

GIULIO BIGAZZI (*) e GIORGIO FERRARA (*)

DETERMINAZIONE DELL'ETÀ DI ZIRCONI CON IL METODO DELLE TRACCE DI FISSIONE

RIASSUNTO. — Allo scopo di studiare l'applicabilità del metodo delle « tracce di fissione » per la misura dell'età delle rocce giovani, è stata presa in esame la possibilità di utilizzare gli zirconio che hanno generalmente un alto contenuto di uranio e sono presenti come minerale accessorio in molti tipi di rocce.

Tre campioni di questo minerale sono stati datati; i risultati ottenuti, confrontati con i dati già disponibili in letteratura, fanno ritenere che il metodo delle « tracce di fissione » possa essere applicato con successo agli zirconio in un vasto intervallo di età; questo metodo inoltre può fornire, applicato insieme agli altri metodi radiometrici di misura, informazioni sulla storia geologica del campione.

Introduzione.

Il metodo delle « tracce di fissione » per la determinazione dell'età di un minerale consiste, come è noto (PRICE and WALKER, 1963; FLEISCHER and PRICE, 1964a), nella misura della frazione dell' U^{238} in esso contenuto che ha subito la fissione spontanea. I frammenti prodotti dalla fissione dell'atomo di uranio lasciano lungo il loro percorso un danno permanente che può essere reso visibile ad un comune microscopio ottico trattando i minerali con opportuni reagenti chimici.

Dopo questo attacco chimico, si possono osservare sulle superfici dei campioni le « tracce fossili », ognuna delle quali testimonia un evento nucleare di fissione. La densità delle « tracce fossili » è molto variabile: essa dipende dall'età del minerale e dal suo tenore in uranio; la misura di quest'ultima quantità comporta generalmente procedimenti piuttosto complicati, data la bassissima concentrazione di uranio della maggior parte dei minerali utilizzati.

(*) Laboratorio Ricerche Radiometriche applicate alla Geocronologia e alla Paleoeologia - C.N.R., Pisa.

Il metodo, relativamente semplice, generalmente adottato per evitare questo inconveniente, consiste nell'esposizione dei campioni in esame ad una dose nota di neutroni termici servendosi di un reattore nucleare. I neutroni inducono la fissione dell' U^{235} , presente in natura in rapporto costante con l' U^{238} ; ogni fissione indotta è testimoniata da una « traccia » latente che è possibile rendere visibile con lo stesso procedimento chimico usato per la rivelazione delle « tracce fossili ».

Dopo l'irraggiamento al reattore ed il nuovo attacco chimico, la misura della densità delle « tracce indotte » permette di risalire alla concentrazione di uranio del minerale, e quindi alla sua età, che è data dalla relazione:

$$T = \frac{\Phi \sigma}{\lambda_f \eta} \frac{\varrho_f}{\varrho_i}$$

dove: T = età in anni;

Φ = dose di neutroni termici (neutroni/cm²);

σ = sezione d'urto dei neutroni per la fissione dell' U^{235}
($5,82 \times 10^{-22}$ cm²);

λ_f = costante di decadimento per la fissione spontanea dell' U^{238}
($6,85 \times 10^{-17}$ anni⁻¹; FLEISCHER and PRICE, 1964 b);

η = rapporto tra le concentrazioni di U^{238} e U^{235} (137,7);

ϱ_f = densità delle « tracce fossili »;

ϱ_i = densità delle « tracce indotte ».

Osservando questa formula si può notare che la misura dell'età T dipende soltanto dalla determinazione del rapporto tra la densità delle « tracce fossili » e delle « tracce indotte ».

