

CaSO₄和 SiO₂混合物的热释光特征

吕同艳,魏明建

(首都师范大学 三维信息获取与应用教育部重点实验室,北京 100037)

摘要:采用质量比为 1:2, 1:1, 4:1, 9:1 的 4 种 CaSO₄ 和 SiO₂ 混合物样品,研究 CaSO₄ 和 SiO₂ 混合物的热释光图谱。从获得的图谱中得到 4 个较为一致的峰,110、160、240、380 °C 峰。这 4 个峰对热释光响应均成线性且稳定。尤其是 240 °C 峰,可用于测年研究。同时,就峰和峰的影响、峰的灵敏度变化进行了讨论。天然石膏的热释光特征可与硬石膏的相对比,为石膏样品的年龄测定提供了实验依据。

关键词:热释光;天然石膏;石英;年龄测定

中图分类号:P597

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2007)02-0237-06

Thermoluminescence Characteristics of Mixture of CaSO₄ and SiO₂

LU Tong-yan, WEI Ming-jian

(Key Laboratory of 3D Information Acquisition and Application,
Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract: The study on the characteristics of thermoluminescence(TL) spectra for the mixture of CaSO₄ and SiO₂ was carried out. Four kinds of mixture of CaSO₄ and SiO₂ with various mass ratios, such as 1:2, 1:1, 4:1, 9:1, were prepared and tested. Four TL peaks are 110, 160, 240, 380 °C, and they show linearity and stabilization. Especially, the peak of 240 °C can be used to dating. TL characteristics of gypsum and calcium sulfate were compared. The data can help us in analysis the glow curve for gypsum. It could be useful to luminescence dating for gypsum.

Key words: thermoluminescence; gypsum; quartz; dating

继上世纪 70 年代将热释光测年法应用于地质测年后,该测年法应用越来越广泛,技术方法也日趋完善。目前,应用较多的是利用石英的热释光来测定年龄^[1-3]。在黄土中发现的石膏淀积层主要是石英与石膏相混杂。石膏的化学成分为 CaSO₄ · 2H₂O,硬石膏化学成分为 CaSO₄,后者的热释光特征较稳定。通过比较石膏和硬石膏的热释光特征,可进行热释光测

年的应用研究。但用热释光特征测年,只能用单一结晶固体的热释光性质。而实验中即使是对多矿物的标本进行分离,也难以得到纯净的单晶体矿物^[3]。如果可直接解读混合物的热释光生长曲线,用它来测定地质年龄,那么,这种方法将是热释光测定年龄方法的 1 种创新。鉴于现代黄土中的石膏淀积层中石膏主要与石英混杂,其各自含量不尽相同^[4],故在实验中采用

纯 CaSO_4 和 SiO_2 混合, 研究其不同比例混合后的热释光特征图谱, 旨在为多种矿物混合后的热释光图谱研究积累数据, 并为下一步石膏测年做铺垫。

1 样品制备和实验设备

取纯结晶固体 CaSO_4 和 SiO_2 , 过 100 目筛, 分别按照质量比为 1:2、1:1、4:1、9:1 充分混合, 然后粘附在涂有硅油的铝片(直径 10 mm, 厚度 1 mm)上, 分别制作 9 个平行样片。用 β 源(^{90}Sr - ^{90}Y , 剂量率 2.5 Gy/min) 进行辐照, 测试。尔后, 辐照强度依次递增, 再测试。为便于比较, 分别制作 CaSO_4 和 SiO_2 未混合的单矿物的平行样片各 9 个。天然石膏样品去其表面, 不经任何化学处理, 研磨后过 100 目筛; 取天然石膏中夹杂的黄土, 按上述相同的方法分别制作平行样片并进行实验。

实验中所用的无水硫酸钙含量不低于 99.0%, 其中, 含量最高的杂质是盐酸不溶物, 为 0.025%, 其次是游离酸, 为 0.09%。石英为化学纯试剂。天然石膏由青岛海洋地质研究所提供。

实验在首都师范大学光断代实验室完成, 均为暗室操作。使用仪器为 RGD-3B 型热释光仪, 由中国防化研究院生产。仪器的升温速率(1~40 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$)、恒温时间(0~99 s)和温度(0~500 $^{\circ}\text{C}$)均可自由调节, 最高可升温至 600 $^{\circ}\text{C}$ 。在使用过程中, 仪器性能稳定, 再现性良好。

