DOI:10.19789/j.1004-9398.2018.02.013

热处理对天然石英矿物热释光灵敏度的影响

刘玉庚[1,2] 魏明建[1] 潘宝林[1] 潘 健[1]

(1. 首都师范大学资源环境与旅游学院,北京 100048; 2. 北京瀚文工程设计咨询有限公司, 北京 100028)

摘 要

影响石英矿物释光灵敏度变化的因素很多,其中退火温度与辐照剂量是非常重要的两个因素. 石英热释光灵敏度校正,往往依据沉积物中的石英颗粒来源的多样性而存在多种校正方法,也常常因地域和沉积物特征而异,校正方法并不统一. 在释光测年中,灵敏度的校正是必须考虑和涉及的问题,需要全面认识石英的灵敏度变化的机制、特征、监测和校正等因素. 本文利用天然石英岩脉进行石英热释光灵敏度检测,实验结果显示,温度低于400 ℃时,反复的热释光实验,不能引起石英灵敏度的变化,温度达到500 ℃时,反复测试后热释光灵敏度趋向于稳定.

关键词: 热释光灵敏度,纯石英,特定剂量,特设温度,受热次数.

中图分类号: P584

0 引 言

石英矿物是常见的主要造岩矿物之一,在地球上有广泛的分布. 石英受到电离辐射后,受到光照或是受热激发会产生光子,这是磷光体的一种属性[1],这种特性被用于测试第四纪沉积物的年龄[2]. 石英的释光灵敏度是指单位质量的石英对单位剂量辐照的释光响应[3-4]. 灵敏度变化的监测和校正研究,已经成为测年过程中必须要考虑和涉及的问题[3,5-8]. 石英的灵敏度作为石英热释光性质之一,沉积物中的石英受到被掩埋前的曝光程度、标本的年龄大小和实验室的辐照、退火等条件的影响,会引起灵敏度的变化[3,9],与此同时,沉积物中的石英颗粒来源复杂,如可来自岩浆岩、变质岩或沉积岩等,石英颗粒间的热释光灵敏度也存在差异[10-12].

作为一种磷光体,石英的光释光(optically stimulated luminescence, OSL)和热释光(thermoluminescence,TL)灵敏度变化机制问题一直存在争议. 沉积物中的石英和人工加热后的石英释光灵敏度差异很大[13]. 许多研究者认为,110 ℃时OSL和TL信号来自相同深度的陷阱[3],但是两者在退火、辐照过程中也表现出很多差异性[14],可能来自相同深度不同类型的发光中心. 因此,如何进一步研究退火温度和辐照作用对石英释光中心影响的机制问题,仍是学者们思考的问题. 在能带理论的基础上,Zimmerman[15]探讨了空穴在释光中心与非释光中心的空间分布,借此来解释100 ℃时TL灵敏度变化的机制;Bøtter-Jensen等[16]解释了不同退火温度是如何影响释光灵敏度变化的;Li[14]解释了OSL和TL的110 ℃陷阱在不同退火温度条件下,引起灵敏度差异的机制. 然而,退火温度作用对释光灵敏度影响的机制研究尚需加强. 根据热释光实验产生的石英灵敏度校正的方法有很多[17-18],但是对灵敏度校正需要全面认识石英灵敏度变化的机制、特征、监测和校正,能否依据退火条件的差异探索石英热释光灵敏度的变化规律,使之对测年结果的影响最小,成为释光测年中的重要研究内容.

本文以浙江省诸暨市麻车阁村附近出露的石英岩脉为研究对象,选用的是未经过任何侵蚀的新鲜石英,进行热释光灵敏度检测试验. 该石英岩的主量元素和微量元素均已被检测[19-20]. 本文拟通过测定特定辐照剂量下不同温度与受热次数对石英热释光灵敏度的变化,进一步认识石英热释光灵敏度的机制问题.

1 实验过程

1.1 样品的制备

在暗室中将天然石英样品在钢臼中压碎,取粒

收稿日期:2017-03-28

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

径 90 ~ 125 μm 组分. 均匀地在圆铝片(d = 9.7 mm, h = 0.5 mm)的一侧粘少量硅油静置,使其均匀分布. 选取直径为 5 mm 的中心区域粘附石英颗粒,用镊子夹起铝片轻轻敲打,使粘附不牢的颗粒掉落,待样品均匀、牢固地粘着在铝片上后备用.

