加速器による放射性同位体分析法の最近の進歩[†]

中 井 信 之

名古屋大学理学部地球科学教室

464 名古屋市千種区不老町

Key Words: accelerator, isotope analysis, cosmogenic nuclide, tritium, carbon-14, beryllium-10, chlorine-36

1. はじめに

最近、世界のいくつかの研究グループが、加速器を用いて、超高感度で核種を定量することのできる ultra sensitive single-atom detection の新しい技術を発表した。とくに1977年には雑誌 Science などに新しい技術による ^{14}C , ^{10}Be , ^{36}Cl などの測定の可能性に関して論じられた^{1)~4)}。この方法は、試料を ion ビームに変え、数 MeV まで加速して高エネルギーをあたえ、電磁場のふるいにかけて検出器により望む核種を定量するものである。

この測定原理は、従来安定同位体比を測定するのに用いられてきた質量分析計と似ているが、ion ビームに MeV の高エネルギーをあたえ、さらに ionization detector を用いるところに大きな相違がある。ion の検出に ionization detector を用いて高エネルギー粒子の動的特性により、妨害 ion からの識別が可能になり、また加速器で高エネルギーを与えることにより同質量をもつ分子イオンの妨害をとりのぞくことができる。この新技術開発によって単原子の識別だけでなく原子番号の識別が可能になった。したがって、極微量の核種も同質量をもつ分子イオンや同重体 (isobar) の妨害なく正確に定量できるというのである。たとえば、年代測定に用いられる天然物の ^{14}C の定量を質量分析計でおこなうには、空気成分である ^{14}N のバックグラウンドが大きいため不可能とされていたが、新技術の開発によって、 ^{14}N と ^{14}C は明確に識別され ^{14}C の定量が容易になったのである。

このように書くと、地球科学の分野にいる筆者も同様であるが、読者の皆さんにはこの原理自身が新しい

ものであるかの印象をあたえるであろう。しかし、核物理関係の研究にとっては、決して耳新しいものではない。すでに1939年には、Alvarez や Cornog たちは、トリチウムと ^3He の同重体識別のために cyclotron によるこの技術を用いている。ただいえることは、この方面の技術の進歩により、1977年以降種々の研究分野に同位体測定法として使用できる装置が開発され、われわれ素人にもこの方法が使えるようになってきたのである。

2. 加速器による同位体分析装置の出現

第二次世界大戦以来、核反応実験にともない急速に進歩した技術が、この極微量同位体測定技術の分野にも大きく寄与する時代がやってきた。その一つが、質量分析器と同じく mass separation method による ion の直接計測である。近年 California 大字 Lawrence Berkeley Laboratory の Muller (1977)¹⁾ と Rochester グループの Bennettら (1977)³⁾、Purserら (1977)⁴⁾ は、初めて加速器の技術を天然の ^{14}C およびその他の放射性同位体の直接計測に応用することを提案した。ここで、放射能計測にたよっていた極微量放射性同位体の新しい画期的な測定法が生まれた。さらにこの技術は、1977年の発表以来1~2年の間に急速な進歩を示した。Nelson (1977)²⁾ は7 MV の Tandem Van de Graaff 加速器を用いて天然濃度の ^{14}C 測定を試みた。また1977年5月以来、RochesterグループとよばれるRochester 大学—General Ionex 社—Toronto 大学(RIT)の研究グループは、8 MV の Van de Graaff 加速器を用いて、 $^{14}\text{C}^{4+}$ を約40 MeV まで加速し、また ^{14}N と ^{14}C を識別するために、negative ion を使用するなどして、精密な天然 ^{14}C の測定を可能にする努力がはらわれた。またこの研究グループは、放射性核種 ^{10}Be , ^{14}C , ^{36}Cl をそれぞれ ^9Be , ^{12}C , ^{35}Cl に対して $1:10^{15}$ またはそれ以下のレベルで検出する方向に研究を進め

[†] Progress on Direct Detection of Radioisotopes with Accelerators. Nobuyuki NAKAI: Department of Earth Sciences, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464.

た。そして、RIT 研究者グループは1978年に、 ^{14}C 年代測定には炭素として数 mg の試料で十分であることや、10万年までの年代測定が可能であることを発表した⁵⁾。一方、California 大学の Berkeley 研究者グループは、同じ1978年⁶⁾に、88インチの cyclotron を用いて $^{14}\text{C}^{3+}$ イオンを 60MeV まで加速し、測定法に改良を加えた結果、10~100mgの天然炭素試料で4~10万年の年代測定が可能になったことを報告している。従来の方法では「グラムオーダー」の炭素試料を必要とし、しかもせいぜい4~5万年の年代が測定限界であったことから、この新方法がいかに画期的なものであるかが理解できよう。

