

# 天然花岗岩夹杂云母中核径迹腐蚀坑成因探讨

杨铜锁<sup>1</sup> 杨维平<sup>2</sup> 周兵<sup>3</sup> 杨欣欣<sup>3</sup> 张幸幸<sup>4</sup>

(1 西京学院实验中心, 西安, 710123; 2 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安, 710062;  
3 东北大学秦皇岛分校计算机中心, 秦皇岛, 066004; 4 清华大学岩土工程研究所, 北京, 100084)

**摘要** 采用地表采集到的天然云母样品(不做蚀刻), 直接用光学显微镜进行观察, 观察到与传统方法同样的微米数量级腐蚀坑. 并分析了腐蚀坑的成因, 指出了这些新发现的腐蚀坑的环境意义.

**关键词** 固体核径迹探测器, 云母, 腐蚀坑, 环境.

带电重粒子射入固体(如云母, 石英)时, 在离子穿过的路径上会产生辐射损伤, 结果或是晶格结构被破坏, 或是分子链被打断, 甚至原子被位移. 用化学方法(例如强酸)腐蚀薄片, 在损伤区很快产生腐蚀坑, 直径达微米数量级, 用普通显微镜即可观察.

本文采用地表采集到的天然云母样品(不做蚀刻), 直接用光学显微镜进行观察, 观察到与化学方法同样的微米数量级腐蚀坑, 并对腐蚀坑的成因进行分析.

## 1 实验方法

第一次于2002年3月在位于西安市城南50公里的山崩景观国家地质公园——翠华山采集矿物标本. 在翠华山天池西岸一块几百平方米大、完全暴露在山顶、其上没有生长任何植物的整块花岗岩山丘上敲下一小块几十克重的花岗岩石块. 第二次于2002年10月5日在秦岭山脉的石砭峪水库口暴露在山坡的花岗岩上采集矿物标本12块, 第三次于2003年3月29日在南五台暴露于山坡的花岗岩上采集矿物标本15块.

将小石块敲碎, 从不到一平方厘米大小的截面上取出几十片夹杂在花岗岩中的云母碎片(共采集436片), 没有用腐蚀性液体蚀刻, 直接用OLYMPUS—BH-2显微镜(全自动电脑控制照相光学显微镜, 滤色片为绿色滤色片, 载玻片和盖玻片为无色透明玻璃)进行观察并照相. 放大倍数在100—400倍之间, 多数为200倍.

## 2 实验结果

经观察一部分云母片上看不到腐蚀坑, 一部分只有少数几个腐蚀坑, 其中一小片云母片上腐蚀坑比较多, 大小腐蚀坑共有11个. 这块云母长0.7mm, 宽0.5mm, 面积约0.35mm<sup>2</sup>, 厚度由显微镜的微动调焦螺旋刻度可以读出约为0.7μm. 观察结果: 20%云母片(88片)上面有典型的菱形、半菱形和六边形腐蚀坑; 29%云母片(126片)上面有腐蚀坑但形状不典型; 51%云母片(222片)上面没有腐蚀坑. 这些腐蚀坑可能记录着样品采集地域环境酸碱性的历史.

## 3 腐蚀坑的特点及成因探讨

从腐蚀坑的外形来看, 分别为菱形(图1a, 图1b)、半菱形、六边形(图1c). 这些坑的大小为几μm到几十μm. 有的坑坑壁呈现明显的阶梯形结构, 如图1b的菱形坑. 从照片上还可以看出, 坑壁切断了许多层云母, 云母层清晰可见, 呈梯形排列.