样品制作 7 个不同的测片,每个测片对应不同的退火温度,分别为 200 ℃、250 ℃、300 ℃、350 ℃、400 ℃、450 ℃、500 ℃,并记录低温(100 ℃)峰左右 10 ℃面积积分值.

1.2　实验过程

实验在首都师范大学释光断代实验室和中国科学院水利部成都山地灾害与环境研究所释光断代实验室完成,实验所有过程均在暗室操作. 所用仪器为德国 lexStudio 2 光/热释光仪,实验仪器的升温速率为 2 ℃/s[21],仪器中的辐照系统使用的是辐照源(^{90}Sr – ^{90}Yβ 源),辐照剂量为 0.12 Gy/s,通过软件操控,最短单次辐照时间为 1 s,本次实验辐照时间为 10 s,对应剂量 1.2 Gy.

实验测试前将样品进行加热至 500 ℃恒温处理 30 s,每一个测片每一次的起始温度均为室温(25 ℃),然后进行样品的辐照和测试,样片测试的步骤如表 1.

表 1　样片测试步骤

步骤	操作	结果
1	加热升温至 500 ℃,恒温 30 s	清除原有储存光信号
2	待温度降为 25 ℃	
3	辐照剂量 1.2 Gy	
4	由 25 ℃升温至(200 ℃、250 ℃、300 ℃、350 ℃、400 ℃、450 ℃、500 ℃)并保持 20 s,升温速率为 2 ℃/s	记录 100 ℃峰左右 10 ℃面积积分区域值
5	返回步骤 2(重复 5 次)	

2　结　果

2.1　排除辐照剂量为 1.2 Gy 时对石英热释光强度的影响

辐照剂量和退火温度作为引起石英热释光灵敏度变化的非常重要的两个因素[14, 22-23],根据李盛华[3]的研究,将影响石英中的势阱分为“易晒”和“难晒”两种类型,而 100 ℃陷阱电子的能量比较低且容易晒退[24-25]. 为了排除辐照剂量为1.2 Gy时对石英灵敏度的影响,特设定退火温度为 200 ℃,检测辐照剂量 1.2 Gy,对石英热释光强度的影响. 如图 1a 所示,测片经过 5 次反复测试(辐照 1.2 Gy,加热到 200 ℃),石英的 100 ℃热释光峰强度并没有明显变化. 通过对同一测片进行反复 5 次辐照和受热

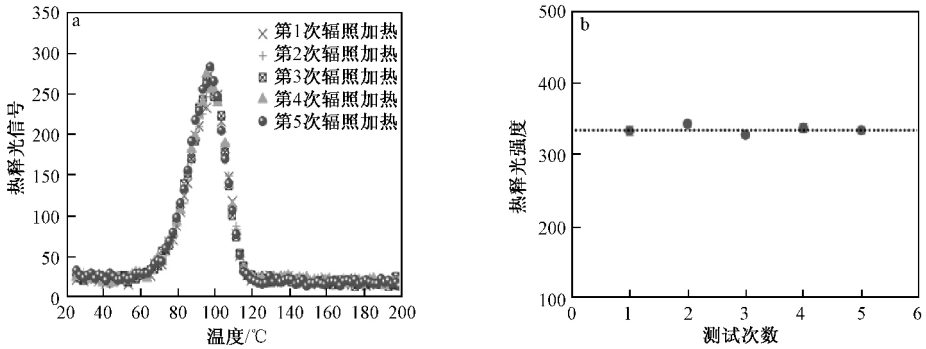


图 1　a. 石英反复辐照 5 次加热到 200 ℃热释光曲线;b. 反复辐照 1.2Gy 加热 5 次后石英 100 ℃峰值热释光强度变化

200 ℃这一实验测试,结果如图 1b 所示,该测片在高温 200 ℃条件下,辐照剂量为1.2 Gy时并没有影响石英 100 ℃峰值的热释光强度. 因此当辐照剂量为 1.2 Gy 时,退火温度为 200 ℃时不会引起石英热释光灵敏度的改变.