2 实验方法

将制好的样片先进行 500 $^{\circ}\text{C}$ 退火, 以消除自然累计辐射剂量的影响, 然后用 β 源(^{90}Sr - ^{90}Y , 剂量率为 2.5 Gy/min) 照射一定剂量后, 在 RGD-3B 仪器上, 以初始温度为 0 $^{\circ}\text{C}$, 最高温度 500 $^{\circ}\text{C}$, 并持续 20 s, 升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 测定样片的热释光(TL)曲线, 记录其峰值及其左右 20 $^{\circ}\text{C}$ 面积积分值, 然后按照同样的方法累加剂量, 记录其峰值及面积积分值。为便于比较, 仪器测试各样品的设置条件不变。

3 实验结果

3.1 不同比例 CaSO_4 和 SiO_2 混合物的热释光特征

图 1a 所示为 CaSO_4 的热释光谱。从谱图中可清楚看到 CaSO_4 有 5 个峰, 分别处于 110、160、240、300、340 $^{\circ}\text{C}$ 。石英的热释光谱(图 1b)是在 RGD-3B 上获得的。石英有比较明显的 4 个峰, 分别处于 110、175、220、375 $^{\circ}\text{C}$ 。峰温度因测量仪器的不同可能有异, 当实验条件改变时, 易造成峰的移动。实验结果表明, CaSO_4 晶体对热释光的线性响应较为稳定, 石英的各峰的线性响应关系甚佳, 国内外的学者研究也较多^[5,6]。特别是石英的 375 $^{\circ}\text{C}$ 峰, 峰的寿命长, 常用来测定年代。对于石膏的热释光测年, 研究较少, 主要用 ESR 测定年龄^[7]。

按 CaSO_4 和 SiO_2 质量比 1:2、1:1、4:1、9:1 混合后的热释光响应图谱及各峰的线性响应关系分别示于图 2~5。

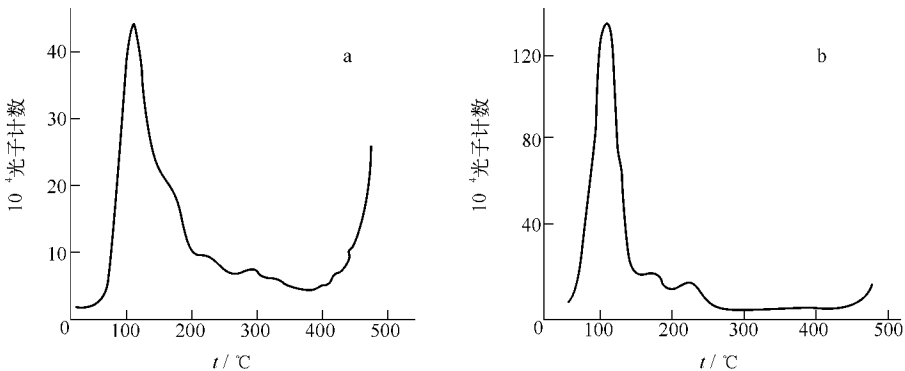


图 1 CaSO_4 (a) 和 SiO_2 (b) 的热释光图谱

Fig. 1 Thermoluminescence spectra of CaSO_4 (a) and SiO_2 (b)

由图2可看出,当CaSO₄和SiO₂按1:2混合时,出现4个较明显的峰,峰温度分别为110、160、240、380℃。与CaSO₄和SiO₂单矿物的热释光特征谱相比可见,这4个峰均为两者都具有的,在接受辐照后皆得到了凸现,且4峰的热释光响应均呈线性。当增大辐照强度时,380℃峰的变化更为明显,峰面积最大;110℃峰的变化幅度最小;380℃峰响应的灵敏度分别是240、160、110℃峰的1.77、4.02、1.67倍。从图2还可看出,各峰的峰位对应甚佳,未发生移动。当CaSO₄和SiO₂按1:2混合时,石英含量为最高,此时,石膏对石英特征谱中380℃峰的影响较不明显。

由图3可见,CaSO₄和SiO₂按1:1混合后的样品仍有4个峰。可明显观察到,在低剂量

辐照时,高温处存在340℃峰,随着剂量的加大,峰位移至380℃。另外3个峰仍为110、160、240℃峰。该样品各峰对热释光的响应仍呈线性。与图2b相比,它的斜率均增大,说明按1:1混合后,对剂量响应的灵敏度增大。240℃峰响应最强,取代了原来380℃峰,分别是110、160、380℃峰的1.24、2.14、3.53倍。从图3a还可看到,110℃峰最先达到稳定,而380℃峰的变化幅度最大。

