

資 料



ライフサイエンスのためのアイソトープ測定機器  
(第四シリーズ)  
<加速器質量分析法 AMS>

I. 加速器質量分析 (AMS) による環境中および  
トレーサ放射性同位体の高感度測定

中村俊夫

Reprinted from  
RADIOISOTOPES, Vol. 52, No. 3  
March 2003

社団法人 日本アイソトープ協会

## 資 料



## ライフサイエンスのためのアイソトープ測定機器 (第四シリーズ)

### <加速器質量分析法 AMS>†

アイソトープをトレーサ研究に用いることは、ライフサイエンスの分野ではまさに日常茶飯事といってよい。そのためのアイソトープ関係測定機器もさまざまなタイプのものが開発され、広くまた長年にわたって利用されてきた。

日本アイソトープ協会ライフサイエンス部会では、それら測定機器について調査し、その利用法についての長所、短所あるいは問題点等を解説する試みを続けている。その調査の成果は、適宜、この Radioisotopes 誌に連載し、読者に的確で新しい情報を提供してきた。

今までは、第一、第二、第三シリーズをまとめた（これまでは「バイオサイエンスのためのアイソトープ測定機器」というシリーズ名であったが、今回から部会名と一致させて、標記のように改めた。）。最近の第三シリーズでは、ラジオルミノグラフィシリーズとして、この技術についてさまざまな角度から情報や知識をまとめた（第三シリーズの掲載内容は本誌バックナンバーだけでなく、日本アイソトープ協会の Web サイトからアクセスして読み、かつダウンロードすることができる。http://www.jrias.or.jp/）。

今回は第四シリーズとして、最近ようやくライフサイエンス各分野で使われ始めた「加速器質量分析法」(Accelerator Mass Spectrometry = AMS) を取り上げ、この方法のライフサイエンス研究における現時点での利用、今後の可

能性などを解説していくこととした。

この方法はいわば、放射性同位元素の原子数（放射能でなく）を測定するといってよいもので、感度のよさは、これまでの常識をはるかに超えている。そのため、年代測定法の重要な技術の一つとして重用されて来ている。装置の扱いに相当な技術と経験・熟練が必要であり、装置の価格も 1 研究グループが所有するには高すぎるなどの問題はあがるが、ライフサイエンスのいくつかの分野では、他でできない測定を可能にするという点で大変魅力がある方法である。いずれについても、シリーズの原稿の中で詳しく解説され、論じられる。

執筆は、それぞれの分野での経験と豊富な知識を持つ研究者による。「原理の解説と本方法の利用範囲」からはじまり、「新薬開発におけるヒトでの代謝」、「ヒトでの代謝研究における他の測定法との比較やバリデーション」、さらに「生化学のいくつかの分野での利用例の紹介」など、数編の連載を予定している。今後のライフサイエンスにおけるこの方法の広がりや新しい利用法の開発などを期待している。

このシリーズの企画・執筆者候補の選定などは、上記ライフサイエンス部会の中の「アイソトープトレーサ研究用機器専門委員会\*」で行っている。上述以外の話題についてもできれば追加することを目指している。参考にされ、活用されれば幸いである。

† Instruments for Radiation Measurement in Life Sciences (4).

\* 栗原紀夫, 唐木英明, 熊谷 宏, 田中喜之, 中島 榮一, 堀江正信, 吉田 聡。

# I. 加速器質量分析 (AMS) による環境中およびトレーサ放射性同位体の高感度測定<sup>†</sup>

中村俊夫

名古屋大学年代測定総合研究センター  
464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町

Key Words : accelerator mass spectrometry, environmental radioisotopes,  
radiocarbon dating, radioactive tracer

## 1. はじめに

天然に存在するごく微量の放射性同位体を超高感度で検出し定量する方法, すなわち, 加速器質量分析 (accelerator mass spectrometry; AMS) 法が, 1970年代末に開発され近年盛んに利用されるようになった。1981~1982年および1996~1997年に名古屋大学に設置された2台のタンデトロン AMS 装置<sup>1)-6)</sup>は, AMS 法に基づき<sup>14</sup>Cの測定を目的として開発された装置である。本稿では, タンデトロン AMS 装置による<sup>14</sup>C測定を例にとり, AMS の特徴を放射能測定と比較して詳述する。さらに, <sup>14</sup>C濃度の表示法について述べる。また, 名古屋大学に設置されている最新型のタンデトロン AMS システム<sup>4)-6)</sup>を例にして AMS の特徴と諸性能および応用研究について紹介する。

AMS システムで測定される放射性同位体は, これまで環境中のものに限られていたが, 最近では, 人工の放射性同位体の測定にまで広がり

つつある。すなわち, 人工の放射性同位体をトレーサとして用いる医学, 薬学, 農学などの基礎研究, 医療や食品など人間生活に密接した応用研究での AMS システムの利用である。この新分野についても簡単に紹介する。

