

URZĄDZENIE DO IŁOŚCIOWYCH POMIARÓW TERMOLUMINESCENCJI MINERAŁÓW I SKAŁ

UKD [550.84:535.377].005:549.08 + 552.08

Luminescencja jest to zjawisko polegające na wysyłaniu przez materię promieniowania elektromagnetycznego pod wpływem czynnika wzbudzającego, które dla pewnych długości fal lub niektórych wąskich pasm widmowych przewyższa promieniowanie temperaturowe właściwe dla danej temperatury i emisyjności danej materii. Promieniowanie to jest charakterystyczne dla danego materiału emitującego.

Czynnikiem wyzwalającym w przypadku termoluminescencji jest energia ciepła. Wyzwalająca się przy tym energia jest wypromieniowywana w zasadzie w widzialnym zakresie widma. Skład widmowy promieniowania jest charakterystyczny dla danego minerału i zmienia się w trakcie procesu nagrzewania. Z danej próbki minerału otrzymuje się pewną „porcję” promieniowania termoluminescencyjnego. Na skutek wzrostu temperatury (zazwyczaj do ok. 300—400°C), promieniowaniu termoluminescencyjnemu towarzyszy promieniowanie temperaturowe, które w pewnych przypadkach może być na tyle intensywne, że będzie miało zakłócający wpływ na wyniki badań.

Badania termoluminescencji minerałów były dotychczas wykonywane we Francji, Japonii, USA, Włoszech i ZSRR. Aparatura pomiarowa w każdym przypadku budowana była specjalnie do tego celu. Badania podjęte w Polsce przez Instytut Geologiczny, inspirowane przez prof. A. Łaszkiwicza wyma-

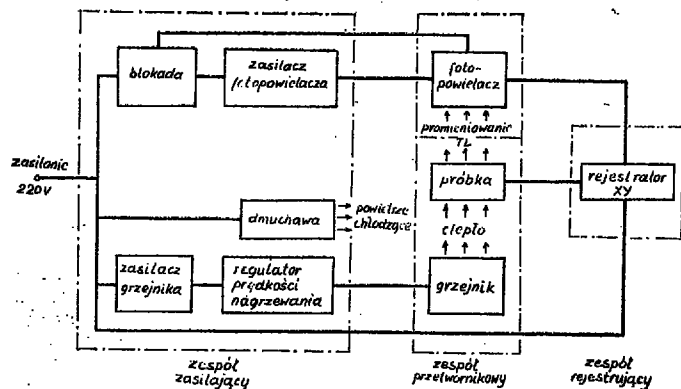
gały również zbudowania odpowiedniego urządzenia do analizy termoluminescencji. Stawiano sobie przy tym za cel, zbudowanie analizatora o większych możliwościach pomiarowych niż w znanych dotychczas rozwiązaniach zagranicznych.

Wieloletnia praca rozpoczęta w 1968 r. zakończona została w 1970 r. bez skalowania rządnej świecenia rejestratora zjawiska. Pierwsze badania termoluminescencji przeprowadzono w celu stwierdzenia przydatności nowej metody (TL — nazwa przyjęta od Rosjan) w prospekcji złóż rud. Postawiony został problem zbadania anomalii termoluminescencji w rejonie okruszcowanego triasu śląsko-krakowskiego i ich związku z procesem metasomatozy.

Dwuletnia eksploatacja urządzenia nazwanego analizatorem termoluminescencji potwierdziła jego walory użytkowe. Analizator termoluminescencji został skonstruowany i wykonany w Katedrze Elektrotechniki Politechniki Warszawskiej. Za punkt wyjścia do konstrukcji przyjęto następujące założenia:

1. Czulość odbiornika promieniowania — krotnika fotoelektrycznego — 300 A/lm; podczas próbnych pomiarów stwierdzono, że przy napięciu zasilania około 1600 V, uzyskuje się przy maksymalnym świeceniu próbki napięcia ok. 4 V na oporniku obciążenia 470 K (Kiełkiewicz A., Podejko J. 1966 nie publikowane sprawozdanie z próbnych pomiarów).

