

# 原子阱 氪 - 81 撒哈拉的地下水\*

杜 旭<sup>1 †</sup> 卢征天<sup>2 ††</sup>

(1 德克萨斯大学奥斯丁分校物理系 德克萨斯州 美国)

(2 阿贡国家实验室物理部 伊利诺伊州 美国, 芝加哥大学物理系和费米研究所 伊利诺伊州 美国)

**摘 要** 自放射性碳年龄测定法在 1949 年首次在实验中得以证实以来,长寿命的由宇宙射线产生的放射性核素痕量分析这一领域,无论是在分析技术还是在可利用的核素种类上,都取得了长足的进步.它所产生的影响已经渗透到广泛的科学和技术领域.文章介绍了一种新的痕量分析方法——原子阱痕量分析(atom trap trace analysis, ATTA).这种方法已经用于分析环境样品中的氪-81(半衰期为 23 万年,同位素含量约为  $1 \times 10^{-12}$ )和氪-85(半衰期为 10.8 年,同位素含量约为  $2 \times 10^{-11}$ )核素.氪-81 主要由宇宙射线产生于大气层上部.它是理想的测定年代范围从 5 万年到 100 万年的水和冰样品的放射性核素.另一方面,氪-85 是铀-235 和钚-239 的核裂变产物.对氪-85 的同位素含量测定可以用于监督国际核公约的执行情况.在 ATTA 中,一个由激光光束和磁场共同产生的原子阱可以有选择地捕陷特定核素的原子.被囚禁的原子可以通过观察其荧光来进行探测.作为 ATTA 技术的第一次实际应用,一个国际合作小组确定了撒哈拉沙漠地区 Nubian 含水土层中地下水的寿命.利用 ATTA 对地下水寿命的成功测定,标志着放射性氪年龄测定法在地球科学中的广泛应用已经具备了可行性.

**关键词** 氪-81, 氪-85, 原子阱, 原子阱痕量分析

## Atom trap , krypton - 81 , and the groundwater underneath the Sahara Desert

DU Xu<sup>1 †</sup> LU Zheng-Tian<sup>2 ††</sup>

(1 Department of Physics , The University of Texas at Austin , Texas , USA )

(2 Physics Division , Argonne National Laboratory , Illinois , USA ;

Department of Physics and Enrico Fermi Institute , The University of Chicago , Illinois , USA )

**Abstract** Since radiocarbon dating was first demonstrated in 1949 , the field of trace analyses of long-lived cosmogenic isotopes has seen steady growth in both analytical methods and applicable isotopes. The impact of such analyses has reached a wide range of scientific and technological areas. In this review article , we discuss a new method , named atom trap trace analysis ( ATTA ) , which was used to analyze  $^{81}\text{Kr}$  ( $t_{1/2} = 2.3 \times 10^5$  years , isotopic abundance  $\sim 10^{-12}$ ) and  $^{85}\text{Kr}$  ( $t_{1/2} = 10.8$  years , isotopic abundance  $2 \times 10^{-11}$ ) in environmental samples.  $^{81}\text{Kr}$  is produced by cosmic rays in the upper atmosphere. It is the ideal tracer for dating ice and groundwater in the age range from 50 000 years to 1 million years. On the other hand , analyses of  $^{85}\text{Kr}$  , a fission product of uranium-235 and plutonium-239 , can serve as a means to help verify compliance with the Nuclear Non-Proliferation Treaty. In ATTA , individual atoms of the desired isotope are selectively captured into an atom trap that consists of laser beams and magnetic fields and detected by observing the fluorescence of trapped atoms. As the first real-world application of ATTA , the age of the groundwater ( 200 000 years to 1 million years ) in the Nubian Aquifer located underneath the Sahara Desert was determined. With the success of this demonstration , wide spread use of  $^{81}\text{Kr}$ -dating in Earth sciences seems feasible.