从CaSO₄和SiO₂按4:1混合后的热释光图谱(图4)可清楚看到4个热释光峰仍处于110、160、240、380℃。由各峰的热释光响应关系(图4b)可看出,随着剂量的加大,380℃峰响应的强度增大,且呈线性。110、160和240℃峰对热释光响应的灵敏度近似。

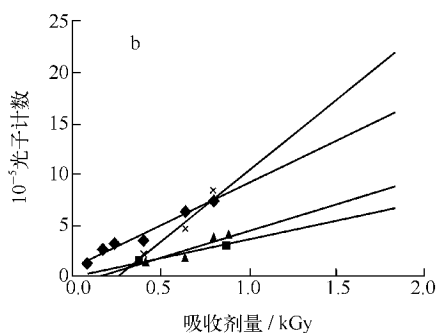
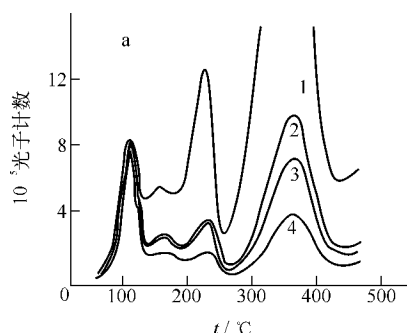


图2 CaSO₄和SiO₂按1:2混合时混合物的热释光图谱(a)及热释光对剂量的响应关系(b)

Fig.2 TL spectra(a) and TL responses(b) of mixture of CaSO₄ and SiO₂ with mass ratio of 1:2

a:1—1 840 Gy, 2—880 Gy, 3—800 Gy, 4—640 Gy;

b: ■— $y=343.72x-379.79(R^2=0.9964, 160^\circ\text{C})$, ▲— $y=778.33x-252.025(R^2=0.9799, 240^\circ\text{C})$, ◆— $y=825.8x-78.789(R^2=0.9667, 110^\circ\text{C})$, ×— $y=1380.4x-355.795(R^2=0.9937, 380^\circ\text{C})$

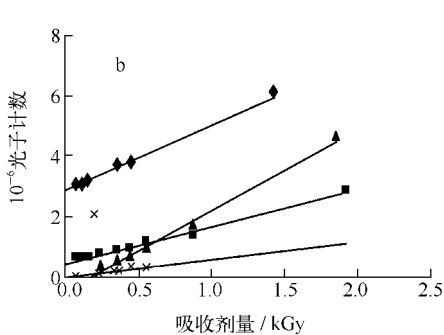
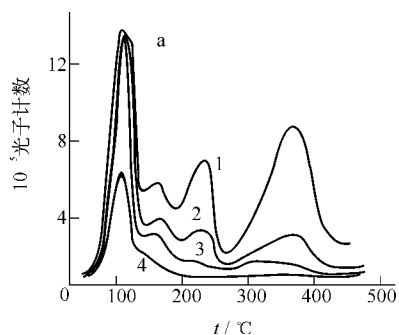


图3 CaSO₄和SiO₂按1:1混合时混合物的热释光图谱(a)及热释光对剂量的响应关系(b)

Fig.3 TL spectra(a) and TL responses(b) of mixture of CaSO₄ and SiO₂ with mass ratio of 1:1

a:1—800 Gy, 2—480 Gy, 3—280 Gy, 4—200 Gy;

b: ◆— $y=2110.2x-3 \times 10^6(R^2=0.9964, 110^\circ\text{C})$, ■— $y=1223.6x-438.871(R^2=0.9902, 160^\circ\text{C})$, ▲— $y=2620.2x-412.504(R^2=0.9935, 240^\circ\text{C})$, ×— $y=597.22x-10.788(R^2=0.9397, 380^\circ\text{C})$

