

文章编号: 1007-4627(2011)01-0078-05

加速器质谱测量 ^{53}Mn 及其在地球科学中的应用*

董克君¹, 陈志刚², 何明¹, 刘广山², 李朝历¹, 游曲波¹, 刘建成¹, 武绍勇¹,
王祥高¹, 沈洪涛¹, 李振宇¹, 李士琢¹, 龚杰¹, 张伟^{1,3}, 贺国珠¹,
何贤文^{1,3}, 金春生¹, 王伟¹, 袁坚¹, 姜山^{1,#}

(1 中国原子能科学研究院, 北京 102413;

2 厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005;

3 广西大学物理科学与技术学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 宇宙成因核素 ^{53}Mn 是一种非常理想的地貌演变研究工具。近年来, 随着加速器质谱 (AMS) 技术的不断发展, 人们已能够进行 ^{53}Mn 的高灵敏测量。介绍了 ^{53}Mn 在地球科学中的应用前景、国际研究现状及中国原子能科学研究院目前正在开展的 ^{53}Mn 高灵敏 AMS 测量方法的研究。

关键词: 加速器质谱; ^{53}Mn ; 地球科学; 应用

中图分类号: TL817.4; P597 **文献标识码:** A

1 引言

在地球科学中, 就地产生的宇宙成因核素对于地貌演变研究是一种非常重要的工具。例如, 暴露年龄、侵蚀速率和埋葬年龄等。随着测量方法的不断发展与测量精度的不断提高, 可用于分析的宇宙成因核素越来越多, 这不但延伸了定年的时间跨度, 而且把研究范围也扩大到了整个岩石圈。

地球上就地产生的 ^{53}Mn ($T_{1/2} = 3.7 \text{ Ma}$) 绝大多数来自于宇宙射线的次级粒子与 Fe 的散裂反应 ($^{56}\text{Fe}(\mu^-, \text{N}, 3n)^{53}\text{Mn}$)^[1], 其应用于地形、地貌研究是一种非常理想的宇宙成因核素。这主要是因为: 首先, ^{53}Mn 具有非常长的半衰期, 其定年的历史可以追溯到几千万年以前, 可以补充那些已经被广泛应用的宇宙成因核素 (^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{14}C , ^3He 和 ^{21}Ne) 的定年空白; 其次, 对于 ^{53}Mn 来说, 整块样品都可以用于制备分析 (对于 ^{10}Be , ^{26}Al 和 ^{14}C 主要分析对象是石英成分), 而且 Mn 的提取相对也比较容易, 这不但简化了制样流程, 而且也节省了制样时间; 另外, 整块岩石样品中的 ^{53}Mn 几乎都来自于单一靶元素——Fe 的散裂反应, 这不但简化了计算分析方法, 而且有助于比较和解释不同

样品之间的测量结果。所以, 宇宙成因核素 ^{53}Mn 在地球科学中具有非常广阔的应用前景:

(1) 青藏高原地貌研究

印度板块在 10 Ma 前与欧亚板块碰撞造成岩石圈隆升形成的青藏高原被喻为地球的第三极, 它对地球的气候以及海洋的化学组成都具有十分重要的影响, 长期以来一直都是国际上的热点研究区域。在长期干旱的地表环境, 通过宇宙射线与 Fe 的散裂反应就地产生的宇宙成因核素 ^{53}Mn 极易被氧化形成沉淀, 不容易迁移, 而 ^{53}Mn 能示踪的地表过程超过 10 Ma, 青藏高原的隆升以及后期剥蚀的时间跨度正好落在该范围内, 因此, ^{53}Mn 对于青藏高原的岩石暴露年龄以及剥蚀速率的研究具有非常重要的意义。

(2) 海底铁锰结壳定年

准确定年是古气候研究最基本和最重要的问题。海底铁锰结壳具有极低的生长速率 (几毫米/百万年) 和较稳定的形成环境 (指受陆源物质影响较小), 是地球气候变化的理想载体, 时间尺度为百万年至千万年^[2]。正是由于铁锰结壳生长极慢, 所以其绝对定年难以找到合适的放射性同位素。目前最

* 收稿日期: 2010-05-28; 修改日期: 2010-06-28

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11075221); 国家青年基金资助项目(10705054)

