

安徽绩溪萤石矿的选频热释光特性研究

黄鹤桥^{1,2}, 魏明建²

(1. 中国地震局 地壳应力研究所, 北京 100085;

2. 首都师范大学 资源环境与旅游学院 光断代实验室, 北京 100037)

摘要:利用 BG-2003 选频释光仪研究绩溪萤石的选择频热释光特征。研究表明:绩溪萤石的热释光光子波长为 280、300、310、320 和 460 nm, 每个发光波段上都存在 90、205、330 和 450 °C 的热释光峰。这一实验结果证明, 萤石不宜用来测年, 利用热释光技术测年时应尽量将其除去。

关键词:萤石; 选频释光; 测年

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2006)S0-0101-06

Selected-Frequency Thermoluminescence Characteristic of Jixi's Fluorite in Anhui Province

HUANG He-qiao^{1,2}, WEI Ming-jian²

(1. Institute of Crustal Dynamics, China Earthquake Administration, Beijing 100085, China;

2. Laboratory of Luminescence Dating, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract: The BG-2003 selected-frequency spectrograph was used to research the selected-frequency thermoluminescence (TL) characteristic of Jixi's fluorite. It is proved that the wavelengths of Jixi's fluorite TL photon are 280, 300, 310, 320 and 460 nm, respectively. There are four TL peaks (90, 205, 330 and 450 °C) in any wavelength of the five. But the experiment proves that fluorite is not an appropriate dating mineral. It should be removed when the sample is dating.

Key words: fluorite; selected-frequency luminescence; date

萤石又名氟石, 主要化学成分为 CaF_2 , 此外, 还含有少量 Fe_2O_3 、 SiO_2 和微量 Cl 、 O_3 、 He 等。萤石主要产于热液矿脉中。无色透明的萤石晶体产于花岗伟晶岩或萤石脉的晶洞中。萤石晶体属等轴晶系的卤化物矿物(图 1), 八面体解理完全, 晶体常呈立方体、八面体或立方体的穿插双晶, 集合体呈粒状或块状, 致密(质量

密度 $3.01\sim 3.25 \text{ g/cm}^3$)、性脆、摩氏硬度为 4, 熔化温度约 $935 \text{ }^\circ\text{C}$ 。萤石极难溶于水, 可溶于浓酸, 与热浓硫酸作用生成氟化氢气体。其条痕为白色, 具有玻璃光泽, 透明至半透明状, 折射率为 1.438 ± 0.01 。在紫外线、阴极射线照射下或加热时发出蓝色或紫色萤光, 并因此而得名。

收稿日期: 2006-05-31; 修回日期: 2006-07-18

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(8002006); 北京市教委基金资助课题(KM 200410028010)

作者简介: 黄鹤桥(1972—), 男, 天津人, 研究实习员, 硕士, 释光测年专业

经辐照处理后的萤石极不稳定,遇光立即褪色。某些萤石有热发光性,另外,紫色萤石具有摩擦发光特性。纯净的萤石为无色,但因含有较多 Y、Ce、Ca 等元素而造成萤石结构空位,产生色心而致色,常见颜色有浅绿、浅紫至深绿色、蓝、绿蓝、黄、酒黄、紫、紫罗兰色、灰、褐、玫瑰红、深红等。浅绿、浅紫或无色透明,有时为玫瑰红色。萤石的可见光吸收谱不规律,变化较大,一旦有吸收,则吸收线表现明显。

我国萤石矿的总储量居世界第二位,约四分之一的萤石,用来制备氢氟酸、氟和其他氟化物。在冶金工业中,萤石主要被用作助熔剂,炼钢中加入萤石可降低石灰的熔点,改善炉渣流动性,提高脱硫效率;在高炉中,萤石作洗炉用,通过降低熔点,清除炉墙结瘤。萤石还可用于制造乳浊玻璃、陶器和搪瓷等。无色透明的萤石可用于制造光学棱镜和透镜。萤石资源分布广泛,其中,宝石级萤石主要分布于浙江、安徽、江西、福建、河南、湖北、湖南、广西、四川、贵州、青海、新疆等地。