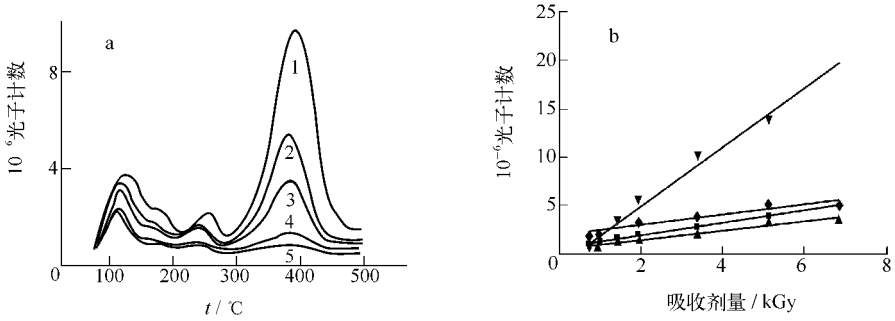


图4 CaSO_4 和 SiO_2 按 4 : 1 混合时混合物的热释光图谱(a)及热释光对剂量的响应关系(b)

Fig. 4 TL spectra(a) and TL responses(b) of mixture of CaSO_4 and SiO_2 with mass ratio of 4 : 1

a: 1—3 360 Gy, 2—1 920 Gy, 3—1 440 Gy, 4—960 Gy, 5—720 Gy;

b: \blacklozenge — $y=533.01x-2\times 10^6$ ($R^2=0.905$, 110 °C), \blacksquare — $y=665.04x-448\ 455$ ($R^2=0.985$, 160 °C),
 \blacktriangle — $y=452.89x-533\ 652$ ($R^2=0.948\ 7$, 240 °C), \blacktriangledown — $y=3\ 039.6x-1\times 10^6$ ($R^2=0.978\ 7$, 380 °C)

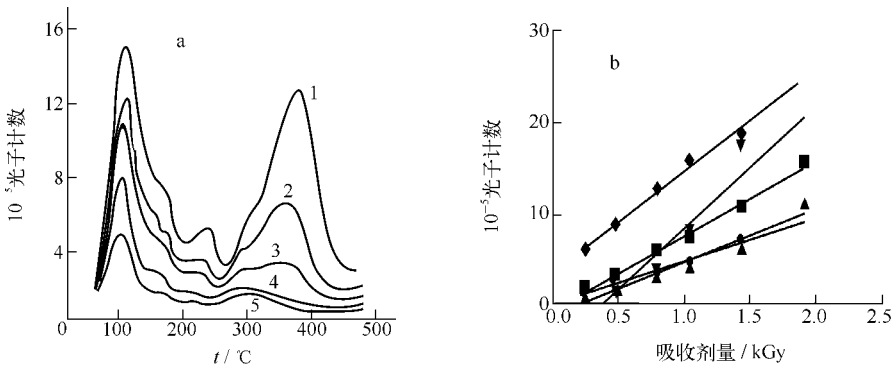


图5 CaSO_4 和 SiO_2 按 9 : 1 混合时混合物的热释光图谱(a)及热释光对剂量的响应关系(b)

Fig. 5 TL spectra(a) and TL responses(b) of mixture of CaSO_4 and SiO_2 with mass ratio of 9 : 1

a: 1—1 440 Gy, 2—1 040 Gy, 3—800 Gy, 4—480 Gy, 5—256 Gy;

b: \blacklozenge — $y=1\ 089.1x+576\ 894$ ($R^2=0.995\ 5$, 110 °C), \blacksquare — $y=809.1x-62\ 725$ ($R^2=0.994\ 2$, 160 °C),
 \blacktriangle — $y=571.99x-110\ 507$ ($R^2=0.949\ 9$, 240 °C), \bullet — $y=488.65x-18\ 694$ ($R^2=0.978$, 290 °C),
 \blacktriangledown — $y=1\ 455.9x-526\ 514$ ($R^2=0.911\ 7$, 380 °C)

图5所示为 CaSO_4 和 SiO_2 按 9 : 1 混合后的热释光图谱和各峰的线性响应关系。从热释光图谱中可看到 5 个较明显的响应峰。290 °C 峰在低剂量下较为明显,随着剂量加大,它逐渐被 380 °C 峰所掩盖。通过比较经 800、1 040 和 1 440 Gy 辐照后各温度峰的积分值变化可看到,380 °C 峰的强度变化依然最大,110 °C 峰的强度变化次之。因此时样品中 CaSO_4 的含量已增大到 90%,图谱中的峰越来越趋近于 CaSO_4 单晶体的图谱,图谱中已出现了 290 °C 峰,但 110 和 380 °C 强峰均显示了 SiO_2 对热释光的响应。

