

裂变径迹长度标准化研究进展

汤云晖 袁万明 王世成 董金泉

(中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 本文叙述了裂变径迹热历史研究中裂变径迹长度测量标准化的必要性,总结了影响长度测量的各种因素和解决方法,以及锆石的蚀刻程序及长度标准样品的提出,并进行了初步的实验研究。

关键词 裂变径迹, 长度测量, 标准化

中图分类号 P597

裂变径迹研究,是利用磷灰石、锆石等含 ^{238}U 矿物的裂变径迹密度、长度及分布形态来反演地质历史时期地质体热历史的一种分析方法。近年来,磷灰石裂变径迹定年和热历史反演在构造运动、盆地物源分析等方面取得了广泛的应用,锆石等其他含 ^{238}U 矿物也逐渐受到重视。然而由于锆石不同颗粒U含量的差异带来的蚀刻时间、蚀刻温度差异导致了不同实验方法蚀刻出来的径迹宽度、长度存在差别,而且锆石径迹较短,不同实验条件、不同的实验着径迹长度测量存在较大差异,导致各个实验室之间的测试数据无法对比。因此要求规范矿物裂变径迹的蚀刻程序,统一裂变径迹的长度测量标准,亦即裂变径迹长度测定的标准化提上了研究日程。

1 早期的研究

裂变径迹的标准化研究始于1988年,裂变径迹定年的刻度标准化方法为裂变径迹工作者们广泛接受,使得不同实验室之间的年龄数据可以相互对比^[1,2];然而裂变径迹的长度标准化研究却迟迟没有展开,虽然早在1992年,Philadelphia实验室就发现实验室长度数据的变化比估计的大得多^[3]。目前的研究主要集中在磷灰石的水平约束径迹特征^[4-8],对锆石的径迹研究相对较少^[9-12]。总的说来,对裂变径迹长度的标准化测量没有引起足够的重视^[13,14]。

用于热历史研究的裂变径迹可分为两种:1)表面径迹,不完整,与抛光面相交、出露于表面,蚀刻剂直接作用于径迹与表面开口处;2)约束径迹,存在于晶体内部,蚀刻剂通过与其相接的裂隙、表面径迹注入进行蚀刻。热历史反演常用的径迹长度有三种:表面径迹的投影长度、真实长度以及晶体内部的约束径迹的长度^[15]。

最早使用的是表面径迹的长度。投影长度分布

呈三角形,含较高比例的短径迹,几乎没有相应于全射程的径迹长度,偏离度较大。真实长度是通过Pythagoras法则(勾股定理)将垂直分量添加于所测的水平分量上得到的,形态倾向于呈长方形分布,虽然可以弥补投影长度所带来的短径迹过多的问题,但仍不能测到相应于全射程的长度。尽管如此,Wagner^[16-18]和Grivet^[19]认为,投影长度仍可用于热历史分析,优点在于用于年龄计算的同时也能用于热历史分析,长度分布的不同部分可分别用于相应部分的年龄计算。

约束径迹长度是现在热历史研究普遍采用的类型。这一方法最早由Lal^[20]提出,测量值呈正态分布,其长度平均值刚好对应于形态中心位置,能消除以上两种测量方式所带来的误差。但是约束径迹的数量很少,这一直是困扰裂变径迹工作者的一大难题,直到Donelick^[21]和Yamada^[22]采用利用 ^{252}Cf 源辐照、重离子轰击法处理磷灰石、锆石,发现重离子轰击可有效增加颗粒中约束径迹的数量,从而推进了约束径迹长度测量的使用。

约束径迹的测量可最大限度地提供岩石所经历的热历史信息,目前的长度测量普遍采用这一方式,Green^[23]描述了具体测量过程。其中,水平约束径迹(HCT)的测量,由于无需考虑垂直分量的测量,能提供更高的测量精确度。

2 研究内容

2.1 影响因素

众所周知,裂变径迹的长度受到多种因素的影响。对于采用化学蚀刻以揭示径迹的存在、进而进行研究的传统测量方式,误差是不可避免的,例如样品的化学成分、实验条件等等^[24,9-11]。在实验室的