2. Badany minerał ma postać zgranulowaną o grubości ziarna 0,1—0,25 mm.



Ryc. 1. Schemat blokowy analizatora termoluminescencji.

Fig. 1. Block scheme of thermoluminescence analyzer.

3. Grubość warstwy próbki równa grubości ziarna (masa 0,3—0,6 g).

4. Jednorodna temperatura próbki podczas procesu nagrzewania.

5. Stała prędkość nagrzewania w obszarze występowania promieniowania termoluminescencyjnego (do ok. 400°C) regulowana w granicach 50..90°C/min.

6. Nagrzewanie próbki w atmosferze kontrolowanej.

7. Pomiar promieniowania w jednostkach energetycznych.

8. Pomiar czasowego przebiegu składu widmowego promieniowania.

9. Rejestracja wyników we współrzędnych; promieniowanie — temperatura.

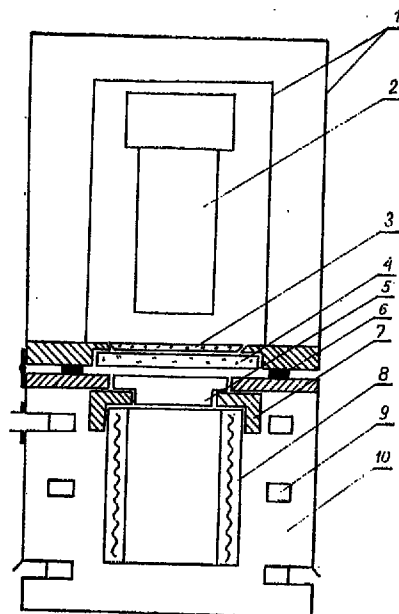
Wykonanie analizatora wymagało rozwiązania szeregu problemów, z których najważniejszymi były: stabilizacja prędkości nagrzewania próbki, równomierność termiczna nagrzewanej próbki, pomiar temperatury próbki oraz odpowiednia korekcja widmowa odbiornika promieniowania zapewniająca pomiar w jednostkach energetycznych.

KONSTRUKCJA PRZYRZĄDU

Przyrząd składa się z trzech zespołów: przetwornikowego, zasilającego i rejestrującego. Schemat blokowy urządzenia przedstawia ryc. 1. Zespół przetwornikowy (ryc. 2) wykonany jest w formie dwudzielnej skrzynki prostopadkościennej, której dolna i górna część połączone są zawiasami.

Część dolna zawiera grzejnik elektryczny, pojemnik na badaną próbkę oraz przetwornik termoelektryczny do pomiaru temperatury próbki. W części górnej znajduje się krotnik fotoelektryczny, jako odbiornik promieniowania. Zawiasowe połączenie obu części umożliwi łatwy i szybki dostęp do pojemnika z próbką oraz pewne i powtarzalne usytuowanie odbiornika promieniowania w stosunku do badanej próbki.

Pojemnik na próbkę, w kształcie okrągłej płaskodennej miseczki, wykonany jest z grafitu anodowego. Materiał na pojemnik wybrano kierując się wymaganiami, jakie powinien on spełniać w danych warunkach pracy, a więc: odporność na działanie ciepła, mały współczynnik rozszerzalności i dobra przewodność cieplna. Ta ostatnia cecha jest szczególnie ważna dla zapewnienia wymaganej, możliwie jak największej równomierności termicznej nagrzewanej próbki minerału. Grafit odznacza się ponadto stosunkowo wysoką temperaturą początkowego świecenia. Ma to zasadnicze znaczenie dla zmniejszenia zakłócającego działania promieniowania temperaturowego przy pomiarze. Grafit zaczyna świecić w sposób dostrzegalny w obszarze temperatur zaniku promieniowania termoluminescencyjnego.



Ryc. 2. Zespół przetwornikowy analizatora termoluminescencji.