作者简介: 董克君(1972—), 男(汉族), 江苏仪征人, 副研究员, 博士, 从事粒子物理与原子核物理研究

通讯联系人: 姜山, E-mail: jiang_s@ciae.ac.cn

长时间尺度的绝对定年方法是¹⁰Be($T_{1/2} = 1.5 \text{ Ma}$)法,但也只适用于结壳表层至 2 cm 左右深度的样品(铁锰结壳的厚度可达 10 cm 左右),更老(深)的样品只能用经验公式去推测^[3]。而⁵³Mn 由于具有非常长的半衰期,其用于海底铁锰结壳的定年研究,可将定年深度扩展至 5 cm 左右,这不仅扩大了准确定年的范围,也增加了定年数据的可靠性。

(3) 地球宇宙尘埃量估算

研究表明,每年沉降到地球上的宇宙尘埃粒子大约有 $(40 \pm 20) \times 10^6 \text{ kg}^{[4]}$ 。⁵³Mn 对于确定长期以来沉积在地球表面的宇宙尘埃量,是一种非常有用的工具。这里主要有两个原因:首先,在宇宙尘埃粒子中,宇宙射线与 Fe 的散裂反应产生了大量的⁵³Mn,而深海铁锰结壳是其在地球上的理想载体^[5];其次,⁵³Mn 具有非常长的半衰期,不但确保了其有足够时间到达地球,而且可以获得超过 10 Ma 以前的信息。通过测定铁锰结壳不同深度剖面⁵³Mn/⁵⁵Mn 的值确定单位时间内产生的⁵³Mn,并与¹⁰Be或²⁶Al的测量结果相比较(¹⁰Be和²⁶Al的产额可通过宇宙核素产生模型计算出来^[6]),可对过去数千万年以来沉降到地球的宇宙尘埃量进行估算。

长期以来,中子活化分析(NAA)一直是测量⁵³Mn的常用方法。但是,这种方法不但需要复杂的放射化学处理,而且在辐照过程中,由于⁵⁴Fe(n, p)⁵⁴Mn与⁵⁵Mn(n, 2n)⁵⁴Mn反应生成的⁵⁴Mn严重影响了实验的灵敏度,因此,NAA方法测量的⁵³Mn样品几乎都来自于陨石,其⁵³Mn/⁵⁵Mn一般大于 10^{-9} 量级,而地球样品中⁵³Mn/⁵⁵Mn的值通常都不会高于 10^{-12} 。由于受到测量方法的限制,地球样品中⁵³Mn的测量及应用研究一直没有得到广泛的开展。近年来,随着AMS技术与粒子探测方法的不断发展,⁵³Mn的高灵敏测量已经成为可能。这为地球样品中⁵³Mn的测量与分析奠定了非常坚实的实验基础,也让人们对⁵³Mn在地球科学中的应用研究看到了新的曙光。

2 国际研究现状

2.1 ⁵³Mn 的 AMS 测量

加速器质谱(AMS)测量⁵³Mn的主要干扰来自于同量异位素⁵³Cr,而⁵³Cr在自然界样品中的丰度大约是⁵³Mn的 10^{12} 倍,因此,如何有效排除同量异

位素⁵³Cr的干扰是⁵³Mn AMS高灵敏测量需要面对的一个关键技术问题。通过化学方法对样品中的⁵³Cr进行排除是⁵³Mn高灵敏测量的前提,但是,通过任何化学方法都难以把样品中的⁵³Cr含量排除在 $\text{ppm}(10^{-6})$ 以下,也就是说,经过化学除Cr的样品中⁵³Cr的含量(⁵³Cr/⁵⁵Mn)仍比⁵³Mn要高出5—6个数量级。所以,在⁵³Mn的AMS测量中,需要较高的粒子能量来进一步排除同量异位素⁵³Cr的干扰,也就是说,低能AMS系统难以实现对⁵³Mn的高灵敏测量。目前,国际上仅有少数几个具有较高加速器端电压的AMS实验室具备这种条件。

