

热释光剂量技术在找矿中的应用

邹家衡 金翠英

热释光(简称 TL)剂量测量技术是近二十年迅速发展起来的一种新技术。在辐射防护、放射性医学、放射生物学、宇宙医学、考古学、地质学等方面都受到重视,并得到日益广泛的应用。特别是随着现代物理学及测试技术的发展,热释光剂量技术在国内外应用于寻找放射性矿床,并在已知铅锌矿床上进行试验,已取得了显著的效果。目前它已成为研究现代地质学的主要手段之一。

热释光的一般概念和测量方法

热释光系指荧光体受到辐射激发时释放出光的现象。荧光体并不是特殊物质,除金属因导带与价带重叠在一起不能释放荧光外的有机和无机的固、液、气态的大部分物质,受到光、机械(压力摩擦)、音波、化学能及电离辐射等都能引起物质内电子结构变化,都能释发光。

某些晶体由于含有金属杂质或其他原因而形成了缺陷,在样品受到电离辐照期间,因其电离作用得到的电子和空穴被缺陷俘获。当样品被加热时,被俘获的电子从陷阱中释放出来,在晶体中被释放出来的电荷无规则地漂移,直到它们遇到异性电荷而被中和,或者发生电子-空穴的复合。复合总是发生在缺陷上,该缺陷被称为复合中心或发光中心,并伴随有光辐射,这就是热释光。释放出的光强度与温度或加热时间的关系曲线称为发光曲线。该发光曲线上有一个或一个以上的极大值称为发光峰。每个发光峰通常用其最大值的温度表示。精确的发光峰温度取决于加热速率。由于发光峰强度决定于从陷阱中逸出的电子数,从而也决定于陷阱中的电子数,而后者是与剂量成正比的,故总发光量与剂量成正比。用一个发光峰的发光量来量度剂量的大小,称为面积法。在加

热速率保持不变的条件下,也可用一个发光峰的高度来度量剂量的大小,称为峰高法。

一种热释光材料的某些基本性质可以从它的发光曲线反映出来。

常用的热释光研究方法有三种:一是肉眼观察矿物、岩石随温度升高发出光的强度和颜色,这是热释光发展早期阶段常用的方法。二是热释光照相法,它是将岩石或矿物磨制成薄片或光面。加热这种样品,使放在近处的胶片感光。这种方法对研究岩石中不同热释光性质的矿物的分布和矿物中晶体显微结构引起的热释光分布很有用。三是热释光曲线法,随着现代技术的进展,热释光仪器也日益改进。利用仪器可得出样品热释光强度对加热温度关系的曲线。

热释光剂量仪包括热释光剂量元件与测读装置两部分。

热释光分为:1.天然热释光,即天然岩石或矿物加热到红热温度前(一般在 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$)或人造荧光体(剂量计)经天然辐射激发后再加热而发出光的现象;2.人工诱导热释光,即退火后的天然岩石、矿物或人造荧光体经人工辐照后再加热得到的热释光称为人工诱导热释光。从找矿观点出发,可将热释光剂量方法分为三类:1.热释光剂量计(TLD)法:将人工制备的荧光体如 LiF 、天然 CaF_2 、 $\text{CaF}_2(\text{Mn})$ 、 $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$ 、 $\text{CaSO}_4(\text{Tm})$ 等用适当的材料包装或成型埋入地下,接受和赋存放射性元素的辐射能。经一定时间(20~30天)后取回,用热释光仪加热测量。2.天然热释光(NTL)法:采集在天然条件下的天然荧光体(如萤石、石英、长石、方解石等),经在热释光剂量仪的加热盘上加热后,用热释光剂量仪的读出部分测量其热释光强度或发光峰的高度,以确定天然荧光体受天然放

放射性元素的辐照情况。3.人工热释光或辐射诱导热释光(ATL)法:采集天然荧光体经退火消除天然热释光后,用强放射源辐照,再用热释光仪器测量,得出其发光曲线。

热释光剂量技术在寻找放射性矿床中的应用

(一)热释光剂量计法

1. 1977年美国费利斯(P.E.Felice)用人工制备的荧光体 $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$ 制成直径为6毫米、厚50微米、重1.75毫克的圆形剂量计,用来探测放射性矿床。

