

# 释光断代相关矿物样品的三维热释光谱\*

兰婷婷, 谭志坚, 张纯祥, 罗达玲, 唐强  
(中山大学物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275)

**摘要:**天然矿物的释光常应用于地质年代测定。选择几种有代表性的天然矿物,如石英、钾长石、钠长石和莫来石等样品,测定了三维热释光谱图。实验观察到石英样品发光波长位于350 nm到600 nm范围,发光主要是低温峰,其中江西广丰的石英样品发光较弱,而甘肃崆峒山的石英样品的发光较强,显示矿物的发光特性与样品来源相关。长石样品的热释光发光峰组成复杂,从300 nm到750 nm范围均有发光,且具有明显的高温发光峰。实验结果也显示出钠长石和钾长石样品具有不同的发光特征。石英和长石的发光波长均较宽,且覆盖检测滤光片的波长范围,因此对测年结果产生较大的影响,而莫来石样品的发光强度较弱,且主要发光波长大于600 nm,其发光对年代测定影响较小。

**关键词:**石英;长石;莫来石;热释光

**中图分类号:** O483; TL818.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2013)05-0014-05

## Three-dimensional Thermoluminescence Spectra of Mineral Samples in TL and OSL Dating

LAN Tingting, TAN Zhijian, ZHANG Chunxiang, LUO Daling,  
LIU Xiaowei, TANG Qiang

(School of Physics Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** TL (thermoluminescence) and OSL (optical stimulated luminescence) of mineral samples are often used to geological dating. The 3D thermoluminescence spectra of several kinds of mineral, such as quartz, potassium feldspar, sodium feldspar and mullite were measured. For the samples of quartz, the wavelengths are ranged from 350 nm to 600 nm, and mainly low temperature glow peaks are observed. The results show that luminescence intensity of quartz from Jiangxi is weaker than that from Gansu, it means that the luminescence characteristics depend on the sample region. The TL peaks of feldspar are rather complex, the wavelength is ranged from 300 nm to 750 nm, and the high temperature peaks are observed. The wavelengths of quartz and feldspar are rather broad and cover the detectable scope of the optical filter, hence quartz and feldspar can contribute more thermoluminescence in geological dating than that of mullite.

**Key words:** quartz; feldspar; mullite; TL

释光测年方法是20世纪60年代发展起来的一种考古及地质年代学方法。自然界产生释光信号的矿物主要有石英、长石等,其释光光谱特性和剂量响应特性,决定了释光测年的应用。从70年代开始,用热释光测定被烧过的燧石、石块和方解石、

火山熔岩等的年代。由于不同矿物晶体对电离辐射响应的复杂性,以及沉积物类型和沉积物的沉积环境因地而异,热释光测年目前仍是有待进一步改进和完善的方法<sup>[1]</sup>。

石英是地球表面分布最广的矿物之一,其物理

\* 收稿日期: 2012-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10505033); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2010300003161457); 广东省自然科学基金资助项目(10151030005000000)

作者简介: 兰婷婷(1988年生),女;研究方向:辐射剂量学;通讯作者:唐强;E-mail: ststq@mail.sysu.edu.cn

性质和化学性质均十分稳定。由于石英晶体对辐射能量的敏感性，以及其所贮存的辐射能量又能在受到热激发之后产生热释光，自然就很受重视。利用石英的热释光特性产生了两种类型的年代测定技术，以375℃高温峰的长期稳定性为基础的累加剂量法和以110℃峰对辐射灵敏度的增长为基础的前剂量法，后者主要是以研究的对象存在年龄较小的样品，一般小于1000年，前者更有利于测定更大年龄的样品。