以上述べた ^{14}C 以外に ^{10}Be に関しては、Berkeley 研究者グループの Muller(1977)¹⁾やフランスの Grenoble の cyclotron を用いた Raisbeck(1978)^{7), 8)} がその測定の可能性を報告している。また、T(トリチウム)(Muller, 1977)¹⁾の測定も可能で ^{36}Cl , ^{129}I , ^{26}Al , ^{53}Mn についてもその可能性がでてきた⁹⁾。

1978年4月20~21日には、ニューヨーク州の Rochester 大学で“Radiocarbon Dating with Accelerators”の第1回国際会議が開かれ、 ^{14}C にかぎらず、T, ^{10}Be , ^{36}Cl の測定に関する技術の進歩とその将来、さらにその応用に関して議論された。そして、この会合には米、英、仏、西独、スウェーデン、オランダ、カナダの各国から約100人の物理学、化学、地質学、地理学、気候学、人類学等の研究者が集まり、28の講演がおこなわれた⁸⁾。

このように、新技術は極微量同位体、とくに放射性同位体の測定に大きな革命をもたらしたといえよう¹⁰⁾。名古屋大学では、RIT 研究者グループの一人であり、General Ionex 社でこの装置(^{14}C 測定)の製品化に成功した Purser 博士を招き、1978年9月5日アイソトープ総合センターにおいて“Ultrasensitive Isotope Analysis, Including Dating, with the Rochester Tandem”

と題する講演会を行った^{11), 12)}。また、1979年6月29日には同博士がふたたび来日し、「理工学における同位元素研究発表会」において、“Direct Detection of Radioactive Nuclei Using Tandem Electrostatic Accelerators”と題する特別講演があり、多数の研究者の興味をひいたのである¹³⁾。

3. 放射性炭素 (^{14}C)

加速器による新測定装置が初めて製品化されたのは ^{14}C 測定用で、その第1号器が Arizona 大学で本年10月から組立がはじめられた。また、ついで Oxford 大学にも設置がきまったということである。したがって、他の同位体にくらべて、 ^{14}C 測定に関する資料が多いので、この方法の有用性を ^{14}C の場合を例にのべることにする。

3・1 加速器による Direct Detection の有用性

^{14}C (半減期=5,730年)に関しては、天然物を対象とする場合、最も興味の集中するのは年代測定への応用であろう。しかし、天然物の ^{14}C の存在比は非常に小さく、たとえば大気中で宇宙線により核反応でつくられた ^{14}C を含む現在の大気 CO_2 と平衡にある有機体の場合、同位体の存在比は、

$$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 0.99 : 0.01 : 1.4 \times 10^{-12}$$

であり、57,000年前の古い有機体では ^{14}C はさらに少なくなり、

$$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 0.99 : 0.01 : 1.4 \times 10^{-15}$$

である。

従来は、この微量の ^{14}C の定量は、その放射崩壊にともなう β 線の計測にたよってきた。天然物の ^{14}C の研究は、1946年 Libby 一派¹⁴⁾ によってはじめられ、現在はずでに世界で100以上の研究施設で研究されている。これらの研究施設では主として、

表 1 ^{14}C 年代測定における加速器法と β 線計測法の比較 (Purser, 1979)

試料の年齢	現 代			6 万 年		10 万 年	
	放 射 能	加 速 器		放 射 能	加 速 器	放 射 能	加 速 器
試 料 使 用 量	1 g	<1mg	20mg	7 g	2~5mg	測 定 不 能	120mg
カ ウ ン ト 数	13.7c/m	720c/m		0.058c/m	0.7c/m		0.24c/h
バックグラウンド	1.6c/m	2~3c/day		1.6c/m	2~3c/day		2~3c/day
誤 差	~50年	~25年	0.1%	~1,800年	~500年		~2,500年
測 定 所 要 時 間	12時間	15分	10~20時間	4 日	2 時間		1 日

CO₂-prorortional counter, liquid scintillation counter で測定している。しかし、¹⁴C の特別な濃縮をおこなわないかぎり、測定できる年代のはんいは5万年以下である^{15),16)}。このβ線計測による場合に、

①宇宙線によるバックグラウンドに対するシールド
ィング

②試料を多量に必要とする

などの問題をかかえている。たとえば、Washington 大学の Quaternary Research Center では Stuiver 博士が地下10m に proportional counter を設置し、さらに30 cm の厚さの鉛のシールドを用いてバックグラウンドを必要なレベルまで少なくしている。そして、この場合でも、5～6万年前の古い試料では、その測定に最低7gの炭素を必要とし、CO₂を3.1気圧で proportional counter をみたさねばならないということである。

