

# 迅速发展的热释光测年新技术

刘京发

热释光（简称TL）现象早在1663年就有人报导过，然而它被广泛应用于辐射剂量防护、放射医学、地质学、矿物学、空间科学和考古科学等领域，却是第二次世界大战以后的事。近十多年内发展得尤其迅速并更引人关注。目前国内外都设有专门的TL实验室。国外比较有名望的TL实验室分布在英国的牛津大学、伯明翰大学；美国的布鲁克哈文国立实验室、华盛顿大学、地质调查所；澳大利亚的堪培拉国立大学，日本的奈良教育大学，印度的巴巴原子能中心，苏联的苏科学院地质所和莫斯科大学等。我国的TL实验室建立稍晚，科学院有地质所、地化所、核子所、原子能所、青岛海洋所，社会科学院有考古所，文物系统有上海博物馆等都先后建立了TL实验室。此外，二机部、地质部和地震局系统也已建立或正在筹建中。据不完全统计全国拥有TL专门实验室的单位已不下几十家。国外有关热释光研究的论文越来越多，国内也在渐增，现在除了有专门国际性会议供学者交流研究成果外，近几年还办起了专门杂志《Ancient TL》，编辑部设在华盛顿大学。TL技术在地学领域里有多种多样的应用，TL测定年代仅是一个方面。热释光测定年代虽是正在发展的新技术但把用它测得的年代数据与用其它方法测得值进行比较，其结果在误差范围内基本一致。目前认为热释光法测定年代的范围从几百年到几十万年内比较准确，上限可达几百万年，但误差较大。测定对象有岩石、矿物、土壤、砂、陶瓷、砖瓦等。热释光法所测得的年代表示该物体最后一次受热以来所经过的时间，并不完全代表物体的生长年龄，这是本方法特点。

热释光实验室尽管在我国建立较晚，但由于从事这方面研究的科技工作者的努力，不仅使某些方面的TL工作已赶上国外水平而且某些方面还有自己的独创。社会科学院考古所TL实验室对某些矿物的热释光特征峰和氦逃逸问题进行了深入的研究。上海博物馆实验室用自己改装的仪器使用等效剂量法对我国许多考古点的陶瓷和砖瓦烧制年代进行了测定，首先实现了用超薄Ⅱ型热释光剂量元件测定陶片的年热释光，从而完成用全部TL法测定陶片年代，地化所TL实验室用热释光方法完成了对十多个中国球粒陨石通过大气层时从表面到里层的温度梯度的测定，首次总结出用TL法测定陨石近日距的经验公式，并对某些矿物、岩石及黄土的热释光特征和年代作了测定。北京地质所TL实验室完成了北京周口店猿人用火年代的测定，并对黄土及陨石的热释光做了一些研究。地震地质所、二机部三所、原子能所等其它单位的TL实验室都已完成了自己独特的工作，在此不一一例举。

## 一、原理和装置

热释光是固体受到辐射激发而积累的能量被加热释放的结果。无机晶体或者矿物质在

辐射电离下，一部分能量以晶体发热的形式消耗掉，另一部份则通过使物体内部的电子排布结构发生激发、错位以贮藏能量。使这些激发电子重新排列必定伴随着有光的释放，此种光多数是可见光。用加热方法使受激电子重新排列时固体物质所释放出来的光就叫热释光。具有热释光特性的物体称为磷光体。

地质样品和陶瓷器绝大多数都含有微量的天然放射性同位素 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 、 $^{40}\text{K}$ 等。这些放射性同位素的半衰期长达 $10^9$ 年，因此，就可以作为每年提供固定剂量的放射源。另外，各种样品中还含有一定数量具有记录辐射剂量本能的磷光体——石英和长石等晶体。在放射源和磷光体共存的样品中，磷光体就忠实地记录了该样品所吸收的自然辐射累积剂量 $D$ 或相当的热释光。只要把测得的辐射累积剂量 $D$ 或相当的 $TL$ 除以放射源每年提供的固定剂量 $R$ 或相当的 $TL$ ，就可以得到地质样品和陶瓷器的年龄 $T$ ：

$$T = \frac{D \text{ (拉德) 或 } TL}{R \text{ (拉德/年) 或 } (TL/\text{年})}$$

供测量热释光用的装置目前国内外都有商品仪器出售。测量装置主要由发光炉、温度控制系统、电源供给、探测系统、转换系统，记录和微机处理等部份组成。只要有一台热释光仪再配上其它辅助设备就可以进行 $TL$ 测年代。

