

天然石英的热释光特性

全亚荣

(中山大学地质学系, 广州 510275)

摘要 通过实验探讨了天然石英热释光的若干基本特性: 天然石英和经人工辐照石英的热释光发光曲线; 热释光信号的热稳定性; 天然石英的热释光信号的完全退火温度; γ 辐照的热释光响应; 不同粒径对热释光强度的影响.

关键词 天然石英, 热释光发光曲线, TL信号的热稳定性, γ 辐照, 热清洗

热释光是受到辐射激发的结晶固体受外来热刺激后以磷光的形式释放其贮存能量的一种特征表现. 自然界中的许多矿物, 如石英、长石、方解石、锆石、磷灰石等都具有热释光现象. 其中, 含量多分布又广的石英矿物, 由于其对辐射能的敏感和受热激发后具有良好的热释光特性, 而受到人们的普遍重视, 到目前为止, 用于热释光断代的矿物中主要还是石英. 因此, 作为石英热释光断代技术的基础性实验研究, 有必要弄清楚它的一些基本特性.

1 实验方法

1.1 试样准备

实验用试样为熔结凝灰岩中的石英矿物. ①取岩样约 50 g (视标本中石英的含量而定), 在不锈钢研钵中加水粉碎, 以避免产生摩擦热而导致热释光的衰减. ②用水冲洗掉粘土组分并用氢氟酸腐蚀 10 min 以除去颗粒外表约 $25\mu\text{m}$ 的薄层, 冲洗干净残余物后筛分出粒径为 $75\sim 150\mu\text{m}$ 的矿物颗粒. ③用淘选法除去锆石、磷灰石等非磁性重矿物后, 在 80°C 以下温度烘干. ④依次用磁铁、海力蒙分选器、等磁力分选机除去铁镁质矿物和含微弱磁性的长石等矿物, 可制得纯净的石英试样.

1.2 测量装置

热释光测量装置为 KYOKKO TLD 2500 型热释光剂量计配接 $x-y$ 绘图仪组成. 仪器的主要技术指标如下: 测量范围 $0.01\text{mGy}\sim 1000\text{GY}$, 最高加热温度 500°C , 升温速率 $2\sim 25^\circ\text{C}/\text{s}$, R-366 型光电倍增管最大感度在 340nm , 用 ^{14}C 激发的标准光作发光量标定, 测量室氛围是空气或氮气, 样品池直径 10mm .

1.3 实验测量

样品测试用量每次 25mg, 均匀地平铺在样品池上, 测量时间 2min, 升温速率 $4^{\circ}\text{C}/\text{s}$. 热释光的强度用 ^{226}Ra 标准 γ 射线源校准. 每次测量结束, 仪器自动打印出热释光强度值 (mGY) 和积分区间, 并用 $x-y$ 绘图仪绘出热释光曲线.

2 结果与讨论

2.1 石英的热释光曲线

实验结果表明, 从熔结凝灰岩中分选出来的粗颗粒石英 (相对于 $1\sim 8\mu\text{m}$ 的细颗粒而言) 的天然热释光发光曲线为明显的单峰型曲线 (图 1), 峰值位于 300°C , 而附加人工辐照的石英热释光曲线在 200°C 处新出现了一个热释光峰, 表现为双峰型曲线 (图 2c), 这也与黄土中石英热释光的测定结果相一致^[1]. 由图可以看出, 人工辐照新生成的热释光峰为低温峰, 并且显示出辐照后高温峰向低温峰方向发生了位移. 可见附加了人工辐照后的石英热释光与其天然热释光是不同的, 这不但表现在热释光强度上有变化, 更显示出在热释光发光曲线上有差异, 表现为双峰型或多峰型曲线^[2]. 根据产生热释光的晶体能带理论^[3], 石英晶体受到放射性辐照后, 在晶体内部产生陷阱电子和陷阱空穴 (发光中心), 被俘陷的电子处在不同深度的阱中, 具有不同的活化能, 热释光曲线上某个释光峰就是某一深度陷阱中的俘陷电子被活化与空穴复合时其能量释放的特征表现. 显然, 陷阱密度愈大其热释光强度愈大, 低温峰反映电子陷阱深度浅, 高温峰反映陷阱深度大, 也就是浅陷阱电子比深陷阱电子容易被活化, 因而代表不同陷阱深度的这些热释光峰, 具有不同的寿命, 即在相同的外部条件下, 低温峰寿命短, 高温峰寿命长. 取自地质体中的石