このようにして、手のこんだ設備でバックグラウンドを減らしたとしても、なお多量の試料が要求される。そこで、多量に入手または前処理不可能な地質学的試料や、貴重な考古学的試料、あるいは破壊することの許されない微量の試料を測定でき、しかも高精度で古い年代にわたる測定のできるものが強く要請されてきた。また、年代測定やトレーサー実験の測定にかぎらず、原水爆実験、原子力発電、核融合実験にともなう放射性同位体による環境汚染のモニタリングや汚染物質の自然界への蓄積に関する基礎研究、さらに天然における放射性物質のバックグラウンドの把握のためにも、新技術の開発がまたれたわけである。

そこで、従来のような長い半減期をもって崩壊するβ粒子のカウンティングでなく、安定同位体比を質量分析計で測定するのと同様に、¹⁴C 原子自身を直接計測できたとすると、いかに能率がよいかを考えてみよう。つまり、これが加速器を用いる方法開発の発端になったのである。まず、現代の植物では前にも述べたように、¹⁴C/¹²C(原子比)は 1.2×10^{-12} で、その炭素1mg中に含まれる¹⁴C原子の数は、

$$^{14}\text{C} = 6 \times 10^7 \text{ atoms/mg of C}$$

であり、¹⁴C 原子の direct detection がたとえ測定効率は100%でないにしても、わずか1mgの炭素試料でばく大な数の¹⁴Cを計測することになる。これに対して、5,730年の半減期で崩壊する¹⁴Cから放出されるβ粒子の数は¹⁴Cの壊変定数を $1.4 \times 10^{-4}/\text{h}$ とすると、

$$\begin{aligned} ^{14}\text{C}(1\text{mgの炭素試料中の})\text{の壊変率} \\ \div 8 \times 10^{-1}/\text{h} \end{aligned}$$

となり、たとえカウント効率が100%であるにしても、

現代の植物で1時間に1カウント以下にすぎない。これらの数字をみても、direct detectionは桁がちに効率のよいことがわかる。それでは、10万年も古い炭素試料についてみてみよう。その1mg炭素試料中には¹⁴Cがまだ、

$$^{14}\text{C} = 335 \text{ atoms/mg of C}$$

残っている。もし direct detection が効率100%で可能ならば、たとえ10万年の古い試料からも数百の¹⁴Cを計測することになるのである。

3.2 加速器による測定法

前項にのべたことから、direct method がいかに有効であるかわかっていただけたと思う。この direct method の最初の実用化への試みは、New York 州立大学の Anbar 教授一派(1974¹⁷⁾, 1975¹⁸⁾, 1976¹⁹⁾)によって質量分析学会で発表された。かれらは、質量数29の¹⁴C¹⁵N⁻の分子イオンを用いたが、同じ質量をもつ他の分子イオン(¹²C₂H₅⁻, ¹²C¹⁶OH⁻, ²⁸SiH⁻)や、原子イオン²⁸Si⁻などの妨害が大きく実用化されなかった。しかし、この研究が基礎知識を与え、研究の引きがねになったのである。その後、この¹⁴Cの測定に取り組んだのは主としてアメリカの3つの研究グループで、その方法を大別すると二つになる。その一つは Lawrence Berkeley 研究者グループによる88インチ cyclotron を用いたもの(Muller^{11,20)})、他の一つは、RIT 研究者グループ、McMaster 大学と Simon Fraser 大学研究者グループが独立に Tandem Van de Graaff 加速器を用いたもの(Bennett ら²¹⁻²³⁾, Nelson ら²⁴⁾)である。

この方法の原理を現在製品化された General Ionex 社の Tandem Van de Graaff を用いたものでみることにする。前にのべたように、まず単原子イオンに高エネルギー(MeV)をあたえ、電磁場を通して質量分析と同様に¹⁴Cイオンを分離して nuclear detector により直接計測するのである。この mass separation method を天然物の¹⁴C測定に適用するにあたっての問題点は、

- (1) ¹⁴Cが他の炭素同位体(¹²C, ¹³C)に比べ極端に量が少ない。
- (2) ¹⁴Cと同じ質量をもつ分子イオン、原子イオンを取り除くか、識別検出しなければならない。¹⁴Cの場合は空気成分の¹⁴Nがいちばん問題になる。

測定装置の構成の概略を図1に示した。(1)の問題に関しては、¹⁴Cの単原子イオンは高感度質量分析器によって¹²Cおよび¹³Cの単原子イオンから完全に分離ができる。これも炭素がすべて単原子イオンの場合で

図 1 General Ionex 社製の ^{14}C 測定装置の構成

あって、分子イオンを作ると話は変わってくる。(2)の問題で、まず ^{14}N からの分離が必要で、このために考え出されたのが negative ion technique である²⁰⁾。この negative ion technique を用いて ^{14}N イオンをのぞき、さらに Tandem Van de Graaff 加速器を用いて効率よく加速する方法が現在では最も有効とされている。