## 二、年代测定方法

地质样品组成复杂，年龄范围广，目前热释光方法虽还不可能对所有地质样品进行年龄测定，但是科学工作者正以辛勤的劳动、飞快的速度不断创新，以往测定 $TL$ 年代的方法有间接法和等效剂量法，近几年又总结出全部 $TL$ 法和 $ESR$ 配合法等。下面就这些方法作一简单介绍。

### (一) 间接测定法

间接测定法是根据和已知年龄的样品所含 $TL$ 相比较而得到经验公式，从而凭借其经验公式测定出类似样品的年龄。

1. 样品的采集与加工 样品最好采集离地面稍远并尽量新鲜的玄武岩。样品的加工主要是破碎，破碎分两步进行。每种样品选2—3 kg，首先在颚式轧碎机里初破，然后在球磨机里对初破阶段中粒度大于 $106\mu\text{m}$ 的样品再破碎。然后过筛选取粒度约为 $37-44\mu\text{m}$  ( $<325$ ,  $>400$ 筛孔)的样品进行重液分离选出斜长石。以三溴甲烷离心分离并用无水乙醇把比重控制在2.80到2.65，那么，对大多数样品都可挑出纯度大于90%的斜长石。

2. 年龄计算公式 在用 $TL$ 方法大量测定已知年龄岩石的数据基础上，得到热释光年龄的经验计算公式为：

$$T = 99447 (\ln \gamma - 0.7637) \quad (2)$$

T为样品的年龄， $\gamma$ 是热释光比值可由下式求得：

$$r = K (NEa / AE_n) \quad (3)$$

其中N是自然热释光，A是人造热释光， $E_n$ 是自然放射性剂量率， $E_a$ 是人工辐照的标准剂量， $K=10^{-2}$ 年。只要求出 $\gamma$ 就可代入(2)式求出样品的年龄。

3. 自然和人造热释光的测定 用4—6毫克斜长石以单层圆形均匀地平铺在每一样品盘的中心，圆的直径约为1.2厘米。铺样以前在样盘中心略涂一薄层硅油，这样可以增进热传导性能并保证样品在以后的操作中不移动位置。样品在无氮环境中以20℃/秒的速度从室温逐步加热到约450℃。在探测光路中还使用了兰色过滤片，目的是为了减少高温情况下黑体的影响并把光的探测范围限制在频宽为3500—5000Å以内。选择这个频宽数是把TL测量限制在斜长石发射峰(约4500Å)附近。初次对样品加热测量出的是自然TL曲线，然后等样品冷却后立刻进行第二次加热测量，此时测出的是黑体辐射和电子噪音背景曲线。

人造TL的测量与自然TL测量的不同之处就在于测量TL之前要对样品进行人工放射性辐照，辐照源的种类和辐照强度的选择要根据实验的需要而定。辐照好的样品隔7分钟按上法升温即可测出人造的TL和本底曲线。

4. 放射性剂量率的测定 从全岩样品和陶瓷样品的U，Th，K含量的分析可计算出自然放射性年剂量率。测定样品中U、Th含量的方法很多，常用的有比色法和中子活化分析等。

如果含量很低可采用裂变径迹法、激光荧光法和等离子体光谱法进行测定。结果用ppm表示。K含量的测定除了用原子吸收光谱法外通常用一般火焰光度计完成就可以了，其结果用重量百分含量表示。将所测得的U、Th、K含量代入Bell的剂量常数公式便可进行自然年剂量率的测定。