在聚四氟乙烯中掺入11%的 $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$,均匀搅拌后压成棒形,再切成薄片使用。将一对剂量元件装入250毫升的倒置塑料探杯中,按一定网格埋入地下50~75厘米深的坑中。2~4周后取回测量。所使用的一对剂量计,一个用大于 $18\text{mg}/\text{Cm}^2$ 的铝或其他不透光材料屏蔽 α 粒子,但能记录 β 和 γ 射线,然后再用50微米厚的聚乙烯密封;另一剂量计用 $1\text{mg}/\text{Cm}^2$ 的铝箔封装,以防止灰尘进入,但不影响 α 粒子进入。从后一剂量计的读数减去前一剂量计的读数,得出的差值就是 α 粒子的剂量,也就是氡气的累积计数值。

2.美国西蒙(J.J.Semon)研制了Alpha-2型测铀装置(图1),并在野外试验中取得了成果。这是一种类似于径迹探杯的 α 探测器,一个探测器由一个聚丙烯杯子和一个固定在杯底上的 α 灵敏片组成。 α 灵敏片

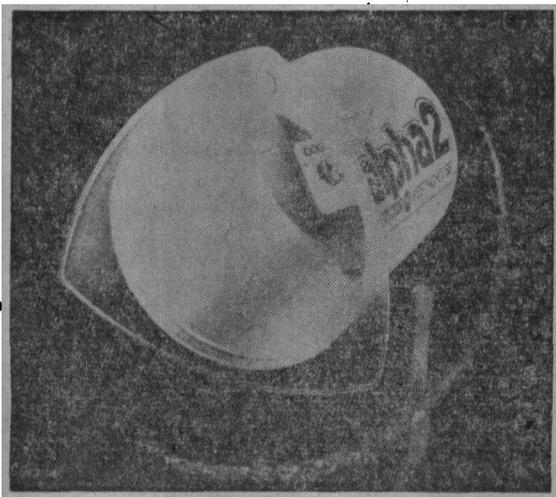


图1 α -2型测铀装置

被封闭在铝框内。 α 灵敏片只记录 α 粒子,对光、宇宙射线、 γ 射线和 β 射线都不灵敏。

该法为一积分的方法,可以避免取样和气候条件变化的影响,从而为发现微弱的深部氡异常提供了有利条件。当加上钽过滤器时,此法还可能区分铀钍异常。

3.我们在1978年通过一系列室内外试验证明,热释光 β 、 γ 射线剂量测量可用于寻找放射性矿床。在老地层、花岗岩、硅灰泥岩型等几个已知铀矿床上的几条试验剖面说明了这点。图2是某硅灰泥岩型矿床上一条试验剖面。

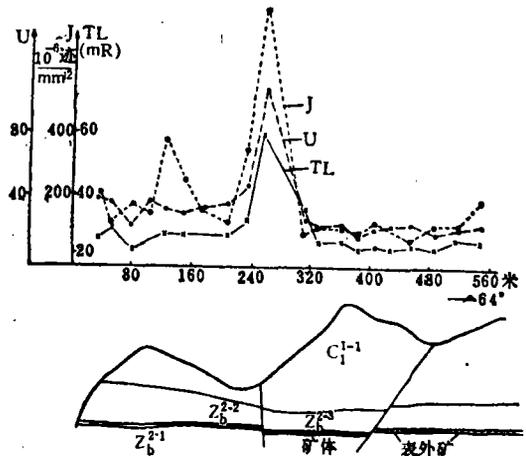


图2 $\times\times$ 线U、J、TL综合剖面图

U为室内化学分析结果;J为径迹测量结果;TL为热释光强度

(二)应用天然荧光体——石英探测放射性矿床

1.纽约市热释光勘探公司宣布了一种可能用于铀矿普查的新方法。该公司认为:进行砂岩建造中石英颗粒产生的热释光的测量可指示铀的存在。他们认为:在形成铀矿床期间,含矿溶液流经周围的砂岩是产生热释光的原因。因此,由该方法得出的成矿有望地区的范围比矿体本身或它存在的地方的砂岩的范围要大。

