

激光囚禁放射性氪同位素技术测量地下水年代*

蒋蔚 成国胜 孙羽 程存峰 潘虎 宋晨丞
杨国民 冯高平 胡水明

(合肥微尺度物质科学国家实验室(筹),中国科学技术大学,合肥 230026)

摘要 地下水年代测定对于了解地下水循环具有十分重要的意义。放射性氪同位素 ^{85}Kr (半衰期 10.8a)、 ^{81}Kr (半衰期 0.23Ma) 具有十分理想的地球物理化学特性,十分适于对溶解了大气的水或冰样品进行绝对年代测定。由于样品中的放射性氪原子量极少,利用 ^{81}Kr 含量进行地下水测年时需要数吨水样品才能完成 (*Earth and Planetary Science Letters*, 2000, **182**:103~113; *Geophysical Research Letters*, 2004, **31**: L05503)。本文主要介绍我们在中国科学技术大学建立的激光冷却氪原子测量装置,该系统已经成功地对氪原子进行了激光冷却和囚禁,实现了单个放射性氪原子 ^{81}Kr 和 ^{85}Kr 的计数测量。氪原子的冷却捕获速率被大幅提高,预计测年应用所需样品量可减小一个量级以上,这将使得我们可以开展新的地下水年代测定应用。

主题词 放射性氪同位素 地下水年代测定 激光冷却 冷原子阱

中图分类号 P597.1, P641, O562.3 **文献标识码** A

1 引言

地质样品的年代测定中,对合适的放射性同位素丰度进行检测是最为简单直接的方法之一。在水循环研究中,地下水年龄是基本的参考数据,对于推断地下水循环的流向、速度等重要参数以及从而确定对地下水的利用规划具有至关重要的意义。目前比较常见的可对地下水进行测年的放射性同位素方法有氡(^3H)法和 ^{14}C 法等。由于惰性气体元素特殊的化学稳定性,具有放射性的惰性元素十分适合进行相应的示踪监测或年代测定。地球上的惰性气体元素除少量溶解在海洋中之外,主要分布在大气中,空气或者溶解了空气的水样品一旦和自由大气隔离后(例如进入地下或冷冻成冰),样品不会受到周围地质环境的污染,这是放射性惰性元素测年方法的一个重要优点。具有这种应用潜力的放射性惰性元素包括 ^{39}Ar (半衰期 239年)、 ^{85}Kr (半衰期 10.76年) 和 ^{81}Kr (半衰期 22.9万年)。这里将主要介绍和讨论放射性氪元素测年实验方法和其在地下水年代学中的应用。

目前地球环境中(主要是大气中)的 ^{85}Kr 主要来

自于核裂变副产物,从核反应堆或者在核试爆中被释放到大气中,其浓度自从 20 世纪 50 年代至 70 年代末上升了约一百万倍,并被持续监测^[1,2]。由于核活动主要集中在北半球, ^{85}Kr 在大气中的分布实际上具有一定的纬度依赖关系。南半球大气中的 ^{85}Kr 浓度大约要比北半球低约 20%^[3]。大气中的 ^{85}Kr 浓度随时间的变化以及其纬度依赖关系可以由一些全球大气运输模型来很好的计算得到^[4]。因此, ^{85}Kr 作为示踪剂,可被用来研究大气和海洋的流动以及浅层地下水的年代测定^[5]。相对而言, ^{81}Kr 则是主要在大气层中由宇宙射线产生,其同位素丰度十分稳定,约为 $(5.2 \pm 0.4) \times 10^{-13}$ ^[6]。因此, ^{81}Kr 十分适合于用来对 5~100 万年的地下水或者冰芯样品进行年代测定。值得一提的是,在这个时间尺度上, ^{81}Kr 是迄今已知的最理想的可以进行地下水定年的放射性元素,另一个半衰期相当的元素 ^{36}Cl (半衰期 30.1 万年),由于 Cl 元素本身的化学活性,使得极易受样品周围环境的干扰而导致实际上很难利用。

然而,由于同位素丰度很低,氪气在大气中的含量也仅为 1ppm 水平,相当于每升现代水中仅含数百个 ^{81}Kr 原子,使得对放射性氪同位素的测量具有

第一作者简介:蒋蔚 男 29岁 博士后 原子分子物理专业 E-mail:jwayne@mail.ustc.edu.cn

* 中国科学院重大科研装备专项项目(批准号:YZ200765)、国家自然科学基金项目(批准号:10728408)和科技部重大研究计划项目(批准号:2006CB922001)联合资助