**Key words** krypton - 81 , krypton - 85 , atom trap , atom trap trace analysis

\* 2005 - 01 - 10 收到

† Email : du@physics.utexas.edu

†† Email : lu@anl.gov http://www-mep.phy.anl.gov/atta/

## 1 引言

在自然界中存在着许多长寿命的放射性核素,它们广泛地分布在大气、海洋、地下水以及冰川中。通过研究这些核素的产生、传输以及衰变过程,人们可以获取很多有关这些核素所处环境的信息。

20世纪40年代,美国芝加哥大学的 Willard Libby 教授(1960年诺贝尔化学奖得主)和他的合作者最早在自然界中探测到了由宇宙射线产生的碳-14(半衰期为5700年),并且将测定这种同位素的含量用于考古学中<sup>[1]</sup>。在大气中,碳-14的同位素含量(一种同位素的原子个数占这种元素所有同位素原子个数之和的比例)为 $10^{-12}$ 。动物和植物通过各自的食物链摄取碳元素,它们体内的碳-14同位素含量与大气中的碳-14同位素含量持平。而当动植物的生命终止以后,碳元素的摄取过程停止。随着时间的推移,动植物尸骸中的碳-14也就逐渐减少,因此通过测量碳-14的同位素含量,人们可以确定这些动植物样品的寿命。而测定样品年代在考古学中是非常重要的。

碳-14同样存在于地下水、冰川以及海洋中,因而测定碳-14的同位素含量也可以用于地球科学中<sup>[2]</sup>。地下水是非常重要的—种水资源。尤其是在干旱和半干旱地区,地下水往往占到所有可利用水资源的90%以上。利用放射性核素对地下水样品寿命的测定,能帮助我们解答许多地下水的基本问题,比如说地下水流向及流速等等。这些问题对于人们更好地利用和保护地下水有着非常重要的意义。冰川被人们称为“地球气候的天然档案”<sup>[3]</sup>。在南极和格陵兰地区,冰川深度可以达到约4000米,这是上百万年的积雪所形成的。在冰层中积存的空气和杂质颗粒“记录”着过去地球气候的演变过程。准确地测定冰层的年代能赋予冰川以及全球气候研究更多的意义。

比起其他的放射性核素,碳-14非常适合用来测定从几千年到几万年的样品寿命。但由于受到其半衰期(5700年)的限制,碳-14只可以用于测定寿命约5万年之内的样品。这是因为年代更久的样品中碳-14的同位素含量非常低(小于 $10^{-15}$ )。这不仅使得碳-14的同位素含量测定非常困难,同时很小的样品污染都会导致很大的系统误差。因此,要测定年代更久的样品,就需要利用半衰期更长的核素。

氦-81(半衰期约为23万年,同位素含量约为 $10^{-12}$ )被认为是测定水和冰样品从5万年到100万年这一时间段最理想的放射性核素<sup>[4]</sup>。氦-81的形成机制很简单。氦-81主要产生于大气层上部。宇宙射线轰击稳定的氦核素(如氦-84)可以使一部分稳定的核素转变为氦-81。而人类控制的核反应活动对氦-81的同位素含量影响很小。作为一种惰性气体,氦-81均匀地分布在大气中。它在大气中的含量可以认为是恒定的,不随经度纬度的变化而变化。这些特性简化了对氦-81形成、传输以及衰变过程的分析。因此与半衰期相同或接近的其他核素相比,氦-81更适用于测定寿命从5万年到100万年的样品。

在现今的大气样品中,一般会有另外一种氦的放射性核素,氦-85(半衰期为10.76年,同位素含量约为 $2 \times 10^{-11}$ )。氦-85是核反应堆中铀-235和钚-239的裂变产物,它主要是由核燃料处理工厂排放到大气中的。从20世纪50年代以来,大气中氦-85的同位素含量已经持续增长了100万倍。由于氦-85是核反应的产物,对它在空气中同位素含量的测定可以用来监测核工厂的安全性。另外对大气中氦-85同位素含量的定期和不定期的检测,可以用于监督国际核公约的执行情况<sup>[5]</sup>。

## 2 现有的技术及存在的问题

从上面的介绍我们可以看到,氦-81在地球科学中有着非常重要的应用。但是,在实验中要准确测定氦-81的同位素含量却是一件非常困难的工作。氦气在空气中的体积比为一百万分之一,氦-81的同位素含量约为 $10^{-12}$ ,而1L水中大约可以溶解50—100mL标准空气(标准状况下,25℃和1个标准大气压)。这也就是说,1L水中仅有约1000个氦-81原子。同样在1kg冰中仅有约1000个氦-81原子。