## 2. 加速器質量分析 (AMS) の特徴

### 2.1 AMS とは

放射性同位体を定量する方法としては, ①放射能を測る方法, および②加速器質量分析 (AMS) により放射性同位体を直接検出する方法がある。

放射能測定では, 放射性同位体が放射性壊変する際に放出される $\alpha$ 線,  $\beta$ 線,  $\gamma$ 線などの放射線を, ガス比例計数装置, 液体シンチレーション計数装置, 半導体計数装置などを用いて計測し, 試料の比放射能 (単位質量あたりの放射能の強さ) を測る。一方 AMS では, 放射性同位体の壊変を待つのではなく, 放射性同位体自身を識別して直接計数する。すなわち, AMS では, 試料から目的の放射性同位体とその安定同位体をイオン源でイオン化し, タンデム加速器で加速する。加速の際の荷電変換プロセスにおいて, 放射性同位体の検出の妨害となる同重体の分子イオン (放射性炭素<sup>14</sup>Cの測定では, <sup>13</sup>CH<sup>-</sup>, <sup>12</sup>CD<sup>-</sup>が同重体にあたる) を除去する。加速されたイオンのエネルギーや質量の選別を行ってバックグラウンドイオンを除去したあと,

<sup>†</sup> Instruments for Radiation Measurement in Life Sciences(4). I. High Sensitivity Measurements of Environmental and Tracer Radioisotopes with Accelerator Mass Spectrometry.

Toshio NAKAMURA: Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi Pref. 464-8602, Japan.

安定同位体イオンをファラデイカップを用いて電流として定量し、さらに放射性同位体イオンを重イオン検出器を用いて識別して1個1個計数する。こうして、放射性同位体と安定同位体の存在比が得られる。AMSは、調製して得た数ミリグラムの元素を含む試料を用いて原子の数の比で $10^{-12} \sim 10^{-16}$ の同位体比が測定可能な超高感度同位体比分析法である。AMSによって測定される宇宙線生成放射性同位体の特徴を表1に示す。

## 2.2 AMSと放射能測定との比較

放射能測定では、単位時間に計数される放射線のカウント数 $n_c$ は、

$$n_c = \ln(2) \cdot \epsilon_c \cdot N_r / T_{1/2} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $\epsilon_c$ は計数(検出)効率、 $N_r$ は放射性同位体の個数である。 $n_c$ が放射性同位体の半減期 $T_{1/2}$ に反比例することから、半減期の長い放射性同位体では、たとえ放射性同位体の個数が多くても計数率は大きくならない。そこで、測定時間を長くして放射線の総計数 $N_{total}$ を増やすことになるが、バックグラウ

ンドの計数率を小さくすることや検出装置を長時間にわたって安定に作動させるなどの問題点があり、高精度の計測は難しい。このため、放射能測定によって長寿命の放射性同位体の測定を高精度で行うことは大変な労力を必要とした<sup>7)</sup>。

一方、AMSにおいて単位時間に計数されるカウント数 $n_{AMS}$ は、分析計のイオン輸送(検出)効率を $\epsilon_{AMS}$ 、イオン源から出力されるイオン電流を $I$ 、安定同位体の数を $N_s$ とすると

$$n_{AMS} = \epsilon_{AMS} \cdot I \cdot N_r / N_s \quad (2)$$

で与えられる。

放射能測定およびAMSで測定される $^{14}\text{C}$ (半減期; $T_{1/2}=5730$ 年)および $^{10}\text{Be}$ ( $1.5 \times 10^6$ 年)について計数率を比較すると表2のように得られる。ここで、 $\epsilon_c=1.0$ 、 $\epsilon_{AMS}=0.1$ 、 $I=10 \mu\text{A}$ ( $6.2 \times 10^{13}$  ions/sに相当する、ただし、 $^{10}\text{Be}$ 測定の際にイオン源から出力されるイオンである $\text{BeO}^-$ (表1を参照のこと)は $\text{C}^-$ の1/10の電流強度)とした。ここで用いたAMSの検出効率もイオン電流値もむしろ控えめの値である。表2から、1mgの現代炭素( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}=1.2 \times$