2009-03-11 收稿,2009-08-31 收修改稿

通讯作者:胡水明 E-mail:smhu@ustc.edu.cn

一定的技术困难。对于半衰期为 10.76 年的 ^{85}Kr 元素,对其放射线进行计数测量方法 Low Level Counting(简称 LLC)是最为直接的测量手段。但是测量时需要考虑宇宙射线背景的影响,一般需要在屏蔽较好的地下进行。Smethie 等^[5]即用 LLC 测定 ^{85}Kr 方法对加拿大 Borden 地下湖区的地下水流动进行了研究。对于半衰期达 23 万年的 ^{81}Kr 元素,LLC 方法由于效率太低(1 天时间内平均每 10^8 个 ^{81}Kr 中才有 1 个会发生衰变),该方法已经变得不现实。加速器质谱方法(Accelerator mass spectroscopy,简称 AMS)是另一个可能的选择。Collon 等^[6]利用 AMS 方法对澳大利亚 Great Artesian Basin 盆地地区几个不同地点的地下水中的 ^{81}Kr 相对含量($^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$)进行了测量。其结果表明该工作区几处的地下水年代分别为 20~40 万年之间。该实验中每个地点的采水量达到 16 吨之多,测量精度(主要限制于计数统计误差)也仅达到 5 万年左右。这主要是由于该方法对 ^{81}Kr 测量效率不高,其实验中仅为 2×10^{-5} (即样品中每 5 万个 ^{81}Kr 原子才有 1 个被检测到)。

美国阿贡国家实验室(Argonne National Laboratory,简称 ANL)卢征天等发展了冷原子痕量检测方法(Atom Trap Trace Analysis,简称 ATTA),利用高稳定的激光,把特定的同位素原子选择性地囚禁在磁光阱中,实现对同位素原子的计数^[7]。利用 ATTA 方法,Du 等^[8]和 Sturchio 等^[9]通过测量撒哈拉地区 6 个不同地点的地下水中 ^{81}Kr 含量,推测出其年代分别为 20 万到 100 万年之间,进而可以估计该地区的地下水流动的方向和速度等。ANL 的 ATTA 装置对 ^{81}Kr 的检测效率达到约 1×10^{-4} ,使得测量中需要的氪气样品量减少到约 $30 \mu\text{L}$ (标准条件下)水平,即相当于约 1 吨地下水中溶解的氪气总量。所以,能否进一步提高检测效率,以减小所需样品量,是能否进一步拓展该方法的应用范围的关键。基于此目的,在中国科学技术大学建立了新一代的 ATTA-USTC 系统装置。

2 实验方法简介

惰性元素原子的第一激发态能量很高(对氪原

子为约 10eV),由于相应的真空紫外激光的缺乏,和铷、铯等碱金属原子的激光冷却不同,我们实际上无法对基态的惰性元素原子直接进行激光冷却,必须首先把氪原子首先从基态($^1\text{S}_0$)制备到亚稳态能级 $^2\text{P}_{3/2}5\text{s}[3/2]_2$ (自然寿命约为 40s),再通过该能级和 $^2\text{P}_{3/2}5\text{p}[5/2]_3$ 能级间的跃迁(真空波长 811.51nm)对原子进行冷却和囚禁。图 1 是我们的实验装置示意图。低压氪气(0.1Pa)从气源腔通过一段直径 1cm 的石英管,被射频放电电离,产生亚稳态氪原子进入横向冷却腔,被横向的 811nm 共振激光束压缩,以减小原子束的发散角,提高原子束的流量。原子束再通过塞曼减速管,被激光不断减速后进入磁光阱(MOT),在这里被六束略微红失谐的 811nm 激光冷却、并囚禁在磁光阱中,其发射的共振荧光被探测器检测到,通过精确调谐激光频率,使得只有特定的同位素原子能够被激光冷却和囚禁。

对于稳定的氪同位素原子,由于其同位素丰度大,所以当激光频率与其跃迁频率共振时,实际上可以同时捕获大量的原子,数量可达 10^9 水平,其荧光信号很强,易于检测。然而对于放射性的氪同位素 ^{85}Kr 和 ^{81}Kr ,其丰度分别只有 1×10^{-11} 和 6×10^{-13} ,因此基本不可能同时捕获多个原子,磁光阱中一般同时只能出现一个原子,其荧光信号也十分微弱。实验中通过成像系统,使得单原子的荧光信号被有效收集到高灵敏的单光子探测器,而背景散射光信号则被尽可能地滤除,从而提高单原子信号的信噪比,实现单原子测量。图 2 即为当激光频率被调谐至 ^{81}Kr 同位素原子的共振频率附近时,观测到的被磁光阱捕获的单个 ^{81}Kr 原子荧光信号。