最早用于发现大气中的氦-81并测量其同位素含量的方法是辐射剂量衰变法(low level counting, LLC)<sup>[6]</sup>。LLC是一种通过探测核衰变来测定同位素含量的方法。为了降低背景噪声,LLC通常需要在特别设计的地下实验室中进行。这样做是因为,一来可以屏蔽宇宙射线;二来可以排除一般建筑材料中存在的微量放射性元素的影响。LLC在短寿命核素(如氦-85)测量中显示出一定的优势,但在测定长寿命核素(如氦-81)时,由于其效率低而非常不实用。另外,

前面我们已经提到过,由于现在的氦气样品中存在着很难分离的氦-85,氦-85核衰变造成的背景噪声掩盖了氦-81的核衰变信号,因而使LLC用于测量氦-81的同位素含量已经不再可能。

一般来讲,在测量长寿命的同位素含量时,直接探测原子比探测其衰变更为有效。加速器质谱(accelerator mass spectrometry, AMS)就是这样的一种“数原子”的方法。AMS现在已经成为国际上测量碳-14同位素含量的标准方法。但由于氦-81特定的物理与化学性质,一般的AMS系统并不能应用于测定氦-81。为了解决这个问题,奥地利维也纳大学的Walter Kutschera教授和他的合作者利用密歇根州立大学的高能量超导回旋加速器,首次实现了用AMS方法测量氦-81的同位素含量并用于地下水寿命的测定<sup>[7]</sup>。但是,在他们的实验中,探测效率(在一定时间内,实验所能探测到的氦-81原子个数与样品中所含有的氦-81原子个数的比例)还是偏低,约为 $10^{-5}$ 。统计误差为10%的测量需要0.5mL标准氦气样品,这个数量的样品需要从16吨的地下水中提取。

### 3 原子阱痕量分析

原子阱痕量分析(atom trap trace Analysis, ATTA)是一种新的直接探测原子的方法<sup>[8-10]</sup>。它建立在激光冷却和捕陷原子的技术基础上<sup>[11]</sup>,其基本原理是利用磁光阱(magneto-optical trap, MOT)有选择地捕陷特定核素的原子。MOT是一种有效而且稳定可靠的原子阱<sup>[12]</sup>。1987年美国贝尔实验室的一个研究小组首次实现了MOT。由于这项极为出色的工作,该小组负责人朱棣文(Steven Chu)教授被授予1997年诺贝尔物理学奖。MOT由三对相互垂直,逆向传送的圆偏振激光束和一个四极磁场构成(图1)。MOT中的原子被束缚在小于1mm的空间范围内,囚禁时间可长达几秒钟。MOT在这里就相当于一个筛择机。这种对核素原子的选择性是通过调控激光的频率来实现的。不同种元素或者同一种元素的不同种核素具有不同的共振频率。当激光的频率调到略低于特定核素的共振频率时,只有这种核素的原子与激光发生相互作用而被MOT捕陷,而其他元素或核素的原子或者在到达MOT之前被反射回去,或者通过MOT而不被捕陷。对MOT中的原子可以通过观察其荧光而进行探测。

