

黄土释光测年中石英的分离

陈淑娥¹, 黄春长², 李虎侯³, 付淑清¹, 任平⁴

(1. 长安大学 地球科学与国土资源学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西师范大学 旅游与环境学院, 陕西 西安 710062;
3. 首都师范大学 资源与环境学院, 北京 100037; 4. 甘肃省地矿局 第三地质调查勘察院, 甘肃 兰州 730050)

[摘要] 根据黄土样品和 40~90 μm 纯石英和长石的氢氟酸(HF)和氟硅酸(H_2SiF_6)溶蚀实验, 认为黄土样品用 40% 氢氟酸溶蚀 40 min, 尽管可以全部溶蚀掉长石, 但对石英的损失太大, 不适合黄土中石英的分离。用 30% 氟硅酸(20 mL/g)溶蚀 6 d 溶蚀分离黄土中 40~90 μm 的石英颗粒, 这样即可以溶蚀掉长石颗粒, 又对石英损失较小。石英的纯度既可用 IRSL 来检测, 也可用石英的 110 $^\circ\text{C}$ 热释光(TL)峰来检测其纯度。

[关键词] 释光测年; 石英; 分离; 溶蚀; 黄土

[中图分类号] P533 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6561(2004)02-0085-03

[作者简介] 陈淑娥(1964—), 女, 陕西西原人, 副教授, 博士, 现从事古生物地层学、第四纪年代学研究。

释光测年是第四系年代学中应用比较广泛的一种测年方法, 其测定的对象是矿物。黄土中的主要矿物为长石和石英, 是释光测年的首选矿物, 其颗粒大小从 > 500 μm 的粗砂到粘土颗粒均有出现, 这就产生了细颗粒实验技术(2~8 μm , 沉积物 4~11 μm)和粗颗粒实验技术(90~125 μm)^[1]。一般细颗粒技术研究的是多矿物混合物, 而粗颗粒技术研究的是石英或长石等单矿物, 所以要进行矿物分离。用矿物的密度、化学抗蚀性或磁性等特性, 很容易分离 100 μm (或更大)的砂粒。石英比长石重, 密度 > 2.62 g/cm³, 钾长石轻, 密度介于 2.58~2.54 g/cm³。重液分离在 TL 测年的应用首次由 Van. Mejdahl(1985)提出, 所用重液为四溴乙烷和二丙基乙二醇, 到 1988 年, 这些液体被有利于健康的重的无机盐水溶液, 如多钨酸钠代替^[2]。

石英颗粒的提纯目前通过 40% 氢氟酸溶蚀长石, 然后过筛去除小颗粒的方法获得, 溶蚀时间多为 40~50 min^[3~7]。由于黄土的粒度主要由 10~50 μm 粉砂粒所组成, 其含量一般在 45%~60%; 其次是 < 5 μm 的粘粒, 含量一般在 15%~25%, > 250 μm 的颗粒较少^[8], 很难选出足够的 90~125 μm 颗粒。所以, 笔者研究中应用的黄土粗颗粒选

用 40~90 μm 的颗粒。为了从黄土中分离出足够较纯的石英颗粒, 进行下列黄土、纯石英和钾长石的氢氟酸(HF)和氟硅酸(H_2SiF_6)溶蚀实验。

1 实验方法

把黄土样品中团块用研钵轻轻研碎, 过 66 μm 、74 μm 和 100 μm 的筛, 选取 66~74 μm 和 74~100 μm 的颗粒, 其中前者分成 2 份, 即共 3 份, 分别称重。把称过重量的样品用 5% 的稀王水洗 3 遍, 去除有机质和碳酸盐后, 通过离心分离, 倒掉清液后称重; 前两份样品每克加 40% 氢氟酸约 5 mL, 后一份每克加 40% 氢氟酸约 3 mL, 分别溶蚀 10 min, 20 min, 30 min; 然后, 用蒸馏水至少洗 3 遍至中性, 离心分离, 倒掉清液, 再称重, 计算样品经 40% 氢氟酸溶蚀造成的损失(%); 把样品低温(40 $^\circ\text{C}$)烘干后再称重, 计算样品经 5% 稀王水和 40% 氢氟酸溶蚀后共损失的重量(%); 最后, 把样品再过筛去除变小的颗粒, 再称重, 计算最终样品的损失(%). 实验结果见表 1。

取 40~90 μm 纯石英 4 份(每份 0.5 g), 每克样品加 40% 氢氟酸 10 mL, 分别溶蚀 10 min, 20 min, 40 min 和 60 min; 40~90 μm 钾长石 2 份(每份 0.5 g), 分别加 40% 氢氟酸 5 mL 和 20% 氢氟酸 10 mL, 溶蚀 10 min 和 60 min。最后, 用清水冲洗

至中性, 低温(40 ℃)烘干后称重, 计算氢氟酸溶蚀的样品量。

表 1 黄土样品的氢氟酸溶蚀实验

实验参数	粒径/ μm		
	66~74	66~74	74~100
加 40% 氢氟酸/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	5	5	3
40% 氢氟酸溶蚀时间/min	10	20	30
40% 氢氟酸溶蚀损失/%	45.7	50.4	40.4
烘干后损失/%	69.7	74.4	61.6
过筛后损失/%	94.4	93.9	84.4