2.2　退火温度对石英热释光灵敏度的影响

当设定辐照剂量为 1.2 Gy 时,采用不同的测片进一步升高温度进行实验,采用 250 ℃、300 ℃、350 ℃、400 ℃、450 ℃、500 ℃这 6 个不同的温度进行石英热释光强度的检测,结果如图 2 所示. 图 2 中 a ~ d 显示,当加热温度不超过 400 ℃时,反复辐照加热 5 次过程中石英的 100 ℃热释光强度并没有发生变化,但是王晓聆等[23]研究表明 350 ℃时热释光 110 ℃峰的响应均高于 300 ℃和 400 ℃的作用与此实验结果不同;当温度达到 450 ℃时,经过反复辐照-受热的过程,石英的释光强度已经有明显的增加但是增加强度不是很大;当温度达到 500 ℃时,经过反复测试,石英的释光信号在不断的增加,且增加幅度逐渐减小,直至释光信号强度达到一定值.

2.3　样品反复受热 500 ℃后石英热释光灵敏度的变化

石英经过多次辐照受热试验后,热释光灵敏度

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

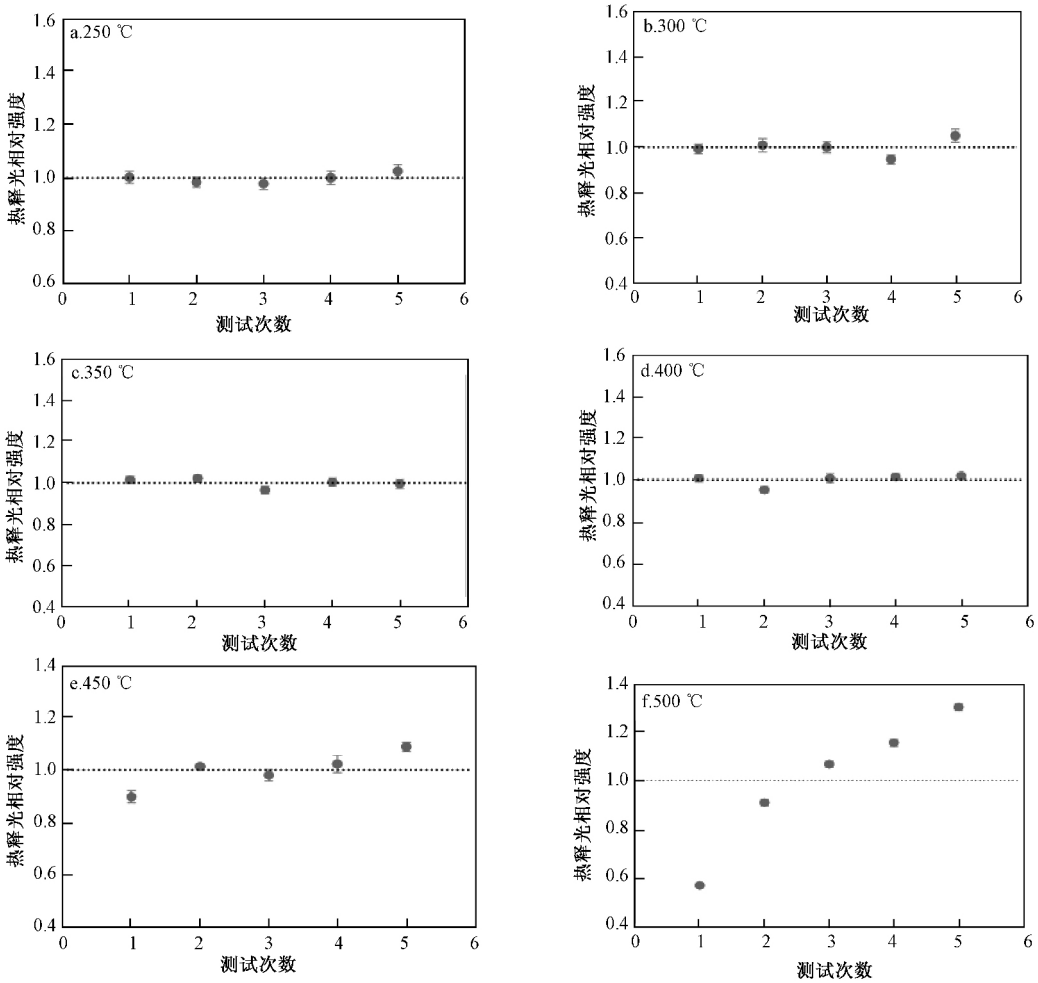


图 2 石英热释光相对强度随温度的变化. 图 a-d 显示在 250 ℃ ~400 ℃的温度区间内,经过 5 次反复加热,石英的释光相对强度在重复实验的过程中并没有发生改变;图 e-f 显示在加热到 450 ℃以上时经过 5 次的反复加热,石英的热释光相对强度发生明显的增加;图 a-f 中圆点表示测试数据.