まず、ion source で試料(固体または気体)を 20keV の Cs 正イオンで照射して²⁰⁾、炭素の負 ion C^- としてスパッターさせる。この場合、バックグラウンドや試料中の窒素も N^- ion になるが、 N^- ion は不安定で、ほとんどがイオンでなくなってしまう。このようにして、ほとんど窒素は電荷を失うため、次段階の質量弁別器や加速器を通過するさい、もはや C^- とは行動をとともにすることができなくなる。この最初の ion 化段階では $^{14}\text{C}^-$ 以外に質量数 14 の負イオン粒子として $^{13}\text{CH}^-$ 、 $^{12}\text{CH}_2^-$ 、 $2\{\text{Li}^-\}$ も生まれる。ついで、質量弁別器 (magnetic momentum selector) を通して、質量数 12, 13, 14 の負イオン粒子のみを加速器に導入する。ターミナル電圧 2~7 MV の Van de Graaff 加速器で選ばれた質量数 14 粒子は加速される。途中で電荷交換がおこなわれ、最終的には正イオンとなる。また、この加速段階で分子状イオンである $^{13}\text{CH}^-$ 、 $^{12}\text{CH}_2^-$ は stripping process を通して、最終的にすべて $^{13}\text{C}^{4+}$ 、 $^{12}\text{C}^{4+}$ となる。この高エネルギーを与えられた正イオン粒子は、ふたたび質量分析器を通して ^{14}C 、 ^{13}C 、 ^{12}C のそれ

ぞれの正イオンビームを分離する。 ^{12}C 、 ^{13}C は、従来質量分析で用いられている Faraday cup (検出器)により計測するが、 ^{14}C に関しては、特殊な nuclear detector を用いる。

^{14}C の検出には、大部分の同重体である ^{14}N は取り除かれたとしても、微量の ^{14}N との識別のくふうが必要である。すなわち、nuclear detector には気体または固体(薄膜)がセットされており、ion がそれらを通過するとき、つぎの二つの無関係な kinematic parameter によって、原子番号を識別して ion の数を計測する。

- (1) ion 粒子の kinetic energy: E_T
- (2) 気体または固体(薄膜)を通過するときの ion の進行方向のエネルギー損失率: dE/dx

たとえば、nuclear detector に Al ハクか Au ハクを用いると、 ^{14}C -ion は ^{14}N -ion よりもエネルギー損失が少なく、ハクを通過する。また Muller たちはハクの代わりに Xe ガスを用い、 ^{14}C -ion は ^{14}N -ion の 1.3 倍の飛程(距離)を有することを利用して、 ^{14}N -ion の存在を 10^{-14} 以下に減少させることに成功している。このようにして、ion フィルターにかけることにより妨害イオンをのぞくことができる。この検出器でえられるパターンを図 2 A に示した。加速イオンの kinetic energy E_T と dE/dx のパラメータにより、質量数だけでなく原子番号が識別できることがわかる。また図 3 に模式的に示したように ion の計測数は Z 軸方向に示すことができるのである。さらに、実際

図 2 加速器による ion の識別 (Nelson, et al., 1977)

A: ion の total energy (E_T) と energy loss (ΔE) の関係。Z 軸方向は ion の計測数。

B: total energy 34.5~35.5 MeV の範囲での ΔE の相違による ion の識別。

図 3 E_T と ΔE および ion 計測数の関係を示す立体図 (W-3703 MT. SHASTA 4590 ± 250 yrs. USGS)

の測定では、 E_T をある幅にしばり計測するが、たとえば図 2 A で E_T を 34.5~35.5 MeV にしばって ion 数を計測すると、図 2 B に示すように、 dE/dx の異なる位置にピークがみられ、 ^{14}C と ^{14}N を完全に分離することができる。

つぎに、加速器で ^{14}C を測定する場合の試料の前処理についてふれておかねばならない。それには

- (1) Sputtering 法
- (2) Penning 法

がある。前者は試料を固体のまま ion source にセットし、これに Cs ion を照射する方法で、とくに前処理の必要もなく、また一度に 40 試料をセットできる。後者は、従来の gas counter 法の場合と同じように、前もって試料から CO_2 ガスを調製しておき、この CO_2 を ion source に導入する方法である。

3.3 加速器による実測の結果

1978 年になって、加速器による測定結果が報告されるようになった。まず最初に、3.1 でのべた期待される利点が事実であるかどうかみてみよう。Purser (1979)¹¹⁾ は実測結果をもとにして、 β 線計測法と Tandem 加速器による direct detection 法との比較を、試料所要量、計測所要時間等について報告している(表 1)。この表から、加速器法を用いることにより、ほとんど 0 に等しいバックグラウンドで、mg オーダの試料で 10 万年の古い年代にまで ^{14}C 年代測定法が適用できることがわかる。さらに測定に要する時間も桁がちに短くてすむのである。