将采集到的未经实验室蚀刻的样品和实验室蚀刻过的样品上观察到的腐蚀坑形状和内部结构与文献[1]提供的照片相对比, 可以看出二者十分相似. 花岗岩中通常含有铀元素, 铀核和镭核等重原子核裂变时会放出重粒子. 重粒子在矿物中留下的损伤径迹, 在漫长的地质年代中, 有的也会受到腐蚀

性液体的腐蚀, 同样会留下微米数量级的径迹腐蚀坑. 由此可以初步推断, 这些腐蚀坑可能是重粒子穿过云母时留下的直径为纳米数量级的损伤, 在漫长的地质年代中受到地层中腐蚀性液体蚀刻形成的. 二者的差别仅在于前者的腐蚀坑密度较小, 后者的较大. 前者样品上发现腐蚀坑的最大密度为  $10^3$  个  $\cdot \text{cm}^{-2}$  的数量级<sup>[2]</sup>, 后者一般为  $10^6$  个  $\cdot \text{cm}^{-2}$  的数量级<sup>[3, 4]</sup>. 形成这些特殊形状腐蚀坑的原因和核粒子在晶体中产生的潜径迹的剖面是各向异性的, 这种各向异性造成反应性的差别<sup>[5]</sup>有关, 和入射粒子与云母解理面的夹角有关, 也和腐蚀坑形成时受到的蚀刻环境有关. 当蚀刻剂是某些酸性物质, 且垂直云母解理面入射时, 腐蚀坑形状可能是菱形. 有其它夹角时为半菱形或类似菱形. 当蚀刻剂是某些碱性物质, 且垂直入射时, 腐蚀坑形状可能是六边形. 若有其它夹角时, 形成的腐蚀坑形状可能是类似于六边形<sup>[5]</sup>. 既有菱形又有六边形腐蚀坑的云母片, 表明云母采集地域曾经有过一段时间酸性地质环境, 也曾经有过另一段时间碱性地质环境的历史. 云母片上有的有腐蚀坑, 有的没有腐蚀坑, 可能与云母片上重粒子核径迹分布的多少有关, 也与云母片所处地质环境的酸碱程度以及酸碱性维持时间的长短有关.

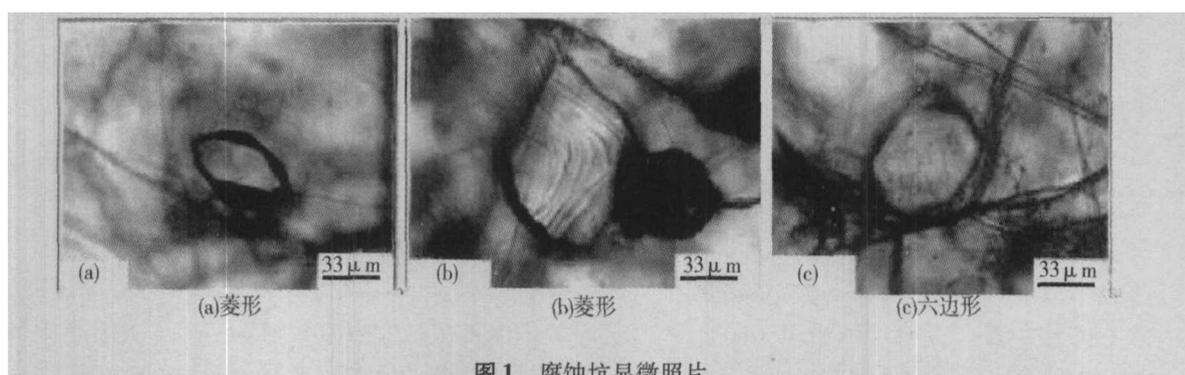


图1 腐蚀坑显微照片

Fig. 1 The micrograph of etched pits

#### 4 重粒子的来源

只有当辐射损伤的密度达到某一数值(阈值)时, 蚀刻剂才能以较快的速度与损伤反应而出现腐蚀坑. 对云母而言, 只有核电荷数  $Z \geq 10$  的粒子在云母中造成的损伤, 蚀刻剂才能以较快的速度与损伤反应而在云母中出现腐蚀坑<sup>[4]</sup>. Ne 粒子在白云母中核记录径迹的灵敏度是  $2\text{MeV}/\text{Ne}^{20}$ <sup>[4]</sup>. 天然放射性元素放出的  $\alpha$  射线和  $\beta$  射线, 次级宇宙射线中的  $\mu$  子以及热起伏造成晶格中的损伤密度都比较小, 经过蚀刻剂蚀刻要在云母中以较快的速度产生腐蚀坑是不大可能的. 我们观察的现象是: 在漫长的地质年代中, 靠地层中腐蚀性液体蚀刻使粒子留下的损伤径迹产生腐蚀坑的情况, 和实验室人工方法蚀刻是有差别的, 但是我们不能否认两种情况在事实上有可能达到一致的效果. 暂且认为与人工蚀刻的情况一样, 只有核电荷数  $Z \geq 10$  的粒子造成的损伤在漫长的地质年代中经腐蚀性液体蚀刻, 才能在云母中产生微米数量级的腐蚀坑.

