

文章编号: 0254-5357(2002)02-0109-04

锆石裂变径迹定年蚀刻技术

翟鹏济¹, 赵云龙²

(1. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100080; 2. 核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要: 回顾了锆石裂变径迹定年蚀刻方法的进展, 分析了各蚀刻方法的使用及其局限。对不同混合酸体系蚀刻 FC-3 锆石进行了比较, 选出浓 $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 190℃为最佳混合酸蚀刻体系。改进的碱酸体系结合的两步蚀刻法, 可使锆石观测面清晰度明显增加, 光学特性变好, 观测部位界限清楚, 可观测面积增加, 径迹干扰减少, 易测准, 读数的可重复性好。先碱后酸的蚀刻顺序可明显使误差减小, 提高测量精度, 还可大大缩短总蚀刻时间。

关键词: 锆石; 蚀刻技术; 裂变径迹; 两步蚀刻法

中图分类号: P597; TL815 **文献标识码:** A

利用矿物中的裂变径迹测定地质年代, 在分析地质热历史以及考古学、第四纪地质学和地壳构造运动等许多领域中得到了愈来愈广泛的应用。磷灰石用得最广泛, 其次是楣石和锆石。锆石中有较高的含铀量, 其裂变径迹有相对较高的稳定性, 而且通常的样品中容易找到, 因此用于裂变径迹定年有明显的优势。但是由于用一般的化学方法蚀刻很难揭示出锆石中的自裂变径迹, 所以它不如磷灰石、玻璃等用得广泛。虽然自60年代以来陆续有几种方法问世^[1~5], 但大多受到一些条件限制(如使用贵重的白金坩埚), 使其不能在常规条件下操作。作者对不同的混合酸在不同的温度下揭示锆石自裂变径迹做了比较, 选出了一种较好的条件。在此基础上参考文献[4]的蚀刻条件, 把两种蚀刻条件结合成一种两步蚀刻法, 得到了理想的效果。

1 蚀刻方法

Fleischer 等描述的方法^[1]是把 H_3PO_4 装在四周凿了小孔的白金盒内, 被劈出内表面的锆石放入处在 375~500℃的沸腾液中蚀刻。由于温度太高, 通常所用材料制的固定锆石的片子都会融化, 蚀刻后必须小心捞出锆石颗粒重新制片, 而且由于大多数锆石蚀刻时间只有几秒或几分钟, 所以蚀刻

时间很难掌握, 从这样高温的 H_3PO_4 中捞出那么小的锆石颗粒是很危险的。另外, 稍过蚀刻就会在锆石面上有模糊的沉淀出现。如果能获得相对较大的锆石颗粒, 用此程序相对好处理些^[6,7]。

Naeser 的方法^[2]是用 20 g NaOH 和 5 g H_2O (100 mol/L NaOH) 于 35 mL 白金坩埚中, 在 220℃蚀刻, 温度比较低些, 蚀刻时间相对好控制。已有成功的应用^[8,9]。这个蚀刻条件对大多数锆石, 蚀刻时间变化很大, 从数十分钟到数十小时不等。如果把蚀刻温度提高到 250~270℃, 可使大部分蚀刻时间降到 3 h 以下。但同样的问题是在这样的蚀刻条件下, 用于制片固定锆石颗粒的环氧树脂被溶解, 即使抗碱树脂也一样。必须把掉在蚀刻剂中的锆石颗粒取出来, 重新用聚碳酸酯(Lexan)嵌进锆石颗粒制片后照射。其次这么浓的 NaOH 溶液, 在蚀刻过程中有脱水 and 凝固倾向, 需要装一个聚光器, 经常监视蚀刻剂, 以避免发生上述情况。

Krishnaswami 等描述的方法^[3]为等体积的 HF 和 H_2SO_4 于拟合在一个不锈钢罐内的聚四氟乙烯罐中, 在 150~180℃, 一定的压力下蚀刻。此法有同样的不足, 即混合酸也毁坏了环氧树脂片, 蚀刻后需要重新取出锆石颗粒再制片。使用聚全

收稿日期: 2001-07-10; 修订日期: 2001-11-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49173179)

作者简介: 翟鹏济(1940-), 男, 河北省丰润县人, 研究员, 多年从事裂变径迹定年和地质热历史研究。

氟乙丙烯做固定锆石颗粒的新方法,可克服这一缺点,从而扩大了应用^[10~12]。另一个问题是许多锆石某些取向的面上,其裂变径迹比另一些取向面更易蚀刻,这会使更弱蚀刻的径迹被漏掉,而低估了径迹密度^[4]。