美国地质调查所的R.J. May博士采用上述TL法对夏威夷岛的玄武岩做了广泛的年龄测定。\*

## (二) 等效剂量法

等效剂量法是通过测定样品所贮存热释光的测定，并换算成与热释光相当的总吸收剂量D，然后在测出样品的年吸收剂量R，那么按下式可计算出样品的年龄。

$$T = \frac{D \text{ (rad)}}{R \text{ (rad/年)}} \quad (4)$$

根据提供剂量的 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 射线在介质中的射程大小，年剂量R可分为四部份。第一和第二部份是样品内部所含 $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$ 和 $\text{K}^{40}$ 衰变时提供的 $\alpha$ 和 $\beta$ 剂量 $R_\alpha$ 和 $R_\beta$ ；第三部份是周围样品所提供的 $\gamma$ 剂量 $R_\gamma$ ；第四部分是宇宙线提供的剂量 $R_c$ ，由于岩石的屏蔽作用再加上样品的合理选择， $R_c$ 一般可以不考虑。

依据三种射线在介质中的射程大小，等效剂量测定年代的方法又分为细颗粒和粗颗粒二种基本方法。所谓细颗粒方法就是选择样品中直径为1—8 $\mu\text{m}$ 的颗粒作为测量热释光的对

\* R.J. May, Thermoluminescence dating of Hawaiian basalt (Geological Survey Professional Paper 1095)

象。只有这样大小的颗粒， $\alpha$ 射线才能完全穿透它，才能充分接受和真实反映样品所吸收的各部份剂量。也就是说，它的年剂量应该包括除  $R_c$  之外三部份剂量之和，即  $R = R_\alpha + R_\beta + R_\gamma$ 。

介质中的石英和长石等磷光体对  $\alpha$  与  $\beta$ 、 $\gamma$  和宇宙射线剂量的热释光效率并不一样，即吸收相同的辐射剂量， $\alpha$  产生的 TL 只有其它三种射线所产生 TL 的 5—30%。为了计算方便必须把不同发光效率的射线剂量换算成同一射线剂量，我们的做法是把它统一换算成  $\beta$  剂量要使  $\alpha$  提供剂量与  $\beta$  剂量等效，只要乘上  $\alpha$  粒子对  $\beta$  粒子的相对发光效率  $\epsilon$  即可。另外，样品的自然辐照累积剂量  $D$ ，也必须用人工  $\beta$  剂量进行标定，这样标定后的自然累积剂量就相当于完全由于剂量提供的，称为“等效  $\beta$  剂量”，用  $D_e$  表示。 $\gamma$  射线的发光效率和  $\beta$  射线基本上是一样的，就不必换算。考虑了这些因素之后，用等效剂量法计算年代的公式就成为：

$$T = \frac{D_e + \Delta}{\epsilon R_\alpha + R_\beta + R_\gamma} \quad (5)$$

$D_e$  是与产生样品热释光的全部剂量相当的  $\beta$  剂量。 $\Delta$  是一项与小剂量超线性有关的修正值。

粗颗粒法就是选择样品中 100 微米左右的石英颗粒作为测量 TL 对象。由于  $\alpha$  粒子射程短，仅作用于石英颗粒表面，只要用酸把颗粒表面腐蚀掉一层，就可以不考虑  $\alpha$  辐射剂量，当然， $\epsilon$  也不需要了。这样年代公式更简单：

$$T = \frac{D_e + \Delta}{a R_\beta + R_\gamma} \quad (6)$$

其中  $a$  是由石英颗粒大小引起的对  $\beta$  剂量的衰减系数，一般在 0.90—0.95 之间。

$D_e$  可以用图解法求得， $\epsilon$  用外推法求，年剂量可用测定 U、Th 和 K 的含量而换算出，再将这些测得值代入 (5) 或 (6) 式便可方便地计算出样品的 TL 年代。

### (三) 全部 TL 法

全部 TL 法除了直接测定样品的总热释光以外，主要是把测定年剂量的方法改成用热释光元件测定样品的年热释光，也就是说不需要把测到的热释光换算成样品的吸收剂量便可以直接计算样品的年代。设  $TL_T$  为样品累积的总热释光， $TL_y$  为样品每年感生的热释光，那么样品的年龄  $T$  就为

$$T = \frac{TL_T}{TL_y} \quad (7)$$

式中的  $TL_y$  由三部份组成，即

$$TL_y = TL_{\alpha y} + TL_{\beta y} + TL_{(\gamma+c)y} \quad (8)$$

$TL_{\alpha y}$ 、 $TL_{\beta y}$  和  $TL_{(\gamma+c)y}$  分别代表  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  和宇宙线的年热释光。