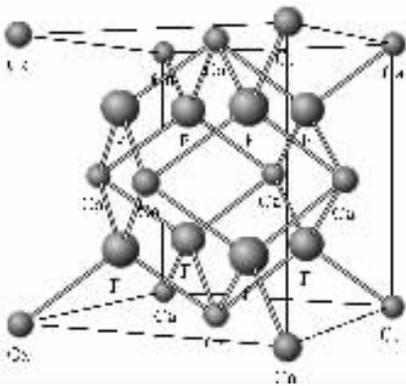


图1 CaF_2 晶体结构图

Fig. 1 Single crystal of CaF_2

萤石晶体中含有的少量杂质不仅可使矿物本身进行强烈的荧光反应,且杂质的存在也是释光发光特性存在的基础。由此可判定,萤石具有强释光发光特征。为了解萤石发射的光子频率,以及利用地质样品中极少量的萤石进行年代测定的可能性,有必要对萤石释光特性进行研究。

1 实验

萤石样品采自安徽绩溪。样品成块状,颜

色浅绿。典型萤石矿物示于图 2。



图2 绩溪萤石

Fig. 2 Ji Xi's fluorite

1.1 样品制备

取少量萤石,放入玛瑙研钵中研细后过 $75\ \mu\text{m}$ 筛,选取粒径小于 $75\ \mu\text{m}$ 的萤石粉末作为待测样品。

将硅油均匀涂于直径 $10\ \text{mm}$ 、厚 $1\ \text{mm}$ 的铝片上,称重,待粘上已处理好的萤石后,再称重,使铝片上的萤石质量保持为 $1\ \text{mg}$ 。制备两个样片,分别用于 α 和 β 两种辐射类型测试。

1.2 实验方法

实验所用释光仪为首都师范大学研制的 BG-2003 选频释光仪^[1-3]。实验时,先将两个样片放入释光仪中加热到 $500\ ^\circ\text{C}$,并保持 $60\ \text{s}$,以消除天然剩余热释光。然后,将样片分别用 $\beta(^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y})$ 和 $\alpha(^{241}\text{Am}$ 板源)放射源辐照一定时间,尔后用选频释光仪进行测量。

测试初始温度为 $20\ ^\circ\text{C}$,保持 $10\ \text{s}$,之后,以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{s}$ 的升温速率升温至 $500\ ^\circ\text{C}$,保持 $60\ \text{s}$ 。光子计数取峰值附近 $\pm 20\ ^\circ\text{C}$ 的光子积分值,获得不同发射频率下各温度热释光峰随辐射剂量增长的释光响应图。

2 实验结果与讨论

实验测得了萤石的选频热释光图谱和不同光子发射频率下各峰温对 α 和 β 辐射的响应效率图(图 3 和 4)。

由图 3 和 4 可看出,萤石经 β 和 α 辐照后的热释光响应图谱基本相同,它们只在 280 、 300 、 310 、 320 和 $460\ \text{nm}$ 波长处发射光子,且每个发光波段上都存在 90 、 205 、 330 和 $450\ ^\circ\text{C}$ 的