In questo lavoro ci siamo posti il problema della datazione delle rocce giovani, che riveste grande interesse per le difficoltà che in questo caso si possono incontrare nell'applicazione dei metodi del Rb/Sr e del K/Ar. A questo proposito è necessario scegliere i minerali più ricchi di uranio, che danno la garanzia di contenere un numero di « tracce fossili » sufficiente per la misura. Si prestano molto bene gli zirconi che, oltre a contenere quantità relativamente elevate di uranio, sono abbastanza comuni come minerali accessori, anche se in piccole quantità, in numerosi tipi di rocce. Abbiamo preso in esame tre campioni di questo minerale. Ogni campione era costituito da circa duecento cristalli di piccole dimensioni (circa 100 μ di lunghezza).

Tecnica di misura e risultati sperimentali.

In letteratura sono descritti alcuni metodi per la rivelazione delle tracce di fissione negli zirconi (FLEISCHER et al., 1964; NAESER, 1969). Per attaccare chimicamente il minerale in oggetto abbiamo usato il reagente indicato da FLEISCHER et al. nel lavoro citato, ma a temperatura più bassa e per tempi di attacco più lunghi: un certo numero di zirconi sono stati immersi in un erogio di platino contenente acido fosforico con aggiunta di anidride fosforica, la temperatura del bagno era di circa 410°C. Provando vari tempi di attacco siamo giunti alla conclusione che per rendere visibili tutte le tracce che attraversano la superficie dei cristalli è necessario che l'immersione nell'acido non sia più breve di un'ora.

Attacchi di durata maggiore determinano soltanto un aumento nelle dimensioni delle tracce, senza innalzarne sensibilmente il numero, mentre una durata più breve dell'attacco permette la rivelazione di un numero limitato di tracce. In genere, dopo l'azione dell'acido, gli zirconi si presentano coperti da una sottile patina che ne rende difficile l'esame; probabilmente questo fenomeno è dovuto alla dissoluzione di piccole quantità di altri minerali presenti come impurezze nei campioni.

E' possibile eliminare questo inconveniente immergendo i cristalli attaccati in una miscela di H_2SO_4 e HF e riscaldando. In fig. 1 è visibile un cristallo di zirconio trattato con il procedimento descritto.

Per ottenere la misura delle densità delle « tracce fossili » e delle « tracce indotte », è necessario che gli zirconi, trattati con il metodo descritto, vengano irraggiati con neutroni termici e quindi nuovamente attaccati: questo secondo attacco rivela le tracce dovute alla fissione indotta dell' U^{235} , oltre ad aumentare ulteriormente le dimensioni delle « tracce fossili » sviluppate prima dell'irraggiamento. A questo punto le « tracce indotte » si distinguono dalle « fossili » per le loro dimensioni più piccole. Un conteggio al microscopio dei due tipi di tracce permette di risalire all'età dei campioni in esame.

Durante l'irraggiamento è necessario che ogni singolo cristallo non sia a contatto con gli altri, per essere certi che le tracce indotte che saranno osservabili sulla sua superficie siano dovute esclusivamente alla fissione dell' U^{235} in esso contenuto. Questo può essere ottenuto immergendo gli zirconi in una resina sintetica dal contenuto di uranio trascurabile rispetto al minerale.

La dose di neutroni deve essere scelta in precedenza per facilitare il conteggio successivo all'irraggiamento; infatti una dose eccessiva provocherebbe un numero di tracce troppo elevato: si rischierebbe in questo caso di perdere conteggi per la sovrapposizione delle figure di attacco tra di loro; viceversa un irraggiamento debole potrebbe deter-

