

相山铀矿床多期石英的 天然热释光及 EPR 特征*

王湘云 章邦桐 王建 王长华 阎石
(南京大学地球科学系, 南京 210093)

主题词 天然热释光 电子心 相山铀矿床 江西

提要 本文对采自江西相山铀矿床不同成矿期的石英进行了天然热释光测定,并结合 XRFS (X射线荧光光谱)、EPR (电子顺磁共振)等分析数据对所取样品的天然热释光特征进行了研究。研究表明:不同成矿期石英的天然热释光在发光强度、发光谱线的峰形特征等方面存在明显差异;导致石英热发光的中心是 SiO_2^- 型电子心,电子心的多少与 U、Th 总量有关;石英热释光强度与石英本身的颜色呈反消长关系;热释光发光谱线上的峰形特征表明石英的形成温度和石英形成以后所经历的热事件。

热释光是指矿物晶体在本身和周围环境中放射性物质的辐照下产生损伤和缺陷,价带中的电子获得能量进入导带,并被杂质中的陷阱所俘获,在价带中留下空穴。这些被俘获的电子称为介稳态电子,能长期保存。当矿物晶体被加热到数百摄氏度时,这种介稳态电子从陷阱中逸出,与价带中的空穴结合恢复到基态,并释放出光子,这种现象就被称为热释光^[1-3]。

热释光技术在考古、测定年龄、地质找矿、石油勘探^[4-7]等方面有着广泛的应用前景,并已取得很好的成果。然而,利用热释光技术对铀矿床中不同成矿期的石英进行研究,国内外少有报道。本文对相山铀矿床不同成矿期的石英进行了天然热释光测定,发现它们具有明显的差异。为了解释引起这些差异的原因,笔者对典型样品的 XRFS、EPR 分析结果作了一些综合研究,获得了有意义的信息。

1 矿床地质简介

相山铀矿床位于华南加里东地体北缘、江山-绍兴断裂带南侧,是华南著名的火山岩型铀矿床。它产出在上侏罗统鹅湖岭组的碎斑熔岩中,目前探明的储量逾万吨,矿体呈群脉型,主要矿石矿物为沥青铀矿、钛铀矿、钍沥青铀矿,脉石矿物有石英、水云母、萤石等,其中石英具多世代产出特点。

2 不同成矿期石英的天然热释光特征

2.1 天然热释光强度特征

* 高等学校博士学科点专项科研基金及南京大学现代分析中心资助。
本文于1995年1月6日收到,1995年2月21日改回。

对所取样品进行了天然热释光测定,其结果列于表 1。从表 1 可以看出,成矿前期石英的天然热释光强度最高(1700 脉冲/g),成矿期石英的天然热释光强度最低(118 脉冲/g),成矿后期石英的天然热释光强度中等(325 脉冲/g)。

表 1 相山铀矿床不同成矿期石英的天然热释光强度

Table 1 Thermoluminescence intensities of quartz samples of different ore-forming stages from the Xiangshan uranium deposit, Jiangxi Province

样品名称	样品数	天然热释光强度(脉冲/g)	产 状
成矿期石英	3	118	产于碎斑熔岩铀矿石中,颜色深灰—黑
成矿后期石英	3	325	产于碎斑熔岩晶洞中,颜色浅黄
成矿前期石英	2	1700	产于碎斑熔岩中,颜色纯白

测试仪器: FJ-377 型热释光剂量仪,升温速率 5°C/s

测试者: 作者

2.2 天然热释光曲线及参数特征

热释光曲线反映了在均匀升温下发光强度的变化。根据热释光曲线可以测定热释光发光峰所对应的温度 ($T_{最大}$) 和峰半高处的半宽度 ($\delta = T_{最大} - T_1$)。由此可以确定捕获电子的中心的参数——陷阱深度和频率系数。图 1、表 2 是相山铀矿床不同成矿期石英的热释光曲线和参数。