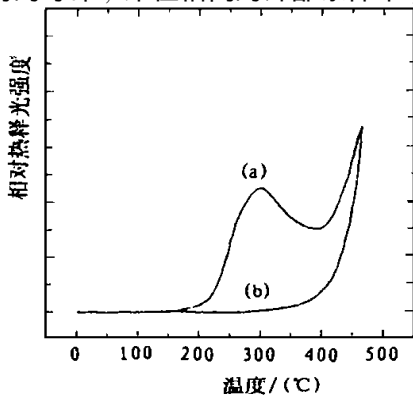


图1 熔结凝灰岩中石英的天然热释光曲线
(a) 天然热释光, (b) 热辐射本底

Fig. 1 Natural TL glow curve of quartz from welded tuff

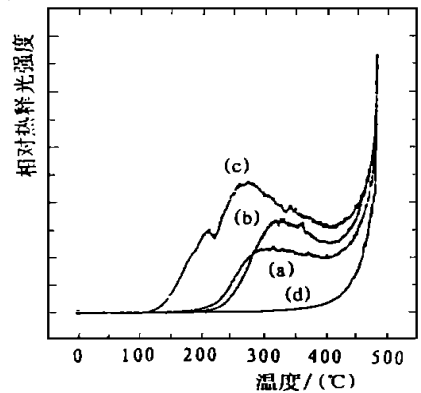


图2 γ 辐照和辐照后经“热清洗”的石英热释光曲线

(a) 天然热释光, (b) 人工辐照后经“热清洗”的热释光, (c) 附加人工辐照后的热释光, (d) 热辐射本底

Fig. 2 TL glow curves of gamma ray irradiated and additionally "thermal washed" grains of quartz

英晶体, 伴随着地壳的演化, 经历了漫长的历史时期, 陷在浅阱中的电子早已逸出, 只留下陷在深阱中长期稳定的部分. 所以在天然石英的自然辉光曲线上一一般观测不到多个热释光峰, 而常常是只观测到单一的高温峰.

需要指出的是, 石英热释光的峰值温度并不是个固定值. 实验结果表明, 来源不同的样品其峰值温度会有所不同, 样品测试加热时的升温速率不同也会使峰值位置发生位移^[4]. 在做了几十个样品的天然热释光测定后发现, 大多数样品的热释光曲线是单峰型的. 在本实验条件下, 石英天然热释光峰的温度在 280~380℃ 之间. 实验中也发现个别样品的辉光曲线为双峰型的, 这种情形往往与试样中除石英外还含有其他硅矿物如方石英、磷硅石等有关. 此外, 样品太年轻或年代太老 (超过 1~2 Ma) 则有可能出现观测不到热释光峰的情况. 其原因可能是样品的累积剂量太少或已达到饱和的缘故.

2.2 石英热释光信号的热稳定性

2.2.1 石英天然热释光信号的热稳定性. 为了解石英的天然热释光信号随温度的变化情况, 我们进行了如下实验. 取纯净的石英试样若干份, 用不同的温度加热 30min 后, 测出其相应的热释光强度. 实验结果用退火样品的热释光强度与未作退火处理的样品的天然热释光强度之比对退火温度作图来表示 (图 3). 从图可以看出在 130℃ 以下, 石英的天然热释光信号没有发生衰退, 从 150℃ 开始至 300℃ 热释光强度则迅速减少, 以后衰减变缓, 至 350℃ 已所剩无几, 400℃ 时减至 0. 由此可以得出, 在采用“再生法”技术^[5]求取样品古剂量 (paleodose) 的过程中, 为除去样品中先前的天然热释光, 需要进行 400℃ 恒温退火 30min 的处理. 从多个测定实例看, 此完全退火条件是合适的.