由于不同矿物的热释光灵敏度不同，测试样品如果不是纯净的石英颗粒，而含有一定数量的杂质，则其年龄测定结果就会受到很大影响，其中长石颗粒就是普通存在的和对测量结果影响最显著的矿物杂质之一。长石是多种结晶硅酸盐矿物的总称，是自然界中常见的矿物。据统计，地表的各种岩石中，约有一半属于长石族矿物，即由K、Na等组成的铝硅酸盐矿物，其化学成分和矿物结构都很复杂，它也是黄土中的主要矿物之一。长石普遍存在和各类长石的释光信号不尽相同，使得其对年代测定的影响值得研究。

瓷器的主要成分为石英和莫来石。莫来石是石英和粘土在高温中生成的晶体，赋予瓷器较高的机械强度和化学稳定性，并能增加坯体的半透明性，是配制白釉的良好原料。莫来石成分在瓷器中占有相当大的比例，有的甚至高于50%。目前的分离技术还不能把瓷器中的石英与莫来石分开。石英的光释光特性比较稳定，而对莫来石的研究还非常少<sup>[2]</sup>，因此，其光释光信号的强度直接影响瓷器测年的灵敏度，其热释光信号对年代测量的影响，亦值得研究。

由于矿石晶体的热释光光谱特性是由晶体中的缺陷结构决定，包括晶体的本征点缺陷和杂质形成的缺陷复合体。因此，不同来源的矿石具有性质各异的发光谱，反映出矿石内部微观结构存在着差别。了解所选用的矿石晶体的热释光三维光谱，研究各种矿物发光谱的特点，对于测年工作中正确地选择滤光片和激发光波长具有重要意义。

## 1 材料与方法

本文选择石英、钾长石、钠长石和莫来石矿物样品进行三维热释光谱的研究，其中石英样品采自江西广丰和甘肃崆峒山地区，钠长石和钾长石样品均取自新疆阿尔泰地区，莫来石样品采自西安陶瓷厂1992年烧制合成的莫来石。样品均磨碎后使用，其颗粒大小约为100~200 μm。

采用丹麦进口的Riso TL/OSL-15B/C释光测量仪上的<sup>90</sup>Sr（源在室温下将样品辐照。采用热释光三维光谱自动测量仪测试样品的热释光发光谱<sup>[3]</sup>，升温速率均为5℃/s。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 石英的热释光发光谱

石英主要成分是二氧化硅，常含有少量杂质成分如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等。当Al<sup>3+</sup>取代Si<sup>4+</sup>时，通常还伴随着Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等间隙离子进行电荷补偿，而形成杂质为主的杂质缺陷结构。石英物理性质和化学性质均十分稳定，晶体属三方晶系的氧化物矿物，即低温石英（α石英）。当温度高于573℃时发生相变，转变为β石英，这种转变是可逆的。从图1中看出，该石英样品的发光波长位于从400 nm到500 nm波长范围内，中心波长约位于450 nm处，发光带较窄，发光较弱。从图2可以看出，该样品的主要发光波长位于从350 nm到600 nm波长范围内，中心波长位于430 nm处，呈现一个很宽的发光带并具有较强发光。另外还存在较弱的红光和红外光信号。一般认为石英晶体中存在多种缺陷结构，对应发光分布于从紫外到红光的范围，从而使热释光发光谱具有非常宽的发光波长分布。

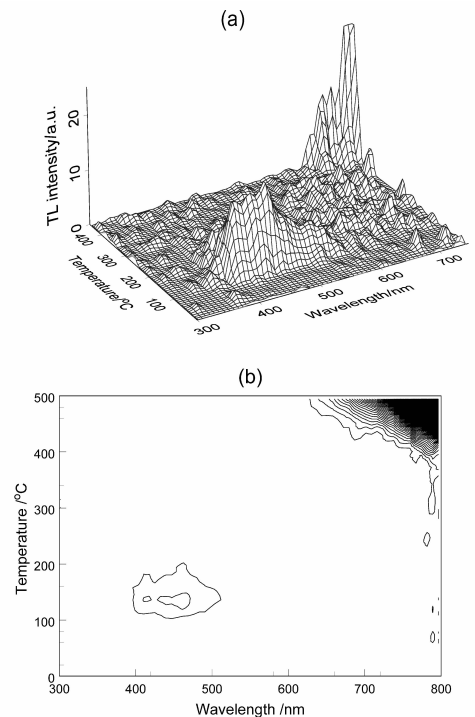


图1 江西广丰石英样品的热释光三维光谱图  
Fig. 1 Three-dimensional thermoluminescence spectra of quartz sample of Guangfeng, Jiangxi