1. 年热释光的测定 选取超薄 II 型元件 ( $CaSO_4 : Tm$ ，厚  $2mg/cm^2$ ) 12 枚分成 A、B、C 三组，在  $400^\circ C$  中退火五分钟后备用。将待测样品研成粉末并在  $400^\circ C$  中退火 2 小时，退火后的粉末样品放入直径为 40mm 的称量井中，样品高约 16mm。B 组元件用厚为  $8mg/cm^2$  的聚乙稀薄膜袋封装，A 组元件仅在背面衬一块同样厚度的聚乙稀膜，然后一起嵌入上述粉末样品中。C 组元件以完全与 B 组元件相同的条件嵌入  $SiO_2$  粉末之中。上述三组元件存放一

处,一个月后取出,分别测其月热释光 $TL'_A$ 、 $TL'_B$ 和 $TL'_C$ 。为此我们可以算出元件的 $\alpha$ 月热释光 $TL_\alpha$ 和 $\beta$ 月热释光 $TL_\beta$

$$TL'_\alpha = (TL'_A - TL'_B) \times 2 \quad (9)$$

$$TL'_\beta = TL'_B - TL'_C \quad (10)$$

再将元件的月热释光换算成元件的年热释光 $Th_{\alpha y}$ 和 $TL_{\beta y}$ 。由于元件要比样品灵敏 $K$ 倍,那么样品的年热释光分别为

$$TL_{\alpha y} = \frac{TL'_\alpha y}{K_\alpha} \quad TL_{\beta y} = \frac{TL'_\beta y}{K_\beta} \quad (11)$$

$K_\alpha$ 和 $K_\beta$ 分别是元件的 $\alpha$ 和 $\beta$ 归一灵敏度。

2. 元件归一灵敏度的求法 将样品轻轻地粉碎,筛出直径为数十微米以下的颗粒,在蒸馏水中浮选,将直径 $1-8\mu m$ 的颗粒沉淀在19只 $\phi = 16 \times 0.16 mm$ 的银园片上,干燥后分成甲、乙、丙三组备用。

取乙组样品4个,用 $\alpha$ 源照射 $t$ 时间,然后与正在受样品辐照的Ⅲ型元件一起存放一月。一月后测出它们的热释光 $TL_Z$ 。再取甲组样品4个测其热释光 $TL_{甲}$ 。取超薄Ⅲ型元件一组,在同一个 $\alpha$ 源和相同几何条件下,照射 $t/n$ 时间,照后在 $80^\circ C$ 预热30秒钟,再测其热释光 $TL'_\alpha$ 至此 $K_\alpha$ 可按下式计算,

$$K_\alpha = \frac{TL'_\alpha / (\frac{t}{n})}{(TL_Z - TL_{甲}) / t} = \frac{n \cdot TL_\alpha}{TL_Z - TL_{甲}} \quad (12)$$

取丙组样品4个用 $\beta$ 源照射 $t'$ 时间,然后与正在受照的元件一起存放一月。一月后测其热释光 $TL_{丙}$ 。取Ⅲ型元件一组,用同一 $\beta$ 源在相同几何条件下照射 $t'/m$ 时间,照后在 $80^\circ C$ 中预热30秒钟,测其热释光 $TL'_\beta$ 。则 $K_\beta$ 为

$$K_\beta = \frac{TL'_\beta / (\frac{t'}{m})}{(TL_{丙} - TL_{甲}) / t'} = \frac{m \cdot TL'_\beta}{TL_{丙} - TL_{甲}} \quad (13)$$

由此样品的年热释光就可以得到

$$TL_y = \frac{TL'_\alpha y}{K_\alpha} + \frac{TL'_\beta y + TL'_{(\gamma+c)}}{K_\beta} \quad (14)$$