2.法国R.马日朗(Mazeran)通过对布尔博内山铀矿床脉状石英的热释光的研究后得出,在黑森林和拉肖,每个硅化阶段都有其独特的热释光特点。石英的热释光特点似乎同它的结晶物理化学条件相联系。另外他又对阿韦龙的昂特雷格矿山的不同颜色的含铀石英脉进行天然热释光研究,发现含铀石

英的天然热释光与许多铅锌矿床的石英天然热释光很相似,且不同颜色的石英具不同的热释光特性。由此,他得出的结论,可以利用研究矿物热释光特性来寻找铀矿床。

人工诱导热释光在已知铅锌矿上的试验

近年来,有下列两方面的改进促进了热释光的研究。第一,测定热发光光谱分布仪器(简称“3-D”)的研制成功,它能提供在精密间隔温度区间波长与光的强度的资料。这种仪器研制成之前,通常 TL 测量只是得到样品温度与光电管电流关系的一条曲线。虽然这对于某些用途如剂量学有用,但这种测量简单地忽视了包含在发射光谱分布中的各种情况;第二,最近研究的人工诱导热释光,特别是当测定发射光的发射谱时,提供了比天然热释光所得到的更多的实际资料。

利用最近研制的“3-D”仪器,同时测量样品温度函数的发光强度和波长,研究了方铅矿和闪锌矿矿床的围岩白云岩和灰岩的人工(或辐射)诱导热释光。研究的地区包括西南非的图根布尔格(Toggenburg)、奥塔威山(Otavi Mountains),墨西哥的查尔卡斯(Charcas)、圣·路易斯·波托西(San Luis Potosi)州和美国的亚利桑那州的比斯比(Bisbee)。白云岩显示出三个发光峰:110~140,200~240,290~320°C(升温速率:11°C/分),该发射谱与峰值能量约为1.96eV的单峰高斯分布曲线非常拟合。石灰岩显示出四个发光峰:100~140,150~180,210~240,290~320°C,其发射谱可很好地用单峰高斯分布曲线来表示,其峰值能量约2.07eV。为了确定围岩的人工热释光是否有助于矿床勘探,他们测量了距已知铅-锌矿体不同距离的大量样品。因为低温发光峰在室温下是不稳定的,所以只把超过200°C所得到的值计算在内。作为距矿体距离函数的发光峰强度曲线,对于较高温度峰而言,所有研究的地区都有一致相同的形状。在矿体上或非常接近矿体时,强度低;在矿体的外部,离矿体6到30米处,强度不规则地升到极大值。典型的极大值超过矿体中强度的5~10倍,有时甚至更多。对于从矿体边界到极大值的2~3倍距离处,强度不规则地降低到仅稍微超过在矿体中或接触

处所得到强度的常数值。作为到矿体距离的函数的发光峰强度之比所示的曲线可以得到类似的图形。发光峰的温度和发射谱峰值能量的曲线也显示出随距离有规律地变化。例如,灰岩发射带峰值能量在矿体中或接近矿体时为2.075eV,在远离矿体时下降到2.06eV。同样,在大致相同的距离上,白云岩发射带峰值能量从1.970eV变到1.955eV。距矿带6米到35米,发光峰温度可变化20°C之多。作为距离函数的强度曲线是比较光滑的。但是,作为距离函数的温度和峰值能量曲线显示样品与样品的变化是不很清楚的,然而趋势还是有的。考虑到矿石品位的变化和围岩呈现的大的结构上的差别,作为距离函数的峰的强度和发光峰的温度是很相似的。这些结果和那些采用相似的技术但取自不同类型的样品进行单独的研究表明,人工热释光测量很可能发展为探测灰岩和白云岩中的铅锌矿床的一种有效的新的技术。