德国慕尼黑工业大学的AMS研究小组经过长期的研究与探索,已经基本建立了⁵³Mn的AMS测量方法。其测量系统主要由离子源、14 MP加速器、Wien过滤器、高能分析磁铁、充气磁谱仪(GFM)和多阳极电离室等几部分组成;实验最初采用MnO₂样品形式,离子源引出MnO⁻,加速器端电压13 MV,离子经加速、剥离后(膜剥离),选择11⁺电荷态,经Wien过滤器及高能分析磁铁排除与⁵³Mn¹¹⁺和⁵³Cr¹¹⁺具有相同磁刚度的离子、分子本底与同位素本底,GFM和多阳极电离室对⁵³Mn和⁵³Cr进行径迹分离、粒子鉴别与测量,实验的探测限为 $2 \times 10^{-14}[7]$ 。最近,他们在对实验设备和条件进行改进的基础上,采用MnF₂样品形式,离子源引出MnF⁻,从引出上把⁵³Cr的干扰压低了大约3倍,然后通过软件扣除⁵³Cr干扰的方法,把空白样品的探测上限降到了 $7 \times 10^{-15}[8]$ 。借鉴德国慕尼黑工业大学的实验方法,澳大利亚国立大学基于他们的14 UD加速器,也初步发展建立了与德国慕尼黑工业大学相似的⁵³Mn AMS测量方法,其实验采用MnO₂样品形式,离子源引出MnO⁻,加速器端电压14.4 MV,离子经过加速器加速、剥离后(气体+膜剥离),选择11⁺电荷态,使用速度选择器及高能分析磁铁排除与⁵³Mn¹¹⁺和⁵³Cr¹¹⁺具有相同磁刚度的离子、分子本底与同位素本底,GFM和多阳极电离室对⁵³Mn和⁵³Cr进行径迹分离、粒子鉴别与测量。目前,他们实验的测量灵敏度(⁵³Mn/⁵⁵Mn)为 $\sim 10^{-13}[9-10]$ 。

虽然慕尼黑工业大学和澳大利亚国立大学已经基本建立了⁵³Mn的AMS测量方法。但是,粒子通过GFM后,由于与气体分子发生碰撞,束斑发散

大和能量损失较多,不但损失了粒子进入探测器的效率,而且也增加了探测器的鉴别难度。例如,慕尼黑工业大学虽然得到了较低的探测限,但是在其实际样品测量过程中,为了有效抑制⁵³Cr 的干扰,必须损失 70%—80% 的⁵³Mn 粒子^[11];而对于澳大利亚国立大学,其进入探测器的⁵³Cr 计数率达到 1000 ions/s,这严重影响了⁵³Mn 的鉴别与测量,另外,系统的传输效率太低也是影响他们实验灵敏度的一个主要因素^[9]。所以,基于 GFM 系统的⁵³Mn AMS 测量方法仍有待进一步的改进与提高。

2.2 ⁵³Mn 在地球科学中的应用研究

远古的地表富含 Fe 是世界上大多数干旱地区的共同特征。经过长时间的侵蚀和风化,抗侵蚀力极强的铁矿石几乎可以毫无损失地保留下来。而通过宇宙射线与 Fe 的散裂反应就地产生的宇宙成因核素⁵³Mn 是一种非常理想的地貌演变研究工具。

基于德国慕尼黑工业大学建立的⁵³Mn AMS 测量系统,美国哥伦比亚大学莱蒙特·杜赫提地球观测站(Lamont-Doherty Earth Observatory)的 J. M. Schaefer 等首次开展了地球岩石样品中就地产生的宇宙成因核素⁵³Mn 的研究工作。他们测量了南极洲干谷 9 处粗粒玄武岩表面的 13 个样品,实验结果显示:同一样品中⁵³Mn 的含量与宇宙射线产生的³He 和²¹Ne 的含量符合得非常好,也就是说,样品中就地持续产生的⁵³Mn 可以追溯到数百万年之前。他们得出的结论是,在高纬度与海平面地区,⁵³Mn 的产生率 $P_{53} = (103 \pm 11) \text{ atoms/a} \cdot (g \cdot \text{Fe})^{-1}$ ^[11],这个值接近于理论模型计算值 $(120 \pm 18) \text{ atoms/a} \cdot (g \cdot \text{Fe})^{-1}$ ^[12];岩石中就地产生的⁵³Mn 用于监测地球表面的演变过程可以超过 10 Ma^[11]。继 J. M. Schaefer 之后,澳大利亚国立大学的 T. Fujioka 等利用其新近发展的⁵³Mn AMS 测量方法,分别测量分析了巴西 3 个采矿点表面没有受到污染的 7 个赤铁矿样品,研究得出了与 J. M. Schaefer 等几乎一致的结果,即:就地产生的⁵³Mn 定年能把时间跨度延伸到 10 Ma 以前,在高纬度与海平面地区⁵³Mn 的产生率 $P_{53} = (103 \pm 19) \text{ atoms/a} \cdot (g \cdot \text{Fe})^{-1}$ ^[13];他们认为,宇宙成因核素⁵³Mn 用于定年研究适用于任何富含铁的岩石。例如,赤铁矿、针铁矿、辉石、橄榄石等。