明显增加. 其热释光增长曲线和热释光强度拟合曲线如图 3 所示. 图 3a 显示的是石英经过 5 次反复加热到 500 ℃时,石英热释光再生曲线发生明显的增强;图 3b 显示了石英 100 ℃热释光强度的变化趋势符合双饱和指数函数 $y = a(1 - e^{-bx}) + c(1 - e^{-dx})$,其中 $a = 485$, $b = 0.786$, $c = 471$, $d = 0.181$,经过计算,实验测试数据(图 3b 中圆点)与公式计算理论数据(图 3b 中三角形)同时满足该曲线,可以看出当辐照剂量为 1.2 Gy,受热温度为500 ℃时,石英矿物的热释光灵敏度变化会随着受热次数的增加而

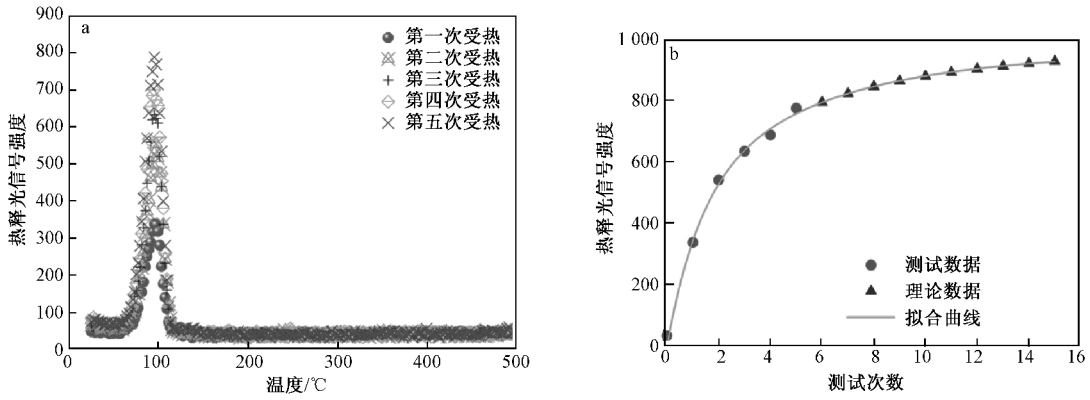


图 3 a. 反复受热 500 ℃热释光生长曲线; b. 反复受热热释光强度拟合曲线,圆点为实验数据,三角形为理论数据

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

趋近于 0.

2.4　石英颗粒热释光灵敏度与受热次数的函数关系

取自于同样一块天然石英矿物的样品具有相同的物理和化学性质,因此样片上所有颗粒灵敏度的变化应该是相同的,样品在辐照剂量为 1.2 Gy,受热温度为 500 ℃的情况下,100 ℃热释光信号强度由第 1 次的 336 变为第 5 次的 772. 依据 Zimmerman [15] 利用能带理论模型解释石英热释光信号的发生和 Li 等 [14] 解释 OSL 和 TL 的 110 ℃灵敏度在不同的退火温度下所产生差异性的原因. 测试过程中单个测片上的石英颗粒的数量是固定不变的,那么可能是颗粒内部发光中心附近的"空穴浓度"增大了. 为了计算发光中心附近"空穴浓度"的增长率,通过称量样片的前后质量和计算样片的有效面积分析了单位面积上颗粒发光中心的活化程度,如表 2.