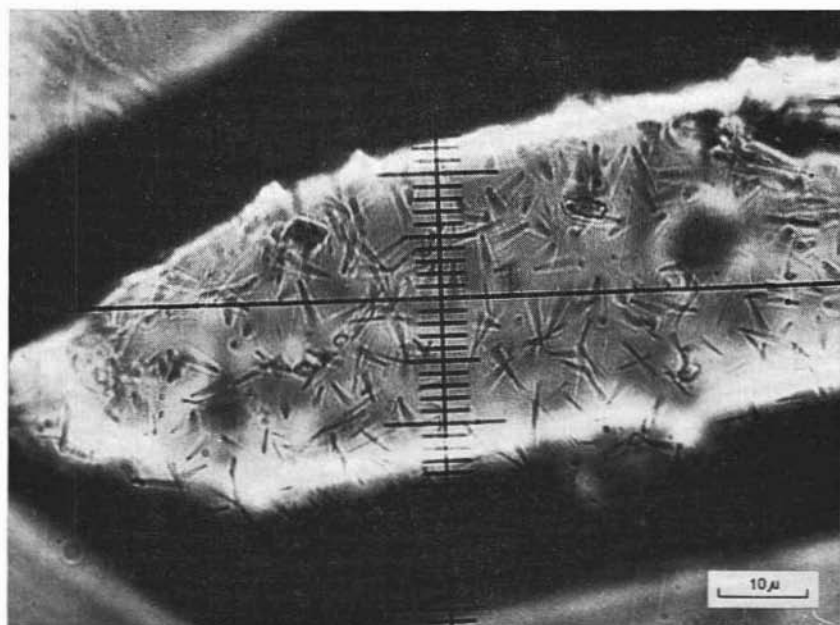


Fig. 1. — Tracce fossili sulla superficie di un cristallo di zircone; attacco chimico di 60' in H_3PO_4 alla temperatura di $\sim 410^\circ C$.

minare una densità di eventi nucleari troppo bassa per permettere la misura. La necessità della scelta della dose di neutroni normalmente non costituisce un ostacolo: è sufficiente conoscere, entro larghi limiti, l'ordine di grandezza dell'età dei campioni. In questo caso la formula data nell'introduzione per il calcolo dell'età di un minerale può essere usata per determinare la dose per l'irraggiamento dei campioni: basta porre al posto della densità di « tracce indotte » quella desiderata e al posto dell'età quella indicativa. Qualora non si disponesse di nessuna informazione è consigliabile irraggiare varie porzioni del campione con

dosi differenti, per esempio con 1×10^{13} neutroni/cm², 5×10^{14} neutroni/cm², 1×10^{17} neutroni/cm²; queste tre dosi permettono in generale la misura di qualunque età compresa tra le decine di migliaia e i miliardi di anni.

Per mezzo della tecnica descritta abbiamo datato tre campioni di zircone provenienti rispettivamente dalle sabbie di Nettuno (Lazio), dal granito del Monte Capanne dell'Isola d'Elba e dalle vulcaniti di S. Vincenzo (Toscana). I risultati ottenuti sono esposti nella tabella. La scelta dei campioni per questo lavoro è stata fatta in base alle informazioni che già possedevamo su di essi, in modo da coprire un vasto intervallo di età.

Discussione dei risultati e conclusioni.

I risultati ottenuti nella datazione degli zirconi con il metodo delle « tracce di fissione » sono piuttosto soddisfacenti se confrontati con i valori di età disponibili in letteratura. Il dato relativo agli zirconi « Nettuno » è importante per il fatto che il campione è molto recente; questo ci permette di ritenere di avere a disposizione un metodo di datazione che può essere applicato con successo per la misura di età molto giovani, quando si disponga del minerale adatto. Il solo dato con cui il nostro risultato può essere confrontato è stato ottenuto con il metodo dell'Ionio/Uranio (CERRAI et al., 1965); l'età ottenuta nel lavoro citato, 43000 ± 5000 anni, è basata sull'ipotesi che l'ilmenite e gli zirconi delle sabbie di Nettuno appartengano ad una stessa eruzione vulcanica. Il nostro nuovo valore di età, in accordo con il precedente entro i limiti degli errori sperimentali, conferma questa ipotesi e l'estrema giovinezza delle rocce dovute alle ultime eruzioni dei vulcani del gruppo dei Monti Albani.