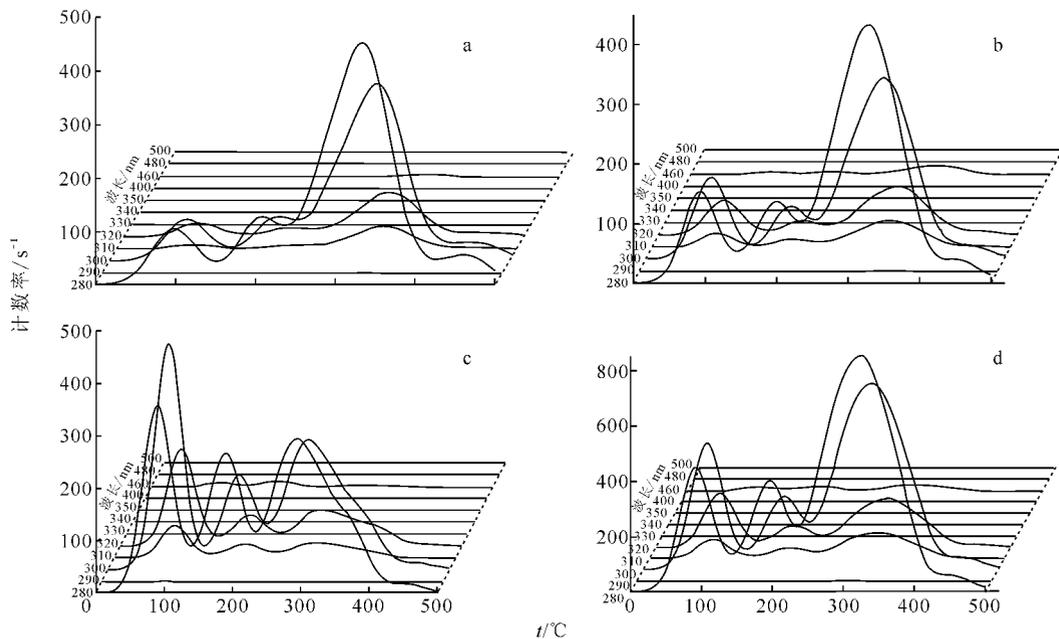


图 3 萤石的热释光响应图谱

Fig. 3 TL spectra of CaF₂ on BG-2003 irradiated with α -and β -dose

a—— β 辐射, 80 Gy; b—— α 辐射, 30 Gy; c—— β 辐射, 360 Gy; d—— α 辐射, 90 Gy

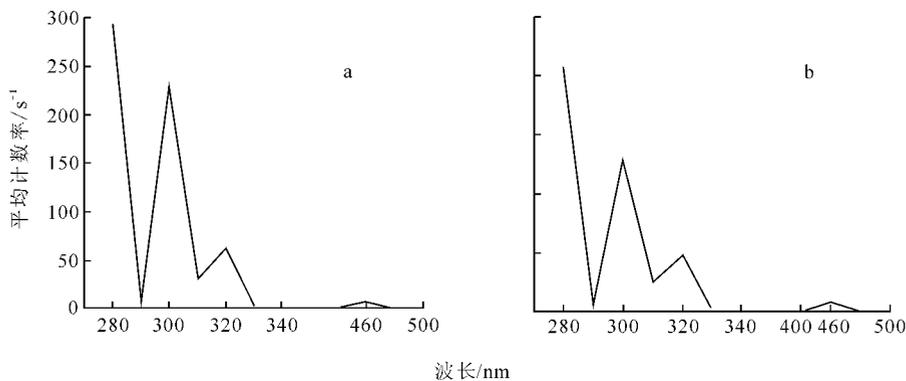


图 4 萤石热释光各发光波长计数图

Fig. 4 Counting rate of every wavelength on BG-2003

a—— β 辐射; b—— α 辐射

热释光峰,热释光响应效率最高时对应的波长为 280 nm,其次为 300、320 及 310 nm,发光效率最低时对应的波长为 460 nm。

随着辐射剂量的增高,萤石的低温峰与高温峰的响应程度出现了差异。90 °C 与 330 °C 峰高值的对比结果列于表 1、2 并示于图 5。

表 1、2 和图 5 说明,萤石的低温峰峰高和高温峰峰高在不同辐射剂量下的响应状况不同,在辐射剂量较低情况下,低温峰的响应强度远不及高温峰的响应强度,但随着辐照剂量增

大,低温峰的响应强度达到甚至超过了高温峰的响应强度。这一特点与石英等矿物显著不同。

将所记录的光子数制成不同波长下不同温度的热释光峰对 β 和 α 辐射的热释光响应曲线(图 6~8)。因 460 °C 峰响应效率远低于其它热释光峰,因而将其单独列出。

从(图 6~8)可得出如下结论。

1) 萤石的 β 辐射热释光响应发射光子的各个频段的低温峰,即 90 °C 峰和 205 °C 峰,在 500 Gy 范围内光子计数大致随辐射剂量增加

表1 不同 β 辐射剂量下
各发射光子波长在90℃与330℃时的峰高比值
Table 1 Height ratio of 90℃ to 330℃ peak
at different wavelengths by β -irradiation

辐射剂量/ Gy	不同波长(nm)下90℃和330℃峰高比值				
	280	300	310	320	460
80	0.23	0.25	0.26	0.29	0.15
160	0.32	0.25	0.36	0.42	0.26
200	0.35	0.34	0.42	0.49	0.35
248	0.39	0.35	0.49	0.65	0.49
320	0.52	0.43	0.61	0.76	0.55
360	0.51	0.52	0.59	0.87	0.53
440	0.63	0.56	0.88	1.12	0.85
560	0.69	0.68	1.04	1.27	0.96
720	0.76	0.83	1.08	1.23	1.16
808	0.92	0.82	1.40	1.66	1.24
960	1.06	1.28	1.68	2.13	1.79
1 208	1.08	1.39	1.67	2.13	2.03
1 480	1.15	1.42	2.09	2.48	2.33
1 680	1.20	1.70	1.90	2.53	2.41
1 920	0.98	1.68	1.28	1.57	1.48

表2 不同 α 辐射剂量下
各发射光子波长90℃与330℃的峰高比值
Table 2 Height ratio of 90℃ to 330℃ peak
at different wavelengths by α -irradiation