(一) 样品的测量

1. 测量仪器 该改进了的“3-D”仪器由两部分组成:一部分是用电子线路控制的恒温器,其中样品温度以一种准确控制方法使样品温度线性增加。第二部分是光聚集、分析和记录系统。样品所发出的光由带有大孔径的光学系统所收集并聚焦在单色仪的入口狭缝上。单色仪每秒扫描一次,作为波长信息函数的强度贮存在1024道小型计算机内,由多次扫描叠加得到信号的平均值,这些数据送到磁带记录,以使用大型计算机作最后处理。其过程包括在一定温度区间的封闭空间中必须获得的热释光波长与强度之关系曲线或光子能量与强度关系曲线。也用电子计算机绘制三维空间曲线如图3、4所示。

从每一测量中,可以得到如下的 TL 参数:

(1) 每一谱中发射带数和描述每一带的参数,即:a.发射带的峰值能量;b.发射带半峰线的全宽度。

(2) 一条发光曲线,即:对于每一发射带温度和强度的关系曲线。由每一发光曲线又可以得到:a.发光峰强度,它可由高度或面积上得到;b.光强度极大值点上的发光峰温度。

2. 测量方法 人工热释光强度随着

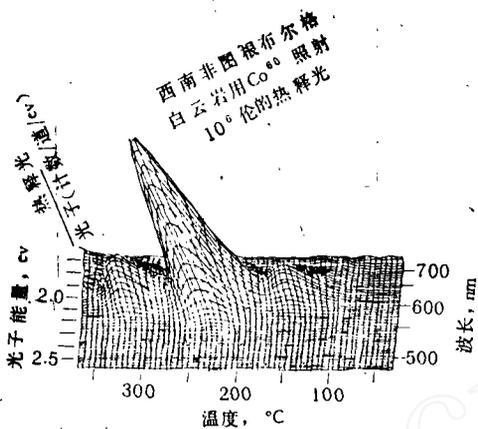


图3 西南非洲图根布尔格白云岩上典型的光的能量和样品温度与热释光发射强度的三维(或“3-D”)图

样品加热前用 ^{60}Co 的 γ 射线照射 10^6 伦。测量是在照足 10^6 伦后马上进行的,以便得到低温发光峰。光子能量(eV)等于 $1239.6/(\lambda/\text{微米})$ 。1000 毫微米(mm) = 10000 埃 = 1 微米(μm)

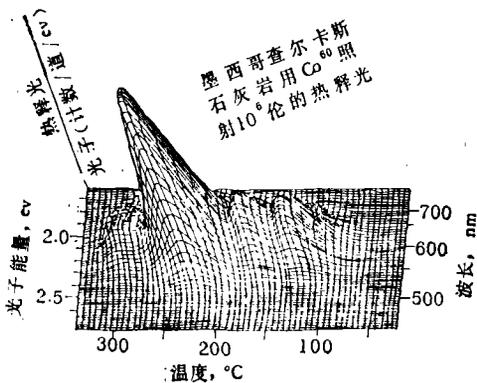


图4 墨西哥查尔卡斯石灰岩上典型的热释光发射三维图
(条件同图3)

^{60}Co 射线剂量的增加而增加,约到 10^6 伦时停止增长或者是剂量更大时稍微有些变化。因此,下面所叙述的热释光测量是在样品被照射 10^6 伦的情况下做的。

所研究的白云岩和石灰岩都显示了磷光。若把白云岩与石灰岩照射后立即放入TL仪器中并保持室温也可观察到光发射即磷光。光发射是单向衰减的,经过5天或6天后可忽略不计。因此,所有的TL测量都在照射后七天进行。

3. 取样地区的简单情况 本文所叙述的是详细研究了的三个地区。这就是:西南非洲的图根布尔格,墨西哥的查尔卡斯和美国的

亚利桑那州的比斯比。

图根布尔格: 所有的样品都取自钻孔岩心。钻孔穿过奥塔威白云岩系楚梅布建造(Tsmeb Formation)中一个褶皱背斜侧翼。该钻孔近直角钻穿地层,但以 $60\sim 70^\circ$ 横切浸染状含矿层位。主要矿物为闪锌矿,也有方铅矿。岩石为白云岩。