ATTA是在1999年由美国阿贡国家实验室的

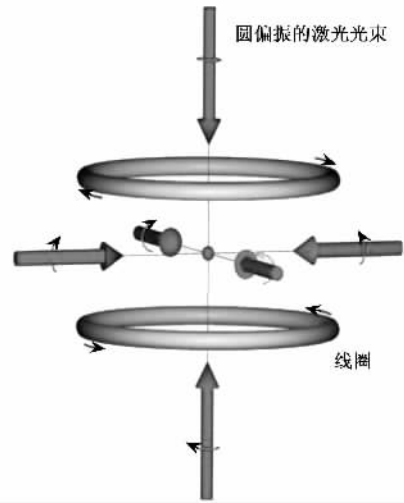


图1 三维磁光阱示意图。四级磁场由一对线圈产生,线圈中的电流方向相反

一个小组首次实现的<sup>[8]</sup>。在实验中(图2),注入到真空系统中的氦气样品首先通过一个射频放电(rf-driven discharge)区域。在这里,一部分的氦原子从基态被激发到一个亚稳态。在不受外界环境的干扰下,氦原子可以在这个亚稳态上停留约40s。激光冷却和捕陷氦原子就是在这个亚稳态上完成的。在垂直于原子束的二维方向上,应用激光冷却亚稳态的氦原子可以减小原子束的发散角度从而增强原子束正前方向的强度。氦原子然后进入塞曼减速器(Zeeman slower)。在通过的过程中,氦原子的速度从约300m/s减小到20m/s。低速氦原子最后被MOT所捕陷。一个氦原子一秒钟受激散射 $10^7$ 个光子,其中的1%可以被收集,通过空间滤波除去背景散射光,然后再聚焦到一个探测器上。一个氦原子在MOT中存在时间平均超过1s。在一个60ms的探测周期中,对单个氦原子的探测可以获得信噪比为45以上的单原子信号(图3)。在实验过程中,主真空泵为分子泵,MOT腔体中真空度为 $10^{-8}$ Torr( $1\text{Torr} = 1.33 \times 10^2 \text{Pa}$ )。

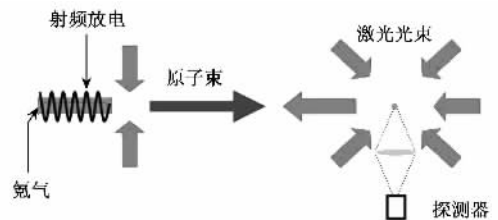


图2 ATTA系统示意图

利用激光光谱方法进行放射性核素痕量分析已

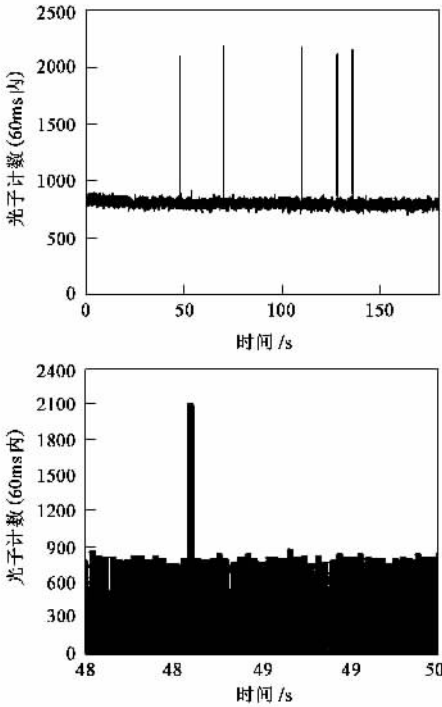


图3 单个原子的探测

有将近 40 年的历史,在对环境样品中的氦-81 的分析中也取得了一定限度的成功<sup>[10]</sup>. 与过去的激光方法相比较,ATTA 具有更好的选择性,这种选择性不受其他核素或元素的影响. 这是因为,第一,在 MOT 中,氦原子被束缚在一个很小的空间范围内(半径约为 0.5mm),这就为空间滤波除去背景散射光创造了条件;第二,氦原子在 MOT 中的速度被冷却到小于 1m/s,因而多普勒频宽可以忽略不计;第三,氦原子在 MOT 中可以存在相对较长的时间(大于 1s),这就有充足的时间来进行实验探测.

1999 年,ATTA 首次成功地用于探测大气样品中的氦-81 和氦-85,从而验证了这种方法应用于地球科学的可能性. 在第一代的 ATTA 系统中,探测效率约为  $10^{-7}$ ,这也就限定了系统的实际应用范围. 为了能够将 ATTA 技术真正应用在测定地下水寿命,系统的探测效率就需要大幅度的提高,因此在第一代的基础上,阿贡国家实验室的这个小组对系统进行了大规模的改进和完善. 目前,第二代系统的探测效率为  $2 \times 10^{-4}$ ,系统所需的样品数量仅为 0.1ml 标准氦气. 第二代系统已经达到了实际测定地下水样品中氦-81 同位素含量的要求.

#### 4 ATTA 的应用

在样品寿命的测定中,样品寿命定义为:从水或

冰在地表与空气隔绝开始计时,一旦它们与大气停止接触,氦-81 的同位素含量就开始减小. 我们可以用下面这个公式来表示这个过程:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$$

其中  $\tau$  是氦-81 的寿命(约 33 万年,半衰期的 1.4 倍); $N_0$  是大气中氦-81 同位素含量; $N(t)$  是样品中氦-81 同位素含量; $t$  是样品的寿命.