表 2　天然石英样品测试记录

加热温度	样品粒径	样片直径	样品区域直径	空片质量	样品质量
500 ℃	90 ~ 125 μm	1 cm	5 mm	0.361 92 g	0.000 41 g

根据表中记录可知,样片的有效面积为 $S = \pi r^2$ ($r = 2.5$ mm),质量约为 0.41 mg. 设热释光中心活化程度随受热次数的变化函数为 $f(t)$. 根据前 5 次测试结果如图 4a,根据拟合曲线如图 4b 推算出样品的热释光中心附近"空穴浓度"增长量为 $f(t) = ae^{-bt} + y_0$,其中 $a = 283.3$,$b = 0.481$,$y_0 = 8.226$. 在前 5 次的加热过程中石英发光中心附近"空穴浓度"的增长率是比较高的,反复受热 10 次以后石英的发光中心的"浓度"增长率很小,增长量仅为几个光子,单位面积上发光中心附近的"空穴浓度"的增长率为 $f(t) = ae^{-bt} + y_0$,$R^2 = 0.998$,$y_0 = 0.261 \times 10^{-3}$,$a = 58.46 \times 10^{-3}$,$b = 0.79$ 如图 5.

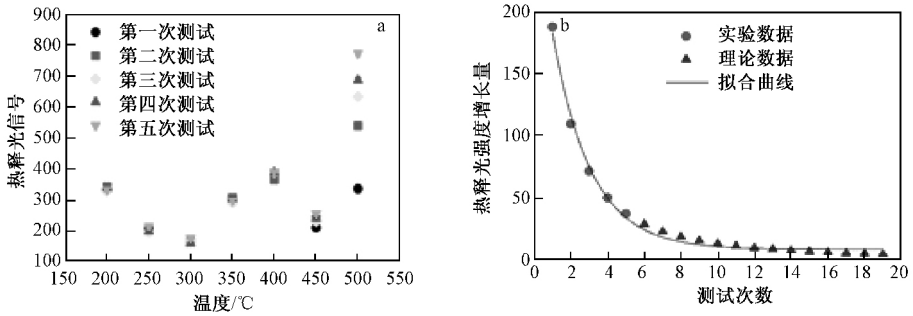


图 4　a. 石英样品反复加热释光强度的变化;b. 石英样品热释光中心增长量与加热次数的关系曲线

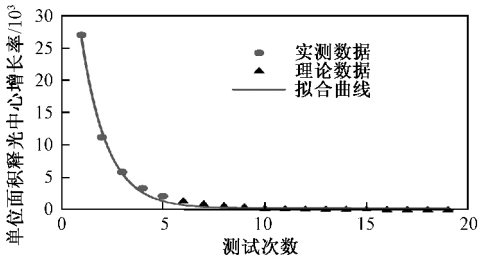


图 5　反复受热后单位面积石英热释光中心浓度增长率. 圆点为实测石英热释光中心浓度增长率;三角为石英热释光中心浓度增长率理论值

3　讨　论

对天然石英岩样品进行热释光实验,分析特定辐照剂量 1.2 Gy 条件下退火温度和受热次数对于石英灵敏度的影响. 当辐照源剂量率为 0.12 Gy/s,剂量为 1.2 Gy 时,退火温度为 200 ℃时不能引起石英 100 ℃热释光灵敏度的改变;石英样品在受热温度为 200 ~ 400 ℃时,反复受热多次并不能造成石英的热释光强度的增加.

当退火温度为 200 ℃、250 ℃、300 ℃、350 ℃、400 ℃条件下反复测试多次均不能引起石英 100 ℃热释光灵敏度的变化,当对石英加热超过 400 ℃后,石英的热释光强度会随着受热次数的增加而不断增强,并在有限的次数内会趋向于一个定值,这一点与前人的工作结果不是很一致 [14]. 本次工作选用的是未经过任何风化作用的石英岩,而前人做实验时选取的是沉积物中的石英颗粒,其来源复杂风化程度各异,物理和化学性质也可能会相差很多,这可是能引起结果差异的主要原因之一.

