut permettre d'obtenir des indications sur la répartition de l'U et du Th, puisque ces trois éléments se comportent de la même manière vis-à-vis

du signal de cathodoluminescence. Il reste toutefois à confirmer que ce type d'étude est applicable à tous les types de zonation des apatites. En effet, la diminution de l'intensité de la cathodoluminescence peut être due, soit à l'incorporation de quantités importantes d'ions à large rayon (As, U, Th, etc.) (par exemple, [23]), soit, comme c'est le cas dans cette étude, à la destruction du réseau cristallin par les actinides (U et Th).

#### Références

- [1] J. Barbarand, M. Pagel, Cathodoluminescence study of apatite crystals, *Am. Mineral.* 86 (2001) 473–484.
- [2] P. Blanc, A. Baumer, F. Cesbron, D. Ohnenstetter, Les activateurs de cathodoluminescence dans des chloroapatites préparées par synthèse hydrothermale, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIA* 321 (1995) 1119–1126.
- [3] E.A. Belousova, S. Walters, W.L. Griffin, S.Y. O'Reilly, Trace elements signatures of apatites in granitoids from the Mt Isa Inlier, northwestern Queensland, *Aust. J. Earth Sci.* 48 (2001) 603–619.
- [4] T.J. Dempster, M. Jolivet, M.N. Tubrett, C.J.R. Braithwaite, Magmatic zoning in apatite: a monitor of porosity and permeability change in granites, *Contrib. Mineral. Petrol.*, in press.
- [5] R.A. Donelick, Crystallographic orientation dependence of mean etchable fission track length in apatite: an empirical model and experimental observation, *Am. Mineral.* 76 (1991) 83–91.
- [6] K.A. Farley, Helium diffusion from apatite: general behavior as illustrated by Durango fluoroapatite, *J. Geophys. Res.* 105 (2000) 2903–2914.
- [7] K.A. Farley, R. Wolf, L. Silver, The effects of long alpha-stopping distances on (U–Th)/He ages, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 4223–4229.
- [8] P.F. Green, A comparison of zeta calibration baselines in zircon, sphene and apatite, *Chem. Geol.* 58 (1985) 1–22.
- [9] P.F. Green, I.R. Duddy, A.J.W. Gleadow, G.M. Laslett, P.R. Tingate, Thermal annealing of fission tracks in apatite, 1. A qualitative description, *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* 59 (1986) 234–253.
- [10] A.J. Hurford, P.F. Green, The zeta age calibration of fission-track dating, *Chem. Geol.* 1 (1983) 285–317.
- [11] S.E. Jackson, H.P. Longerich, G.R. Dunning, B.J. Fryer, The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma mass spectrometry LAM–ICP–MS to in-situ trace element determination in minerals, *Can. Mineral.* 30 (1992) 1049–1064.
- [12] G.A. Jenner, H.P. Longerich, S.E. Jackson, B.J. Fryer, ICP–MS: a powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth Sciences: evidence from analysis of selected USGS reference samples, *Chem. Geol.* 83 (1990) 133–148.
- [13] M. Kasuya, C.W. Naeser, The effect of  $\alpha$ -damage of fission track annealing in zircon, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 14 (1988) 477–480.

- [14] J. Košler, Laser-ablation ICP–MS study of metamorphic minerals and processes, in: P. Sylvester (Ed.), *Laser-Ablation ICP–MS in the Earth Sciences. Principles and applications*, Vol. 29, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, St John's, 2001, pp. 185–202.
- [15] H.J. Lippolt, M. Leitz, R.S. Wernicke, B. Hagedorn, (U+Th)/He dating of apatite: experience with samples from different geochemical environments, *Chem. Geol.* 112 (1994) 179–191.
- [16] H.P. Longerich, S.E. Jackson, D. Günther, Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 899–904.
- [17] A.N. Mariano, Some further geological applications of cathodoluminescence, in: D.J. Marshall (Ed.), *Cathodoluminescence of Geological Materials*, Unwin Hyman, Boston, 1988, pp. 94–123.
- [18] D.J. Marshall, *Cathodoluminescence of Geological Materials*, Unwin Hyman, Boston, 1988, 146 p.
- [19] A.G.C.A. Meesters, T.J. Dunai, Solving the production–diffusion equation for finite diffusion domains of various shapes. Part I. Implications for low-temperature (U–Th)/He thermochronology, *Chem. Geol.* 186 (2002) 333–344.
- [20] A.G.C.A. Meester, T.J. Dunai, Solving the production–diffusion equation for finite diffusion domains of various shapes. Part II. Application to cases with  $\alpha$ -ejection and non-homogeneous distribution of the source, *Chem. Geol.* 186 (2002) 347–363.
- [21] J.R. Murray, N. Oreskes, Uses and limitations of cathodoluminescence in the study of apatite paragenesis, *Econ. Geol.* 92 (1997) 368–376.
- [22] P.B. O'Sullivan, R.R. Parrish, The importance of apatite composition and single-grain ages when interpreting fission track data from plutonic rocks: a case study from the Coast Ranges, British Columbia, *Earth Planet. Sci. Lett.* 132 (1995) 213–224.
- [23] E.A. Perseil, P. Blanc, D. Ohnenstetter, As-bearing fluorapatite in manganiferous deposits from St. Marcel-Praborna, Val d'Aosta, Italy, *Can. Mineral.* 38 (1) (2000) 101–117.
- [24] L.K. Sha, B.W. Chappell, Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (22) (1999) 3861–3881.
- [25] R. Strutt, On the radio-active minerals, *Proc. R. Soc. London* 76 (1905) 88–101.
- [26] P. Sylvester, Laser ablation ICP–MS in the Earth Sciences, *Min. Assoc. Canada Short Course* 29 (2001) 203–211.
- [27] J.H. Tepper, S.M. Kuehner, Complex zoning in apatite from the Idaho batholith: a record of magma mixing and intracrystalline trace element diffusion, *Am. Mineral.* 84 (1999) 581–595.
- [28] P.D. Townsend, A.P. Rowlands, Information encoded in cathode-luminescence emission spectra, in: M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, D. Ohnenstetter (Eds.), *Cathodoluminescence in Geoscience*, Springer, Berlin, 2000, pp. 41–57.
- [29] R. Wolf, K. Farley, L. Silver, Helium diffusion and low temperature thermochronometry of apatite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 4231–4240.
- [30] P.K. Zeitler, A.L. Herczig, I. McDougall, M. Honda, U–Th/He dating of apatite: a potential thermochronometer, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (1987) 2865–2868.
- [31] J.F. Ziegler, *Helium: Stopping Powers and Ranges in all Elemental Matter*, Pergamon, New York, 1977, 367 p.