Nel caso degli zirconi « Elba », provenienti dal granito del Monte Capanne, il valore di età ottenuto con il metodo delle « tracce di fissione » può essere confrontato con una numerosa serie di dati già pubblicati (FERRARA et al., 1961; EBERHARDT and FERRARA, 1962; EVERNDEN and CURTIS, 1965) dai quali risulta come l'età della messa in posto del granito di M. Capanne sia di 7 MA.

Il valore calcolato con il metodo delle « tracce di fissione » sugli zirconi, è sostanzialmente in buon accordo con i dati ottenuti con gli

altri metodi di datazione sull'età del granito di Monte Capanne, soprattutto se si tiene conto che il fenomeno del «fading» delle tracce si verifica in questo minerale a temperature piuttosto elevate (FLEISCHER et al., 1965). Tenendo presente questo fatto, non deve stupire la tendenza del dato dell'età delle «tracce di fissione» ad essere più elevato di quello ottenuto applicando gli altri metodi radiometrici di misura; la deviazione osservata, se non è dovuta soltanto ad errori di misura, potrebbe essere la testimonianza del lungo periodo di raffreddamento della roccia di provenienza del campione.

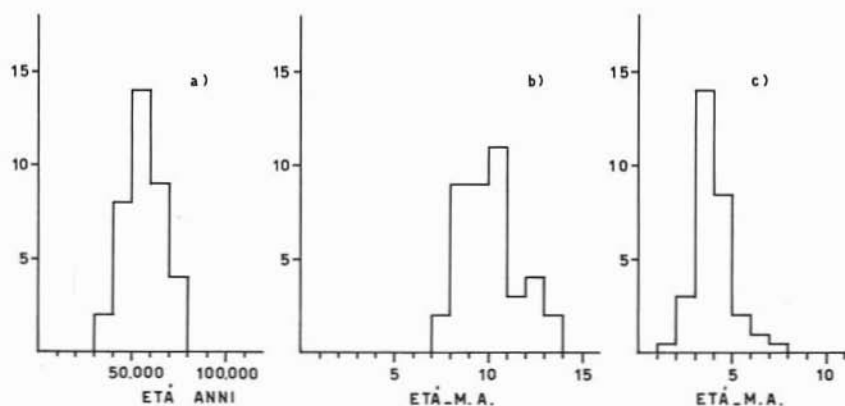


Fig. 2. — Distribuzione dei cristalli di zirconio in funzione dell'età.

a) zirconio « Nettuno » - b) zirconio « Elba » - c) zirconio « S. Vincenzo »

Nel caso degli zirconio « S. Vincenzo » otteniamo un valore di età che differisce da quello ottenuto con il metodo del K/Ar per una quantità di poco maggiore dei limiti degli errori sperimentali. Il valore ricavato in precedenza da BORSI et al. (1967) è di $4,7 \pm 0,14$ MA; la nuova età, $3,7 \pm 0,6$ MA, risultato della datazione eseguita su un minerale differente e con un altro metodo di misura, anche se non conferma esattamente il valore calcolato con il metodo dal K/Ar, non se ne discosta in modo eccessivo. Riteniamo che la differenza osservata sia da imputare soltanto ad errori di misura, senza dare adito ad altre interpretazioni.

In conclusione possiamo dire che i dati sperimentali ci fanno ritenere valido il metodo delle « tracce di fissione » applicato agli zirconi per la misura di età molto giovani. Il confronto con i dati ottenuti con l'uso degli altri metodi di datazione apre molte prospettive: può dare informazioni sul raffreddamento che ha accompagnato la messa in posto delle rocce di provenienza dei campioni, o su eventuali fenomeni termici o metamorfici che possano essersi verificati successivamente, tenendo conto della differente sensibilità dei vari minerali e dei vari metodi di misura a questi eventi naturali.

TABELLA.