温度对于石英灵敏度的影响. 特定辐照剂量下退火温度为 200 ~ 400 ℃之间反复受热多次均不能引起石英热释光灵敏度的变化,这一点与前人的工作不同 [14, 18, 23]. 退火温度为 450 ℃以上时,石英的灵敏度变化很明显.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

4 展 望

虽然释光灵敏度的研究与释光年代学的发展几乎同步,但是对于引起石英灵敏度变化的基质研究,结论尚不明确,如何确定引起石英灵敏度的变化主要因素,以及对这些因素加以控制进行定量化研究,还存在很多不确定因素,参考本文实验结果,主要包括以下几个方面问题.

1)母岩成分不同的石英热释光灵敏度特征存在差异. 尽管不同研究者在理论上探讨了不同母岩成分地区沉积物中的石英矿物的释光灵敏度[11,26]的差异性,但是实验数据仍较少. 应当选择不同区域,不同成岩类型的石英矿物进行分析,并且选择不同的实验条件,分析石英矿物的热释光灵敏度特征,完善基础资料.

2)母岩与沉积历史对于石英热释光灵敏度的影响. 母岩的形成过程和成分影响了石英"先天"热释光信号和热释光灵敏度;沉积历史则是对石英"先天"热释光信号的和灵敏度的进一步加强和重新塑造,如何区分"先天"和"后天"对于石英热释光灵敏度的影响程度,是非常重要的问题[27]. 要解决这个问题,研究者可以选择母岩性质单一、沉积物物源单一、沉积区相对封闭的区域,研究相同母岩与不同搬运距离对石英热释光灵敏度的影响,增强对母岩与沉积历史对石英灵敏度的影响的权重分析,为石英热释光灵敏度定量化研究提供数据支持.

3)热历史研究. 本文实验过程中,受热作用对石英的热释光灵敏度的影响比较明显,且经过多次受热后石英热释光灵敏度变化率几乎为零. 在地质历史中,火山喷发、自然火灾以及颗粒间碰撞的热能均能引起石英热释光灵敏度的变化,应加强各种因素对石英热释光灵敏度的影响的研究.

参 考 文 献

[1] Rendell H M, Wood R A. Quartz sample pretreatments for TL/OSL dating: studies of TL emission spectra [J]. Radialion Measurements, 1994, 23: 575 – 580.

[2] Aitken M J. An introduction to optical dating [M]. New York: Oxford University Press, 1998.

[3] 李盛华. 光释光信号灵敏度变化的模式、验证和推论 [J]. 核技术. 1995, 18(8): 458 – 462.

[4] Wintle A G, Murray A S. Luminescence sensitivity changes in quartz [J]. Radiation Measurements, 1999, 30: 107 – 118.

[5] 李虎侯. 用石英 110℃热释光峰灵敏度增高法测定年龄 [J]. 核电子学与探测技术, 1984(1): 11 – 18.

[6] Murray A S, Roberts R G. Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol [J]. Radiation Measurements, 1998, 29(5): 503 – 515.

[7] Rhodes E. Quartz single grain OSL sensitivity distributions: implications for multiple grain single aliquot dating [J]. Geochronometria, 2007, 26(1):19 – 29.

[8] Stoneham D, Stokes S. An investigation of the relationship between the 110 ℃ TL peak and optically stimulated luminescence in sedimentary quartz [J]. Nucl Tracks Radiation Measurements, 1991, 18(1/2): 119 – 123.

[9] 吕同艳,龚志军,薛蕾. 应用石英释光灵敏度溯源的研究现状和展望 [J]. 地质通报, 2016(8): 1324 – 1331.

[10] Preusser F, Ramseyer K, Schlüchter C. Characterisation of low OSL intensity quartz from the New Zealand Alps [J]. Radiation Measurements, 2006, 41(7/8): 871 – 877.

[11] Sawakuchi A O, Blair M W, Dewitt R, et al. Thermal history versus sedimentary history: OSL sensitivity of quartz grains extracted from rocks and sediments [J]. Quaternary Geochronology, 2011, 6(2): 261 – 272.

[12] Preusser F, Chithambo M L, Götte T, et al. Quartz as a natural luminescence dosimeter [J]. Earth-Science Reviews, 2009, 97(1/4): 184 – 214.