在实验中,氦-81 同位素含量是通过测量氦-81 的计数率(在一定的时间内,一种核素的原子被 MOT 捕陷并被探测到的个数)和另外一种已知同位素含量的氦核素的计数率的比率来确定的. 而样品寿命是由样品中氦-81 同位素含量和大气中氦-81 同位素含量的比率决定的. 从理论上讲,任何一种稳定的氦的核素(如氦-83,同位素含量为 11.5%)都可以用来作为氦-81 的比较核素. 但在实际操作中,由于两种同位素含量差别非常大,也就造成了它们的计数率相差将近 10 个数量级. 这使得两者之间的比较会产生很大的误差. 相反的情况是,同位素含量在  $10^{-11}$  数量级的氦-85 可以被掺入样品中(在寿命很久的地下水样品中不存在氦-85). 用辐射剂量衰变法(LLC)可以对氦-85 的数量进行校正. 掺入的氦-85 可以作为可靠的比较核素用于氦-81 同位素含量的测量.

在实验过程中,系统可以在两种模式之间转换. 一种模式是,激光频率调到氦-81 原子的共振频率,MOT 捕陷氦-81 原子;另一种模式是,激光频率调到氦-85 原子的共振频率,MOT 捕陷氦-85 原子.

在将 ATTA 技术应用于地下水寿命测定之前,必须首先验证这个系统能够进行定量测量,为此 ATTA 合作小组测定了 10 个氦气样品中氦-85 同位素含量与氦-81 同位素含量的比率<sup>[13]</sup>. 因为这些样品是从寿命小于 100 年的空气样品中提取出来的,它们的氦-81 同位素含量可以认为是相同的,因而在这里氦-81 是作为比较核素的. 而另一方面,氦-85 同位素含量随样品不同而不同,其含量可以通过 LLC 来测定. 将 ATTA 的实验结果和 LLC 的实验结果进行比较,如图 4 所示. 从图中可以看到,ATTA 测定的氦-85/氦-81 同位素含量比率正比于 LLC 测定的氦-85 同位素含量. 这也就证实了 ATTA 定量分析的可行性.

在过去的两年中,一个国际合作小组首次利用 ATTA 系统测量了埃及 Nubian 含水土层中地下水氦-81 的同位素含量,由此确定了这些地下水样品的

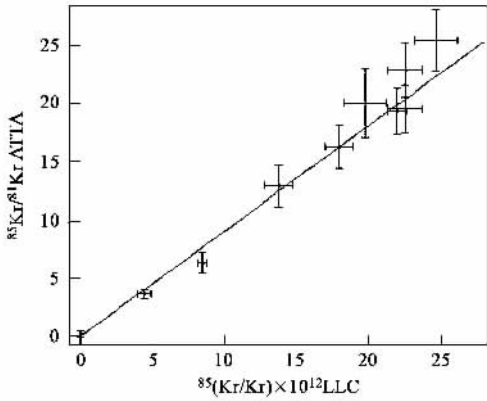


图4 ATTA 测量的氪-85/氪-81 同位素含量比率正比于 LLC 测量的氪-85 同位素含量

寿命<sup>[14]</sup>。

Nubian 含水土层是世界上最大的地下水资源之一。它位于埃及西部、利比亚东部、乍得东北部以及苏丹西北部(图5)。地上为撒哈拉沙漠所覆盖。其面积为200万平方公里;含水容积约为5万立方公里,相当于尼罗河500年的流量。这么多的地下水是什么时候形成的,是如何形成的,这些问题还没有一个确定的解答。目前有两种模型解释 Nubian 地下水的成因。一种模型认为,地下水来自西南部的山地地区,自西南向东北流动。另一种解释是,在很久以前,这里曾是雨量充沛的地区,因而地下水是就地产生的。测定地下水的寿命将为解释这些问题提供实验证据。