さらに、地質学的、考古学的試料についても検討がはじめられている。これらは、すでに年代がわかっているものについておこなわれた。まず、表 2 に、木炭

表 2 Tandem 加速器法と β 線計測法による地質学的試料の ^{14}C 年代値の比較 (その 1)
(Bennett, et al., 1978)

試 料	測定時間 (分)	^{14}C -年代 (年 B.P.)	
		加速器法*	β 線計測法**
木炭(W-3629)	90	220	220
木炭(W-3703)	180	5,700	4,590
木炭(W-3663)	90	8,800	9,150
木炭(W-2823)	400	41,000	39,500
石墨	65	48,000	—

* 試料の使用量は 3.5~15mg

** アセチレンガスとして proportional counter を用い U.S. Geological Survey で測定

や石墨の結果をあげてみた。この結果は Bennett (1978)ら⁹⁾ RIT グループによるもので、加速器による方法では 3~15mg の少量試料で、測定時間も短く、たとえば 4 万年の古い試料でも 7 時間足らずである。そして、その測定年代は従来の方法によるものとよく一致している。また、ごく最近のデータについても表 3 に示した。

ここでのべた結果以外に、 ^{14}C 測定に関する β 線計測法との詳細な比較¹⁵⁾、さらに新しい試み¹¹⁾、などの報告があるが、加速器による方法の利点をまとめるとつぎのようになる。

- (1) 試料の量が従来の方法の 1/1000 の数 mg で測定できる。
- (2) 計測のバックグラウンドの心配がない。
- (3) 測定に要する時間が短い。
- (4) 約 10 万年までの年代測定が可能である。

4. ベリリウム ^{10}Be

^{14}C にくらべ ^{10}Be はその半減期の長い (1.5×10^6 年)

ことから、さらに長い年代を知るのに有用である。すなわち、大気中の O, N と宇宙線の相互作用で生ずるこの ^{10}Be の測定は、海洋の循環速度や海底堆積物の堆積速度、氷床の年代を知るだけでなく、過去百万年間ほどの宇宙線強度の時間変動を知るのに用いられる。このような cosmogenic ^{10}Be は微量であることと、半減期が長いために従来の放射能計測法では非常に困難である。しかし、このような長寿命核種に関してはとくに加速器による direct detection が有利なのである。そして、深海堆積物では $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比は 3×10^{-8} 、石質隕石では 9×10^{-8} 等の値がえられており (Arnold, 1978)⁸⁾ また年代の古いものほどさらに比は小さくなる。

Raisbeck ら (1978)^{7), 8)} は、Grenoble cyclotron を用いて、 ^{10}Be の測定を試みている。かれらは BeO をイオン源の sputtering system にセットし、 $^{10}\text{Be}^{2+}$ ion (粒子) を 30 MeV まで加速している。この $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比測定にあたっては、 ^9Be は Faraday cup で、 ^{10}Be は nuclear detector で検出している。妨害イオンとしては ^{10}B があり、 ^{10}B の存在は ^{10}Be にくらべ桁ちがいに多い。この妨害を除くには、Muller (1977)¹¹⁾ の方法によっている。すなわち、nuclear detector 中に 13.13 mg/cm^2 の Al ハクをおくことにより、 ^{10}B は完全に吸収され、それを完全に通過する ^{10}Be のみを計測することができる。そして、既知の $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比試料 (10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10}) について測定した結果は図 4 のごとくである。この図から、既知の $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比と、加速器法で測定した比はよい一致を示すことがわかる。しかし、問題は $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ の絶対比測定だけではこのようなよい一致はみられない。図 4 の測定値とされているのは、すべて比のわかった standard と交互に比を測定し、その standard の比にノーマライズしてあるのである。この standard によるノーマライズをおこなわず絶対比を測定する

表 3 Tandem 加速器法と β 線計測法による ^{14}C 年代の比較 (その 2)

(RIT グループ, 1979)

測定年月	試 料	試料量 (mg)	測定時間 (分)	加速器による $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$	^{14}C -年代 (年 B.P.)	
					加速器法	β 線計測法*
1978. June	西暦 1860 年の木	1	162.6	$1.13 \times 10^{-12} (\pm 3\%)$	—	—
1978. June	Shasta 山の炭化木	9	249.4	$6.74 \times 10^{-13} (\pm 4\%)$	$4,640 \pm 330$	$4,590 \pm 250$
1978. June	"	9	102.5	$6.79 \times 10^{-13} (\pm 1.1\%)$	$4,580 \pm 90$	$4,590 \pm 250$
1978. Aug.	"	9	155.3	$6.41 \times 10^{-13} (\pm 1.4\%)$	$5,030 \pm 110$	$4,590 \pm 250$
1978. Sept.	ミイラの屍衣 (エジプト)	0.9	117.4	$9.23 \times 10^{-13} (\pm 2\%)$	$2,070 \pm 160$	$2,050 \pm 200$
1978. Mar.	西暦 1850 年の木		77	$1.13 \times 10^{-12} (\pm 1.2\%)$	—	—
1979. Mar.	マンモス (ロシア)	0.9	189	$6.98 \times 10^{-14} (\pm 7\%)$	$23,000 \pm 600$	—