长度测量方面, 裂变径迹长度的偏差主要源于以下三个方面:

(1) 蚀刻程序, 包括蚀刻温度、蚀刻剂种类和浓度以及蚀刻时间等。磷灰石的径迹蚀刻程序基本上已经统一。目前最普遍采用的是在 20—25℃ 的 5mol/L HNO₃ 中蚀刻 20 s 时间, 也有人稍有偏差。Seward 等^[25]收集了不同实验室对同一产地磷灰石(例如鱼谷凝灰岩(Fish Canyon Tuff))的自发约束长度测量结果, 发现即使在相同的蚀刻条件下, 仍不能完全一致。

(2) 分析者的个人因素。Hurford^[13]报道了 5 个有经验的裂变径迹工作者在同一实验室、同一显微镜下观察同一样品(320℃退火 10 h 的磷灰石)的测量结果, 4 人得到了不同宽度的双峰模式, 平均长度 6.98—7.31 μm; 1 人得到单峰模式, 平均长度 9.33 μm。

(3) 样品本身的原因。锆石由于 U 含量的明显差异、α 损伤程度不同, 导致了蚀刻时间的差异很大。关于其蚀刻时间、蚀刻温度, 至今仍无统一的标准。Garver^[26]在不同的温度下, 对年龄标准样品进行蚀刻实验, 采用同样的 KOH/NaOH 蚀刻剂, 210—230℃ 温度下, Fish Canon Tuff 锆石为 4—60 h, Buluk Tuff 锆石为 13—55 h; 提高温度, 在约 220—230, 蚀刻时间缩短为 20—30 h 和 30—55 h, 仍然存在很大差异。而且由于锆石的晶体各向异性, 平行于 *c* 轴方向的径迹相对易于蚀刻, 如要求不同方向的径迹都能清楚地观察到, 那么必然存在过蚀刻现象。

2.2 解决方法

(1) 校正公式

磷灰石是目前裂变径迹热年代学研究的主要方法与手段。Barbarand^[14]总结了磷灰石的长度测量规律, 提出几点影响因素: 1) 工作程序误差。2) 测量误差。由于蚀刻程序不同而产生的径迹长度差别, 如蚀刻时间、蚀刻温度的差异以及磷灰石的成分产生的过蚀刻现象, 这些都可以通过校正公式来进行纠正, 如:

$$L = 0.2830 \times D_{\text{par}} + 15.6300$$

$$L = 0.1382 \times w_{\text{Cl}} + 16.2800$$

其中: *L* 为约束径迹长度, *D*_{par} 为约束径迹宽度, *w*_{Cl} 为 Cl 质量百分比。

(2) 统一测量对象

重离子轰击产生的径迹约束径迹(TINT)与通过天然裂隙产生的裂隙约束径迹(TINCLE)的平均长度值、长度分布形态之间存在差异。TINCLE 一般

较长、且高角度范围短径迹少, 而且能有效地掩盖退火各向异性; 重离子轰击产生的 TINT 存在 3% 的偏差, 平均长度小于 ~14 μm 的径迹在辐照样品上可观察到轻微的平移现象。这些在进行裂变径迹反演模拟中都已经加以考虑。

(3) 建立标准样品

由于设备、分析程序、样品粒度等原因产生的系统偏差, 以及由于个人技术的不同产生的人为偏差, 很难通过程序进行校正。针对这一问题, 建议采用长度标准样品进行实验人员培训。

磷灰石的长度标准样品是退火后磷灰石的诱发径迹长度, 其分布范围为 14—18 μm, 平均长度为 (16.3 ± 0.9) μm, 呈狭窄的高斯分布。由有经验的观测者重复测量, 误差为 ~3% (最高可达 18%), 由不同的观测者使用同样的设备观测同一样品, 误差为 ~5% (最高可达 30%)。不同的人测量, 误差主要出现在短的径迹, 可能一个人测长的多一些, 另一个人则短的较多。据统计, 对于 >14 μm 的径迹(水平约束径迹), 不同的观测者的结果没有什么不同, 偏差仅 0.07—0.10 μm; 对于 9—14 μm 的径迹, 不同的观测者间出现了显著的差异, 其偏差为 0.10—0.20 μm; 对于 <9 μm 的径迹, 平均偏差 0.35 μm, 甚至可大于 1 μm。