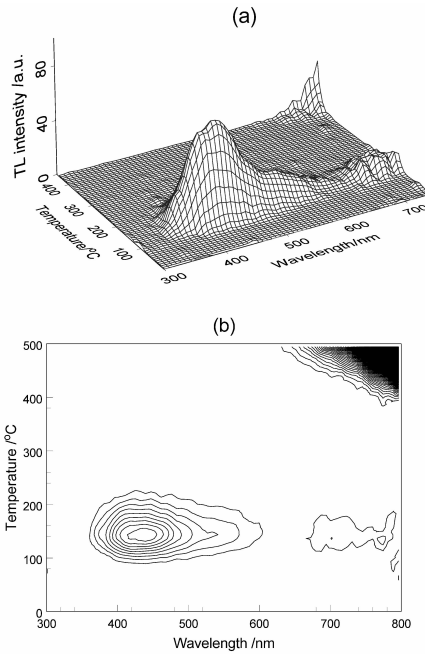


图 2 甘肃崆峒山石英样品的热释光三维光谱图

Fig. 2 Three-dimensional thermoluminescence spectra of quartz sample of Kongtong Mountain, Gansu

关于石英的发光中心比较复杂, 发光谱与样品来源有很大的关系, 目前还难以将各种缺陷结构和发光峰对应起来。Kuhn 等<sup>[4]</sup>测量多个地点的石英样品的热释光谱后, 根据主要发光波长的不同分为 3 类: 橙红光发射占优、蓝绿光发射占优、橙红与蓝绿光发射强度相当; 三者 UV 波长窗口用于测年的信号都不到 1%, 这时大剂量的蓝光发射带高能方向的尾部可能对测量产生一定的影响。

470 ~ 500 nm 波长范围的热释光峰比较常见, 刘泽华等<sup>[5]</sup>在对新疆阿尔泰地区的芙蓉石的研究中也测量到该波段的发射, 一般认为其发光中心可能是取代 Si 位置上的  $(\text{AlO}_4)^0$  或  $[\text{GeO}_4/\text{M}]^0$ 。Itoh 等<sup>[6]</sup>认为 450 nm 左右的发光来自石英的本征发光, 而 Stevens 和 Phillips<sup>[7]</sup>认为该发光来自于辐射引发的氧空位对的自陷态激子的复合。Rink 等<sup>[8]</sup>和 Fuchs 等<sup>[9]</sup>认为 580 nm 的发光是由于氧空位引起的。红光到红外光的发射在石英中也很常见, Siegel 和 Marrone<sup>[10]</sup>认为这个发射归因于重组的电子在非桥接氧带隙状态有带隙边缘, 推测可能与非交联氧带隙态电子与价带边缘空洞的再结合有关。Zhang 等<sup>[11]</sup>认为 740 ~ 750 nm 的热释光峰是紫水晶的特征峰且由 Fe 离子 ( $\text{Fe}^{4+}$ ) 杂质的混入所引起的。刘泽华等<sup>[5]</sup>认为 630 nm 处的峰可能系  $\text{Fe}^{3+}$  置换  $\text{Si}^{4+}$  晶格位置形成的  $[\text{FeO}_4]^0$  芯引起。