[13] Aitken M J, Smith B W. Optical dating recuperation after bleaching [J]. Quaternary Science Reviews, 1988, 7: 387 – 393.

[14] Li Shenghua. Luminescence sensitivity changes of quartz by bleaching, annealing and UV exposure [J]. Radiation Effects and Defects in Solids, 2002, 157: 357 – 364.

[15] Zimmerman D W. The radiation-induced increase of the 100℃ thermoluminescence sensitivity of fired quartz [J]. J Phys C: Solid St Phys, 1971, 4: 3265 – 3276.

[16] Bøtter-Jensen L, Larsen N A, Mejdahl V, et al. Luminescence sensitivity changes in quartz as a result of annealing [J].

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Radiation Measurements, 1995, 24(4): 535 – 541.

[17] Duller G. Equivalent dose determination using single aliquots [J]. International Journal of Radiation Application, 1991, 18(4): 371 – 378.

[18] Han Z, Li S, Tso M W. Lifetime estimation of thermoluminescence traps in granitic quartz [J]. Radiation Effects and Defects in Solids, 2000, 152: 307 – 314.

[19] 靳松,张利,钟增球,等. 浙闽地区华夏地块新元古代变沉积岩地球化学特征及其地质意义 [J]. 地球科学:中国地质大学学报, 2008(6): 764 – 774.

[20] 靳松,张利,钟增球,等. 浙闽地区新元古代变火山岩系岩石地球化学特征及其地质意义 [J]. 矿物岩石, 2008(1): 97 – 105.

[21] Koul D K, Polymeris G S, Tsirliganis N C, et al. Possibility of pure thermal sensitization in the pre-dose mechanism of the 110 ℃ TL peak of quartz [J]. Nuclear Inst & Methods in Physics Research B, 2010, 268(5): 493 – 498.

[22] 尹功明,李盛华. 石英的热释光前剂量特征及其在地学上的初步应用 [J]. 地震地质, 2000(S1): 37 – 41.

[23] 王晓聆,张慧君,孙淼,等. 温度对细粒石英前剂量热释光响应的影响 [J]. 中国医学物理学杂志, 1998, 15(2): 116 – 123.

[24] Zhou R, Wei M, Song B, et al. Evaluation of trapping parameters of annealed natural quartz [J]. Nuclear Inst & Methods in Physics Research B, 2016, 375: 32 – 39.

[25] Kim K B, Hong D G. Analytical investigations of thermoluminescence glow curve on quartz for luminescence dating [J]. Radiation Measurements, 2015, 81: 232 – 236.

[26] Lü T V, Sun J M. Luminescence sensitivities of quartz grains from eolian deposits in northern China and their implications for provenance [J]. Quaternary Research, 2011, 76(2): 181 – 189.

[27] Fitzsimmons K E. An assessment of the luminescence sensitivity of Australian quartz with respect to sediment history [J]. Geochronometria, 2011, 38(3): 199 – 208.

Effect of Temperature and Heating Time on the Thermoluminescence Sensitivity of Quartz

Liu Yugeng[1,2]　Wei Mingjian[1]　Pan Baolin[1]　Pan Jian[1]

(1. College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing　100048;
2. Beijing Hanwen Engineering Design Consultation Limited Company, Beijing　100028)

Abstract

A lot of factors affect the thermoluminescence sensitivity of quartz. Among these factors, the annealing temperature and the irradiation dose are important. The various sources of quartz generate various methods of sensitivity correction. The sensitivity correction must be considered during the thermoluminescence dating. Then the changing mechanism and characteristics of the sensitivity need to be fully understood. This paper conducts sensitivity measurements of quartz from quartz vein. The experimental results show that there is no sensitivity change when the repeated thermoluminescence experiments below 400 ℃, while the thermoluminescence intensity tends to be saturated as the repeated thermoluminescence measurements of 500 ℃.

Key words: thermoluminescence sensitivity, quartz, specific dose, specific temperature, heating times.

作者简介　刘玉庚(1988 –),男,河北衡水人,硕士,主要研究全球环境变化,释光测年. E-mail:liuyugeng1989@163.com.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net