3 实验与探讨

随着裂变径迹热历史研究的发展, 锆石的退火模式研究日益迫切。由于锆石的高 U 含量, 蚀刻时间差异明显, 且锆石的径迹密集、细小, 关于锆石的长度测量的准确度及标准化问题, 也日益重要起来。

(1) 锆石蚀刻程序

Yamada^[11]总结了影响锆石长度测量的 4 个因素, 认为蚀刻温度对晶体的 α 损伤的恢复可能带来影响, 建议采用较高的温度 (248 ± 1)℃ 和较短的时间。Hasebe^[12]则建议采用 (225 ± 2)℃ 的蚀刻温度。至于蚀刻标准, 由于退火与未退火样品间的差异, 建议采用不同的 *D*_{par}(与 *c* 轴垂直的表面径迹, 其表面开口宽度) 标准, 未退火样品采用 *D*_{par} = 1 μm、退火样品用 2 μm。长时间蚀刻造成的径迹长度可以通过径迹宽度得到校正, 建议采用 (1 ± 0.5) μm 的径迹宽度为标准。考虑到各向异性的影响, 径迹长度随着与 *c* 轴夹角从大到小而逐渐缩短, 建议采用较高的角度 (60° 以上) 的径迹用于锆石的长度测量。

本文采用锆石进行实验, 发现: 蚀刻温度对于径迹长度的影响最大, 关键在于蚀刻速度与温度之间呈指数关系, 过高的温度容易导致蚀刻过程难以控制, 发生所有晶粒过蚀刻现象; 温度过低、蚀刻

时间太长,又有可能导致 α 损伤的恢复。至于选取待测的径迹,考虑到锆石的约束径迹本来就少,如果限制 c 轴的角度,那会造成部分锆石(如年轻的锆石和贫 U 锆石)缺乏足够的长度数据,而且在实际生活中并非所有的晶体都具有可以确定 c 轴的完好外形。大于 60° 的径迹与全体径迹之间并非呈线性关系,强行要求只测 60° 以上的径迹显然是毫无道理的。

在实验的基础上,我们提出了锆石的蚀刻标准程序:选取晶形完好的浅色锆石,按其 c 轴方向定向放置,镶嵌于聚全氟乙丙烯塑料片中;将晶粒研磨、抛光,露出内表面,在 $220 \sim 225^\circ\text{C}$ 温度下的 KOH-NaOH 中进行蚀刻。以 $D_{\text{par}} = 1\mu\text{m}$ 为蚀刻标准,测量要求 $D_{\text{par}} > 1\mu\text{m}$ 和 $D_{\text{par}} < 1\mu\text{m}$ 的颗粒数量大致相当;以水平约束径迹为测量对象,待测径迹

宽度要求 $D < 1.0\mu\text{m}$ 。

(2) 锆石长度标准

Hasebe^[12]提出了以鱼谷锆石等快速冷却的标准年龄样品及退火样品锆石作为长度参照标准。分别采用 $D_{\text{par}} \sim 1\mu\text{m}$ (自发径迹)、 $\sim 2\mu\text{m}$ (诱发径迹)的蚀刻标准,由此得到与 c 轴成 $60^\circ\text{--}90^\circ$ 的径迹的平均长度,可以用作锆石径迹长度测量的参照标准。标准年龄样品的自发径迹为 $L = (10.50 \pm 0.04)\mu\text{m}$ 、S.D. $= (0.76 \pm 0.03)\mu\text{m}$,退火样品的诱发径迹为 $L = (10.73 \pm 0.04)\mu\text{m}$ 、S.D. $= (0.63 \pm 0.03)\mu\text{m}$,这样可以有效的检验测量的个人准确程度。