Campione	Irraggiamento neutroni/cm ²	Cristalli esaminati	Tracce fossili	Tracce indotte	Età tracce di fissione	Età altri metodi radiometrici
Zirconi « Nettuno »	$1,6 \times 10^{12}$	37	813	1398	56.000 ± 9.000 anni	43.000 ± 5.000 anni
Zirconi « Elba »	$1,2 \times 10^{15}$	40	298	2101	$10 \pm 1,5$ m.a.	7 m.a.
Zirconi « S. Vincenzo »	$2,9 \times 10^{14}$	31	269	1315	$3,7 \pm 0,6$ m.a.	$4,7 \pm 0,14$ m.a.

Offre inoltre la possibilità di avere alcuni dati che gli altri metodi raramente consentono di ottenere: per esempio, dato che per ogni cristallo misuriamo il numero delle « tracce fossili » ed « indotte », si ha per il singolo zircone il suo valore di età, sia pure affetto da notevole errore sperimentale per lo scarso numero di eventi nucleari rivelabili su un solo cristallo. L'istogramma che rappresenta la distribuzione dei cristalli in funzione della loro età può indicare l'eventuale presenza di più generazioni di zirconi; nei casi da noi esaminati in questo lavoro i campioni ubbidiscono a distribuzioni unimodali, entro i limiti degli errori (vedi fig. 2).

Va detto che la tecnica descritta non è molto semplice, soprattutto per le difficoltà che presenta l'attacco chimico a causa della elevata

temperatura necessaria per la rivelazione delle tracce; tuttavia si trae grande vantaggio dal fatto che la quantità di minerale necessaria per la misura è minima: nel nostro caso circa 200 cristalli sono stati sufficienti per ottenere il valore di età per ciascun campione.

Gli Autori desiderano ringraziare il Dr. A. Lo Moro e i laboratori del CAMEN di S. Piero a Grado (Pisa) per la gentile collaborazione offerta per l'irraggiamento dei campioni. Ringraziano inoltre il Sig. Piero Agostini per l'accurata esecuzione dei disegni.

BIBLIOGRAFIA

- BORSI S., FERRARA G., TONGIORGI E. (1967) - *Determinazione con il metodo del K/Ar delle età delle rocce magmatiche della Toscana*. Boll. Soc. Geol. It., 86, 403-410, 2 figg., 2 tabb., Roma.
- CERRAI E., DUGNANI-LONATI R., GAZZARRINI F., TONGIORGI E. (1965) - *Il metodo Ionio/Uranio per la determinazione dell'età di minerali vulcanici recenti*. Rendiconti della Società Mineralogica Italiana. Anno XXI, 47-62, Pavia.
- EBERHARDT P., FERRARA G. (1962) - *Confirmation of the absolute age of the Granodiorite outcrop in Elba island with Potassium/Argon measurements*. Nature, 196, n. 4855, 665-666, St. Albans.
- EVERNDEN J. F., CURTIS G. H. (1965) - *Potassium/Argon dating of late cenozoic rocks in East Africa and Italy*. Current Anthropology, 6 (4), 343-385, 3 figg., 10 tabb.
- FERRARA G., HIRT B., MARINELLI G., TONGIORGI E. (1961) - *Primi risultati sulla determinazione con il metodo del Rubidio/Stronzio dell'età di alcuni minerali dell'Isola d'Elba*. Boll. Soc. Geol. It., 80, 1-6, 1 tab., Pisa.
- FLEISCHER R. L., PRICE P. B. (1964a) - *Techniques for geological dating of minerals by etching of fission fragment tracks*. Geoch. et Cosmochim. Acta, 28, 1705.
- FLEISCHER R. L., PRICE P. B. (1964b) - *Decay constant for spontaneous fission of U^{238}* . Phys. Rev., 133 B, 63.
- FLEISCHER R. L., PRICE P. B., WALKER R. M. (1964) - *Fission track ages of zircons*. J. Geoph. Res., 69, 4885.
- FLEISCHER R. L., PRICE P. B., WALKER R. M. (1965) - *Effects of temperature, pressure and ionization of the formation and stability of fission tracks in minerals and glasses*. J. Geoph. Res., 70, 1497.
- NAESER C. W. (1969) - *Etching fission tracks in Zircons*. Science, 165, 388.
- PRICE P. B., WALKER R. M. (1963) - *Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals*. J. Geophys. Res., 68, 4847.