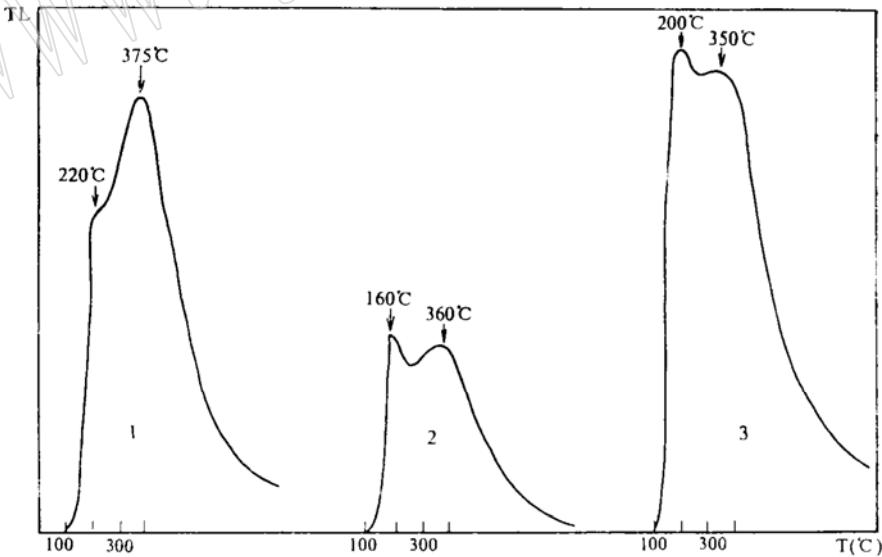


图 1 相山铀矿床不同成矿期石英的天然热释光曲线示意图

Fig. 1 Thermoluminescence curves of quartz samples of different ore-forming stages from the Xiangshan uranium deposit, Jiangxi Province

1-成矿期石英; 2-成矿后期石英; 3-成矿前期石英

测试仪器: XWT-164 型台式自动平衡记录仪; 测试者: 作者

表2 相山铀矿床不同成矿期石英的天然热释光参数

Table 2 Thermoluminescence parameters of quartz samples of different ore-forming stages from the Xiangshan uranium deposit, Jiangxi Province

样品名称	低-中温峰陷阱深度 (eV)	高温峰陷阱深度 (eV)	低-中温峰频率系数	高温峰频率系数
成矿期石英	0.057	0.087	2.470	4.770
成矿后期石英	0.050	0.078	3.190	2.930
成矿前期石英	0.055	0.063	2.662	2.040

从图1、表2可以看出：(1) 成矿前期石英与成矿后期石英的峰形特征相似，低-中温峰强度高，高温峰强度低，反映出：① 这两期石英自形成以后没有遭受高于相应峰温的热事件；② 这两期石英的高温峰主要是受周围放射性元素的照射。(2) 成矿期石英的峰形特征是中温峰强度低，高温峰强度高，反映出：① 成矿期石英形成以后，遭受到成矿热液的退火作用；② 高温峰主要是矿石本身的放射性元素的照射。

3 不同成矿期石英的 EPR 参数特征

不同成矿期石英的天然热释光强度存在明显的差异(见表1),并出现成矿期石英天然热释光强度低于成矿前期和成矿后期石英天然热释光强度的异常现象。为了解释这些差异,笔者对典型样品做了 EPR 分析。利用 EPR 参数确定电子-空穴心(自由基)^[10]。图2是相山铀矿床不同成矿期石英的 EPR 吸收谱线。

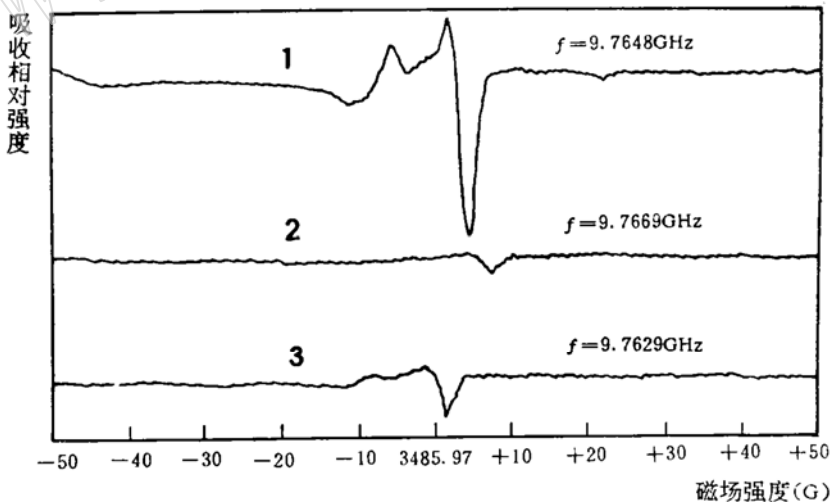


图2 相山铀矿床不同成矿期石英的 EPR 吸收谱线

Fig. 2 EPR absorption curves of quartz samples of different ore-forming stages from the Xiangshan uranium deposit, Jiangxi Province