本文采用海南火山锆石进行实验(图 1),发现:蚀刻充分的样品具有最大可测径迹数目,过蚀刻对最终径迹平均长度影响不大(表 1)。建议蚀刻时可考虑稍微过蚀刻一些,以避免蚀刻不完全的影响。

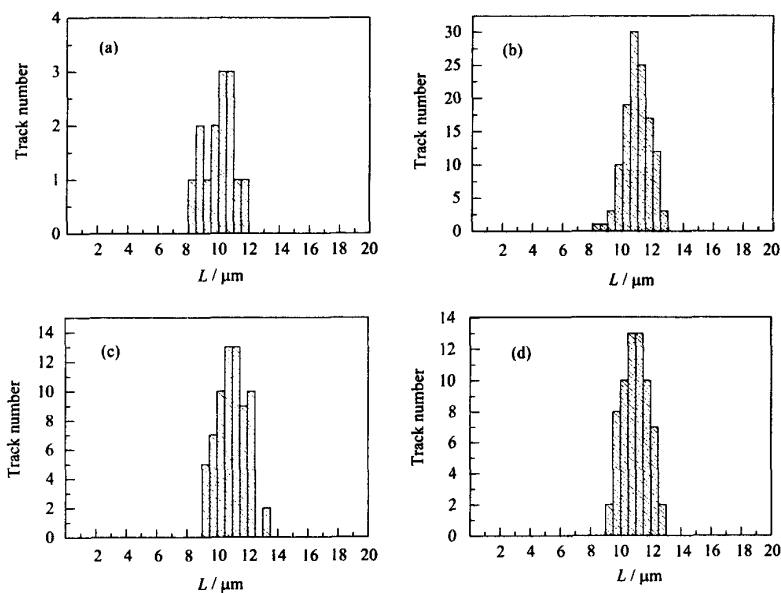


图 1 不同蚀刻程度的径迹长度分布
时间依次为 30、35、40、45 h,蚀刻程度依次为不完全蚀刻,完全蚀刻,稍微过蚀刻,过蚀刻

Fig.1 Distribution of horizontal confined track length under different etching time (30, 35, 40, 45h) with different etching degrees

表 1 不同蚀刻时间下测量的锆石水平约束径迹长度
Table 1 HCT length of zircon under different etching time

蚀刻时间 Etching time / h	$D_{\text{par}} / \mu\text{m}$	径迹数目 Track number	径迹长度 Track length $L \pm \text{S.D.} / \mu\text{m}$	备注 Notice
30	0.79	14	9.97 ± 1.02	蚀刻不完全 Incompletely etched
35	0.96	121	10.91 ± 0.84	蚀刻完全 Completely Etched
40	1.12	69	10.93 ± 0.93	过蚀刻 Over Etched
45	1.19	65	10.94 ± 0.88	过蚀刻 Over Etched

径迹的各向异性对长度的影响不大(图 2),径迹长度 L 与 c 轴夹角 θ 的关系可表示为:
 $L = 11.02 - 0.003 \theta$ (单位: μm)。

$\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 对应的径迹长度与平均径迹长度的差值仅 $0.11\mu\text{m}$,与仪器的测量精度($0.1\mu\text{m}$)相当,因此在测量过程中无需考虑专门选取与 c 轴成 $60^\circ\text{--}90^\circ$ 的径迹。

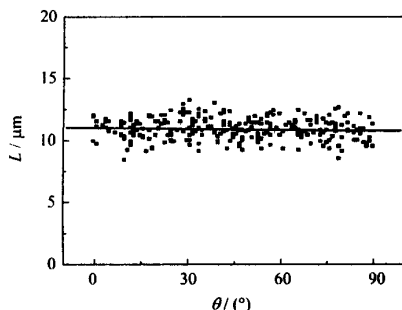


图 2 径迹的各向异性对径迹长度的影响

Fig.2 Effect of anisotropic etching on fission-track length

4 结束语

随着裂变径迹热历史研究的发展, 裂变径迹长度测量标准化日益变得重要起来。目前, 磷灰石的退火研究已有多种正演、反演程序提出并应用于实际, 并且充分考虑到了蚀刻程序、矿物成分、重离子轰击各方面的影响。而在锆石方面的研究, 还处于起步阶段。由于锆石的高 U 含量带来 α 损伤及晶体各向异性对长度的影响, 造成了锆石退火模型的难产。正是在锆石热历史反演研究的推动下, 蚀刻标准及长度标准样品的提出对于锆石退火模型的形成与发展具有积极的作用。