## 2.2 长石的热释光发光谱

长石是长石族矿物的总称, 它是一类常见的含钙、钠和钾的铝硅酸盐类造岩矿物, 在地壳中比例高达 60%。钾长石和钠长石是两种典型的长石代表。

图 3 为钠长石样品的热释光三维光谱图, 可见其发光峰比较复杂, 温度为 100 ~ 200 °C 时, 对应波长 380 ~ 480 nm、510 ~ 590 nm、650 ~ 780 nm 等几个范围很宽的发光带, 中心波长约为 420、560、730 nm 左右。在 200 ~ 350 °C 温度范围内, 对应发光波长在 510 ~ 590 nm 范围内。

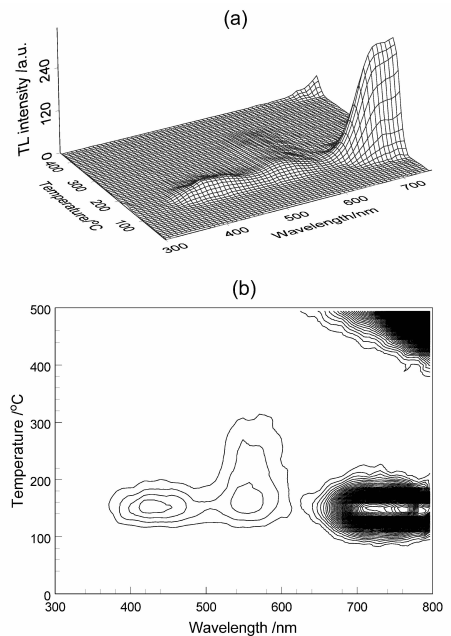


图 3 钠长石样品的热释光三维光谱图

Fig. 3 Three-dimensional thermoluminescence spectra of sodium feldspar sample

图 4 为钾长石样品的热释光三维光谱图, 该样品的发光波长较宽, 中心波长位于 350、400、560、600、650、710 nm 左右, 不同波段范围的热释光发光曲线都有差别。与钠长石相比, 钾长石紫外到蓝光的发光带增强, 在热释光测量时能与光电倍增管有更好的光谱匹配, 发光强度较高。Luff 和 Townsend<sup>[12-13]</sup>也观察到这个波段的热释光, 对沉积物通过密度分离法得到的钾长石, 发现 320 ~ 340 nm 的发光是光谱的主要成分。对于测年来说, 钾长石样品在这个波段发光强度高, 波长正好落在释光仪的检测滤光片的范围内, 这将对测量结果带来很大的影响。