由样品中放射性 Kr 原子含量,可由下列公式(1)确定样品的年代:

$$t_{\text{Kr}} = 1/\lambda_{\text{Kr}} \ln(R_{\text{air}}/R) \quad (1)$$

公式(1)中 R 和 R_{air} 分别为样品和现代大气中的放射性 Kr 同位素原子比率, λ_{Kr} 为原子的衰变速率,对于 ^{85}Kr 和 ^{81}Kr , 分别有 $\lambda_{\text{Kr-85}} = 0.06442/\text{yr}$ 、 $\lambda_{\text{Kr-81}} = (3.03 \pm 0.14) \times 10^{-6}/\text{yr}$ 。在 ATTA 定年实验中,可以通过分别对实验样品和标准现代样品中的

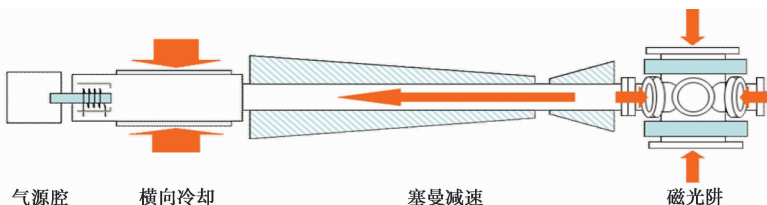


图 1 亚稳态氪原子冷却囚禁系统结构图

Fig. 1 Configuration of the atom trap for metastable krypton

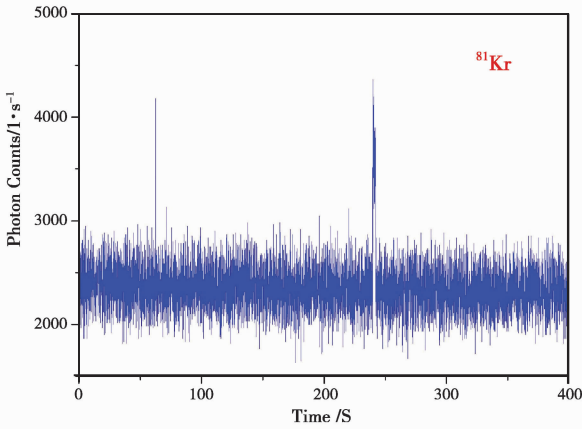


图2 被磁光阱捕获的单个 ^{81}Kr 原子荧光信号

Fig. 2 Fluorescence signal of single ^{81}Kr atom trapped in the MOT

放射性氦原子进行计数测量,获得 R_{air}/R 结果,从而通过公式(1)确定样品年代。

实际应用中只有积累到足够的原子计数时才能消除统计误差,获得样品的年代。在 ATTA 系统中,可以使用很少的氦气样品,在真空系统中循环使用,从而提高原子计数的效率。然而由于存在不可避免的真空泄漏、腔体吸附放气效应,系统内由此带入的杂质气体量不断随时间累积,造成干扰。为不影响测量准确度,测量时间一般不宜超过 10 小时。在有限的时间内,为积累足够的原子计数,则要求有足够高的原子捕获速率(Loading Rate)。例如,为使 ^{81}Kr 计数的统计误差减小到 10% 水平,则在 10 小时有效测量时间内,必须获得 100 以上的单原子计数,如此相当于要求 ^{81}Kr 计数率高于 $3 \times 10^{-3}/\text{s}$,由于 ^{81}Kr 同位素丰度仅为 6×10^{-13} ,相当于对于丰度为 11.5% 的稳定同位素 ^{83}Kr ,相应的捕获速率必须达到 $10^9/\text{s}$ 水平。