1 — ekranowanie fotopowielacza, 2 — fotopowielacz, 3 — szkło pochłaniające podczerwień, 4 — gniazdo na filtry, 5 — pojemnik na próbkę, 6 — uszczelka gumowa, 7 — pokrywa profilowa, 8 — grzejnik, 9 — kanały wentylacyjne, 10 — masa ceramiczna.

Fig. 2. Converter set of thermoluminescence analyzer.

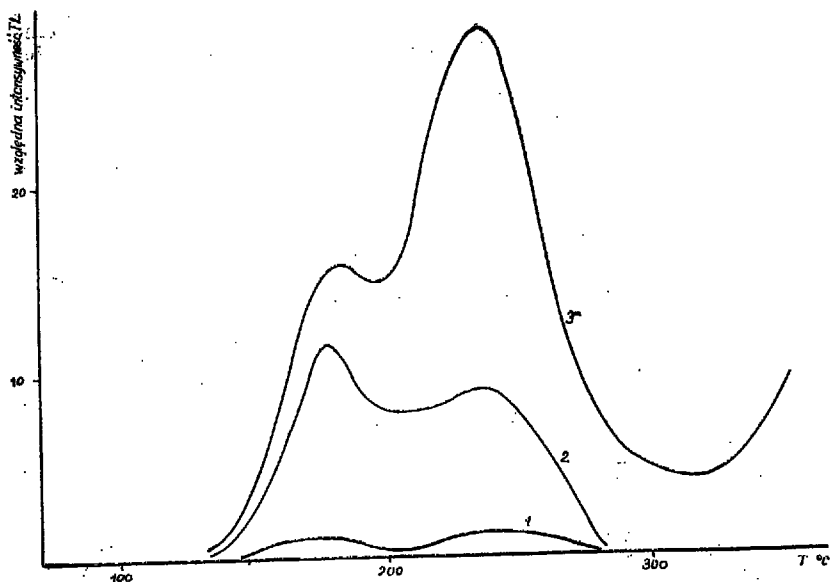
1 — screen of photoduplicator, 2 — photoduplicator, 3 — glass absorbing infrared rays; 4 — filter casing; 5 — sample container; 6 — rubber ring; 7 — profile cover; 8 — heater; 9 — ventilation channels; 10 — ceramic mass.

Świecenie pojemnika ma więc ograniczony wpływ na wynik pomiaru i może być wyznaczone przy nagrzewaniu pojemnika bez próbki.

Pojemnik na próbkę osadzany jest w otworze masywnej pokrywy profilowej wykonanej ze stali żaroodpornej. Górna powierzchnia pokrywy jest srebrzona w celu ograniczenia oddawania ciepła przez promieniowanie w kierunku górnej części, zawierającej fotopowielacz (mały współczynnik emisyjności srebra).

Do płyty w pobliżu pojemnika przylutowany jest termoelement Fe-Konst do pomiaru temperatury próbki. Jest to więc pomiar dokonywany pośrednio, co stanowi jedyne w tym przypadku technicznie uzasadnione rozwiązanie. Mała masa próbki (ok. 400 mg) rozłożonej cienką warstwą na dnie pojemnika oraz konieczność wyjmowania pojemnika w celu wymiany próbki, uniemożliwia wprowadzenie do pojemnika jakiegokolwiek sondy pomiarowej. Dzięki ustaleniu właściwego kształtu i wymiarów pojemnika oraz płyty stalowej, w której pojemnik jest osadzony, temperatura płytki i temperatura mierzona termoelementem przylutowanym do płyty nie różnią się więcej niż o 1°C, co jest tu dopuszczalne. Pomiar kontrolny temperatury rzeczywistej próbki wykonane były przy użyciu termoelementu o bardzo małej bezwładności (średnica termoelektrod 0,05 mm).