查尔卡斯: 测量取的样是钻孔岩心样。钻孔是以陡角度穿过矿体的。这是一个馒头型方铅矿和闪锌矿矿床。围岩是有很好晶形的石灰质泥岩。

比斯比: 测量的样品取自坎贝尔—江克欣—丹恩(Campbell—Junction—Denn)矿山2833英尺主巷的6号石门。这个地区大部分矿体是在密西西比埃斯卡布罗什(Mississippian Escabrose)石灰岩中,是一种近似粒状的海百合灰岩。

4. 样品选择 为确定围岩TL性质随距矿体距离的变化,应小心制备样品。样品切成 $1 \times 1 \times 0.1\text{cm}$ 并磨光,或者由等体积的样品磨成一定大小尺寸的粉末构成。

(二) 得到的结果

1. 发光峰强度与距矿体距离的关系 所观测到的辐射诱导发光峰强度与距矿体距离所示的曲线如图5、6、7、8、9所示。这些曲线的趋势都是一致的。在矿体中或紧靠矿体处,发光峰强度是低的;随着距矿体距

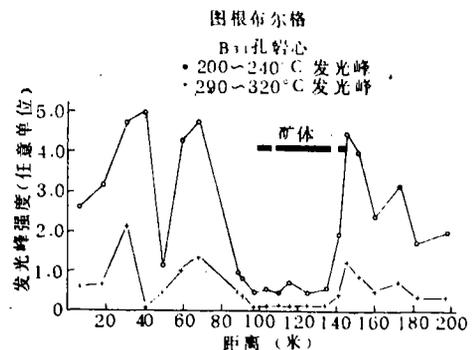


图5 西南非洲图根布尔格B₁₁钻孔岩心各点的白云岩样品的发光峰强度

离的增大,发光峰强度不规则地升到极大值;当距离再增大时,其值降到比在矿体上所观测到的值稍高一些。图9是这种趋势的一个最明显的例子。而且由图中可看出,虽然各种岩心碳酸盐结构上有差别:B₁是硅