为测定 ATTA 系统的原子捕获速率,我们采用了以下方法:利用控制声光调制器驱动信号,在 $t=0$ 时迅速切断用来减速原子的激光,由于冷原子寿命有限和碰撞损失,原子将逐渐逃出磁光阱。此前磁光阱冷原子团在原子捕获和碰撞损失达到平衡时,应满足条件:

$$\frac{dN}{dt} = L - \frac{N}{\tau} - \beta N^2 = 0 \quad (2)$$

公式(2)中 L 是冷原子捕获速率, τ 为冷原子寿命, β 为碰撞损失速率。切断减速激光后,冷原子数目减小过程中将满足方程:

$$N = \frac{N_0}{e^{t/\tau}(1 + \beta N_0 \tau) - \beta N_0 \tau} \quad (3)$$

公式(3)中 N_0 是稳定时 ($t=0$) 时磁光阱中的冷原子数。由单个原子在激光光场中的荧光功率、

探测器的收集和转换效率等条件,可以推算得到磁光阱中的原子数随时间的变化,并据此拟合得到参数 τ 和 β ,并可以得到磁光阱的原子捕获速率为:

$$L = \frac{N_0}{\tau} + \beta N_0^2 \quad (4)$$

图3即示例了实验测得的 ^{81}Kr 原子荧光信号以及数值拟合的结果,其中冷原子数 $N_0 = 3.6 \times 10^8$,原子寿命 $\tau = 0.072\text{s}$,碰撞淬灭系数 $\beta = 1.8 \times 10^{-11}/\text{s}$,原子捕获速率达 $5.0 \times 10^9/\text{s}$,即相当于文献^[8,9]中的5倍。对于放射性的痕量 ^{85}Kr 和 ^{81}Kr 同位素,目前实验装置的检测效率也有了10倍的提高,并且还正在进一步改进中。

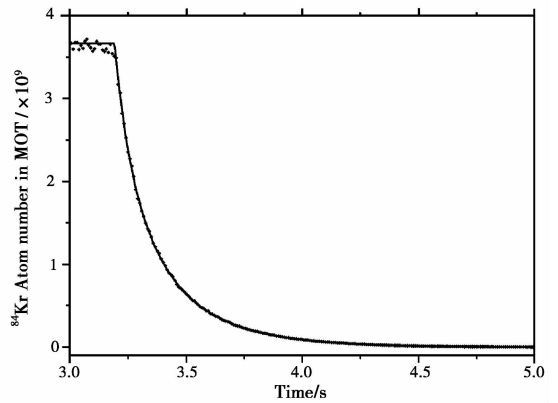


图3 切断激光后囚禁原子数的衰减曲线

Fig. 3 Decay curve of the trapped atoms when the laser is cut off

根据目前 ATTA 装置的对于氦原子捕获效率的估算,预计系统的检测效率将达到约 1×10^{-3} ,进行 ^{81}Kr 测年所需要的水样品量将减少到 100L 左右。由于 ^{85}Kr 丰度较高, ^{85}Kr 测年所需样品量还可减小 1 个量级左右。实际的野外采样中,将需要能够在实地将样

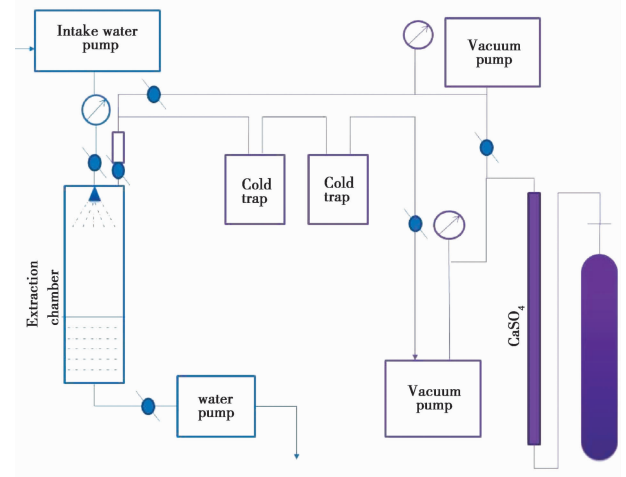


图4 从水样品中提取溶解空气装置示意图

Fig. 4 Sketch of the setup to extract air from a water sample

品水中溶解的空气提出,并密封保存。然后在实验室中再把空气样品中的氪气分离,送入 ATTA 系统进行氪同位素原子计数测量。该野外提气装置如图 4 所示,样品水被抽入一个小型的喷淋塔中,经过微喷头被雾化后,实现溶解空气和水的分离,空气经过多级干燥后,被压缩到预抽真空的罐体中保存,残留水则被排出。整个系统需要真空处理,以防止大气对样品的污染。此部分野外设备我们目前正在加工。根据文献中的报道,每 100L 水中最多可提取溶解的空气约 8L(stp),利用低温分馏和色谱分离技术^[10],可在实验室从其中分离出氪气供给 ATTA 分析。