Płyta z pojemnikiem zamyka od góry grzejnik cylindryczny. Element grzejny wykonany jest z drutu nikrothalowego. Materiał ten charakteryzuje się dużą stabilnością stałych fizycznych w czasie, co gwarantuje m. in. niezmienną moc grzejnika podczas długotrwałej eksploatacji urządzenia. Drut grzejny jest zaprasowany w masie ceramicznej. Moc grzejnika przy maksymalnej prędkości nagrzewania wynosi około 1,5 kW. Zastosowane rozwiązanie ukła-

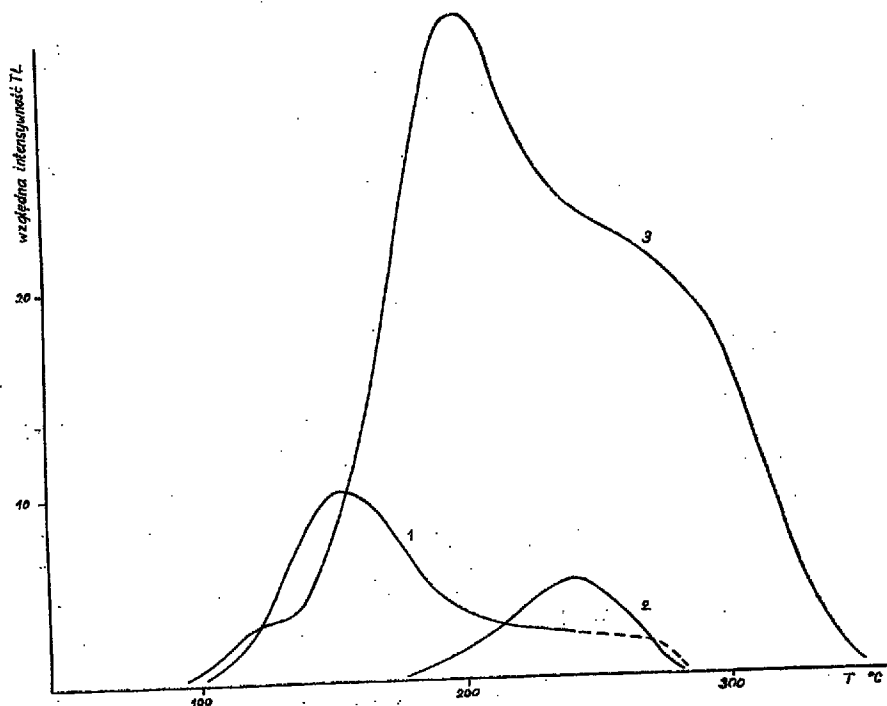


Ryc. 3 a, b. Krzywe termoluminescencji.

a. 1 — marmur z Kowar (wzorzec TL), 2 — kalcyt z Cumberland, Anglia, 3 — dolomit z okruszczowanych utworów triasu z wiercenia z okolic Olskusza.

Fig. 3a—b. Thermoluminescence curves.

a. 1 — marble from Kowary (TL model), 2 — calcite from Cumberland in England, 3 — dolomite from mineralized Triassic strata from borehole drilled in Olskusz area. b. 1 — feldspar from pegmatite vein, Sudety Mts, 2 — anhydrite from Permian strata from borehole in Pomeranian anticlinorium, 3 — fluorite from Cagandan in Mongolia.



Ryc. 3b.

1 — skałki z żyły pegmatytowej z Sudetów, 2 — anhydryt z utworów permu z wiercenia w rejonie synklinorium pomorskiego, 3 — fluoryt z Cagandan, Mongolia.

du grzejnego sprawia, że pojemnik z próbką nagrzewany jest głównie przez promieniowanie. Grzejnik izolowany jest cieplnie od otoczenia masą ceramiczną.

Przygotowanie analizatora do następnego cyklu pomiarowego wymaga wystudzenia grzejnika do temperatury pokojowej. W celu przyspieszenia studzenia przewidziano w układzie grzejnym system kanałów, przez które przepływać może powietrze tłoczone dmuchawą (znajdującą się w zespole zasilającym) do otworu wlotowego w górnej części grzejnika. Powietrze, przepływając przez kanały, chłodzi nagrzane elementy; odprowadzane jest na zewnątrz przez podłużne szczeliny wykonane w metalowej obudowie grzejnika. W ten sposób czas studzenia grzejnika przed następnym pomiarem skrócono do 40 min.