表1 AMS法により測定できる宇宙線生成放射性同位体とその特徴

放射性同位体	半減期 (年)	安定同位体	妨害同重同位体	試料の化学形	負イオン	感度
$^{10}\text{Be}$	$1.5 \times 10^6$	$^9\text{Be}$	$^{10}\text{B}$	$\text{BeO}(\text{Ag})$	$\text{BeO}^-$	$3 \times 10^{-15}$
$^{14}\text{C}$	5730	$^{12}\text{C}, ^{13}\text{C}$	$^{14}\text{N}$	$\text{C}, \text{CO}_2$	$\text{C}^-$	$3 \times 10^{-16}$
$^{26}\text{Al}$	$7.1 \times 10^5$	$^{27}\text{Al}$	$^{26}\text{Mg}$	$\text{Al}, \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ag})$	$\text{Al}^-$	$1 \times 10^{-15}$
$^{28}\text{Si}$	101-172	$^{28}\text{Si}$	$^{32}\text{S}$	$\text{SiO}_2(\text{Ag})$	$\text{Si}^-$	$4 \times 10^{-15}$
$^{36}\text{Cl}$	$3.0 \times 10^5$	$^{35}\text{Cl}$	$^{36}\text{Ar}, ^{36}\text{S}$	$\text{AgCl}$	$\text{Cl}^-$	$1 \times 10^{-16}$
$^{41}\text{Ca}$	$1.0 \times 10^4$	$^{40}\text{Ca}$	$^{41}\text{K}$	$\text{CaH}_2$	$\text{CaH}_2^-$	$2 \times 10^{-15}$
$^{53}\text{Mn}$	$3.7 \times 10^6$	$^{55}\text{Mn}$	$^{53}\text{Cr}$	$\text{MnO}_2(\text{Ag})$	$\text{Mn}^-$	?
$^{129}\text{I}$	$1.57 \times 10^7$	$^{127}\text{I}$	$^{129}\text{Xe}$	$\text{AgI}$	$\text{I}^-$	$1 \times 10^{-14}$

3番目のコラムから、放射性同位体の測定に際して比較される安定同位体、放射性同位体と同じ質量数を持つため妨害となる同位体、イオン源に用いられる試料の化学形、また( )内はターゲットをプレスするさいの添加物質、イオン源で出力される負イオンの化学形、測定可能な同位体存在比の限界を示す。

表2 AMS測定および放射能測定における<sup>14</sup>Cおよび<sup>10</sup>Be測定の効率の比較

計数時間	試料の量 (C, Be)	放射性炭素 <sup>14</sup> C		放射性ベリリウム <sup>10</sup> Be	
		放射能測定( $\epsilon$ )	AMS測定( $\epsilon_{AMS}$ )	放射能測定( $\epsilon$ )	AMS測定( $\epsilon_{AMS}$ )
1 hr	1 mg	0.83	26,600	0.11	68,400
1 hr	1000 mg	830	$\geq 26,600^*$	110	$\geq 68,400^*$
10 hr	1000 mg	8,300	266,000**	1,100	684,000**
計数の条件		$\epsilon_c=1.0$ $T_{1/2}=5,730$ yr	$\epsilon_{AMS}=0.1$ $I=10 \mu A(6.2 \times 10^{13}$ ions/s) $N_r/N_s=^{14}C/^{12}C=1.2 \times 10^{-12}$	$\epsilon_c=1.0$ $T_{1/2}=1.6 \times 10^6$ yr	$\epsilon_{AMS}=0.1$ $I=1 \mu A(6.2 \times 10^{12}$ ions/s) $N_r/N_s=^{10}Be/^9Be=3.1 \times 10^{-11}$

$\epsilon$ :検出効率

$T_{1/2}$ :放射性同位体の半減期

I:イオンビーム強度

$N_r/N_s$ :試料ターゲット中の放射性同位体の安定同位体に対する存在比

\*AMSでは数mg程度の試料があれば、それ以上多量に試料があってもイオン化の効率は向上しないため計数も変わらない。

\*\*AMSでは、1つの試料ターゲットは1~3時間使用すると、その表面がセシウムビームによって削り取られイオン化効率が悪くなるため、複数個のターゲットを準備して取り替える必要がある。

$10^{-12}$ ) および 1 mg の NBS ベリリウム 標準体 ( $^{10}Be/^9Be=3.1 \times 10^{-11}$ ) について、1 時間の測定で、AMS では、26 600 個の  $^{14}C$  また 68 400 個の  $^{10}Be$  がそれぞれ計数される。しかし、放射能測定では、測定に 1 時間かけても、 $^{14}C$  および  $^{10}Be$  の放射壊変による放射線が計算上それぞれ 0.83 個および 0.11 個計数されるに過ぎない。

放射線計測では、放射性同位体の壊変は確率事象であるため、計数誤差がある。計数が  $N$  のときの計数誤差  $\Delta N$  は  $\pm \sqrt{N}$  で与えられ、相対計数誤差は

$$\Delta N/N = \sqrt{N}/N = 1/\sqrt{N} \quad (3)$$

となる。そこで、式(3)に基づき、放射能測定では、放射線の総計数を増やして測定の相対誤差を小さくするために試料の量と測定時間を増やすことになる。AMSでは、数mg程度の試料があればそれ以上多くの試料があってもイオン化の効率は増加しない。この比較から、AMSは、従来の放射能測定に比較して、測定に必要な試料の量が千分の一以下また測定時間が十分

の一以下と大幅に節約できること、また長寿命の放射性同位体の測定に大変有効であることがわかる。

### 2.3 AMS 発展の歴史

AMSの発展の流れの概略を図1に示す。1977年に、質量分解能の高いサイクロトロン加速器を用いて、 $^{10}Be$ や $^{14}C$ の測定が計画された<sup>8)</sup>。また同年に、カナダのマクマスター大学および米国のロチェスター大学のタンデム加速器を用いたAMSにより初めて $^{14}C$ 測定が行われた<sup>9),10)</sup>。その後約20年間にわたって、原子核物理学の実験などに用いられていた既存の汎用タンデム加速器(加速電圧5~12MV)を改造してAMSに利用されてきた。現在では、すでに全世界で40を超える施設でAMSが利用可能となっている。