1-成矿期石英; 2-成矿后期石英; 3-成矿前期石英

测试仪器: ER200-D-SRC10/12; 测试者: 南京大学现代分析中心 韩世莹、睦云霞

从图 2 可以看出: 不同成矿期石英的 EPR 吸收谱线的差异主要表现为强度上的差异, 即电子-空穴对多少的差异。成矿期石英的电子-空穴对最多, 成矿后期石英和成矿前期石英的电子-空穴对较少, 与 XRFS 分析结果的铀钍总量 (成矿期石英 $U + Th = 6.00 \times 10^{-6}$; 成矿后期石英 $U + Th = 4.25 \times 10^{-6}$; 成矿前期石英 $U + Th = 2.22 \times 10^{-6}$)^{*} 相符。

根据共振条件 $h\nu = g\beta H$ (式中 $h = 6.626 \times 10^{-27}$; ν 为频率; g 为因子; $\beta = 9.374 \times 10^{-21}$; H 为共振磁场值), 计算出 EPR 谱线的 g 因子值如下:

成矿期石英: $g_{\parallel} = 2.001$; $g_{\perp} = 1.9979$

成矿后期石英: $g_{\parallel} = 2.001$; $g_{\perp} = 1.9983$

成矿前期石英: $g_{\parallel} = 2.00$; $g_{\perp} = 1.9976$

将上述 g 因子值与石英中一些心变态的 EPR 参数^[10]对比, 非常接近 $SiO_3^-(E_1)[g_{\parallel} = 2.0017$; $g_{\perp} = 2.0005]$ 和 $SiO_3^-(E_2)[g_{\parallel} = 2.0020$; $g_{\perp} = 2.0007]$ 心的 EPR 参数。这些心是 SiO_4^- 基中捕获了一个电子的氧空位 (V_o), 这个电子分布在余下的基上, 即这是 SiO_3^- 型电子心。在天然石英中很少见到 SiO_3^- 心, 但它大量出现在用中子或 γ 射线辐照过的样品中。由此可见, 相山铀矿床不同成矿期石英的热释光的发光中心是 SiO_3^- 型电子心。

4 不同成矿期石英天然热释光特征综合分析

根据 EPR 参数、XRFS 分析结果、天然热释光参数和样品的颜色, 对相山铀矿床不同成矿期石英的天然热释光特征作下述分析。

4.1 天然热释光强度差异分析

EPR 参数揭示出, 导致石英热释光的发光中心是 SiO_3^- 型电子心。EPR 谱线(图 2)的幅度表明, 成矿期石英的电子心最多, 成矿前期石英和成矿后期石英的电子心较少。这一结果与 XRES 分析结果基本吻合, 但与天然热释光强度所反映的特征正好相反。这一方面是由于石英呈色现象主要是由电子-空穴心引起的, 烟色石英和黄色石英与放射性辐照有关; 另一方面, 由于石英具有颜色, 对热释光会产生自吸收, 发出的光不能全部被记录, 颜色越深, 自吸收作用越显著, 因此就导致了从成矿前期石英(白色)→成矿后期石英(黄色)→成矿期石英(黑色)颜色由浅→深, 电子空穴心由少→多, U 、 Th 总量由低→高, 而天然热释光强度却由高→低。

4.2 天然热释光参数、峰形特征与峰所对应的温度差异分析

(1) 天然热释光参数与温度的关系

天然热释光参数(表 2)表明: 陷阱的深度表征峰所对应的温度, 陷阱越深, 温度越高; 频率系数表征峰值特征, 系数越大, 峰值越高; 同时能反映出晶体受辐照的情况, 陷阱深度越深, 频率系数越大, 受辐照越强。

(2) 峰形特征与峰所对应的温度差异分析

天然热释光曲线(图 1)表明: ① 成矿前期石英: 只有中温(200℃)和高温(350℃)峰, 反映出它的形成温度为中温; 中温峰的热释光强度比高温峰的高, 一方面说明自石英形成以后再没有经过中温以上热事件的调零作用, 另一方面说明它所受到的辐照程度低, 这一结论