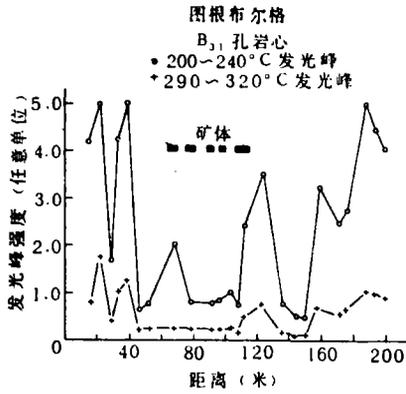


图6 西南非图根布尔格B₃₁钻孔岩心各点的白云岩样品的发光峰强度

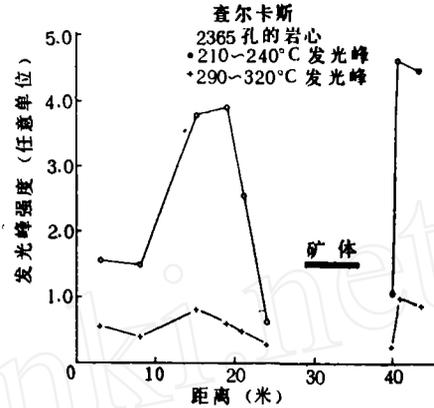


图8 墨西哥查尔卡斯2365钻孔岩心各点的石灰岩样品的发光峰强度

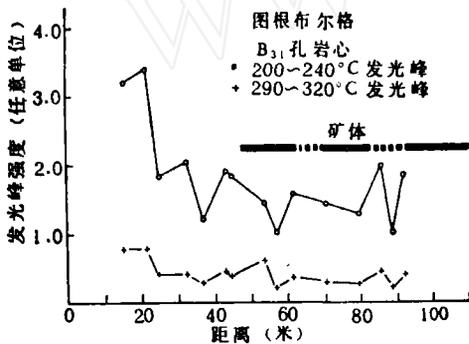


图7 西南非图根布尔格B₃₁钻孔岩心各点的白云岩样品的发光峰强度与距矿体距离的关系

质薄层状白云岩, B₃₁是块状白云岩, 但 TL 图形是那样惊人地相似。不管碳酸盐结构如何变化, 矿石品位的变化或叠合在沉积角砾岩上的构造裂隙角砾岩的存在, 矿带中的曲线形态也都非常相似。当在取样地点的两侧都有矿化带存在时, 观测到的 TL 强度与距离曲线是每个矿体单一曲线的叠加。

由图中还可看出, 强度与距离关系曲线的特点虽然高温峰也看得出来, 但中温峰的比高温峰的却要明显得多。

虽然图中只举出了五条曲线, 但别人单独从事的研究得到的曲线的趋势也是如此。

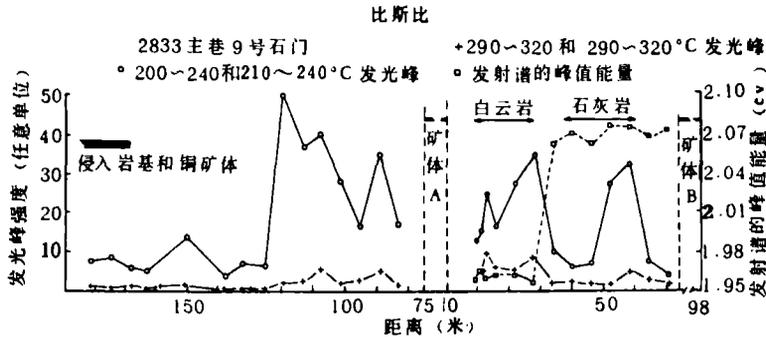


图9 美国亚利桑那州比斯比2833英尺主巷9号石门各点的发光峰强度与发射谱的峰值能量关系。该图有特殊的意义, 因为它表明: 1. TL异常延伸到矿体A的左面约50米, 2. 50米之外的岩石不显示矿体的影响, 即: 它能反映出不受矿体影响的岩石的特征。

2. 发光峰温度与距矿体距离的关系 由于发光峰温度的精确测量需要一种专用的精密仪器, 所以已知矿体中及其矿体周围发光峰温度的变化以前未见报道过。文中所得到的峰值温度是用抛物线来拟合数据点的最佳程序计算得到的。如图10所示, 矿体外部与

矿体内的温度约差20°C。矿体内部与矿体外部的峰值温度几乎各为一常数。显然, 这些变化是由于通过矿体与围岩接触带的白云岩的物理性质的变化造成的。图11所示查尔卡斯的样品也得到类似的资料。但在这种情况下温度差只有15°C。比斯比样品发光峰