こうした既存のタンデム加速器の改造とは別に、小型タンデム加速器(加速電圧2~3MV)を用いたAMS専用のシステム(タンデトロンAMS装置)が米国General Ionex社によって

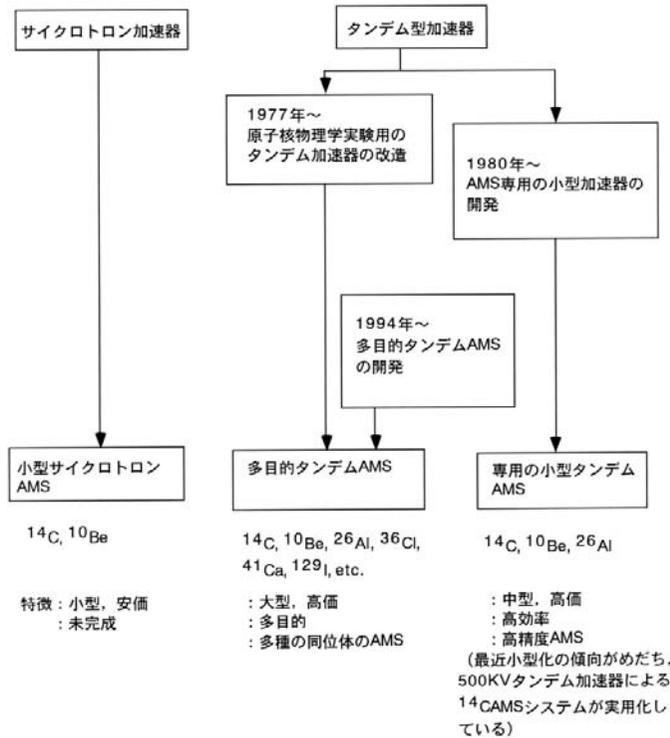


図1 加速器質量分析(AMS)の発展の流れ

いち早く開発され、1981～1983年にかけて米国、日本、カナダ、イギリス、フランスに導入された。名古屋大学のタンデトロン AMS はその1台である<sup>1)-3), 11)-17)</sup>。この AMS 専用機はきわめて安定した性能を持ち、当時はこれらの数台で全世界の AMS による<sup>14</sup>C 測定データの過半数を生み出したと言って過言ではない。さらに、1991年以降は、オランダの High Voltage Engineering Europe (HVEE) 社により、従来のタンデトロン AMS が最新のコンピュータ、電気・機械制御の技術を取り入れて改良され、高性能の最新型タンデトロン AMS として販売されている。この最新型 AMS 装置は現在、米国ウッズホール海洋研究所<sup>18)</sup>、オランダのグローニンゲン大学<sup>19)</sup>、ドイツのクリスティン・アルプレヒト大学<sup>20)</sup>に設置されており、1996年3月末には名古屋大学に設置された<sup>5)</sup>。1997年3

月末には、<sup>14</sup>C のほかオプションとして<sup>129</sup>I が測定可能な機種が日本原子力研究所むつ事業所に設置されている<sup>21)</sup>。また、名古屋大学と同型の装置が1998年に韓国のソウル大学<sup>22)</sup>、2002年にイギリスのオックスフォード大学<sup>23)</sup>に設置された。

多目的利用のタンデム加速器においても、1991～1993年にかけて東京大学に設置されたタンデム加速器では、AMS を主たる目的として設計・製作され、<sup>10</sup>Be, <sup>14</sup>C, <sup>26</sup>Al 以外にも、<sup>36</sup>Cl, <sup>41</sup>Ca, <sup>129</sup>I などさまざまな放射性同位体の測定が計画された。これは、図1に示した多目的タンデム AMS の流れである。東京大学は、1982年ごろタンデムバンデグラフ加速器を改良した AMS が開発され、<sup>10</sup>Be, <sup>14</sup>C, <sup>26</sup>Al の測定が1991年までルーティンに行われていた<sup>24, 25)</sup>。その後1991年から1993年にかけて、米国の

National Electrostatic Corporation(NEC)社製の加速電圧 5 MV の新型タンデム加速器に更新された<sup>26)</sup>。現在、この装置を用いて<sup>10</sup>Be, <sup>14</sup>C, <sup>26</sup>Al の測定がルーティンに実施されている。日本国内のその他の研究機関による AMS 研究の進展状況としては、東京大学と同型の AMS 装置が国立環境研究所に1995年の秋に設置されている。国立環境研究所ではすでに、<sup>14</sup>C 濃度の測定において $\pm 0.3 \sim \pm 0.7\%$ の再現度が達成されている<sup>27)</sup>。また同型の AMS 装置が1997年3月に核燃料サイクル開発機構東濃地科学センター<sup>28)</sup>に設置されている。さらに、NEC 社は、加速電圧 3 MV, 1.7 MV, 500 kV のタンデム加速器を用いた AMS システムを開発している。加速電圧 3 MV のタンデム加速器による AMS システムは、オーストリアのウィーン大学、米国のアリゾナ大学、そして日本の私企業である福島県白河の加速器分析研究所などに設置され順調に稼働している。日本国内では、このほか、筑波大学<sup>29)</sup>、京都大学<sup>30)</sup>、九州大学<sup>31)</sup>でも既存のタンデム加速器を用いた AMS の研究が推進されており、筑波大学では<sup>36</sup>Cl の測定が、京都大学では<sup>14</sup>C の測定が可能となっている。日本における AMS の利用は今後一層進展するものと期待される。