另取 40~90 μm 纯石英和钾长石各 3 份(每份 0.5 g), 每克样品分别加 30% 氟硅酸 15 mL 和 20 mL、15% 氟硅酸 40 mL, 溶蚀 6 d; 40~90 μm 钾长石 0.5 g, 加 30% 氟硅酸 15 mL, 把长石溶蚀完。最后用水冲洗干净, 并烘干称重, 计算钾长石和石英经氟硅酸溶蚀含量(表 2)。

表 2 石英和长石的溶蚀实验

Table 2 Results of quartz and feldspar etched in hydrofluoric acid and fluorosilicic acid				
酸的类型 及含量/%	加酸量 /($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	溶蚀时间 /min	溶蚀损失/%	
			钾长石	石英
氢氟酸 40	10	10	3 min 几乎溶完	40.60
氢氟酸 40	10	20		44.60
氢氟酸 40	10	40		51.20
氢氟酸 40	10	60		59.40
氢氟酸 20	20	60	100	

酸的类型 及含量/%	加酸量 /($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	溶蚀时间 /d	溶蚀损失/%	
			钾长石	石英
氟硅酸 30	15	6	85.2	28
氟硅酸 30	20	6	92.4	32.8
氟硅酸 15	40	6	83.2	25.4
氟硅酸 30	30	3	几乎溶完	

2 实验结果

从表 1 可以看出, 66~74 μm 的黄土样品用 40% 氢氟酸(5 mL/g)溶蚀 10 min, 损失了 45.7%; 溶蚀 20 min, 损失了 50.4%。74~100 μm 的黄土样品用 40% 氢氟酸(3 mL/g)溶蚀 30 min, 损失了 40.4%。过筛去除变小的颗粒, 分别仅剩 5.6%, 6.1% 和 15.4%。可见, 黄土样品用 HF 溶蚀提纯石英, 对石英的损失较大。

对于 40~90 μm 纯石英, 当用 40% 氢氟酸溶蚀

时(10 mL/g), 溶蚀量与溶蚀时间成线性响应(图 1)。溶蚀 10 min, 20 min, 40 min 和 60 min, 石英分别损失了 40.6%, 44.6%, 51.2% 和 59.4%, 与黄土的氢氟酸溶蚀结果相近。钾长石用 40% 氢氟酸溶蚀不到 3 min, 几乎溶完, 当加一倍水稀释后, 约 60 min 溶完。说明用氢氟酸溶蚀去除钾长石时, 溶蚀时间与氢氟酸浓度有关。

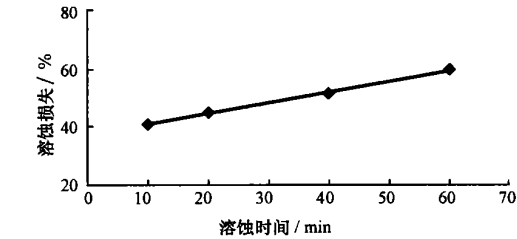


图 1 石英(40~90 μm)氢氟酸溶蚀量与溶蚀时间的线性响应

Fig 1 Response of quantity of quartz etched away in hydrofluoric acid to etched time

当用氟硅酸溶蚀 40~90 μm 的石英和长石时, 石英的损失相对较小。30% 氟硅酸(20 mL/g)溶蚀 6 d 后, 钾长石损失了 92.4%(残留的主要是氟化物), 而石英只溶蚀了 32.8%(见表 2), 且石英和钾长石的溶蚀量与氟硅酸的浓度有关。随着浓度的降低, 溶蚀量减少。

所以, 对于黄土样品, 如提取 40~90 μm 的石英颗粒, 用 30% 的氟硅酸(20 mL/g)溶蚀约 6 d, 最后加稀盐酸去除氟化物, 即可获得较纯的石英颗粒。其纯度可用 IRSL 测量来检测^[9~11]。图 2 为黄土样品通过 30% 氟硅酸(20 mL/g)溶蚀 6 d 后, 分离出的 40~90 μm 石英颗粒的 IRSL 信号, 基本接近背景值。

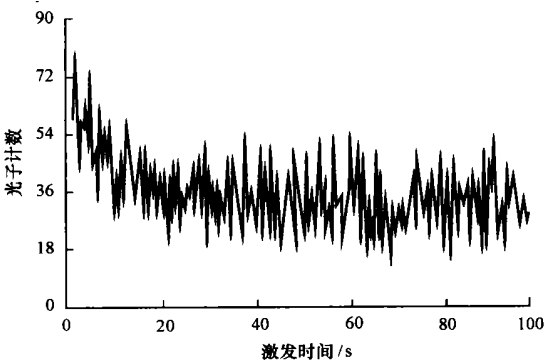


图 2 黄土样品经氟硅酸溶蚀分离的石英的红外光释光信号

Fig. 2 IRSL signal of quartz separated from loess by etched in fluorosilicic acid