* U 、 Th 含量系南京大学现代分析中心 X 荧光室刘笛测试

与天然热释光参数和 XRF 分析结果相一致。② 成矿期石英: 只有中温 (220℃) 峰和高温 (375℃) 峰, 反映出它的形成温度为中温, 这一结论与相山铀矿床的形成温度 (200—300℃) ① 相吻合; 中温峰的热释光强度比高温峰的强度低很多, 一方面说明成矿期石英受到成矿热液的调零作用, 另一方面说明成矿期石英受辐照程度高。③ 成矿后期石英: 只有低温峰 (160℃) 和高温峰 (360℃), 反映出它的形成温度为低温; 低温峰的热释光强度比高温峰的强度高, 一方面说明自成矿后期石英形成以后, 再没有经过热事件的调零作用, 另一方面说明它受辐照的程度低。

5 结论

通过对相山铀矿床不同成矿期石英的天然热释光特征研究, 得到如下结论:

- (1) 不同成矿期石英的天然热释光的发光中心主要是 SiO_3^{2-} 型电子心, 电子心的强度与 U、Th 总量呈正相关关系。
- (2) 天然热释光强度与石英本身的颜色呈反消长关系, 颜色越深, 天然热释光强度越低。
- (3) 天然热释光参数表征了峰温位置、峰形特征和被测样品受辐照的情况, 陷阱深度和频率系数的大小表征了辐照的强弱。
- (4) 天然热释光发光曲线上的第一个峰所对应的温度 (低温或中温) 反映了被测样品形成时的温度; 峰值强度反映了样品形成以后是否发生过热事件。

致谢: 作者在野外工作期间, 得到华东地勘局 261 队范洪海工程师的协助; 南京大学现代分析中心电子顺磁共振室韩世莹、陆云霞同志在 EPR 参数的计算方面给予了指导, 文中图件是徐福林同志清绘的, 在此一并表示感谢!

参 考 文 献

- 1 陈 宽. 热释光探测器及其应用. 北京: 原子能出版社, 1983.
- 2 仇士华等. 陶器的热释光测定年代介绍. 考古, 1978, (5): 344—351.
- 3 邹家衡等. 铀矿普查中应用 α 热释光探测仪. 放射性地质, 1982, (4): 355—360.
- 4 李虎侯. 利用石英的热释光测定年代的技术. 科学通报, 1981, 26(27): 1068—1070.
- 5 王维达. 古代陶器的热释光年代. 考古, 1979, (1): 82—88.
- 6 邹家衡等. 利用石英颗粒的天然热释光寻找放射性矿床的初步试验. 放射性地质, 1980, (2): 149—154.
- 7 吴尚全. 夹皮沟变质热液金矿床中石英的天然热释光研究. 矿物岩石, 1984, 4(1): 29—34.
- 8 谭凯旋等. 断裂带热释光的初步研究. 矿物岩石, 1992, 12(2): 16—20.
- 9 郑公望. 热释光及其在石油勘探中的应用. 石油勘探与开发, 1993, 20(4): 49—51.
- 10 A.C. 马尔富宁著. 矿物的谱学、发光和辐射中心. 北京: 科学出版社, 1984.

① 北京铀矿地质研究所, 1980, 相山矿田报告之一一十九。

Natural Thermoluminescence and EPR Characteristics of Multistage Quartz from the Xiangshan Uranium Deposit, Jiangxi Province

Wang Xiangyun, Zhang Bangtong, Wang Jian, Wang Changhua, Yan Shi
(Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093)

Key words: natural thermoluminescence; electron center; Xiangshan uranium deposit; Jiangxi Province

Abstract

Natural thermoluminescence determination was made for quartz of different ore-forming stages from the Xiangshan uranium deposit, and natural thermoluminescence characteristics of quartz samples were studied in combination with XRFs and EPR data. The results show that quartz samples of different ore-forming stages exhibit notable differences in such aspects of natural thermoluminescence as its intensity and peak shape characteristics of its spectral line. Quartz thermoluminescence results from the SiO_3^{3-} centers whose quantity is bound up with total amounts of uranium and thorium. The thermoluminescence intensity of quartz is in inverse growth and decline relationship with the color of quartz, and the peak shape characteristics of the thermoluminescence spectral line represent the formation temperature of quartz and the thermal events that the quartz experienced after its formation.