小型サイクロトロンを用いる AMS の研究は現在も継続されている<sup>32), 33)</sup>。この技術が実用化できれば、タンデム加速器を用いる AMS に比較して小型で安価な装置を組み上げることができる(図1)。しかし後述するように、タンデム加速器を用いる AMS システムが小型化してきており、現状では、小型サイクロトロンを用いる<sup>14</sup>C 測定の開発研究はさほど進展していない状況である。

### 3. 名古屋大学タンデトロン AMS による<sup>14</sup>C 測定の実際

#### 3.1 AMS 装置と同位体比の高感度測定

名古屋大学に設置されているタンデトロン AMS による<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C および <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比測定の概要を図2に示す。この構成は、国内や外国の諸施設(<sup>14</sup>C 以外に<sup>10</sup>Be, <sup>26</sup>Al など測定できる)の AMS と基本的には同じである。すなわち、マルチカソード(多試料を装填して順次に測定するため)のセシウムスパッタ負イオン源、タンデム加速器、質量・エネルギー分析装置、そして重イオン検出器(図3の<sup>14</sup>C 検出器)が組み合わせて用いられる<sup>2)</sup>(中村・中井, 1988)。

セシウムスパッタ負イオン源<sup>34)</sup>で試料を原子ごとにばらばらに分割して負イオンに変え、そ

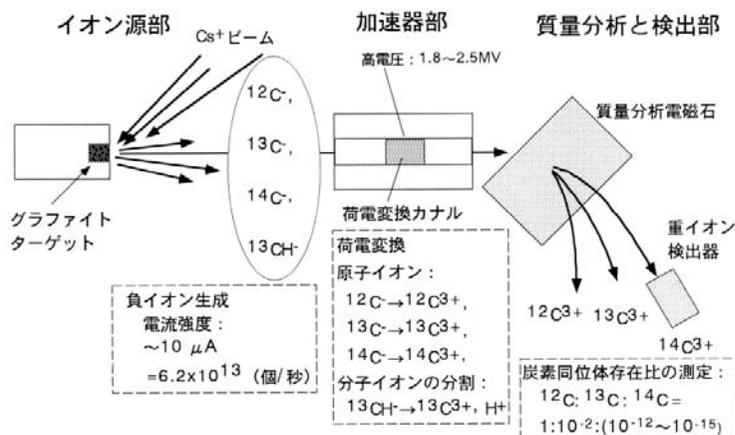


図2 タンデトロン AMS システムによる炭素同位体比測定の概略

れを高エネルギー（タンデトロロン AMS ではターミナル電圧 2.5 MV で運転するため $^{14}\text{C}^{3+}$ イオンでは核子あたり約 0.7 MeV となる）に加速し、エネルギー分析・質量分析を行ったあと、最終的に重イオン検出器を用いて、目的の放射性同位体の個数を 1 個 1 個計数する。一方、同じ元素の安定同位体は、ファラディカップを用いて電流として計測し、放射性同位体と安定同位体の個数の比が測定される。もちろん同位体比の絶対測定ではなく、同位体比が既知の標準体を用いて比較する相対測定である。この際には、イオン源から出たイオンがタンデム加速器、電磁石、静電デフレクターを通して検出器で検出されるまでの検出効率が、試料と標準体で同じ値であると仮定する。実際、イオン源での試料と標準体の交換は、両者からほぼ同じような試料調製過程を経て作成した同じ形状のターゲットを機械的に取り替えることで行われる。ターゲットの取替えの機械的な精度、再現性はよく、またこの際にはイオン源より下流の装置はまったく変化させないため、試料と標準体の測定における検出効率の違いは無視できると推察される。

加速器を伴わない通常の質量分析では、目的とする放射性同位体イオンと、それと同じ質量数を持つ同重体イオンや同重分子イオンとを、個々のイオンのレベルで区別することは不可能である。タンデム加速器を中心として構成される AMS システムでは以下の 3 点の工夫によりその区別が可能となっている。

(1) 加速器を伴わない通常の質量分析では不可分な同重体である元素が負イオンを形成しにくいことがある。負イオン源では、この性質を利用して同重体を排除できることがある。たとえば、 $^{14}\text{C}$  測定の際には、 $^{14}\text{N}$  の負イオンは不安定で形成されないため、 $^{14}\text{C}$  の同重体である  $^{14}\text{N}$  はイオン源においてほぼ完全に排除される。分析装置の真空ライン中に残留ガスとして存在する窒素ガスの  $^{14}\text{N}$  が  $^{14}\text{C}$  の分離・検出を妨げる可能性はあるが、真空度がよければ  $^{14}\text{N}$