辐射剂量 /Gy	不同波长(nm)下90℃和330℃峰高比值				
	280	300	310	320	460
5	0.29	0.40	0.40	0.61	0.33
15	0.40	0.51	0.75	0.80	0.33
20	0.39	0.52	0.53	0.81	0.83
30	0.48	0.62	0.71	0.82	0.33
35	0.49	0.57	0.84	0.87	0.57
45	0.53	0.58	0.74	1.09	0.45
51	0.55	0.64	0.76	1.00	0.54
61	0.54	0.73	0.78	1.18	0.75
76	0.65	0.77	0.85	1.19	0.69
95	0.52	0.72	0.97	1.27	0.72
120	0.67	0.94	0.99	1.26	0.89
151	0.58	0.70	1.03	1.22	0.88
155	0.62	0.75	0.98	1.23	0.83
185	0.56	0.67	0.89	1.08	0.76
210	0.65	0.83	0.91	1.30	1.20
240	0.62	0.73	0.97	1.27	1.13

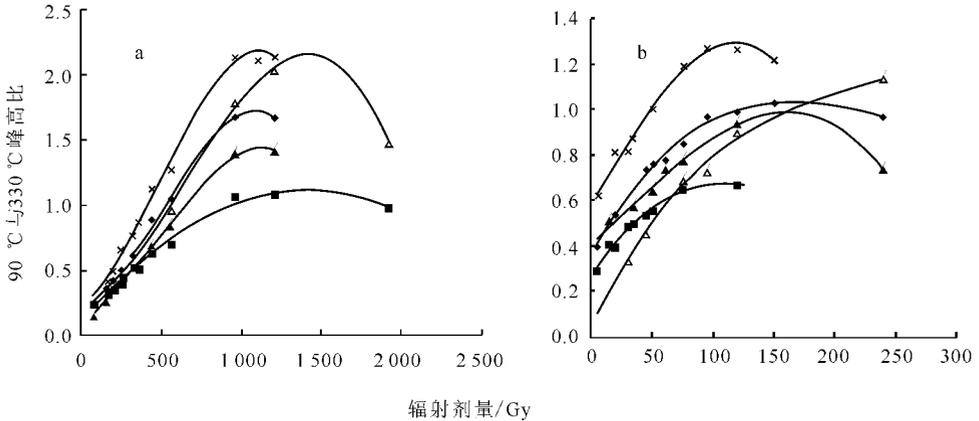


图5 各波长下90℃/330℃峰高的变化趋势

Fig. 5 Height ratio of 90℃ to 330℃ peak with α - and β -dose under different wavelengths

a— β 辐射; b— α 辐射

■—280 nm; ▲—300 nm; ◆—310 nm; ×—320 nm; △—460 nm

呈线性增长,330℃热释光峰在各发射波段的光子计数增长则基本上按对数方式增长;450℃峰在280和300 nm两个发光效率较高波段的释光响应特征与90℃和205℃两个热释光峰的增长方式相差不大,即光子计数在500 Gy范围内大致随辐射剂量增加呈线性增长,但在其他几个发光效率较低的波段,则看不出有什么规律,这与发光量较小有一定关系。

2) 萤石的 α 辐射热释光响应与 β 辐射相比有一定差异。萤石的 α 辐射热释光响应比 β 辐射稳定些,这主要反映在330℃热释光峰与90℃和205℃热释光峰,在一定的辐射剂量范围内随辐射剂量的增加光子计数呈线性增长,特别是在280 nm波长处发射光子的330℃热释光峰的热释光响应特征与205℃的基本相同;450℃热释光峰的响应特征与 β 辐射相似,