在矿物中重粒子的来源有以下几种情况: 其一 裂变和发射重粒子的奇异衰变. 在这种情况下中发射的  $\text{Ne}^{24}$  和  $\text{Mg}^{24, 28}$  粒子留下的损伤径迹会在云母中产生微米数量级腐蚀坑<sup>[6]</sup>. 由于奇异衰变几率比自发裂变小, 它形成的腐蚀坑所占的比例要比自发裂变小. 在实验中还发现, 延长蚀刻时间, 可以使探测器中原来以为不会出现的径迹显现, 说明不存在明确的记录阈值<sup>[5]</sup>. 对  $\text{C}^{14}$  等较轻的重粒子, 若稍将记录阈值的条件放宽, 亦可能在云母中产生微米数量级的腐蚀坑. 但是, 我们仍然认为  $Z \geq 10$  的重粒子产生的腐蚀坑, 在一般情况下是主要的. 因为这些粒子留下的损伤径迹, 在同等条件下会最先形成腐蚀坑, 其二发射重粒子的诱发裂变, 其三反冲核. 天然放射性元素有三个放射系:  $\text{U}^{238} - \text{Pb}^{206}$ ,  $\text{U}^{235} - \text{Pb}^{207}$ ,  $\text{Th}^{232} - \text{Pb}^{208}$ . 分别发射 8, 7, 6 个  $\alpha$  粒子. 在每次  $\alpha$  衰变中, 反冲剩余原子核都获得一定的动能, 平均约为 0.1MeV 左右, 云母中会记录这种反冲剩余核留下的径迹<sup>[5]</sup>. 最新的研究反冲核径迹在云母中分布密度的资料表明, 这种密度要比我们观察到的腐蚀坑密度大的多. 它们大部分没有形成腐蚀坑的原因可能与径迹太短有关. 与蚀刻效率有关.

## 5 腐蚀性液体的来源

在一定的自然条件下(包括火山爆发、雷电、地震、天然气以及煤的燃烧、森林大火等)会发生下列化学反应过程:

$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$	(1)	$\text{S} + 3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{O}_2$	(2)
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	(3)	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	(4)
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$	(5)	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	(6)
$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	(7)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	(8)
$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF} \uparrow$	(9)	$2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{HF} \uparrow$	(10)
$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	(11)	$\text{CaSiO}_3 + 6\text{HF} = \text{CaF}_2 + \text{SiF}_4 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	(12)
$\text{NaHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	(13)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$	(14)
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	(15)	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{HO}^-$	(16)

在这些化学反应过程中若产生碱性物质,会使云母中的潜径迹扩大为微米数量级的六边形腐蚀坑.若反应中生成的是酸性物质,有的直接在地层中产生腐蚀作用,有的随雨水降落而形成酸雨(其中亚硫酸是酸雨的主要成分),会使云母中的潜径迹扩大为微米数量级的菱形腐蚀坑.这些都是重粒子在矿物中留下的潜径迹扩大为微米数量级的腐蚀坑的原因.

这些腐蚀坑记录着采集云母地域的地质环境信息,例如,有菱形腐蚀坑的云母片(如图 2A 中有两个菱形坑的云母片),说明这些云母片采集处的地质环境曾经有过一段时间是酸性的地质环境.有六边形腐蚀坑的云母片(如图 2B 中有三个六边形坑的云母片),说明这些云母片采集处的地质环境曾经有过一段时间是碱性的地质环境.既有菱形又有六边形腐蚀坑的云母片(如图 2C 中有两个菱形坑和一个六边形坑的云母片),说明云母采集地域曾经有过一段时间是酸性地质环境,也曾经有过另一段时间是碱性地质环境的历史.腐蚀坑愈深愈大说明环境的酸性或者碱性愈强,或者蚀刻的时间愈长.