* U.S. Geological Survey にて測定

図 4 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比と加速器による測定比

と、その誤差は30~50%に達する。これは、おそらくイオン化のさい (sputtering の過程で) の同位体分別効果によるのであろう。この研究グループはさらに測定法に改良を加え、感度については $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比で 10^{-12} まで測定が可能になっている²¹⁾。

一方、RIT研究者グループはTandem Van de Graaffで負イオンを用いて、さらに低濃度の ^{10}Be 測定に成功している^{8), 11), 13)}。かれらは $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比が 10^{-10} ~ 10^{-13} の範囲で実験をおこなった。加速するイオンとして $^{10}\text{BeO}^-$ をえらんだ。その理由はイオン源における Be^- へのイオン化は非常に効率が悪いためである。 BeO^- を作るにあたって、イオン源内の酸素分圧を 4×10^{-6} Torrにすると $^{10}\text{BeO}^-$ ion ビームは30nAから500nAに増加することを見出している。つぎに検出器の段階で問題になったのは、やはり ^{10}B である。その妨害をのぞくのは、ionization detectorに 13.6 mg/cm^2 のAlハクを取り付ける方法が最良とされた。そして ^{10}Be のみを計数することができる。このRIT研究者グループによる方法では、イオン化のさいの同位体効果を最小限におさえることができた。その誤差は2%程度

におさえることができるので、 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 絶対比の測定が可能とされている。

以上のように、 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比の加速器による直接測定は、天然物の同位体比測定が可能の域に達したといえよう。この加速器による天然物試料の測定はまだ数少ないが、Raisbeckら(1978)²¹⁾の南極でえられた氷床の測定例を紹介しておく。この氷は東南極のDome Cで採られた900mの長さのコアで、このなかから推定年代(氷床の堆積速度から推算)約1,000年および5,000年の2試料について測定している。その結果は表4に示したが、10 lの水からイオン交換樹脂でBeを集め、BeOをペレットにしてcyclotronを用いて前述の方法^{7), 8)}で測定した($^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比既知のstandardの値にノーマライズした)。感度は $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ で 10^{-12} であった。 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ 比の測定結果は、約1,000年B.P.の氷と約5,000年B.P.の氷でそれぞれ $7.6 \pm 2.5 \times 10^{-13}$, $11.2 \pm 2.8 \times 10^{-13}$ となっており、これは氷堆積当時の地球磁場強度の違いが原因していると考えられている。すなわち一般に5,000年B.P.の地球磁場の強度は、1,000年B.P.ごろのその約1/2であったと推定されており、そのことと ^{10}Be 濃度はよい一致を示している。すなわち、地球磁場により地球大気への宇宙線到達度に変化することにより、 ^{10}Be の生成量も変化するのである。

まだ測定例は少ないが、この氷床の ^{10}Be の測定一つをとってみても、過去に放射能計測で測定したMcCorkellら(1967)²²⁾は、 1.2×10^6 lと驚くべき多量の氷を用いている。これに対し、加速器法では10 lの試料で測定が可能なのである。このように、 ^{10}Be の測定では、従来の方法にくらべ桁ちがいに少ない試料で測定ができるようになったのである。そして、いままで測定が不可能であった対象物にも測定の道が開かれたといえるであろう。

5. トリチウム(T)

トリチウムの研究にcyclotronが使われたのは、前に述べたようになく、いまから約40年前にAlvarez

表 4 南極氷床の ^{10}Be の測定

(Raisbeck, 1978)

試料	深 度 (m)	推定年代* (年 B.P.)	試料量 (l)	$^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ($\times 10^{-13}$)	^{10}Be ($\times 10^4$ atoms/g ice)
RD-14	70.9~75.7	1,000	11.2	7.6 ± 2.5	2.00 ± 0.67
RD-18	235~242	5,000	10.0	11.2 ± 2.8	3.22 ± 0.81
Standard	—	—	—	8.1 ± 1.9	—

* 氷床堆積速度よりの推定値

と Cornog により同重体である ^3He との識別のためであった。その後、この方法を天然のトリチウム定量に適用するための努力がはられ、1977年に Lawrence Berkeley Laboratory の研究者グループが 2 MeV の cyclotron で測定に成功した¹⁾。