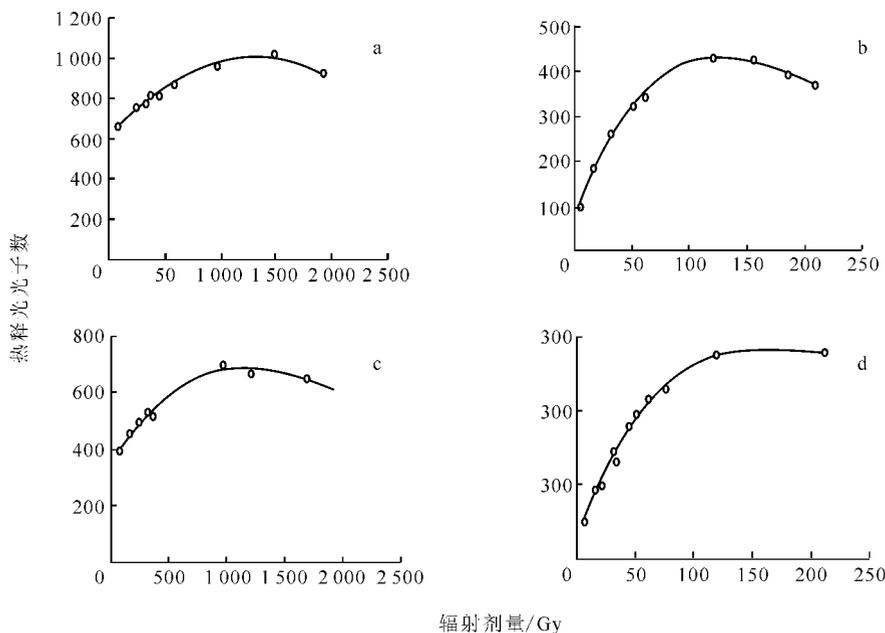


图 6 萤石经 β (a,c) 和 α (b,d) 辐射后 450 °C 时的热释光响应

Fig. 6 TL responses of CaF_2 irradiated with β (a,c) and α (b,d) dose on BG-2003 at 450 °C
a,b—280 nm;c,d—300 nm

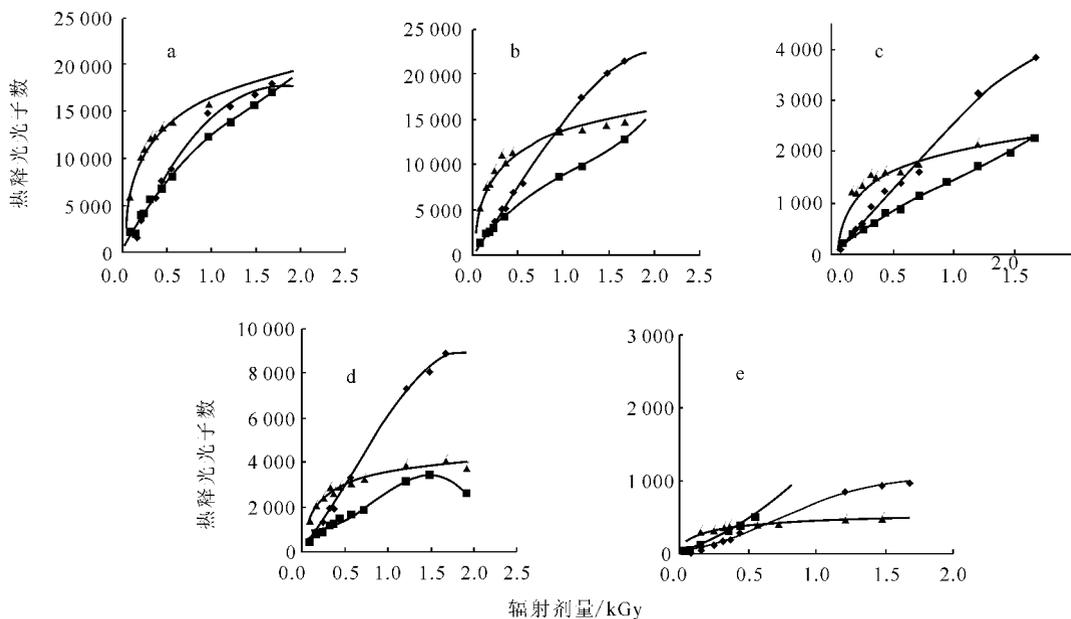


图 7 β 辐射后萤石在不同温度下的热释光响应

Fig. 7 TL responses of CaF_2 irradiated with β -dose on BG-2003 under different temperature
◆—90 °C; ■—205 °C; ▲—330 °C
a—280 nm;b—300 nm;c—310 nm;d—320 nm;e—460 nm