の妨害はほとんどない。

(2) 図 2 に示されるように、負イオン源では目的の放射性同位体と同じ質量数をもつ分子イオンが生成される。この際に分子イオンは  $^{14}\text{C}^-$  に比べて  $10^8$  倍も多量 ( $^{13}\text{CH}^-/^{12}\text{C}^- \sim 10^{-5}$ ,  $^{14}\text{C}^-/^{12}\text{C}^- \sim 10^{-12}$ ) に作られる可能性があることが実験的に示されている<sup>1)</sup>。しかし、これらの分子イオンはタンデム加速器を用いることで排除できる。すなわち、タンデム加速器では、まず負イオンを加速し、加速器の中央点にある荷電変換チャンネルでフォイルまたはガスのストリッパを用いて負イオンの軌道電子をはぎ取って陽イオンへと変換するが、この際に、分子イオンをその構成要素である複数の原子イオンに分解して、通常の質量分析のみでは不可分な同じ質量数の分子イオン ( $^{14}\text{C}$  測定の場合には  $^{13}\text{CH}$ ,  $^{12}\text{CD}$  など) を完全に除去することができる。また、 $^{14}\text{C}$  測定の際には、同重の分子イオンのバックグラウンドを完全に除くために +3 価以上の荷電数のイオンが用いられる。

(3) 核子あたり 0.7 MeV 程度に加速されたイオンが、薄膜あるいはガス体を通過する際のエネルギー損失率は、ベータの式より、入射イオンの原子核の電荷（原子番号を指す）の 2 乗に比例し、速さの 2 乗に反比例する。このエネルギー損失の違いを、重イオン検出器（ガス電離箱検出器）を用いて定量することにより、イオンの原子番号を識別して、目的の同位体とその同重体や他のバックグラウンド原子とを区別する。

$^{14}\text{C}$  と基本的には同様な原理ではあるが、表 1 に示した  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{129}\text{I}$  などの放射性同位体の定量は、さまざまに工夫をこらした AMS により行われる<sup>35)</sup>。AMS では、これらの工夫を用いることにより、目的の放射性同位体を安定同位体に対する存在比で、たとえば、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比で  $3.1 \times 10^{-16}$ （大気中の  $\text{CO}_2$  では  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比は  $1.2 \times 10^{-12}$ ）、 $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  比で  $3 \times 10^{-15}$ 、 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  比で  $1 \times 10^{-15}$ 、 $^{32}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  比で  $4 \times 10^{-15}$ 、 $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  比で  $1 \times 10^{-16}$ 、 $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$

比で  $2 \times 10^{-15}$ ,  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  比で  $1 \times 10^{-14}$  のレベル<sup>36) - 38)</sup>まで検出できる(表1)。

### 3・2 最新型タンデトロン AMS の特徴

1981~1982年に名古屋大学に設置された米国 GIC 社製のタンデトロン AMS の後継機種として,  $^{14}\text{C}$  測定に最適化された最新型のタンデトロン AMS がオランダの HVEE 社で開発され, その1台が1996~1997年に名古屋大学に設置された<sup>4) - 6)</sup>。その構成を図3に示す。ここでは, 旧型のタンデトロン AMS<sup>1) - 3)</sup>と比較して, その特徴を述べる。

#### 3・2・1 高輝度イオン源

イオンビーム入射装置のイオン源は, 野外調査において採取されたさまざまな種類の生試料,  $^{14}\text{C}$  濃度標準体, および  $^{14}\text{C}$  を含まない古い炭素試料などから物理的, 化学的に調製された固体状の炭素であるグラファイトをターゲットとして用いる。全部で59個のグラファイトターゲットを同時に装着できる高輝度セシウムスパツ

タ負イオン源である。59個のターゲットは直径23 cmの円盤(ターゲットホイール)の円周上に装填される。グラファイトターゲットから  $^{12}\text{C}$ -イオンを20~30  $\mu\text{A}$  のイオン電流強度で出力できる。また, 直径2 mmの試料ターゲットを照射するセシウムイオンビームが, 試料ターゲット表面を走査できるように, 試料台が上下, 左右方向に $\pm 5$  mmの幅で移動可能であり, その移動はコンピュータで自動制御される。これは, セシウムイオンビームが試料ターゲット表面の1か所だけを長く照射すると, その点に直径0.1 mm程度の深い穴がえぐられ, イオンビーム電流出力が次第に弱くなるのを避けるためである。さらに削られた穴が深くなると, 穴の深さに依存して  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  の間でイオン化の効率が変わるため, いわゆる同位体分別効果が起こるとされる。測定の際には, 直径2 mmの円形のターゲット面上で, 対角線の長さが1 mmの正八角形の頂点の8点と中心1点の計9点を順に走査して計測が行われる(図4)。