$TL'_{(\gamma+c)}$ 可以用Ⅲ型元件在采样点直接测量。有了总 $TL$ 和 $TL_y$ 年代就可计算出来。

#### (四) 与 ESR 配合法

ESR就是电子自旋共振。此方法是近两年才发展起来的。ESR配合法就是用电子自旋共振原理测定样品中的ESR谱从而算出总的吸收剂量,再用热释光法测出样品的年吸收剂量,最后由样品的总剂量和年吸收剂量便可推算出年代。热释光与ESR配合法目前在人类学、古生物学和地质学中已有少量应用。

地球科学是应用热释光技术最早的领域,地质学家不仅可用 $TL$ 技术测定年代,而且在矿物鉴定、矿床分类、矿床热历史、微量放射性元素的估价及地层学方面都有应用。石英、长石等不同的矿物都有自己特征的 $TL$ 峰,依据不同的特征 $TL$ 峰就可以判断矿物的种类。在热液和沉积型矿床内的矿物具有强度不一的 $TL$ 峰,由峰的强度值就给区别矿床的类型提供了

依据。矿化带与围岩的TL有明显的差别，这个差别就为确定矿床贮量提供标志。不同类型的矿物能把矿床所经受的热事件记录下来，通过对其热释光的复原就可以探索矿床以往的热历史。微量放射性元素含量多少导致了TL强度规则的变化，由TL强度和一系列标准相比较可反推出样品中某些元素的含量。TL还可以为研究大地构造单元提供物理证据，也可以研究断层历史及位置。

热释光除了在地学中有多种应用外，在其它学科中它也有广泛的用途。诸如古物的鉴定，陨石落地年龄的测定，氢氧根、苯胺、尿的研究，对犯罪有关物的测定可判定犯罪经过及是否犯有伪造罪，对半导体和陶瓷产品质量可进行控制，可对放射性操作场所及个人受照剂量进行监测等等。热释光技术发展迅速，仅在不长的时间内就为人类提供了许多用途。但由于在理论上和应用技术上还存在一些复杂因素，还有许多有待解决和完善的问题，因此这个方法很需要更多的科技工作者共同深入地研究，以便取得更好效果。

## 同位素地球化学委员会 一九八三年的学术活动概况

在中国矿物岩石地球化学学会的直接领导和支持下，本专业委员会按学会审核批准的年度活动计划分别开展了小型多样的学术活动。现综合报告如下：

1. 稳定同位素地球化学基础理论讲习班。一九八三年一月十五日至二月四日，稳定同位素地球化学专业小组在北京大学地质系举办了这一期讲习班。有三十多个单位派出了从事该项工作的四十多名科技人员参加学习，山东海洋学院、地质科学院及北大地质系的部分研究生参加了听课。由本届委员会委员、北大地质系副教授郑淑慧主讲，陈成业老师讲了氢氧同位素实验测定技术。这次讲习班的主要内容有：（1）各类天然水体（包括大气降水、海水、地热水、建造水、岩浆水、变质水等）的氢、氧同位素特征及分馏效应；（2）氢、氧同位素矿物学；（3）氢、氧同位素地质温度计；（4）岩浆分异过程的稳定同位素特征；（5）自然界的硫、碳同位素演化；（6）近年来国内外稳定同位素地球化学领域的最新研究成果及发展趋势；（7）我国在该项研究中应注意的一些基本理论问题；（8）国民经济建设中的实际应用课题。学员们不但从理论上和实际应用方面学到了丰富的知识，而且参观了北大同位素地质实验室，从实验技术上也学到了许多东西。

根据同行们的要求及国内的实际情况，稳定同位素地球化学专业小组拟于八四年继续举办第二期讲习班。

2. 第二次全国碳、氧同位素标准样讨论会。这次会议是由有机稳定同位素地球化学专业组主持，地矿部石油地质中心实验室承办，于一九八三年四月四日至十日在无锡举行。有石油、煤炭、地质冶金、核工业、国家海洋局、高等院校及中国科学院等八个系统三十八个单