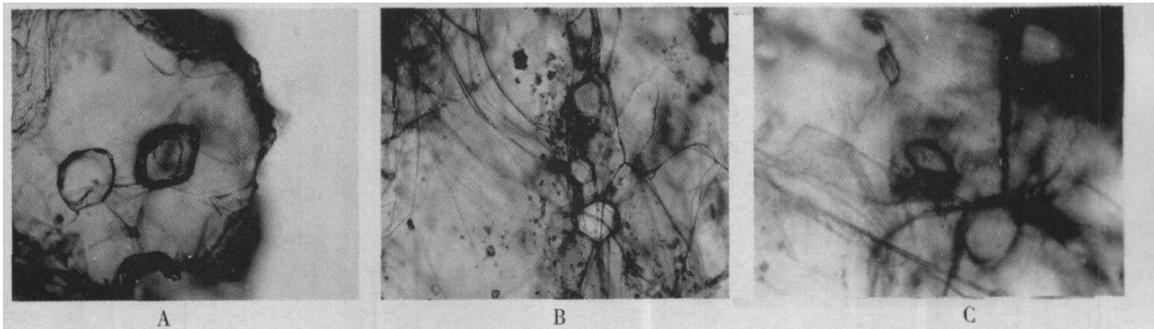


图 2 记录地质环境变化的腐蚀坑

Fig. 2 Etched pits which recorded the vicissitude of geological environment

## 6 核径迹腐蚀坑和其它原因形成空洞的区分

实际观察时需要把这些核径迹腐蚀坑和包裹体消失后留下的空洞以及其它原因留下的空洞区分开来.将要区分的对象在实验室进行蚀刻,在核径迹腐蚀坑上观察到径迹腐蚀坑出现以后,将随着蚀刻时间的延长而长大,当蚀刻到达粒子射程终点以后,由于不再发生从优蚀刻,蚀坑沿其中轴方向的蚀刻速率将等于总体蚀刻速率  $V_c$ ,此时它们的直径以  $2V_c$  速率继续扩大,因此,蚀坑将逐渐变浅,在显微镜下反差逐渐降低,以至不能从背景辨认<sup>[5]</sup>,对于包裹体留下的空洞以及其它原因留下的空洞蚀刻时,由于不存在沿某一方从优蚀刻,类似于蚀刻到粒子射程终点以后的情况,观察到的是包裹体留下的坑先是扩大,同时变浅,然后逐步消失.核径迹腐蚀坑由于在未达到粒子射程终点以前存在从优蚀刻,只要蚀刻时间不是太长(例如对白云母,在室温下用 48% 的 HF 蚀刻 10—40min),就会出现腐蚀坑变深和扩大的现象,而不会变浅,乃至逐步消失<sup>[5]</sup>.

用这种方法对观察到的一部分腐蚀坑进行区分. 将样品在室温下用 $\geq 40\%$ 的HF(扬中市江城试剂厂生产的氢氟酸)蚀刻5—12min后观察、拍照,结果如图3所示.图3a'和图3b'出现了不同程度的变深和扩大的现象,可以肯定它们是核径迹腐蚀坑.图3d'先是扩大,同时变浅,逐步走向消失,可以肯定它是包裹体留下的坑,或者是蚀刻到达粒子射程终点以后保留下来的腐蚀坑.将图3c样品在室温下用10%的NaOH蚀刻4h后观察、拍照,结果如图3c'所示,由图3c'可见,不但出现了变深和扩大的现象,而且在蚀坑底部中心出现了沿其中轴方向的蚀刻优势保留下的痕迹.也可以肯定它是核径迹腐蚀坑.由于在自然界或实验室两次蚀刻中蚀刻速率 $V_T$ 一般不同,形成蚀坑壁的斜率不同,在两次蚀刻的坑壁交界处有坑壁斜率突变现象.由此可见,图3蚀坑在其底部中心出现的沿其中轴方向的蚀刻优势留下的痕迹可能就是这个问题形成的.