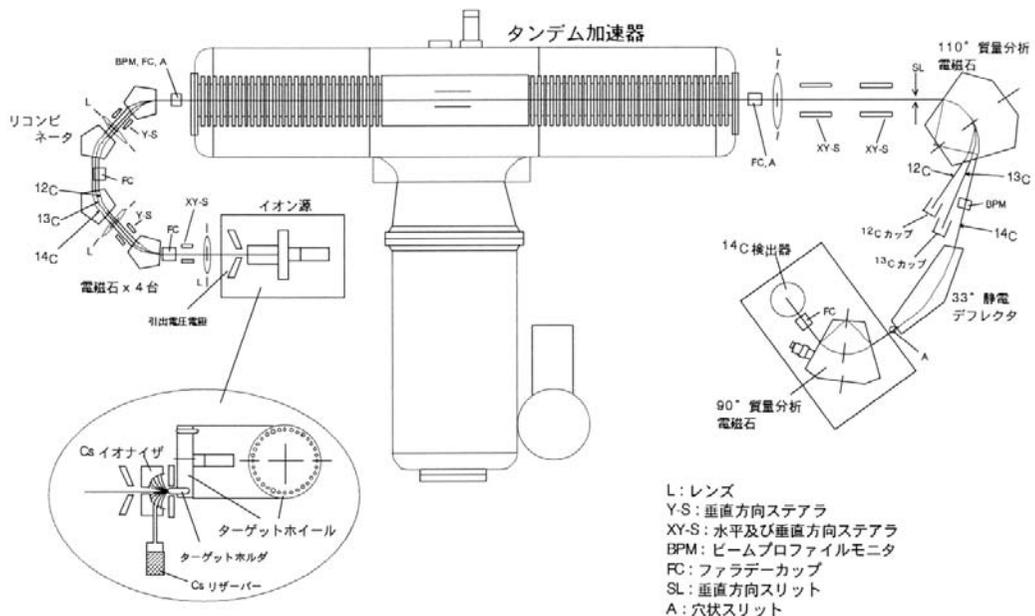


図3 オランダ HVEE 社製の最新型タンデトロン AMS システムの構成

こうして、イオンビーム強度が高い炭素の負イオンが用いられるため $^{14}\text{C}$ の計数率は高く、比較的高い $^{14}\text{C}$ 濃度を持つ標準体から作られたグラファイトターゲットでは、1個あたり30分程度の測定で約10万個の $^{14}\text{C}$ が計数される。また、59個のターゲットを連続して測定できるため、旧型のタンデトロン AMS システムと比較して測定の効率が大幅に向上する。

### 3・2・2 炭素同位体 ( $^{12}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{14}\text{C}$ ) の同時入射系 (リコンビネータ)

旧型のタンデトロン AMS システムでは、放射性同位体と安定同位体とは入射電磁石によりバックグラウンドイオンからそれぞれ別々に選別され、イオン源の引出し電圧の制御により、それぞれ時間を分割して加速器へ導かれる。すなわち放射性同位体と安定同位体とは、同時にではなく、時間分割で交互に測定される。一方、最新型のタンデトロン AMS システムでは、炭素の安定同位体  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  および放射性同位体  $^{14}\text{C}$  が同時刻に測定される。すなわち2台の電磁石を1組にして、2組を線対称に配置した、炭素同位体の同時入射系 (リコンビネータ) を用いる (図3)。まず2台の電磁石を用いて、イオン源から射出されるイオンビームを質量によって分割し、 $^{12}\text{C}^-$ ,  $^{13}\text{C}^-$ ,  $^{14}\text{C}^-$  を別々の軌道に分ける。通常の炭素に含まれる $^{12}\text{C}$ の存在量は $^{13}\text{C}$ の存在量の100倍であり、イオン源で形成された炭素イオンをそのまま加速器に導入すると、加速器の高電圧発生装置に過度の負担がかかる。そこで、リコンビネータを用いるシステムでは、 $^{12}\text{C}^-$ ,  $^{13}\text{C}^-$ ,  $^{14}\text{C}^-$  の軌道が分かれたあとで、回転円盤スリットを用いて $^{12}\text{C}^-$  のビームのみを1/90の強度に弱めるビームチョッパー機構を用いる。リコンビネータから出た $^{12}\text{C}^-$ ,  $^{13}\text{C}^-$ ,  $^{14}\text{C}^-$  のビームは加速器に導かれて加速され、陽イオンに荷電変換され、磁場と電場の組合せにより+3価のイオンのみが選別され、 $^{12}\text{C}$  と $^{13}\text{C}$  はファラディカップを用いて、 $^{14}\text{C}$  は重イオン検出器を用いて、この三つの同位体の存在量が同時に測定される。