3 中国原子能科学研究所的⁵³Mn AMS 测量方法研究

目前,国内尚未看到⁵³Mn 高灵敏测量及应用的相关研究报道。中国原子能科学研究所的 AMS 实验室是国际上具备⁵³Mn 高灵敏 AMS 测量条件的少数几个实验室之一。该实验室已就⁵³Mn 的 AMS 测量方法进行了一些探索性的研究,实验拟把中国原子能科学研究所端电压可以达到 14 MV 的 HF13 串列加速器与大型 Q3D 磁谱仪相结合,建立一种能够有效排除同量异位素⁵³Cr 干扰的 ΔE -Q3D 实验方法,实现对⁵³Mn 的高灵敏测量。

3.1 ΔE -Q3D 探测方法

ΔE -Q3D 探测方法是中国原子能科学研究所的 AMS 实验室根据多年工作经验发展建立的一种新型粒子探测方法^[14],此方法专门针对普通电离室无法测量(鉴别)的一些中重核素(如:⁵³Mn 和⁵³Cr,⁶⁰Fe 和⁶⁰Ni 等)。基本原理是,当两种同量异位素离子通过大型 Q3D 磁谱仪时,其能量差与能量离散之比越大,分辨效果就越好。如果采用均匀性较好的薄膜作为 Q3D 磁谱仪的粒子入射窗,根据粒子能量选择合适的入射窗厚度,使具有相同动量的同量异位素粒子通过薄膜后,产生能量上的微小差异,然后再由具有大立体接受角、大色散特性的 Q3D 磁谱仪对粒子进行径迹分离。由于粒子通过膜后没有气体阻止,所以此方法相对于慕尼黑工业大学和澳大利亚国立大学基于 GFM 建立的⁵³Mn AMS 测量方法,具有明显的优势:(1)减少了粒子的能量损失,即粒子通过膜后能量几乎没有损失地进入探测器,增加了探测器对粒子的鉴别能力;(2)减小了束斑扩散,由于粒子通过膜后完全在真空中传输,所以束斑扩散度远小于 GFM 系统,可以把绝大多数同量异位素⁵³Cr 排除在探测器之外;(3)提高了粒子的传输效率,由于粒子在进入探测器之前仅穿过了一层薄膜,所以⁵³Mn 几乎没有损失,而为排除同量异位素⁵³Cr 干扰损失的⁵³Mn 只占总数的 30%左右(GFM 为 70%—80%),即大约 70% 的⁵³Mn 可以进入探测器。所以,采用 ΔE -Q3D 探测方法测量⁵³Mn,其测量结果将会好于目前的 GFM 方法。

3.2 ⁵³Mn AMS 测量

(1) 用于 AMS 测量的样品形式

R. Middleton 在 Negative ion Cookbook 一书中指出: 采用 Mn 金属做靶、离子源喷氢的办法, 可以很容易引出 $2\ \mu\text{A}$ 的 $^{55}\text{MnH}^-$, 而对于 Cr 来说, 并没有发现任何一种 CrH^- 的束流^[15]。基于此, 本研究准备首先立足于 MnF_2 样品形式的基础上, 进一步研究探索离子源引出 Mn 氯化物的实验方法, 从而更有效地抑制 ^{53}Cr 的干扰。根据 Negative ion Cookbook 所描述的实验结果, 如果采用氯化物形式, 从离子源引出上就可以把 ^{53}Cr 的干扰压低至少一个数量级。