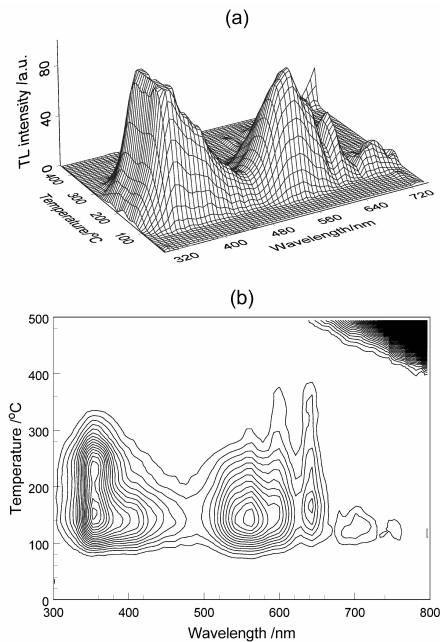


图4 钾长石样品的热释光三维光谱图

Fig. 4 Three-dimensional thermoluminescence spectra of potassium feldspar sample

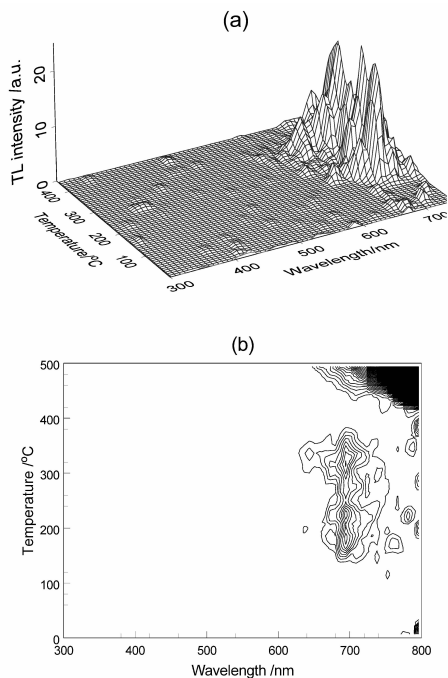


图5 莫来石样品的热释光三维光谱图

Fig. 5 Three-dimensional thermoluminescence spectra of mullite sample

钠长石 420 nm、钾长石 400 nm 的发光均为低温热释光，峰温在 150 °C 以下，发光范围很宽，并非单一的发光成分。450 nm 左右的峰可能是由于硅酸盐矿物晶体结构中的 Al-O-Al 或 Si-O-Si 本征缺陷引起的。这个波段的发光可能被 TL 测量中滤光片透过，Prescott<sup>[14-15]</sup> 等研究发现该波段高温峰存在明显的不稳定，因此应尽量避免对它进行测量。

560 nm 的峰可能是锰杂质导致的发光，而在 710、730 nm 的峰，可能是由 Fe<sup>3+</sup> 引起的。钾长石样品中 600、650 nm 波段具备线状谱的特点，发光波长范围很窄，且热释光发光曲线形状接近，可能是同一缺陷类型中的离子能级跃迁发光，对照 Kirsh<sup>[16-17]</sup> 的工作，推测是 Eu<sup>3+</sup> 发光。在很多情况下这些发光都被检测滤光片过滤掉了，不会对释光测年产生影响。

### 2.3 莫来石

图5为莫来石样品的热释光三维光谱，其发光强度较弱，主要发光波长大于 600 nm，发光峰温介于 100 ~ 400 °C 之间。许多热释光系统采用了热辐射吸收滤光片，该波段一般不被仪器所测量，因此在瓷器测量中其发光对年代测定影响较小。

## 3 结论

综上所述，所测量的几种矿物的发光谱具有相

当大的差异，反映出矿石内部微观结构存在着差别。从实验结果看出：

1) 石英的发光波长覆盖从 350 nm 到 600 nm 波长范围内，且主要发光位于低温范围，但两种石英样品灵敏度和发光波长范围存在较大的差异，显示出不同来源的矿石样品发光特性各异。

2) 长石发光信号很强，发光峰比较复杂，其发光波长很宽，覆盖紫外到红外的范围，高温范围也具有较强的热释光。其中钠长石和钾长石样品的热释光三维光谱也具有明显不同的特征。

3) 从释光测年仪的波长匹配情况来看，石英和长石的发光波长均较宽，且覆盖检测滤光片的波长范围，因此对测年结果产生较大的影响，而莫来石样品的发光强度较弱，且主要发光波长大于 600 nm，其发光对年代测定影响较小。

**致谢：**本文测量所采用的钠长石、钾长石由中国科学院广州地球化学研究所于学元研究员提供，石英样品由中山大学黄进教授提供，莫来石样品由梁宝鏊先生提供，在此表示感谢！

### 参考文献：

- [1] AITKEN M J. Thermoluminescence Dating [M]. New York: Academic Press, 1985.
- [2] YANG B, LEUNG P L, TOWNSEND P D. Studies on thermoluminescence and radioluminescence spectra of