为进一步检验石英的天然热释光信号在 130℃ 时的热稳定性, 我们又另取 4 份天然石英样品放到电热烘箱中恒温 130℃, 分别加热 6, 12, 18 和 24 h, 然后测定它们的热释光. 结果表明, 在 130℃ 温度条件下, 样品经过直至 24 h 的加热处理, 其热释光信号仍然是稳定的, 并没有发生衰减. 再一个实验是, 取 2 份试样用普通药用纸包好放在实验台上, 分别搁至 1~2 个月后测定它们的热释光. 尽管样品受到实验室日光灯荧光的照射 (非直接照射), 测定结果表明, 热释光强度也没有什么变化. 这说明深陷阱的俘获电子是相当稳定, 也就是其表征热释光信号是稳定的. 由此可见, 对此类地质样品可以对其作 130℃ 以下的烘烤, 并且可以在普通实验室条件下对样品进行加工处理及热释光测定.

2.2.2 人工辐照的石英热释光信号的热稳定性. 在求取样品的古剂量时需要进行人工辐照. 由前述已知, 附加人工辐照后石英的热释光曲线与其天然热释光曲线不同, 在低温段出现了新的释光峰. 这种低温峰是由浅陷阱电子活化时其能量释放所产生的, 是不稳定的, 在自然地质条件下已经衰退掉. 因此, 为了使人工辐照后的热释光曲线与天然

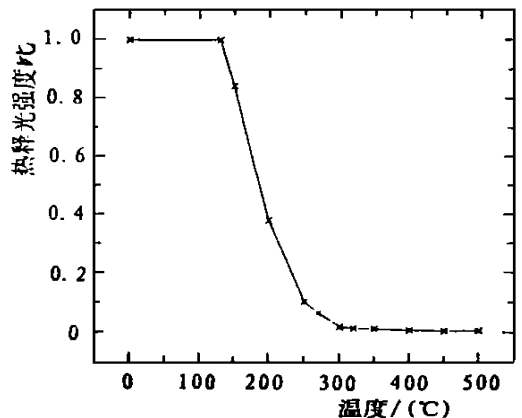


图 3 石英天然热释光信号的退火试验

g. 3 Annealing test for natural TL signals of quartz

热释光曲线具有良好的可对比性, 这种由于人工辐照而产生的不稳定低温峰部分应设法予以除去. 为此, 我们采用了与天然热释光信号的热稳定性检验相同的加热温度对附加人工辐照的石英热释光信号的热稳定性进行了实验. 做法是恒温 130°C , 分别给以 1, 6, 12, 18, 24h 的退火处理. 结果显示, 退火 1h 后热释光强度迅速减弱, 以后缓慢减少, 至 12h 后不再衰减而保持一稳定值. 图 2b 就是附加人工辐照并经 130°C , 12h 退火处理后的热释光曲线, 可见经退火处理后的人工辐照热峰光曲线中不稳定的低温峰已经消失, 其形态与天然热释光曲线 (图 2a) 一致. 这表明, 对附加人工辐照的石英样品给以 130°C , 12h 的退火处理, 可以去掉由于人工辐照而产生的不稳定低温峰信号. 这种用加热除去热释光信号中不稳定成份的方法, 我们称之为“热清洗”. 经“热清洗”后的人工辐照热释光曲线与天然热释光曲线具有良好的可对比性.