(2) 本底排除

^{53}Mn AMS 测量的干扰本底主要是其同位素 ^{55}Mn (天然丰度 100%) 和同量异位素 ^{53}Cr 。对于同位素本底 ^{55}Mn , 绝大部分在进入加速器之前就已经被低能注入系统排除, 再经过高能分析系统后, 基本上被完全排除, 对测量不会造成干扰。而对于同量异位素本底 ^{53}Cr , 实验准备利用近年来新研制的一种均匀性极佳的氮化硅 (SiN) 薄膜, 作为 ΔE -Q3D 的粒子入射窗, 选用合适的入射窗厚度, 使具有相同动量的 ^{53}Mn 和 ^{53}Cr 离子产生能量上的微小差异, 再经由 Q3D 磁谱仪进行粒子径迹分离。经理论计算分析: 当加速器端电压选择 13 MV、剥离电荷态选择 11^+ , ΔE -Q3D 探测系统选用 $4\ \mu\text{m}$ 厚的 SiN 膜作为入射窗时 (可以几重膜组合), 根据能量损失的不同, 利用 Q3D 高动量分辨能力的特点, ^{53}Mn 和 ^{53}Cr 通过 Q3D 磁谱仪后在焦平面处几乎可以完全分开, 将 ^{53}Cr 本底压低 $\sim 10^6$ 倍。

(3) ^{53}Mn 测量

使用 Q3D 对 ^{53}Mn 和 ^{53}Cr 离子径迹分离后, 利用性能优良的位置灵敏探测器对粒子束斑进行精确定位, 采用分辨能力强的多阳极电离室对 ^{53}Mn 和微量散射进入探测器的 ^{53}Cr 进行测量与鉴别。根据理论计算分析, 当粒子能量 $\sim 150\ \text{MeV}$ 时, 电离室对 ^{53}Cr 的压低因子可以达到 $\sim 10^3$, 如果化学方法和 Q3D 磁谱仪对 ^{53}Cr 的压低因子分别都为 $\sim 10^6$, 那么 ΔE -Q3D 探测系统对 ^{53}Mn 的测量灵敏度可以达到 10^{-15} 。

3.3 目前的研究结果

为了验证 ΔE -Q3D 探测方法, 本实验室利用 ΔE -Q3D 探测系统对 ^{36}Cl 与 ^{36}S (图 1) 和 ^{32}Si 与 ^{32}S 成功进行了鉴别与测量。实验结果表明, 此探测系统

对同量异位素的排除与鉴别能力明显好于同等条件下的多阳极电离室。

另外, 针对 AMS 测量 ^{53}Mn 的样品引出形式也进行了初步的调查研究, 实验把 Mn 和 Cr 粉末分别与 TiH_2 混合作为靶样, 通过离子源引出氯化物的方法进行了初步的探索。结果显示, 加速器低能端法拉第筒测得的 MnH^- 束流是 CrH^- 的 20 多倍。由此可以初步推断, 对于 ^{53}Mn 的 AMS 测量, 如果实验采用氯化物的形式, 从离子源引出上可以把 ^{53}Cr 的干扰压低一个数量级以上。

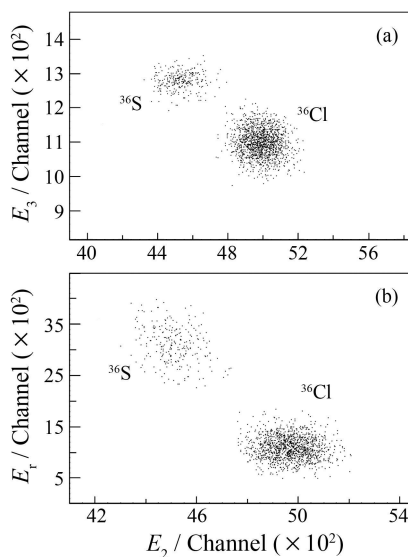


图 1 ΔE -Q3D 系统对 ^{36}Cl 标准样品测量的双维谱
(a) E_2 & E_3 , (b) E_2 & E_r ($^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = 4 \times 10^{-11}$)。