Nagrzewanie badanego elementu w reżimie założonego przebiegu temperatury w czasie, realizowane jest zwykle za pomocą regulatorów programo-

wanych działających na zasadzie porównywania dwóch temperatur w funkcji czasu — żądanej i rzeczywistej. Regulatory programowe o charakterystykach niezbędnych do realizacji procesów termoluminescencyjnych w kraju nie są produkowane.

W przypadku zbudowanego analizatora termoluminescencji założony liniowy wzrost temperatury uzyskano w inny sposób, mianowicie przez odpowiedni dobór właściwości dynamicznych układu grzejnego oraz dwustopniową programowaną czasowo regulację mocy doprowadzanej do grzejnika w okresie rozgrzewu. Grzejnik włączany jest na początku rozgrzewu na pełne obciążenie; po określonym czasie przełącznik czasowy powoduje skokowe obniżenie mocy doprowadzanej do grzejnika. W ten sposób wzrost temperatury próbki badanej odbywa się według skojarzonych ze sobą odcinków dwóch krzywych wykładniczych. W efekcie otrzymano przebieg, który w obszarze występowania świecenia termoluminescencyjnego, odbiega od prostoliniowego

przebiegu temperatury nie więcej niż o $\pm 1,5\%$. Jest to wynik bardzo dobry, zwłaszcza że uzyskany przebieg ma charakter monotoniczny. Stosując regulator programowy uzyskuje się co prawda wahanie temperatury tego samego rzędu, lecz przebieg ma charakter pulsujący (linia prosta z nałożoną sinusoidą).

W górnej części zespołu przetwornikowego znajduje się fotopowielacz z dzielnikiem napięcia, zaopatrzony w podwójne ekranowanie elektrostatyczne i magnetyczne. Pierwotnie stosowany fotopowielacz radziecki FEU 13A zamieniony został na fotopowielacz K14FS50 Zeiss. Komorę fotopowielacza zamyka od dołu płytka ze szkła odcinającego promieniowanie podczerwone. Zabezpiecza ona fotokatodę przed nagrzwaniem przez promieniowanie i konwekcję, jak również przed uszkodzeniami mechanicznymi. Przewidziano również gniazdo na filtry interferencyjne (pasmowe) lub korekcyjne.

Filtry interferencyjne, przepuszczające wąskie pasma promieniowania, umożliwiają zbadanie zmian widmowego rozkładu energetycznego promieniowania termoluminescencyjnego w czasie.

Zastosowanie zespołu filtrów korekcyjnych miało na celu uzyskanie przebiegu czułości widmowej fotopowielacza, praktycznie niezależnego od długości fali w zakresie widma promieniowania termoluminescencyjnego. Tylko w tym przypadku bowiem prąd fotoelektryczny będzie proporcjonalny do mocy promieniowania — niezależnie od rozkładu mocy w widmie. Zespół korygujący składa się z wybranego zestawu filtrów szklanych szlifowanych na odpowiednio, uprzednio obliczone, grubości. Zapewnia on przebieg czułości widmowej, którego rzedność się nie więcej niż $\pm 15\%$ od przebiegu założonego.

Światłoszczelność na styku górnej i dolnej części zespołu przetwornikowego zapewnia uszczelka elastyczna z gumy odpornej na wysoką temperaturę. Zastosowano również blokadę elektryczną odcinającą wysokie napięcie od fotopowielacza przy odchyleniu górnej części zespołu. Chroni ona fotopowielacz przed uszkodzeniem przy dostępie światła z zewnątrz. W górnej części zespołu przetwornikowego znajduje się otwór umożliwiający doprowadzenie do obszaru próbek azotu.