2.3 石英对于 γ 辐照的热释光响应

对样品进行人工辐照, 目前国内大多数采用 β 射线源. 鉴于 γ 射线比 α β 射线有更大的穿透能力, 在相同剂量的情况下 γ 辐照的石英热释光峰更明显^[6], 也就是对辐照剂量有更高的灵敏度. 本实验采用 ^{60}Co γ 射线源作为辐照源. 图 4 是石英分别接受 100, 200, 300, 400Gy 辐照, 并经 130°C , 12h “热清洗”后的热释光曲线. 可以看出经“热清洗”后的 γ 辐照热释光曲线形态和峰值位置都与天然热释光曲线完全一致. 释光峰十分突出, 且热释光强度与辐照剂量呈现出良好的线性关系 (图 5). 这表明在热释光断代实验中 γ 射线源是一种较理想的辐照源.

2.4 不同粒径的石英热释光

热释光年代测定法通常可分为细颗粒技术^[7]和粗颗粒技术^[8]. 那么细颗粒石英与粗

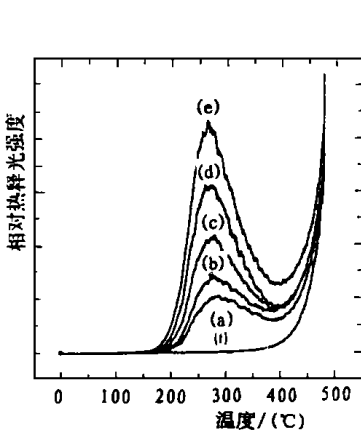


图 4 石英对 γ 辐照的热释光响应

(a)天然热释光, (b), (c), (d), (e)是附加 100, 200, 300, 400Gy 辐照的热释光, (f)热辐射本底

Fig. 4 TL signals of quartz respond to gamma ray irradiation

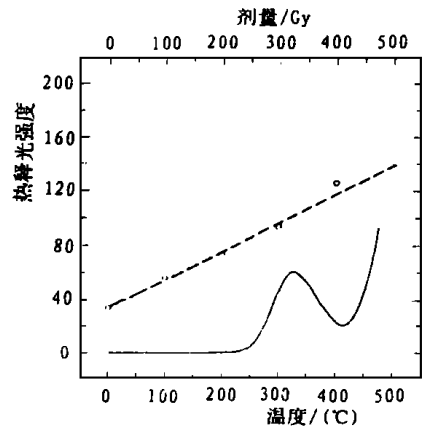


图 5 附加 100, 200, 300, 400Gy 辐照的石英热释光生长曲线

虚线为热释光生长曲线, 实线为天然热释光曲线

Fig. 5 The TL growth curve of quartz after γ -ray irradiation with doses of 100, 200, 300, 400Gy

颗粒石英的热释光有何不同,也就是石英的热释光与其颗粒大小之间存在什么关系,这也是需要搞清楚的一个问题.为此,我们筛分出 $150 \sim 250 \mu\text{m}$ 、 $75 \sim 150 \mu\text{m}$ 和 $< 75 \mu\text{m}$ 三组不同粒径的石英颗粒,分别测定它们的热释光.结果表明(图6),粒径大小的不同不影响热释光曲线的形态及峰值的位置,而只是使热释光强度发生变化.其变化规律是小粒径的石英热释光比大粒径的强度大,其中 $150 \sim 250 \mu\text{m}$ 和 $75 \sim 150 \mu\text{m}$ 粒径的石英其热释光强度变化不大,而 $< 75 \mu\text{m}$ 粒径的其强度明显地增大了.这反映出不同粒径的石英颗粒所接受的辐射剂量是不同的.由于石英颗粒本身的放射性物质含量非常小,它所接受的辐射剂量是来自于其外部,即来自岩石标本中所含的 U, Th, K 等放射性元素和岩石周围环境中的放射性物质产生的辐射,以及宇宙射线提供的剂量,而在所有这些辐射中 α , β , γ 三种射线的穿透能力各不相同,在岩石中它们的射程依次为数 $10^4 \mu\text{m}$, 2mm , 几十 cm 至 1m .因此,在本实验所选取的粒度范围内,同一样品中矿物颗粒所接受的辐射剂量因粒径大小而异,主要取决于 α 剂量的贡献.对于石英矿物而言, U, Th 天然放射性系列中各 α 辐射体的射程在 $15 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间^[9],平均而言约为 $25 \mu\text{m}$.就是说它可以穿透进入到平均直径小于 $50 \mu\text{m}$ 的颗粒中心,而难于到达直径更大的颗粒中心.可见在本实验所选取的 $150 \sim 250 \mu\text{m}$ 和 $75 \sim 150 \mu\text{m}$ 两种粒级范围内, α 剂量的影响可以忽略,而在 $< 75 \mu\text{m}$ 粒级范围由于 α 剂量的贡献,石英的热释光强度显著地增强了.由此可知,采用粗颗粒热释光断代技术,只要用氢氟酸腐蚀掉颗粒表面一薄层,就可以不考虑 α 剂量的贡献,而石英的粒径可以在 $75 \sim 250 \mu\text{m}$ 范围内选取.