Nubian 地下水研究是建立在国际合作的基础上的。取样工作由地质学家、美国伊利诺伊大学芝加哥分校的 Neil Sturchio 教授组织,来自瑞士 Bern 大学、美国纽约州立大学 Buffalo 分校、埃及 Ain Shams 大学,以及美国阿贡国家实验室的研究人员参与进行。取样过程历时两周,共采集地下水样品6个。在每一处采样地点,从人工井中汲取5到10吨的地下水。然后提取溶解在水中的气体,将这些气体压缩入气罐。这些气罐被运到瑞士的 Bern 大学。在那里氦气从其他气体中被分离出来,同时氦气中掺入一定量的氪-85。准备好的样品(每一个样品约为0.1mL 标准氦气)再送到美国阿贡国家实验室。然后应用 ATTA 系统测量样品中氪-81 的同位素含量。通过实验,这个小组确定了样品的寿命(图5)。从图5中可以看到,地下水样品寿命(20万年到100万年)从西向东、向北逐渐增加。这在一定程度上为“地下水产生于西南部地区”提供了实验证据。同时,地质学家可以从地下水的寿命以及地下水采样

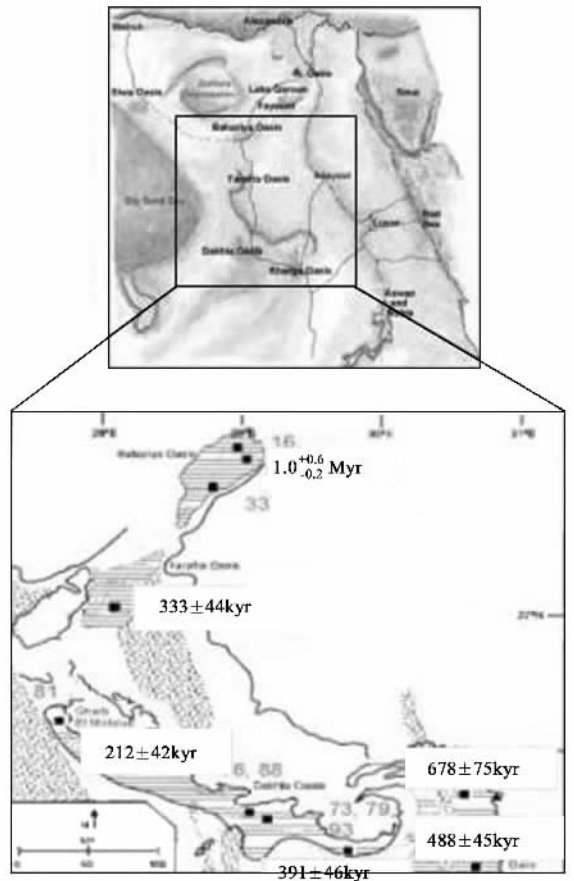


图5 Nubian 含水土层地图及地下水寿命测量结果

地点的位置,推测出流速、流向等地下水的重要参数。

这项工作成果发表之后,得到了科学界的广泛承认并受到了新闻媒体的关注<sup>[15]</sup>。美国地质物理联合会(American Geophysical Union)、阿贡国家实验室、美国国家科学基金会(National Science Foundation)以及伊利诺伊大学芝加哥分校联合发布新闻,报道了这项工作。随后美国《今日物理》(Physics Today)杂志、《地质时代》(Geotimes)杂志、《光子波谱》(Photonics Spectra)杂志等纷纷对这项工作进行了报道。

## 5 展望

Nubian 地下水寿命的成功测定,标志着 ATTA 已经可以成为一种实用可靠的测量地下水寿命的方法。通过对系统的逐步改进,如增加激光功率,优化激光冷却原子的实验设置,将系统的探测效率进一步提高5至10倍是现实的。而对现有系统更大的改进则在于,采用效率更高的光学方法产生亚稳态的氦原子<sup>[16]</sup>。现有的射频放电方法产生亚稳态原子的

效率只有约  $10^{-3}$  (也就是说,当氦原子通过射频放电区域后,1000 个氦原子中只有 1 个会被激发到亚稳态上)这在很大程度上限制了系统探测效率的提高. 如果将光学方法应用到 ATTA 系统中,系统的探测效率可能会得到大幅地提高,系统所需要的样品数量将因此减小 2 个数量级以上. 这就使 ATTA 技术用于测定冰的寿命(从 5 万年到 100 万年)成为可能. 前面提到,在南极和格陵兰地区,冰层深度可以达到 4000 米. 钻探工作非常困难而且费用很昂贵. 因而样品的数量十分有限,通常一个样品最多只有 1 公斤左右. 这就要求测定样品寿命所采用的方法必须具有很高的探测效率 ( $> 1\%$ ).