このトリチウム (半減期=12.26年)は1950年代以前は大気中で宇宙線中の陽子または中性子と大気中の O, N. の核反応によって生成されるだけであった。ところが、1960年代にはいって、水爆実験によりトリチウムが放出されその汚染が問題にされるようになり、さらに核融合実験にともなう将来の汚染が心配されるようになってきた。しかし、トリチウムの場合も ^{14}C , ^{10}Be の場合と同様に、現在の放射能計測法では多くの試料と、長時間の前処理および計測を要するだけでなく、天然物では測定不能のものさえある。

そこで登場したのが加速器による direct detection の技術である。その測定原理は ^{14}C などと同じであるので詳しく述べることを差しひかえる。Tandem 加速器を用いる場合¹¹⁾、トリチウムの負イオンを作り、3~6MeV まで加速する。そして、検出器の段階で妨害するのは ^3He であるので、nuclear detector に Al ハクを用いることによりそれを取り除くことができる。すなわち、T-ion は Al ハクを通過しうが、 ^3He -ion は通過しえないことを利用して識別計測することができる。RIT 研究者グループの研究によると、試料を H_2 ガスにして $10\sim 20 \text{ atm. cm}^3/\text{h}$ の速度でイオン源から加速器に流して測定した場合、その triton の計測数は従来の β 線計測の場合に試料水素ガス 5.6 l を用いた場合と同じである。この数字からも、新技術による方法はいかに感度よく測定できるかが理解できよう。

現在の雨水にはトリチウムは $10\sim 100\text{TU}$ (1 tritium unit=1 triton/ 10^{18} hydrogen atoms)含まれている。すなわち、

$$\text{T/H}=10\sim 100\times 10^{-18}$$

である。このほとんど汚染されていない天然水試料でも、水素ガスとして数 10cc(NTP) あれば十分測定可能であり、しかも測定時間はわずか 1 時間で済むことになる。したがって現在の水試料ではわずか 20~30 mg で十分であることになる。liquid scintillation counter により放射能計測をおこなうとすれば、水試料の場合少なくとも 1 kg 以上の試料を必要とし、これを電解により 10~20ml まで濃縮して、さらに長時間の放射能計測を要することとくらべると、加速器による direct detection 法が今後われわれの研究に大きく貢献

するであろうことが期待される。

6. 放射性塩素 (^{36}Cl)

^{36}Cl の存在比の測定は地下水の年令を決めるのに有用であと考えられる²³⁾。 ^{36}Cl は大気中の ^{40}Ar と宇宙線との相互作用で生成され、その半減期は 3.1×10^5 年である。そして大気中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比は $10^{-12}\sim 10^{-13}$ 程度であるとされている。

加速器による測定は、1978年に RIT 研究者グループによる Tandem Van de Graaff を使用したものが Purser^{11),13)}, Naylor⁸⁾により報告されている。 ^{36}Cl の測定法は基本的には ^{14}C の場合と同じである。まずかれらは試料を固体の AgCl または NaCl の形でイオン源で Cs-ion 照射により sputter させ Cl^- とする方法と、試料を CCl_4 の形でイオン化する方法を用いた。つぎに問題の検出器の段階での妨害イオンについて検討を重ねている。妨害原子イオンとしては ^{36}Ar と ^{36}S があるが、前者は負イオンが不安定であるため、加速される以前にイオンではなくなるし、 ^{36}S はその天然での abundance が低いため問題はない。さらに、妨害イオン分子については、たとえば $^{18}\text{O}_2$ などは Tandem 加速器中で電荷交換の段階で取りのぞかれてしまうので、この問題もなくなる。また微量の ^{36}S の妨害をとりのぞくには nuclear detector でそのエネルギー損失 dE/dx と全エネルギー E_T の 2つのパラメータで完全に識別することができ、 ^{36}Cl のみを計測することも可能になっている。このような検討が重ねられ、また既知の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の試料での測定がくりかえされ、さ

表 5 加速器による天然水の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比実測値
(Purser ら 1978)^{11),13)}

試料	Cl^- (mg/l)	計測 時間 (min)	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ($\times 10^{-15}$)	期待される比放射能* (d/min ·g-Cl)
地表水				
Rillito River, AZ.	48	90	1950 ± 150	0.145
San Pedro River, AZ.	4~12	204	650 ± 110	0.048
地下水				
自噴井, AZ.	8	68	400 ± 40	0.030
深井戸, AZ.	10	101	320 ± 50	0.024
湖深層水				
L. Ontario, NY. (5/19/1978)	27	41	210 ± 20	0.015
L. Ontario, NY. (6/30/1978)	27	172	120 ± 20	0.009

* 測定された ^{36}Cl 濃度から推算された比放射能

らに化学的な精製操作を加えることにより、現在では $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の測定限界は 3×10^{-16} といわれている。