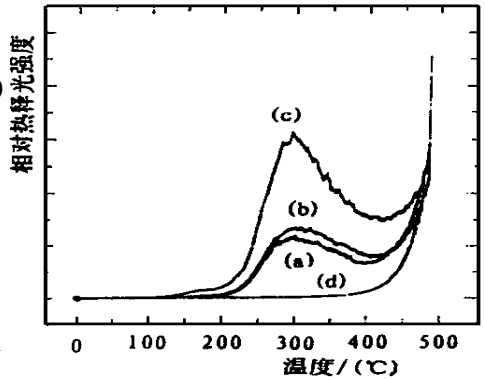


图6 颗粒大小时石英天然热释光强度的影响
(a), (b), (c) 分别为 $150 \sim 250 \mu\text{m}$, $75 \sim 150 \mu\text{m}$, $< 75 \mu\text{m}$ 粒径的石英热释光曲线,
(d)热辐射本底

Fig. 6 Effect of grain size on natural TL intensity of quartz

致谢 本实验研究是“热释光年代测定法及其在地热(温泉)调查中的应用研究”课题的基础性研究之一.实验是在日本九州大学地热开发中心实验室进行的.衷心感谢林正雄教授的大力帮助和指导,同时也对该大学的冈井富雄博士,松本清先生帮助完成样品的 γ 辐照表示感谢.

参 考 文 献

- 1 卢良才,李虎侯.甘肃马兰黄土热释光年龄.地球化学. 1984, 4: 400~ 404
- 2 张利华,齐翠贞,张月芳等.石英砂的 γ 辐照热释光.核技术. 1980, 3: 40~ 41
- 3 Aitken, M. J. Thermoluminescence Dating. London: Academic Press, 1985. 43~ 44
- 4 李虎侯,孙建中.马兰黄土的形成年代.中国科学(B辑). 1986, 1: 66~ 73
- 5 Wintle, A. G. and Huntley, D. J. Thermoluminescence dating of ocean sediments. Canadian Journal of Earth Science. 1980, 17: 348~ 360.

- 6 李虎侯,孙建中.利用细粒石英的热释光测定年龄实验技术中的几个问题.科学通报.1983,28(6):367~369
- 7 Zimmerman, D W. Thermoluminescence from fine grains from ancient pottery. Archaeometry. 1967,10:26~28
- 8 Fleming, S J. Thermoluminescence dating: refinement of the quartz inclusion method. Archaeometry. 1970,12:133~147
- 9 李虎侯.热释光断代.考古.1980,6:548~550

Characteristics of Thermoluminescence of Natural Quartz

Quan Yarong^{*}

Abstract Some fundamental Characteristics of thermoluminescence (TL) of natural quartz have been probed by experiments in this paper. It involve five aspects, including TL glow curve of quartz of nature and additive artificial irradiation, thermal stability of TL signals, complete annealing temperature for natural TL signals of quartz, TL response to gamma ray irradiation, as well as effect of grain size on natural TL intensity of quartz.

Keywords natural quartz, TL glow curve, thermal stability of TL signals, gamma ray irradiation, thermal washing

^{*} Department of Geology, Zhongshan University, Guangzhou 510275