- synthetic mullite[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 171: 414 - 416.
- [3] 唐强, 张纯祥. 热释光和光释光发光谱的测量[J]. 核技术, 2009, 27(3): 308 - 312.
- [4] KUHN R, TRAUTMANN T, SINGHVI A K, et al. A study of thermoluminescence emission spectra and optical stimulation spectra of quartz from different provenances[J]. Radiation Measurements, 2000, 32: 653 - 657.
- [5] 刘泽华, 谭凯旋, 周泉宇. 芙蓉石的三维热释光谱[J]. 核技术, 2009, 32: 82 - 86.
- [6] ITOH C, TANIMURA K, ITOH N. Optical studies of self-trapped excitons in SiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Physics C, 1988, 21: 4693 - 4702.
- [7] STEVENS KALCEFF M A, PHILLIPS M R. Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz[J]. Physics Review B, 1995, 52: 3122 - 3132.
- [8] RINK W J, RENDELL H, MARSLIA E A, et al. Thermoluminescence spectra of igneous quartz and hydrothermal vein quartz [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1993, 20: 353 - 361.
- [9] FUCHS H, GOËTZE J. Origin of volcanic agate-evidence from cathode luminescence, EPR and geo-chemical studies[C] // International Conference on Cathodo luminescence and Related Techniques in Geosciences and Geomaterials, Nancy, France, Abstracts, 1996: 49 - 50.
- [10] SIEGEL G H, MARRONE M J. Photoluminescence in as-drawn and irradiated silica optical fibers: An assessment of the role of non bridging oxygen defect centres [J]. Non-Cryst. Solids, 1981, 45: 235 - 247.
- [11] ZHANG Q, YANG B, WOOD R A, et al. Thermoluminescence spectra of amethyst [J]. Radiation Measurements, 1994, 23: 423 - 431.
- [12] LUFF B J, TOWNSEND P D. A novel high sensitivity TL spectrometer[J]. Measurement Science Technology, 1992, 3: 65 - 71.
- [13] LUFF B J, TOWNSEND P D. High sensitivity thermoluminescence spectrometer[J]. Measurements in Science Technology, 1993, 4: 65 - 71.
- [14] PRESCOTT J R, FOX P J, ROBERTSON G B, et al. Three-dimensional spectral studies of the bleaching of the thermoluminescence of feldspars [J]. Radiation Measurements, 1994, 23: 367 - 375.
- [15] PRESCOTT J R, SCHOLEFIELD R B, FRANKLIN A D. Three-dimensional thermoluminescence spectra and their application in the study of some sedimentary quartz[J]. Scanning Microscopy, 1995(Sup): 9.
- [16] KIRSH Y, SHOVAL S, TOWNSEND P D. Kinetics and emission spectra of TL in the feldspars albite and microcline[J]. Physica Status Solidi (a), 1987(a), 101: 253 - 262.
- [17] KIRSH Y, TOWNSEND P D, SHOVAL S. Local transitions and charge transport in thermoluminescence of calcite[J]. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1987(b), 13: 115 - 119.

(上接第 13 页)

- [8] 邱大洪. 波浪渗流力学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 193 - 203.
- [9] DURAND T J P, MONKMEYER P L. Wave-induced seepage effects on a vertical cylinder [C]. Proceeding of 17th Coastal Engineering, 1980: 1781 - 1798.
- [10] 孙昭晨, 邱大洪. 作用于可渗可压缩海床上的墩柱底面上的波浪力[J]. 海洋学报, 1989, 11(3): 364 - 371.
- [11] 邹志利, 邱大洪. 可渗可压缩海床上墩柱底面波浪渗流压力的计算[J]. 海洋工程, 1993, 11(4): 47 - 58.
- [12] 邱大洪, 邹志利. 双墩柱波浪渗流[J]. 大连理工大学学报, 1993, 33(2): 232 - 237.
- [13] 邱大洪, 陈健. 抛石基床上圆柱墩底部的波浪浮托力[J]. 海洋学报, 1994, 16(1): 114 - 123.
- [14] 邱大洪, 臧军. 群墩上的波浪浮托力[J]. 中国港湾建设, 1995(5): 8 - 12.
- [15] 曾昭鑫, 黄华, 詹杰民, 等. 固立于可渗透弹性海床上透空型圆柱的波浪渗流[J]. 中北大学学报: 自然科学版, 2010, 31(4): 327 - 330.