4 结束语

宇宙成因核素 ^{53}Mn 的高灵敏 AMS 测量方法为其在地球科学中的应用研究奠定了坚实的实验基础。中国原子能科学研究所的 ^{53}Mn 研究处于刚刚起步阶段, 但是, 由于采用了 ΔE -Q3D 探测系统, 可以有效排除同量异位素 ^{53}Cr 的干扰, 提高粒子的传输与探测效率, 所以, 预期的实验结果将好于目前的 GFM 方法。本方法的建立不仅能为 ^{53}Mn 在地球科学中的应用提供新的、有效的研究途径, 也将为 $A = 60$ 左右核素的高灵敏探测提供一种新的测量手段。

参考文献 (References):

[1] Heisinger B, Niedermayer M, Hartmann F J, et al. Nucl Instr

- and Meth, 1997, B123 : 341.
- [2] Wu Haiguang, Zhou Huaiyang, Chen Hanlin. Geological Journal of China Universities, 2001, 7 (4): 379(in Chinese). (武光海, 周怀阳, 陈汉林. 高校地质学报, 2001, 7 (4): 379.)
- [3] Fu Yazhou, Peng Jiantang, Hu Ruizhong, *et al.* Earth and Environment, 2006, 34 (3): 1(in Chinese). (符亚洲, 彭建堂, 胡瑞忠, 等. 地球与环境, 2006, 34 (3): 1.)
- [4] Love S G, Brownlee D E. Science, 1993, 262 : 550.
- [5] Knie K, Korschinek G, Faestermann T, *et al.* Phys Rev Lett, 1999, 83 : 18.
- [6] Massarik J, Beer J. J Geophys Res, 1999, D104 : 12099.
- [7] Knie K, Faestermann T, Korschinek G, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2000, B172 : 717.
- [8] Poutivtsev M, Dillmann I, Faestermann T, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2010, B268 : 756.
- [9] Gladkis L G, Fifield L K, Morton C R, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2007, B259 : 236.
- [10] Fifield L K, Tims S G, Fujioka T, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2010, B268 : 858.
- [11] Schaefer J M, Faestermann T, Herzog G F, *et al.* Earth Plan et Sci Lett, 2006, 251 : 334.
- [12] Heisinger B, Nolte E. Nucl Instr and Meth, 2000, B172 : 790.
- [13] Fujioka T, Fifield L K, Stone J O, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2010, B268 : 1209.
- [14] Li Chaoli, Guan Yongjing, Jiang Shan, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2010, B268 : 876.
- [15] Middleton R. A Negative Ion Cookbook. Department of Physics, University of Pennsylvania Philadelphia, October 1989, 19104.

Accelerator Mass Spectrometry Measurement of ^{53}Mn and Its Applications in Earth Sciences^{*}

DONG Kerun¹, CHEN Zhigang², HE Ming¹, LIU Guangshan², LI Chaoli¹, YOU Qubo¹, LIU Jiacheng¹, WU Shaoyong¹, WANG Xianggao¹, SHEN Hongtao¹, LI Zhenyu¹, LI Shirzhuo¹, GONG Jie¹, ZHANG Wei^{1,3}, HE Guozhu¹, HE Xiarwen^{1,3}, JIN Chursheng¹, WANG Wei¹, YUAN Jian¹, JIANG Shan^{1, #}

(1 China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2 College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

3 College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The determination of cosmogenic ^{53}Mn concentrations found in terrestrial formations has many interesting applications for Earth Sciences. With Accelerator Mass Spectrometry (AMS) it should be possible to detect minute amounts of ^{53}Mn . The situation of international research of ^{53}Mn AMS measurement and applications are presented. The AMS measurement method of ^{53}Mn at China Institute of Atomic Energy and its applications prospect are to be explored.

Key words: accelerator mass spectrometry; earth science; ^{53}Mn ; application

* **Received date:** 28 May 2010; **Revised date:** 28 Jun. 2010

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(11075221); National Natural Science Foundation of China for Young Scholar (10705054)

Corresponding author: Jiang Shan, E-mail: jiangs@ciae.ac.cn