亦可用石英的 110 °C 热释光(TL)峰来检测其纯度。图 3A 为未经氢氟酸或氟硅酸溶蚀的黄土细颗粒样品的 110 °C TL 峰, 图 3B 为同一样品经氟硅酸溶蚀获得 40~90 μm 的石英颗粒的 110 °C TL 峰, 后者为典型的石英的 110 °C TL 峰。说明用此法分离的石英基本不含长石。如果长石没有被氟硅酸溶蚀完, 可加 40% 氢氟酸再溶蚀 5 min 左右。

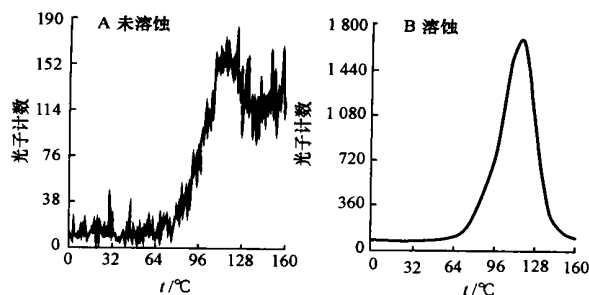


图3 石英的 110 °C TL 峰

Fig. 3 110 °C TL peak of quartz(A. not etched; B. etched)

3 结论

通过上述实验可以看出, 对于黄中石英颗粒的分离, 用 40% 氢氟酸溶蚀 40 min 尽管可以全部溶蚀掉长石, 但对石英的损失太大, 不适合黄土中石英的分离。用 30% 氟硅酸(20 mL/g)溶蚀约 6 d, 溶蚀分离黄土中的石英颗粒, 即可以溶蚀掉长石颗粒, 又对石英的损失较小。石英的纯度既可用 IRSL 测量来检测, 也可用石英的 110 °C 热释光(TL)峰来检测其纯度。但这种方法对石英溶蚀的厚度是多少, 还有没有 α 剂量的影响, 因受实验条件的限制, 还有待进一步研究。

Separation of quartz from loess in luminescence dating

CHEN Shu-e¹, HUANG Chun-chang², LI Hu-hou³, FU Shu-qing¹, DING Sa-ping⁴

(1. School of Earth Sciences and Resources Management, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. College of Tourism and Environment Sciences, Shaanxi Normal University, Xi'an 710054, China; 3. Capital Normal University, Beijing 100037, China; 4. Third Survey Institute of Gansu, Lanzhou 730050, China)

Abstract: When quartz fraction is cleaned of feldspar grains by etching in concentrated HF for 40 min, more quartz fraction is etched away, and this method may be not suitable for the purity of quartz in loess. As quartz fraction in loess is separated by the tedious process of etching with fluorosilicic acid for about 6 days 20 ml 30% fluorosilicic acid per gram, not only the feldspars in loess can be removed completely, but also less quartz is etched away. The purification of quartz can be checked up not only by IRSL, but also by 110 °C TL peak of quartz.

Key words: luminescence dating; quartz; separation; etch; loess

[参 考 文 献]

- [1] Aitken M J. Thermoluminescence Dating[M]. London: Academic Press, 1985.
- [2] Wintle A G. Luminescence dating: Laboratory Procedures and Protocols[J]. Radiation Measurements, 1997, 27: 769~817.
- [3] 李虎侯. 热释光断代[M]. Scientist Press International, Inc. 1999.
- [4] 王维达. 考古物质的热释光测定年代[A]. 王维达主编. 中国热释光与电子自旋共振测定年代研究[C]. 北京: 中国计量出版社, 1997. 58~92.
- [5] Bailey S D, Wintle A G, Duller G A T, et al. Sand deposition during the last millennium at Aberffraw, Anglesey, North Wales as determined by OSL of quartz[J]. Quaternary Science Reviews, 2001, 20: 701~704.
- [6] Folz E, Bodu P, Bonte P, et al. OSL dating of fluvial quartz Le Closeau a Late Paleolithic site near Paris— comparison with ¹⁴C chronology[J]. Quaternary Science Reviews, 2001, 20: 927~933.
- [7] Radtke U, Janotta A, Hilgers A, et al. The potential of OSL and TL for dating Lateglacial and Holocene dune sand tested with independent age control of the Laacher See tephra(12 880 a) at the Section 'Mainz-Gonsenheim' [J]. Quaternary Science Reviews, 2001, 20: 719~724.
- [8] 刘东生. 黄土与环境[M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [9] Smith B W, Rhodes E J, Stokes S, et al. The Optical Dating of sediments using quartz[J]. Radiat. Prot. Dosim., 1990, 34: 75~78.
- [10] Murray A S. Incomplete stimulation of luminescence in young quartz sediments and its effect on the regenerated signal[J]. Radiation Measurements, 1996, 26: 221~231.
- [11] Folz E, Bodu P, Bonte P, et al. OSL dating of fluvial quartz Le Closeau a Late Paleolithic site near Paris— comparison with ¹⁴C chronology[J]. Quaternary Science Reviews, 2001, 20: 927~933.

[英文审定: 杨家喜]