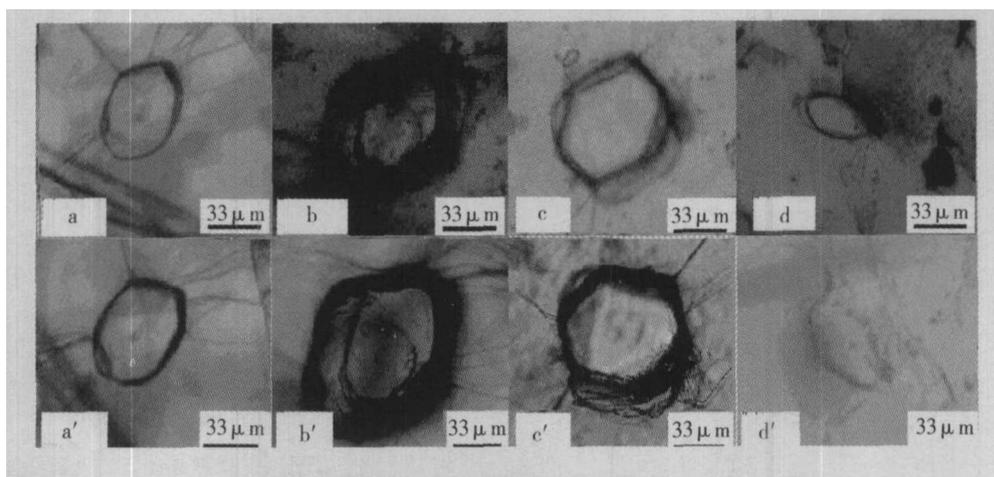


图3 腐蚀坑与空洞的区分

Fig. 3 The difference between etched pits and holes

致谢:文中涉及到地质方面的知识由我校旅游与环境学院马耀峰教授给予指导;照片是在我校生命科学院张育辉、余小平、田新华,孙润广教授指导下拍摄的.在此对这些学者们表示衷心的感谢.

#### 参 考 文 献

- [1] 杨福家,王炎森,陆福全等,原子核物理[M].上海:复旦大学出版社,1993,197—247
- [2] 杨铜锁,周兵,宇宙射线和 $\alpha$ 放射线对地质作用的影响[J].原子与分子物理学报,2003,20(4):518—524
- [3] 陈祥高,张忠奎.北京房山花岗闪长岩裂变径迹年龄测定和热史的探讨[J].科学通报,1983,28(6):357—359
- [4] 骆亿生,周郁,王兴功等,固体核径迹自动测量系统及其主要应用[J].核技术,2002,25(7):541—544
- [5] 朱润生,固体核径迹探测器的原理和应用[M].北京:科学出版社,1987,244—561
- [6] 王炎森,史福庭编著,原子核物理学[M].北京:原子能出版社,1998,156—157

## THE CAUSATION OF THE ERODED PITS OF NUCLEON-TRACKS IN MICA CONTAINED IN NATURAL GRANITE

YANG Tong-suo<sup>1</sup> YANG Wei-ping<sup>2</sup> ZHOU Bing<sup>3</sup> YANG Xin-xin<sup>3</sup> ZHANG Xing-xing<sup>4</sup>

(1) Experiment Center of Xijing College, Xi'an, 710123, China; 2) School of Chemistry & Materials Science, Xi'an, 710062, China;

3) Department of Computer Science and Engineering, Northeastern University, Qinhuangdao, 066004, China;

4) Institute of Geotechnical Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

#### ABSTRACT

In this paper, the samples of the natural mica collected at the earth's surface were observed though microscope without erosion, and some micron-sized eroded pits were found as the traditional way. The causation of these pits was analyzed and its meaning to the environment was discussed.

**Keywords:** detector of nucleon-track, mica, eroded pit, environment.