Gleadow 等提出了^[4]使用 11.5 g KOH+ 8 g NaOH 于白金或银坩埚中,200℃的蚀刻条件。这样的蚀刻条件下,也会融化固定锆石颗粒用的环氧树脂类材料,所以他们使用了 Naeser 建议的一种特氟龙(商标为 FEP Teflon)做固定锆石颗粒的新方法,成功地达到了既方便又不须重新制片的麻烦。把蚀刻温度提高到 220℃还可缩短 20%~30%的蚀刻时间^[4]。因此该方法已被较多的人所使用,使用的温度 220~240℃不等,蚀刻时间为 6~48 h^[13~16]。

Zaun 等描述了^[5]使用 $m(\text{NaOH}):m(\text{KOH}):m(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O})=6:14:0.42$ (1 mol%), 215℃的蚀刻条件。此法也得到了应用,蚀刻时间 12~25 h^[17,18]。Sandhu 等^[11]对此条件稍加改进为 4 g NaOH+ 15 g KOH+ 6 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ + 2 mL H_2O , 200℃的蚀刻条件,用于锆石裂变径迹各向异性退火研究中,并与 H_2SO_4 + HF 蚀刻体系做比较使用。

以上几种方法除混合酸法外,都使用白金坩埚做蚀刻容器,它的不足就是比较昂贵,使用必须十分小心,以免损坏。

2 蚀刻方法改进

工作中使用的锆石是年龄标准样 FC-3。用聚全氟乙丙烯塑料做固定锆石颗粒的衬基材料,利用电热板在 280~290℃操作,制好样片若干,小心磨出颗粒内表面,然后抛光、洗净、晾干待用。无论酸碱蚀刻都使用拟合在不锈钢罐中的聚四氟乙烯罐(对碱也可用杯)做蚀刻装置,它既抗强酸又抗强碱,用它取代白金坩埚,既可免去许多麻烦又经济牢固耐用,是理想的锆石蚀刻装置,工作温度不超过 250℃是安全的。不同混合酸在不同的温度下揭示锆石自裂变径迹比较实验分别是:浓 H_2SO_4 加等体积的 HF,浓 HCl 加等体积的 HF 和浓 HNO_3 加等体积的 HF,在 150℃或 190℃蚀刻 3.5~48 h。两步蚀刻法的碱蚀刻条件为 14.4 g KOH+ 10 g NaOH, 220℃蚀刻 24~66 h;酸蚀刻条件为浓 HNO_3 加等体积的 HF, 190℃蚀刻 1.2~3.5 h。

3 结果和讨论

表 1 列出了 3 种不同混合酸体系在 150℃分别蚀刻 FC-3 锆石样片 6~48 h 以及 HNO_3 体系 190℃蚀刻 3.5 h 的径迹密度结果比较。表中径迹密度是由若干观测矿粒平均得到。由表可以看出 150℃蚀刻时,浓 H_2SO_4 + HF 的蚀刻体系,径迹出现和达到最大径迹密度早。而浓 HCl+ HF 和浓 HNO_3 + HF 蚀刻体系则比较相似。后两个蚀刻体系平均径迹密度比前一个高,也可能由于不同矿粒之间含铀量的差异有影响,但结合径迹清晰度、干扰等因素综合考虑可知,浓 HNO_3 + HF 蚀刻体系是最好的,浓 HCl+ HF 蚀刻体系次之,而浓 HNO_3 + HF 蚀刻体系, 190℃蚀刻 3.5 h 的蚀刻条件更好,还大大缩短蚀刻时间。

表 1 不同蚀刻条件下的锆石自裂变径迹密度 $\rho(N, n)$ 比较^①

Table 1 The comparison of track density of zircon in various etch condition

$t_{\text{蚀刻}}/\text{h}$ etch time	H_2SO_4 + HF 150℃	HNO_3 + HF 150℃	HCl+ HF 150℃	HNO_3 + HF 190℃
3.5	2.10(823, 6)			4.01(3145, 8)
6	2.65(789, 6)			
12	2.89(393, 3)	2.04(525, 4)	2.04(149, 5)	
18	2.97(498, 6)	2.99(687, 4)	2.56(409, 4)	
24	2.83(324, 5)	3.21(645, 4)	2.87(428, 4)	
30		3.36(713, 4)	3.37(724, 4)	
36		3.42(723, 4)	3.40(718, 4)	
42		3.41(712, 4)	3.41(747, 4)	
48		3.46(722, 4)		