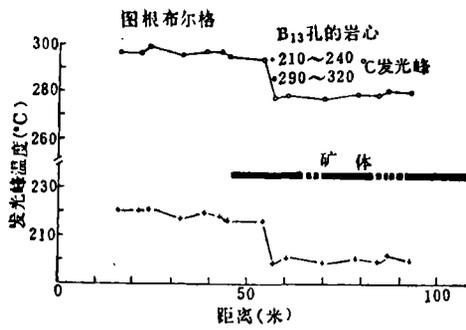


图10 西南非图根布尔格B₁₃钻孔岩心各点样品发光峰温度

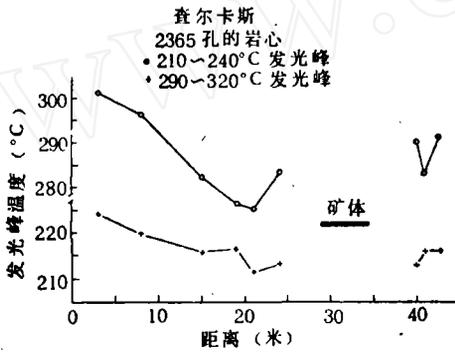


图11 墨西哥查尔卡斯2365钻孔岩心各点的灰岩样品的发光峰温度

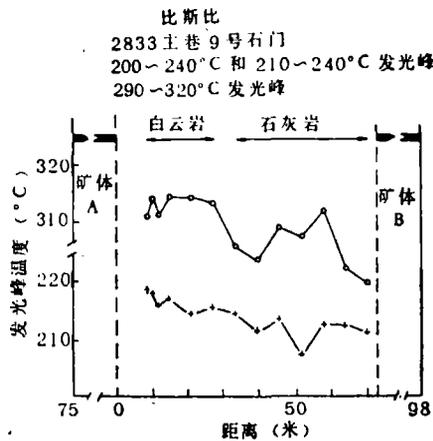


图12 美国亚利桑那州比斯比2833英尺主巷9号石门各点样品的发光峰温度

温度与距离的特性如图12所示。看来发光峰温度与岩石学方面的因素有关。虽然这些发光峰温度的变化不够大，目前还不能把它作为一种勘探工具利用，但对今后的研究却是有用的。

3. 发射谱峰值能量与距矿体距离的关系

发射谱峰值能量与距矿体距离的典型关系如图9、13、14所示。图13、14清楚地显示，发射谱峰值能量在矿体上是最大值，随着距矿体距离的增大趋向于减少。查尔卡斯和图根布尔格(图13和14)围岩由一种岩性组成。而比斯比两个矿体之间(图9)有一个标志性的岩性改变，邻近矿体B的石灰岩和邻近矿体A的白云岩岩性无变化，所以白云岩与石灰岩内峰值能量变化不大。有意义的是，沿着该石门岩性学上的变化在矿山平面图上没显示出来。TL测量显示出，白云岩在0到30米之间，石灰岩在30米到70米之间。TL所做的这个推论后来由X射线衍射测量证实了。

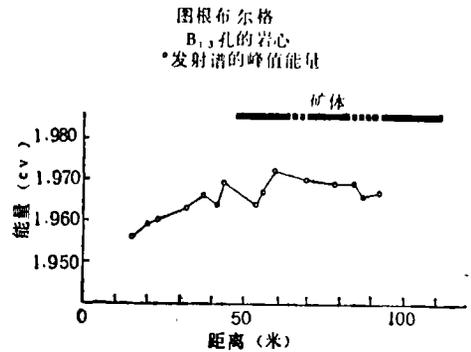


图13 西南非图根布尔格B₁₃钻孔岩心各点的灰岩样品发射谱的峰值能量

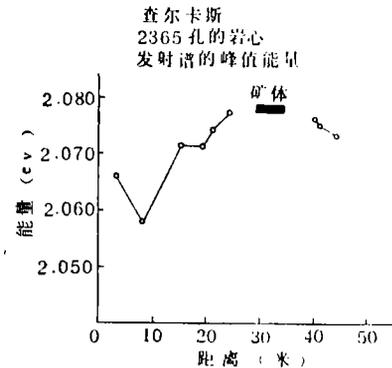


图14 墨西哥查尔卡斯2365钻孔岩心各点的灰岩样品发射谱的峰值能量

4. 距矿体距离与发光峰强度的比值的关
系 发光峰强度比值与距矿体距离的关系如图15、16、17所示。它们所示200~240°C与290~320°C发光峰强度的比值是整个所研究三个地区的典型数据。这些图清楚地说明了期待的距离关系。即与发光峰强度随距