ATTA 技术已经使氦-81 的测量在地下水研究领域开始发挥作用. 我们将会看到,随着第三代、第四代 ATTA 系统的建立,利用氦-81 来确定样品的寿命将会在地球科学中发挥越来越重要的作用.

致谢 这项工作得到了美国能源部核物理办公室 (U. S. Department of Energy, Office of Nuclear Physics) 的资助. 参与这项工作的人员包括: Bailey K, Becker R, Bigler T, 陈春燕, O'Connor T P, Dawood

Y, El Alfy Z, El Kaliouby B, Lehmann B E, 李义民, Lorenzo R, Mueller P, Patterson L J, Sturchio N C, Sultan M, Young L.

参 考 文 献

[ 1 ] Arnold J R, Libby W F. Science, 1949, 110 678  
 [ 2 ] Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies. Vienna, Austria, 1989  
 [ 3 ] Alley R, Bender M. Sci. Am., 1998, 266 80  
 [ 4 ] Kutschera W *et al.* Nucl. Inst. Meth. B, 1994, 92 241  
 [ 5 ] Hippel F, Albright D, Levi B. Sci. Am., 1985, 253 40  
 [ 6 ] Loosli H H *et al.* Nucl. Instr. Meth. B, 1986, 17 402  
 [ 7 ] Collon P *et al.* Earth Planet. Sci. Lett., 2000, 182 103  
 [ 8 ] Chen C Y *et al.* Science, 1999, 286 1139  
 [ 9 ] Du X *et al.* Rev. Sci. Instrum., 2004, 75 3224  
 [ 10 ] Lu Z-T, Wendt K D A. Rev. Sci. Instrum., 2003, 74 1169  
 [ 11 ] Metcalf H, Straten P. Laser cooling and trapping, 1999  
 [ 12 ] Rabb E L *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 59 2631  
 [ 13 ] Du X *et al.* Geophys. Res. Lett., 2003, 30 2068  
 [ 14 ] Sturchio N C *et al.* Geophys. Res. Lett., 2004, 31 105503  
 [ 15 ] <http://www-mep.phy.anl.gov/atta/pressreports.htm>  
 [ 16 ] Young L, Yang D, Dunford R W. J. Phys. B, 2002, 35: 2985

**BSOE** 北京晨辉日升光电技术有限公司  
 BEIJING SUNRISE OPTOELECTRONICS CO., LTD.  
 ——专业激光及光电产品代理商

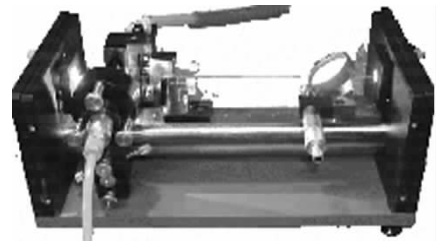
**德国 Radiant Dyes 公司**

**连续可调谐环型腔激光器**

调谐范围: 570-610nm (R6G, 可选其它染料), 700-970nm (Ti:Sa);  
 线宽: 1MHz; 频率漂移: 100MHz/小时; 扫描范围: 30GHz;  
 模式: TEM<sub>00</sub>.

**驻波染料激光器**

调谐范围 560-650nm (可选其它染料), 线宽: <200GHz (单双折射滤光片), <40GHz (多双折射滤光片).



**荷兰 Avantes 公司**

**AvaSpec 系列微型光纤光谱仪**

波长范围 200nm-1100nm-2200nm, 分辨率 0.04-20nm, 还有多种光源、光纤探头及附件, 是性价比高的在线检测和科学分析用微型光谱仪. 可应用于颜色测量、吸收率测量、发光测量、LED 测量、薄膜厚度测量、镀膜过程监控、氧含量测量、宝石成分检测、喇曼光谱、无损血液成分分析、颜色混合及匹配等领域.



欲了解我公司产品详细信息, 请参阅我公司网站: [www.bjllaser.com](http://www.bjllaser.com)

公司地址: 中国北京市朝阳区望京新城 A5 区 422 楼 806 室 邮编: 100102

电话: 010-84718152

传真: 010-64740680

电子邮件: [zzw512@vip.sina.com](mailto:zzw512@vip.sina.com)