参考文献

- 1 赵云龙. 核技术, 1992, 15(9): 569—576
ZHAO Yunlong. Nucl Tech, 1992, 15(9): 569—576
- 2 王世成, 康铁笙. 地质科学, 1994, 29(1): 778—783
WANG Shicheng, Kang Tiesheng. Scientia Geologica Sinica, 1994, 29(1): 778—783
- 3 Miller D S, Crowley K D, Dokka R K, *et al.* Nucl Tracks Radiat Meas, 1993, 21: 613
- 4 Gleadow A J W, Duddy I R, Lovering J F. J Aust Petro Explor Assoc, 1983, 23: 93—102
- 5 Gleadow A J W, Duddy I R, Green P F, *et al.* Contrib Mineral Petrol, 1986, 94: 405—415
- 6 Laslett G M, Gleadow A J W, Duddy I R. Nucl Tracks, 1984, 9: 29—38
- 7 Green P F, Duddy I R, Gleadow A J W, *et al.* Chemical Geology (Isot Geosci Sect), 1986, 59: 237—253
- 8 Donelick R A. Am Mineral, 1991, 76: 83—91
- 9 Tagami T, Ito H, Nishimura S. Chemical Geology (Isotope Geosciences Section), 1990, 80: 159—169
- 10 Yamada R, Tagami T, Nishimura S. Chemical Geology (Isotope Geosciences Section), 1993, 104: 251—259
- 11 Yamada R, Tagami T, Nishimura S. Chemical Geology (Isotope Geosciences Section), 1995, 119: 293—306
- 12 Hasebe N, Tagami T, Nishimura S. Chemical Geology (Isotope Geosciences Section), 1994, 112: 169—178
- 13 Hurford T. On Track, 2001, 11(1): 16—19, 94
- 14 Barbarand J, Hurford T, Carter A. Chemical Geology, 2003, 198: 77—106
- 15 Green P F. Nucl Track, 1981, 5: 121—128
- 16 Wagner G A. Chem. Geol. (Isot Geosci Sect.), 1988, 72: 145—153
- 17 Wagner G A, Gleadow A J W, Fitzgerald P G. Chemical Geology (Isotope Geosciences Section), 1989, 79: 295—305
- 18 Wagner G A, Hejl E. Chemical Geology (Isotope Geosciences Section), 1991, 87: 1—9
- 19 Grivet M, Rebetez M, Ben Ghouma N, *et al.* Chemical Geology (Isotope Geosciences Section), 1993, 103: 157—169
- 20 Lal D, Rajan R S, Tamhane A S. Nature, 1969, 221: 33—37
- 21 Yamada R, Yoshioka T, Watanabe K, *et al.* Chemical Geology (Isotope Geosciences Section), 1998, 149: 99—107
- 22 Donelick R A, Miller D S. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1991, 18: 301—307
- 23 Green P F. Nucl Tracks, 1980, 4: 91—100
- 24 Laslett G M, Kendall W S, Gleadow A J W, *et al.* Nucl. Tracks, 1982, 6: 79—85
- 25 Diane Seward, Richard Spikings, Giulio Viola, *et al.* On Track, 2000, 10(2): 19—21
- 26 Garver J I. Radiation Measurements, 2003, 37: 47—53

Development of standardization of fission-track length measurement

TANG Yunhui YUAN Wanming WANG Shicheng DONG Jinquan

(Institute of High Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract This paper describes problems of standardization of length measurement in fission-track thermochronologic research and various factors affecting length measurement. Etching standard and reference samples for length measurement of zircon are proposed based on some experiments.

Key words Fission track, Length measurement, Standardization

CLC P597