从图 2~5 来看,除上述所分析的峰的个数发生了变化外,各图谱间仍存在一些相似与不同之处。这表现在,低剂量时均是 110 °C 峰最高,380 °C 峰高其次,随着剂量增大,380 °C 峰高将超

过 110 °C,这可能与 110 °C 峰的衰退寿命有关^[1,8]。这里的“低剂量”,对不同的混合样品是不同的。例如,当辐照强度为 800 Gy 时,对应于 1 : 2、1 : 1、4 : 1、9 : 1 的 4 种混合样品,380 °C 处左右 20 °C 内的积分值分别为 110 °C 处的 1.15、0.82、0.59、0.30;当辐照强度为 1 440 Gy 时,380 °C 处左右 20 °C 内的积分值分别为 110 °C 处的 1.32、0.13、1.69、0.93。4 个峰递变规律不明显,但与辐照强度为 800 Gy 时相比,两峰的相对强弱还是很明显的。

仔细观察图 2~5 可发现, CaSO_4 和 SiO_2 混合样片的 TL 谱中 450 °C 峰均未出现,可能是被响应比它强的幅度宽的 380 °C 峰所掩盖的缘故。实验中还观测到,380 °C 峰对环境低剂量的响应较其它峰更明显。

对 240 °C 峰,它的线性响应较好,也较稳定,可用来进行测年研究。当辐照强度为 1 440 Gy 时,比较 160 °C 和 240 °C 峰的强度,对 1 : 2、1 : 1、4 : 1、9 : 1 的 4 种混合样片,随着 CaSO₄ 所占比例逐渐增大,后者是前者的 1.75、1.53、0.87、0.59。可见,160 °C 峰的强度相对于 240 °C 峰在增强,这从图中较直观看出。从图中还可看出,110 °C 峰的反应也较强,所以,160 °C 峰有被它掩盖的趋势。

3.2 天然石膏的热释光图谱研究

实验室用的主要为硬石膏,而从地质样品中得到的是天然石膏(CaSO₄ · 2H₂O)。前者物理熔点高于 200 °C,而 CaSO₄ · 2H₂O 在 100~150 °C 时脱水。将天然石膏加热到 500 °C,辐照后测得的热释光图谱与硬石膏的差别不大。且 CaSO₄ 加热到 500 °C 时,它的热释光性质依然稳定。因此,前面讨论的实验结果可对天然石膏图谱的解读有指导意义。

图 6 所示为天然石膏以及夹杂在石膏中的

黄土的热释光图谱。与前文晶体混合物的热释光图谱对比,可以发现,天然石膏和其中的黄土均存在 110、160、220(或 210)、300 和 340 °C 峰,并与不同比例 CaSO₄ 与 SiO₂ 混合物的热释光峰的峰位总体一致,但 240 °C 峰有向前移动的趋势,且在黄土样品中,还凸显了 450 °C 峰。黄土未经任何处理,黄土中混有细石膏,这对热释光图谱有很大影响,它所呈现的热释光图谱仍是石膏的图谱,但石英对其热释光响应有影响。

用单片法^[1]对该天然石膏样和其中的黄土样进行测年,测得年龄值分别为 7 070 a 和 21 090 a。年剂量根据黄土中的铀、钍、钾含量计算得到。这里,只是证明从这类自然堆积物中提取不同结晶体做热释光测定年龄时,只能用天然石膏晶体测年。若研究夹杂在石膏中的黄土,因难以保证不存在细石膏,而石膏的热释光响应又较石英的高,石英又对它有影响,因此,将造成测定年龄上的偏差,不宜测年。

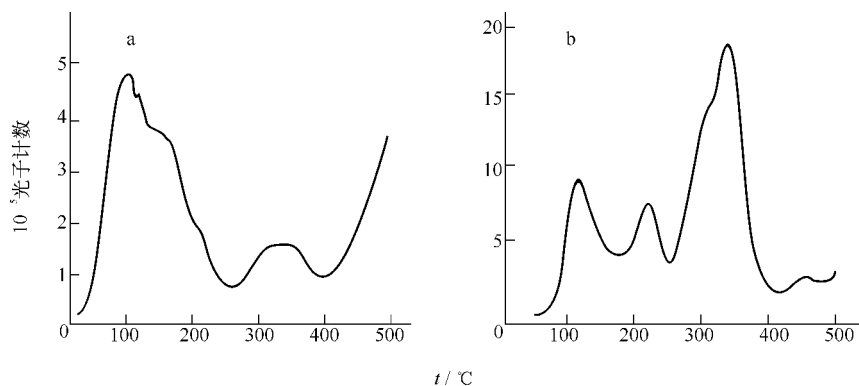


图 6 天然石膏(a)和其中的黄土(b)的热释光图谱

Fig. 6 Thermoluminescence spectra of gypsum(a) and loess exited in gypsum(b)