Zespół zasilający przeznaczony jest do zasilania wszystkich układów analizatora, a mianowicie: fotopowielacza, grzejnika elektrycznego, rejestratora, układów sygnalizacyjnych i zabezpieczających. W zespół zasilający wmontowana jest ponadto dmuchawa. Zasilanie grzejnika odbywa się napięciem przemiennym według określonego programu realizowanego przez: ferorezonansowy stabilizator napię-

cia, autotransformator i przełącznik czasowy. Układ pozwala na realizację wymaganego programu temperaturowego polegającego na utrzymaniu stałej prędkości nagrzewania próbki. Prędkość nagrzewania regulowana jest płynnie za pomocą autotransformatora. Pomiar prędkości nagrzewania odbywa się pośrednio przez pomiar napięcia zasilającego grzejnik w drugiej fazie nagrzewania. Wskazanie odczytuje się z podziałki miernika magnetoelektrycznego z prostownikiem bezpośrednio w $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Zastosowanie układu z diodą Zenera w obwodzie miernika pozwoliło na znaczne rozciągnięcie podziałki w interesującym obszarze prędkości nagrzewania, a więc i zwiększenie dokładności odczytu.

Uniezależnienie się od wahań napięcia sieci zapewnia ekranowany magnetycznie dwuzaczepowy stabilizator ferorezonansowy. Stabilizowane przez niego napięcie doprowadzone jest do autotransformatora, który zasilą grzejnik. Zmiana mocy zasilającej grzejnik przy przejściu z I do II fazy nagrzewania odbywa się automatycznie, przez skokową zmianę napięcia na wejściu autotransformatora.

Zasilanie fotopowielacza odbywa się ze stabilizowanego zasilacza wysokiego napięcia. W celu zapewnienia szerokiego zakresu czułości fotopowielacza, wysokie napięcie regulowane jest skokowo. Regulacja obejmuje 12 stopni, pierwotnie od 840 V do 1650 V, obecnie od 950 V do 2150 V. Dmuchawa, znajdująca się w zespole zasilającym, łączona jest z częścią grzejnikową przy użyciu dwustronnie rozłączalnego, elastycznego zbrojnego węzła z tworzywa sztucznego. Na płycie czołowej obudowy zespołu zasilającego znajdują się wszystkie elementy regulacyjne i sygnalizacyjne.

Zespół rejestrujący stanowi rejestrator XV typu ENDIM 2200 firmy VEB Messapparatewerk Schlotheim.

Przykłady krzywych termoluminescencji różnych minerałów uzyskane w jednakowych warunkach pomiarów przedstawia ryc. 3a i 3b. Warunki pomiarów:

- masa sproszkowanej próbki 0,3 g,
- średnica ziarn proszku 0,2—0,1 mm,
- prędkość grzania $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
- fotopowielacz K14FS50 firmy Zeiss o krzywej czułości widmowej skorygowanej filtrami optycznymi do nieselektywnej,
- napięcie zasilania fotopowielacza 1900 V.

Natężenie promieniowania termoluminescencyjnego badanych próbek odniesiono do naturalnego wzorca o bardzo niskiej jaskrawości termoluminescencji — pokruszonej próbki marmuru z Kowar (Sudety).

SUMMARY

A device for studying thermoluminescence of minerals and rocks is described. The device differs from other devices of this type presently used in markedly simpler system realizing the temperature program and in the possibility of both qualitative and quantitative estimations of the thermoluminescence phenomenon. The device was exploited for over two years and the results obtained fully confirm its usefulness. Some results of thermoluminescence studies conducted by means of this device are presented.

РЕЗЮМЕ

В статье дано описание устройства для исследования термолуминесценции минералов и пород. В отличие от применяющихся до сих пор приборов это устройство характеризуется более простой системой осуществления требуемой температурной программы и позволяет получать не только качественную, но и количественную оценку явления термолуминесценции.

Свыше двухлетнее применение устройства полностью подтвердило его пригодность. В работе приведены результаты некоторых исследований термолуминесценции, проведенных с помощью описанного устройства.