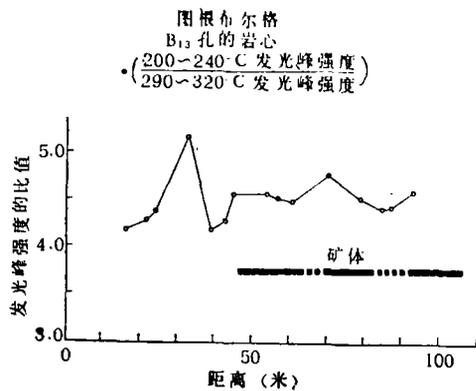


图15 图7所示的白云岩的200~240°C发光峰强度与290~320°C发光峰强度的比值

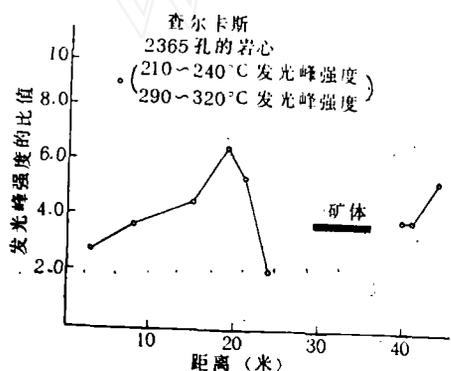


图16 图8所示的灰岩的210~240°C发光峰强度与290~320°C发光峰强度的比值

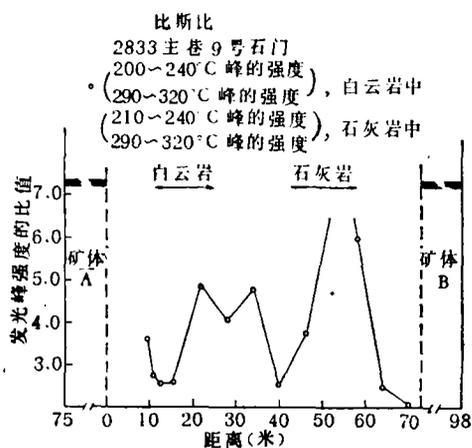


图17 A和B矿体之间的样品如图9所示的数据白云岩、灰岩的发光峰强度的比值
矿体的距离的变化曲线一样。

(三) 讨论

1. 由 ^{60}Co 照射的石灰岩的诱导热释光包含一个比较宽的发射带和四个易分辨的发光峰。白云岩的发射也是限于一个宽的发射带，但只有三个易于分辨出的发光峰。

2. 所有测量的发光峰强度与距矿体距离的曲线都拟合于一条相同的曲线。即，在矿体内或邻近矿体强度低；随着距矿体距离的增加强度增加到最大值；之后不规则地降低到为矿体内的强度约2~5倍的常数值。很粗略地说，最大的强度值出现在距矿体15到100米之间。

3. TL强度与距离的特性曲线可用于确定或划分矿化范围。即使是矿石品位变化和分布不均匀，矿化范围也容易识别。图5、6、7、8清楚地说明了这个问题。

4. TL参数与距离剖面在邻近矿化处，碳酸盐含矿岩石结构、颗粒大小和其它的岩石特性的差异不起什么作用。在全部所研究过的地点都是如此。从矿化带贯穿不同结构的碳酸盐图根布尔格地区所取的样品特别清楚地表明了这一点。显然，矿化的出现无论是在成矿期间或期后，都影响控制辐射诱导TL特性的含矿岩石的固态杂质和缺陷、杂质或缺陷的性质。

5. 在所研究的白云岩中，矿体中与矿体外的发光峰温度有差别。石灰岩发光峰温度随着距矿体的距离增大而不规则地增大。

6. 发射带峰值能量从在矿体或邻近矿体中的高值不规则地降低到矿体外15米到100米处一个较低的值。

7. 发光峰强度的比值曲线，即：石灰岩的210~240°C发光峰强度除以290~320°C发光峰强度的值在矿体上或矿体边界上是低的，随着距矿体距离增大而增大到最大值，当距离再增加时它便减少。换句话说，发光峰强度的比值曲线与发光峰强度曲线趋势一样。

8. 我们仔细地研究过，是否只在矿体附近出现发射带，反过来讲发射带对应于矿体附近。那么这样的发射带对于勘探的目的可能是很有用的。但是，谁也没有发现过它的存在。

综上所述，热释光剂量技术已成为寻找深部铀、钍矿床的手段之一，并可望用于寻找铅锌矿床。