4 结论

1) 通过比较 CaSO₄ 和 SiO₂ 单晶体及其两者分别按 1 : 2、1 : 1、4 : 1、9 : 1 四种不同比例混合的热释光图谱,对天然石膏中夹杂石英或石英中含有石膏时的热释光图谱有了更好的前期认识。

2) 脱水后的天然石膏的热释光图谱与硬石膏的一致,有利于用硬石膏的理论研究来指

导天然石膏的热释光测年应用。

3) 对天然石膏和石英样品而言,既可用低于 300 °C 峰来测定年代,也可用 375 °C 峰来测年。两个年龄的测定值可相互校正。

实验中得到了李虎侯教授的悉心指导和黄鹤桥的帮助,青岛海洋地质研究所刁少波老师提供了天然石膏样品,在此一并表示感谢。

参考文献:

- [1] 李虎侯. 热释光断代 [M]. 香港: 科学家出版有限公司, 1999: 93.
- [2] AITKEN M J. Thermoluminescence dating [M]. [S. l.]: [s. n.], 1985: 219-236.
- [3] 龚革联, 谭凯旋. 石英的热释光特征及其在测年中的应用 [J]. 湖南地质, 1999, 18(2, 3): 180-182.
GONG Gelian, TAN Kaixuan. Thermoluminescence characteristic of the quartz and its application in dating [J]. Hunan Geology, 1999, 18(2, 3): 180-182 (in Chinese).
- [4] 陈淑娥, 黄春长, 李虎侯, 等. 黄土释光测年中石英的分离 [J]. 地球科学与环境学报, 2004, 26(2): 85-87.
CHEN Shue, HUANG Chunchang, LI Huhou, et al. Separation of quartz from loess in luminescence dating [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2004, 26(2): 85-87 (in Chinese).
- [5] 赵景波. 黄土高原 450 ka BP 前后荒漠草原大迁移的初步研究 [J]. 土壤学报, 2003, 40(5): 651-656.
ZHAO Jingbo. A preliminary study on large scope migration of desert-steppe about 450 ka BP in loess plateau [J]. Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(5): 651-656 (in Chinese).
- [6] 业渝光, 刁少波, 高钧成. 干旱地区石膏 ESR 测年的初步研究 [J]. 核技术, 2003, 26(1): 66-67.
YE Yuguang, DIAO Shaobo, GAO Juncheng. ESR dating of gypsum in arid regions [J]. Nuclear Techniques, 2003, 26(1): 66-67 (in Chinese).
- [7] 李虎侯. 用石英 110 °C 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, 4(1): 11-18.
LI Huhou. The properties of thermoluminescence peak of quartz at 110 °C [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 1984, 4(1): 11-18 (in Chinese).

一种监测加速器单脉冲剂量变化的方法及其电路

【公开日】2006. 03. 22

【分类号】G01N23/04

【公开号】CN1749739

【申请号】CN200410-009556. 3

【申请日】2004. 09. 14

【申请人】清华同方威视技术股份有限公司

【文摘】一种监测加速器单脉冲剂量变化的方法及其电路, 涉及辐射检测技术领域。本发明方法的步骤为: 将加速器的束流脉冲经过穿透电离室, 穿透电离室输出的电流脉冲经低噪声电荷灵敏前置放大器进行积分放大, 转换为电压脉冲。电压脉冲经 CR-RC 有源滤波成形电路滤波得到成形脉冲。峰位自检测电路定位成形脉冲的峰位, 并产生采样/保持控制信号送到峰展宽电路。峰展宽电路通过采样/保持控制信号实现对成形脉冲的展宽并由缓冲级电路输出。输出的脉冲信号经 A/D 转换后由数据采集电路采集, 得到加速器单脉冲剂量变化的信息。本发明的使用不因被检物体的位置而受影响, 同时具有统计涨落小、监测准确的优点。

摘自中国原子能科学研究院《核科技信息》