① ρ —径迹密度, 条/ cm^2 , N —径迹数, n —颗粒数。

实验表明 14.4 g KOH+ 10 g NaOH, 220℃(a 蚀刻体系), 蚀刻 FC-3 锆石年龄标样 24~66 h, 其饱和径迹密度与浓 HNO_3 + HF(7 mL+ 7 mL) 混合液, 190℃(b 蚀刻体系) 蚀刻 1.2~3.5 h 一致。当把两种蚀刻条件结合在一起时,使锆石观测面清晰度明显增加,光学特性变好,径迹干扰减少易判断,读数的可重复性好。由表 2 可以看出无论是先 a 后 b 还是先 b 后 a 的蚀刻顺序,都能达到同样的效果。

表2 不同蚀刻条件下 FC-3 锆石自裂变
径迹密度($\times 10^6$ 条 $\cdot\text{cm}^{-2}$)

Table 2 The track density of FC-3 zircon in
various etch condition

编号 ^① No.	蚀刻条件 ^② etch condition	$t_{\text{蚀刻}}/\text{h}$ etch time	$\rho/(\text{条}\cdot\text{cm}^{-2})$ track density	总径迹数 total tracks
A(9)	a	24	2.01	749
	a	27	2.62	822
	a	31	3.69	1192
	a+ b	31+ 2	4.87	2245
B(8)	b	3.5	4.01	3145
	b+ a ^①	3.5+ 44	4.80	3539
C(10)	a	32	4.02	981
	a	41	3.96	1770
	a	50	3.94	1827
	a	58	3.95	1743
	a	66	4.04	1871
	a+ b ^②	66+ 1.2	4.69	1852

① 括号内数字为测量的锆石颗粒数;

② a^①步掉 1 粒; b^②步掉 2 粒。

两步蚀刻法可使 a 条件或 b 条件单独蚀刻过的颗粒上, 原存在的不易观测的模糊或干扰部位大都变得清晰, 观测部位界限清楚, 可观测面积增加而且易于测准, 先 a 条件后 b 条件的蚀刻顺序尤其明显(见表 3)。

表3 C样品两步结合蚀刻观测面积、径迹数和密度变化^①

Table 3 Changes of measurable area, total tracks and
track density for sample C by combining alkali with acid system

颗粒号 No.	N		S		$\rho/(\times 10^6 \text{ 条}\cdot\text{cm}^{-2})$	
	a	a+ b	a	a+ b	a	a+ b
2	35	75	8.5	11.8	4.12	6.36
3	67	182	23.3	40.9	2.88	4.45
6	167	309	41.5	65.2	4.02	4.74
7	238	423	52.7	70.4	4.52	6.01
8	80	226	23.0	52.2	3.48	4.33
11	112	285	31.0	63.6	3.61	4.48
12	160	335	48.8	68.9	3.28	4.86
19	101	135	32.6	35.6	3.10	3.79
21	188	275	43.0	52.3	4.37	5.26
总计	1192	2245	322.9	460.9	3.69*	4.87*

① N = 自裂变径迹总数, 本实验中径迹全是用 Olympus 显微镜油镜 100 $\times$, 目镜 15 $\times$ 读出的; a 和 b 同表 2; S 为读径迹数的观测面积, 数字为网格片中小格数, 1 格面积 = $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$; * 数字为总平均径迹密度。

4 结论

浓 H_2SO_4 和 HF、浓 HCl 和 HF、 HNO_3 和 HF 三种等体积的混合酸体系, 蚀刻锆石样比较表明, 190 $^\circ\text{C}$ 浓 HNO_3 + HF 蚀刻体系最好。它与 KOH+ NaOH 在 220 $^\circ\text{C}$ 蚀刻体系效果大致相当。两种蚀刻条件结合在一起的两步蚀刻法, 使锆石观测面清晰度明显增加, 光学特性变好, 观测部位界限清楚, 可观测面积增加, 径迹干扰减少, 易于判断测准, 读数的可重复性好。先碱后酸的蚀刻顺序可提高利用率, 径迹总数增加, 使误差减小, 测量精度提高, 还大大缩短总蚀刻时间。此外蚀刻装置无论酸碱都使用拟合在不锈钢罐中的聚四氟乙烯罐, 它既抗强酸又抗强碱, 用它取代白金坩埚, 既可免去许多麻烦, 又经济、牢固耐用, 是理想的锆石蚀刻装置, 工作温度不超过 250 $^\circ\text{C}$ 是安全的。