但其现行响应的范围不超过 50 Gy, 比 β 辐射剂量低得多, 萤石的 α 辐射热释光响应比 β 辐射稳定, 但其最大线性响应范围不超过 100 Gy。

综合以上实验结果可认为, 按照萤石的热

释光响应特性, 它不适合作为年龄较老样品释光测年的矿物, 原因如下。

1) 萤石的 330 °C 峰的 β 辐射热释光响应不遵从线性规律递增, 当样品中萤石与石英等

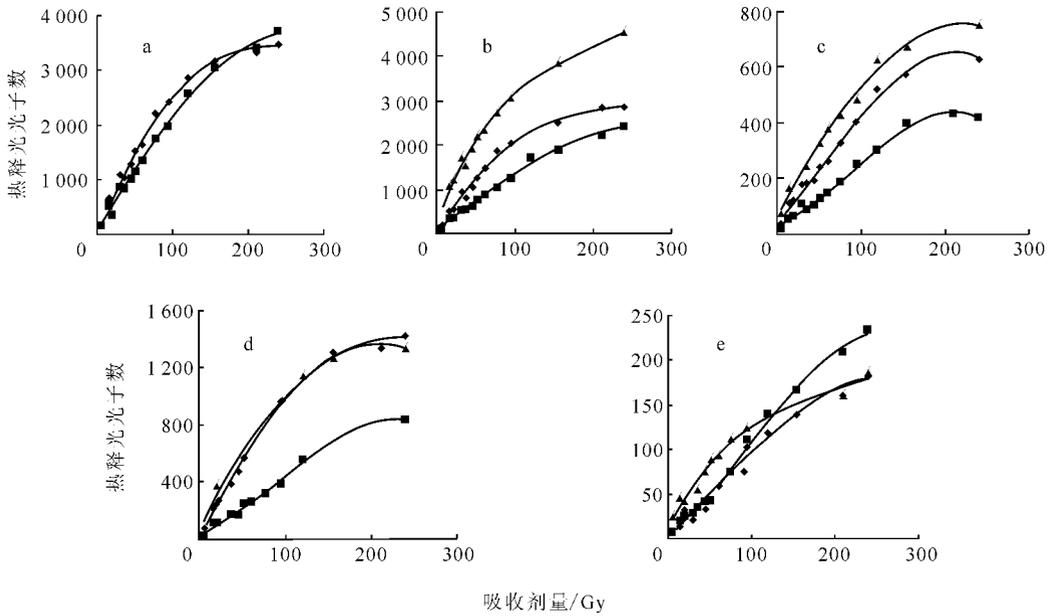


图8 α 辐射后萤石在不同温度下的热释光响应

Fig. 8 TL responses of CaF_2 irradiated with α -dose on BG-2003 under different temperature

◆—90 °C; ■—205 °C; ▲—330 °C

a—280 nm; b—300 nm; c—310 nm; d—320 nm; e—460 nm

适合进行释光测年的矿物同时存在时,由于发光峰相距较近且萤石发射出很强的光子,因而对石英的375 °C发光峰的光子计数会产生很大影响,而严重影响测年的结果。虽然萤石的 α 辐射热释光响应在100 Gy范围内光子计数按线性规律递增,但其年代测定的范围不超过 2×10^4 a(以样品每年接受5 mGy剂量计算),相比之下,其对石英等矿物的光子计数影响更大,因此,萤石的330 °C热释光峰不适宜释光测年。

2) 对于萤石的低温峰,即90 °C和205 °C热释光峰,虽然其 β 辐射的线性响应范围可达500 Gy,但低温峰存在的时间较短,其实际寿命,特别是205 °C热释光峰的寿命还需进一步用实验来证明,所以,目前最好只将其作为萤石的特征峰来证实萤石的存在。

3) 对于450 °C的热释光峰,虽然对 β 辐射和 α 辐射都有一定范围的线性响应,但因其发光效率较低,光子计数很少,其发光量往往易与噪声背景混合,难以判别其发出光子的真实计数,这可能对测年结果产生很大影响。

因此,对含有萤石矿物的古董,可运用释光

技术辨别其真伪;对年轻的地质样品,用其进行释光年代测定还是有可能的;对年龄较老的地质样品,最好将萤石尽可能地除去,消除其影响,以使所测物品的年代精确。但另一方面,将萤石的低温峰作为小辐射剂量的剂量计却有很好的实用价值。

本工作在李虎侯教授指导下完成,在此表示衷心感谢。

参考文献:

- [1] 李虎侯. BG1999 选频光释光仪[J]. 核技术, 2001, 24(12): 961-963.
LI Huhou. BG1999 spectrograph for selected frequency optical luminescence [J]. Nucl Tech, 2001, 24 (12): 961-963(in Chinese).
- [2] 李虎侯. 古陶瓷辨识[M]. Surry, New York, Hong Kong: Scientist Press International, Incorporation, 1998: 343-346.
- [3] 李虎侯. 释光探源[J]. 核技术, 2005, 28(5): 361-366.
LI Huhou. The origin search of luminescence [J]. Nucl Tech, 2005, 28(5): 361-366(in Chinese).