3 总结与应用前景

笔者所在的中国科学技术大学建立的激光冷却囚禁放射性氪同位素测定装置(ATTA-USTC),已经成功地实现了单个 ^{81}Kr 和 ^{85}Kr 原子计数测量,并获得了足够高的原子捕获速率,达到了实际测年应用的需要。该系统将可以用来对溶解了的空气地下水样品进行年代测定。其中 ^{85}Kr 测年所适用的样品年代为 2~50 年,可作为其他方法(如氡法)的对比和补充。 ^{81}Kr 方法则特别适合用于对 5~100 万年左右的地下水等样品的年代测定。对于本文所介绍的测量装置, ^{81}Kr 测年所需要的地下水样品量大约为 100L,由于 ^{85}Kr 浓度较高, ^{85}Kr 测年所需地下水样品量将只要 5L 左右。该方法仍有通过进一步提高冷原子捕获效率的潜力,从而进一步减小测量所需要的样品量。如果所需水样品量减小到 10L 左右,

则还可将适合用来对冰芯样品进行年代测定,这对于地球古气候和古代大气研究将具有十分重要的意义,如此可以预见该方法将获得更为广泛的应用。

参考文献 (References)

- 1 Rozanski K. Krypton-85 in the atmosphere 1950 ~ 1977, A data review. *Environment International*, 1979, **2**:139 ~ 143
- 2 Weiss W, Stockburger H, Sartorius H *et al.* Mesoscale transport of ^{85}Kr originating from European sources. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* (Section B), 1986, **17**:571 ~ 574
- 3 Weiss J, Sittkus A, Stockburger H *et al.* Large-scale atmospheric mixing derived from meridional profiles of krypton 85. *Journal of Geophysical Research*, 1983, **88**:8574 ~ 8578
- 4 Zimmermann P H, Feichter J, Rath H K *et al.* A global three-dimensional source-receptor model investigation using ^{85}Kr . *Atmospheric Environment*, 1989, **23**:25 ~ 35
- 5 Smethie W M, Solomon D K, Schiff S L *et al.* Tracing groundwater flow in the Borden aquifer using krypton-85. *Journal of Hydrology*, 1992, **130**:279 ~ 297
- 6 Collon P, Kutschera W, Loosli H H *et al.* ^{81}Kr in the Great Artesian Basin, Australia: A new method for dating very old groundwater. *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, **182**:103 ~ 113
- 7 Chen C Y, Li Y M, Bailey K *et al.* Ultrasensitive isotope trace analysis with a magneto-optical trap. *Science*, 1999, **286**:1139 ~ 1141
- 8 Du X, Puftschert R, Bailey K *et al.* A new method of measuring ^{81}Kr and ^{85}Kr abundances in environmental samples. *Geophysical Research Letters*, 2003, **30**: HLS 4. 1 ~ HLS4. 4
- 9 Sturchio N C, Du X, Puftschert R *et al.* One million year old groundwater in the Sahara revealed by krypton-81 and chlorine-36. *Geophysical Research Letters*, 2004, **31**: L05503, doi: 10.1029/2003GL019234
- 10 Smethie W M, Mathieu G. Measurement of krypton-85 in the ocean. *Marine Chemistry*, 1986, **18**:17 ~ 33

RADIOACTIVE KRYPTON DATING WITH ATOM TRAP AND ITS APPLICATION IN GROUNDWATER CHRONOLOGY

Jiang Wei Cheng Guosheng Sun Yu Cheng Cunfeng Pan Hu
Song Chencheng Yang Guomin Feng Gaoping Hu Shuiming

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract

Groundwater dating is essential to understand the groundwater cycling. Radioactive krypton isotopes ^{85}Kr and ^{81}Kr , with half life time 10. 8a and 0. 23Ma, respectively, have excellent geological physical and chemical properties very suitable for dating air-bearing water or ice samples. However, because the concentration of radioactive krypton atoms is extremely low in sample, several tons of groundwater are necessary to process a ^{81}Kr dating sample (*Earth and Planetary Science Letters*, 2000, **182**: 103 ~ 113; *Geophysical Research Letter*, 2004, **31**: L05503). Here we introduced the instruments under construction in University of Science and Technology of China for detecting krypton isotopes with laser cooling method. At the present stage, we have successfully carried out laser cooling and trapping of krypton isotopes. Single atom counting has been realized for the radioactive isotopes ^{85}Kr and ^{81}Kr . With a much higher loading rate of cold krypton atoms, the necessary sample volume in the krypton dating is estimated to be over ten times smaller. The improvements will allow new groundwater dating applications.

Key words Radioactive krypton, groundwater dating, laser cooling, atom trap