5 参考文献

- [1] Fleischer R L, Price P B, Walker R M. Fission Track Age of Zircon[J]. *Journal of Geophysical Research*. 1964, 69(22): 4885—4888.
- [2] Naeser C W. Etching Fission Track in Zircon[J]. *Science*. 1969, 165(3891): 388.
- [3] Krishnaswami S, Lal D, Prabhu N. Characteristics of Fission Tracks in Zircon: Applications to Geochronology and Cosmology[J]. *Earth and Planetary Science Letters*. 1974, 22(1): 51—59.
- [4] Gleadow A J W, Hurford A J, Quaife R D. Fission Track Dating of Zircon: Improved Etching Techniques[J]. *Earth and Planetary Science Letters*. 1976, 33(2): 273—276.
- [5] Zaun P E, Wagner G A. Fission-track Stability in Zircon under Geological Conditions[J]. *Nucl Tracks*. 1985, 10(3): 303—307.
- [6] Wagner G A, Storzer D. The Interpretation of Fission Track Ages with Examples from Natural Glasses, Apatite and Zircon[J]. *Eclogae Geologicae Helvetiae*. 1970, 63(2): 335—344.
- [7] Carbonnel J P, Duplaix S, Selo M. Geochronologie Par Traces de Fission Des Zircons et Par K-Ar Des Andesites Basaltiques d'Epaly (Haute-loire). Position du Vif-lafranchien Regional et Evolution Magmatique du Sud-Est du Massif Central Francais[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1973, 40(3): 215—221.
- [8] Naeser C W, Mckee E H. Fission Track and K-Ar Ages of Tertiary Ash-flow Tuffs, North-central Nevada[J].

- Bulletin of the Geological Society of America*. 1970, 81(11): 3375—3384.
- [9] Banks N G, Stuckless J G. Chronology of Intrusion and Ore Deposition at Ary, Arizona, Part II. Fission Track Ages[J]. *Economic Geology*. 1973, 68(5): 657—662.
- [10] 陈祥高 张忠奎 藏文秀. 裂变径迹定年法锆石国际标准样品的年龄测定[J]. 岩石学报. 1985, 1(2): 88—92.
- [11] Sandhu A S, Surinder Singh, Virk H S. Anisotropic Etching and Annealing Studies of Fission Track in Zircon[J]. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1988, 15(1—4): 245—247.
- [12] Sandhu A S, Lakhwant Singh, Ramola R C, et al. Fission Track Annealing in Minerals[J]. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1990, 17(3): 267—269.
- [13] Carter A. The Thermal History and Annealing Effects in Zircon from the Ordovician of North Wales[J]. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1990, 17(3): 309—313.
- [14] Kowallis B J, Ferguson J, Jorgensen G J. Uplift along the Salt Lake Segment of the Wasatch Fault from Apatite and Zircon Fission Track Dating in the Little Cottonwood Stock[J]. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1990, 17(3): 325—329.
- [15] Kasuya M, Lwano H, Danhara T. Dating Zircon by Combined Use of Fission and Alpha Tracks[J]. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1993, 21(4): 525—533.
- [16] Koshimzu S. Comparison of Thermal Stability between Internal and External Surfaces of Zircon[J]. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1993, 22(1—4): 785—788.
- [17] Kasuya M, Naeser C W. The Effect of α damage on Fission track Annealing in Zircon[J]. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1988, 14(4): 477—480.
- [18] Kasuya M, Furusawa M, Ikeya M. Distribution of Paramagnetic Centers and Alpha-emitters in a Zircon Single Crystal[J]. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1990, 17(4): 563—568.

Progress of Etching Techniques for Fission Track Dating of Zircon

ZHAI Peng-ji¹, ZHAO Yun-long²

(1. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: This paper reviews the progress of etching techniques of fission tracks in zircon dating. The applications and limitations for various etching techniques are discussed. FC-3 zircon is used for comparison of etching effectiveness by different mixed acid systems. The results show that the etching system of $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ at 190°C is the preferable one. An improved “two-step” procedure of combining alkali (first step) with acid (second step) system for fission tracks in zircon provides the advantages of good clarity and optical character, better precision and high efficiency. A PTFE-pot (polytetrafluoroethylene) which is fitted into a stainless steel jacket was used as the etching container. It is not only acid and alkali resistant but also much cheaper and durable than commonly used platinum ware.

Key words: zircon; etching technique; fission tracks; two-step etching method