RIT 研究グループによる天然水中の $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ 比の実測値^{(11), (13)}を表5に示した。これらの値は、試料をAgClの形で、しかもわずか16~66mg使用して測定したものである。これらの結果に対する地球化学的意味については省略するが、この表からわかるように、数10mgの少量のAgClを用いて、しかも計測時間は1~3時間で測定可能である。また、参考までにもし放射能計測するとした場合の比放射能をあげておいた。これらの試料ではその比放射能は0.009~0.15d/min·g-Clと非常に微弱なものであることが理解できよう。

7. おわりに

以上、加速器を使用した放射性同位体の直接測定法を、 ^{14}C , T, ^{10}Be および ^{36}Cl についてその最近の進歩のあらましを述べた。これら同位体以外にも研究が進められており、この新技術が実用化の段階にきているもの、また近い将来実用化されるであろう同位体とその応用を表6に示した。このように、放射性同位体測定法の革命ともいふべきこの加速器による直接測定の実用範囲は非常に広い。

最後に、強調しておきたいことは、少量の試料で短時間に測定できることから多量の試料入手が困難な地質学的試料や、貴重な考古学的試料あるいは破壊することの許されない古文化財などの年代測定に大いに貢献するであろうけれども、放射能汚染に関する測定にも大いに活躍しうること忘れてはならないことである。原水爆実験、原子力発電、核融合実験に伴う放射性元素の汚染モニタリングや汚染物質の自然界への蓄積に関する基礎的研究、さらに放射性物質のバックグラウンドの把握のためにも、加速器による測定法の進歩がのぞまれるのである。

文 献

- 1) R.A. Muller: *Science*, **196**, 489 (1977)
- 2) E. Nelson, et al.: *ibid.*, **198**, 507 (1977)
- 3) C.L. Bennett, et al.: *ibid.*, **198**, 507 (1977)
- 4) K.H. Purser, et al.: *Review de Pysique Applique*, **12**, 1487 (1977)
- 5) C.L. Bennett, et al.: *Science*, **201**, 345 (1978)
- 6) R.A. Muller, et al.: *ibid.*, **201**, 347 (1978)

表 6 加速器による測定可能な放射性同位体

同位体	半減期 (年)	妨害 元素	応 用
^3H	12	^3He	地下水の流動追跡と年令
^{10}Be	1.5×10^6	^{10}B	年代測定海洋循環速度、堆積速度、氷床の年令、地球磁場変動、宇宙線強度の変動
^{14}C	5730	^{14}N	年代測定、その他
^{26}Al	7.4×10^5	^{26}Mg	年代測定
^{32}Si	650	^{32}S	地下水の年令
^{36}Cl	3.1×10^5	^{36}S	地下水の年令
^{53}Mn	3.7×10^6	^{53}Cr	年代測定、宇宙線強度の変動
^{129}I	1.7×10^7	^{129}Xe	年代測定、火山活動の歴史、宇宙線強度変動

- 7) G.M. Raisbeck, et al.: *ibid.*, **202**, 215 (1978)
- 8) Proceedings of the First Conference on Radiocarbon Dating with Accelerators held at University of Rochester, ed. by H.E. Gove (1978)
- 9) T.H. Maugh: *Science*, **200**, 635 (1978)
- 10) 中井信之: *Isotope News*, No. 296, 1 (1978)
- 11) K.H. Purser: *Tracer (Nagoya Univ.)*, **2**, 2 (1979)
- 12) 中井信之: *ibid.*, **2**, 18 (1979)
- 13) K.H. Purser, et al.: 理工学における同位元素研究発表会, 講演要旨集, 138 (1979)
- 14) E.C. Anderson, et al.: *Science*, **105**, 576 (1947)
- 15) M. Stuiver, et al.: *ibid.*, **200**, 16 (1978)
- 16) P.M. Groot: *ibid.*, **200**, 11 (1978)
- 17) R. Schnitzer, et al.: Proc. 22nd Annual Conference, ASMS, Philadelphia, 64 (1974)
- 18) R. Schnitzer, et al.: Proc. 23rd Annual Conference, ASMS, Houston, 479 (1975)
- 19) R. Schnitzer, et al.: Proc. 24th Annual Conference, ASMS, San Diego, 361 (1976)
- 20) R. Middleton: *Nucl. Instr. and Meth.*, **122**, 35 (1974)
- 21) G.M. Raisbeck, et al.: *Nature*, **275**, 731 (1978)
- 22) M. McCorkell, et al.: *Science*, **158**, 1690 (1967)
- 23) S.N. Davis: Report on the Workshop on Dating of Old Groundwater, March, 15-18, 1978, Tucson, Arizona, ed. by S.N. Davis