Interventi

A. Taddeucci: L'apatite dovrebbe prestarsi a datazione con le tracce di fissione, dato che contiene uranio in forti quantitativi ed è facilmente attaccabile.

G. Bigazzi: Sono state datate anche le apatiti. In questo lavoro ci siamo occupati degli zirconi perchè il loro contenuto in uranio può essere maggiore di quello delle apatiti e ci fa ritenere di poter misurare età anche più basse che con le apatiti.

C. Garavelli: Poichè è noto che una delle variabili sperimentali meno facili a controllare è data dall'intensità del flusso dei neutroni (incluso il rapporto fra neutroni termici e neutroni veloci), vorrei sapere:

- a) Quanto l'imperfetta conoscenza di detta variabile strumentale può influire sui limiti di errore;
- b) Se i recenti progressi nella costruzione dei reattori pulsati lasciano sperare in una sostanziale riduzione della suddetta eventuale sorgente di errore;
- c) I valori dei flussi di neutroni termici occorrenti per l'applicazione del metodo, ed in particolare se generatori di neutroni con flussi piuttosto modesti (ordine di 10^{10} - 10^9) potrebbero venire utilizzati al riguardo.

G. Bigazzi: Una delle maggiori sorgenti di errore è dovuta proprio all'errore nella determinazione della dose di neutroni che può portare in alcuni casi anche ad errori dell'ordine del 10%.

M. Fornaseri: Chiede notizie circa la provenienza degli zirconi delle sabbie di Nettuno. Vi sono buone ragioni per ritenere che detti zirconi ed anche altri minerali che compaiono in queste sabbie non provengano dal disfacimento di rocce in posto o nelle immediate vicinanze ma possano provenire da formazioni relativamente più recenti, ad esempio dai « peperini » di Albano e di Nemi.

G. Bigazzi: L'importanza del lavoro è sostanzialmente metodologica; ma nel caso di Nettuno lo studio andrebbe approfondito sepa-

rando gli zirconi dalle possibili rocce di provenienza degli stessi per conoscerne l'origine.

M. Mittenperger: Penso di essere in grado di rispondere al quesito posto dal prof. Fornaseri in ordine all'origine e provenienza dei minerali della sabbia di Nettuno. L'origine immediata ed attuale della sabbia è uno straterello in corso di erosione, straterello che ha la medesima composizione della sabbia in questione ed è contenuto nella serie consolidata del Quaternario che costituisce la falesia della spiaggia. In particolare, questo straterello è sovrapposto ad un banco argilloso e sottoposto ad una panchina ad abbondante cemento carbonatico. Per quanto attiene alla provenienza prima di questi minerali, alcune verifiche effettuate sul « peperino » dei vulcani Albani hanno permesso di riconoscere che questa formazione piroclastica è quella che in maggior misura ha contribuito alla costituzione mineralogica della sabbia di Nettuno.

E. Jäger: Mi sembra di osservare nel campione dell'Elba una distribuzione più bimodale che unimodale.

G. Bigazzi: Lo scarso numero totale di cristalli non permette di dire se la distribuzione negli zirconi dell'Elba tenda ad essere bimodale.

G. Rigault: Vengono adoperati durante l'irraggiamento degli standard per diminuire l'errore nella dose di neutroni?

G. Bigazzi: La determinazione della dose di neutroni viene eseguita irraggiando insieme ai campioni degli standard costituiti da minerali dal contenuto di uranio noto.

G. Belluomini: $\frac{Q_v}{Q_i}$ viene determinato su ogni singolo cristallino di zircone?

G. Bigazzi: Sì.