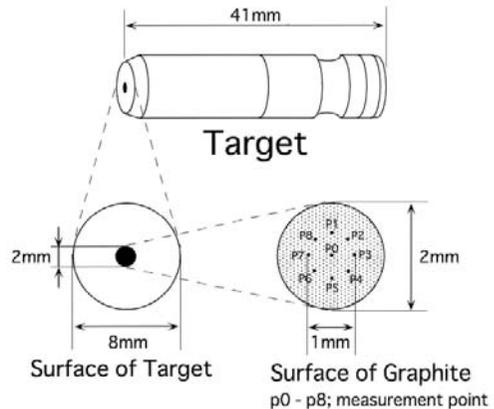


図4 グラファイトターゲットの構造とCsイオンによりスパッタされるグラファイトの表面の位置

このように複数の同位体を同時に測定することは、電源ノイズなどによる分析装置全体の不安定からもたらされる可能性のある同位体比変動を打ち消すためにきわめて有効であると考えられる。従来一般的な方式では、イオン源の引出し電圧を高速に切り替えることで、 $^{12}\text{C}^-$ ,  $^{13}\text{C}^-$ ,  $^{14}\text{C}^-$  の測定が同時にではなく、時間分割法により数秒～数百ミリ秒の間隔で交互に測定されている。しかし、同位体比をより正確に測定するにはリコンビネータを用いる同位体の同時測定法が適している。

測定される炭素同位体比のうち、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比は、試料調製においてグラファイトターゲットに生じた炭素同位体分別の程度を調査し、その同位体分別効果を $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比について補正するために用いられる。さらに同位体分別を補正して得られた $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比から試料の $^{14}\text{C}$  年代値 (conventional  $^{14}\text{C}$  age と称される)<sup>6)</sup> が算出される。こうして、本システムでは正確度・安定性の高い $^{14}\text{C}$  年代測定が可能である。

### 3・2・3 加速器高電圧の安定化

コッククロフト・ワルトン型の加速器では、高電圧の発生は高周波の交流電源を整流する方式で行われる。旧型のタンデトロン AMS システムでは、高電圧 (1 kV 程度) の高周波交流

(40 kHz) を発生させるための発振回路に大型の真空管が用いられていたが、本システムではソリッドステート方式となっている。そこで2.5 MVの加速電圧を安定して供給できる。2.5 MVの加速電圧は、加速された負イオンから正イオンを作る荷電変換において3価の正イオンが最も効率よく形成される最適な電圧である<sup>1),4)</sup>。したがって、<sup>14</sup>Cの検出効率がよく、測定時間の短縮が期待できる。

高電圧のコントロールは、発電型高電圧計(GVM)を用いて高電圧を直接読み取り、フィードバックする方式とともに、ビーム位置の読取りができるファラディカップを分析電磁石の直後に設置して、一定強度の磁場の下での<sup>13</sup>C<sup>3+</sup>ビームの曲率の変動から加速電圧の変動を検出しそれを高電圧の安定化に利用するスリットフィードバックシステムを装備している。こうして、加速電圧がきわめて安定に保たれる(加速電圧の変動幅： $\Delta V/V \sim 6 \times 10^{-4}$ )<sup>19)</sup>ため、<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C比測定の再現性や精度の向上に役だっている。

### 3・2・4 重イオン検出器

重イオン検出器は、イソプタンガスを用いた電離箱検出器である。イオンの進行方向に2分割されたアノード電極をもち、入射するイオンの全エネルギーおよびエネルギー損失率が高精度で測定できる。すなわち、検出器に入射するさまざまなバックグラウンドイオンから<sup>14</sup>C<sup>3+</sup>イオンを正確に区別し計数することができる。このため、6万年前を超える古い年代の試料の測定の可能性が期待できる。図5に、検出器に入射したイオンのエネルギースペクトルを示す。横軸の450~600チャンネルに入った計数を<sup>14</sup>Cの計数とみなす。

### 3・2・5 計算機自動制御

AMS装置は、2台のコンピュータにより遠隔操作・制御される。電源装置のつまみを直接さわめることはまったくない。2台のコンピュータはそれぞれ、①装置の各部に供給される電源電圧・電流の制御、真空装置の制御、真空バル

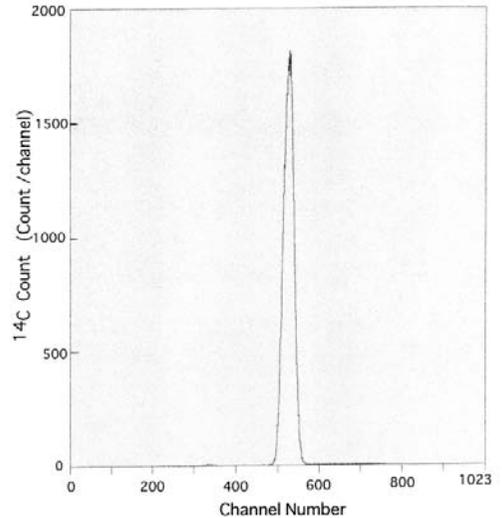


図5 電離箱検出器に入射したイオンのエネルギースペクトル

ブの開閉、真空度のモニタ、電源電圧・電流のモニタ、測定操作の制御や測定データの収集、および②イオン源のターゲット交換やターゲット台の上下左右の動きを制御する役割を分担する。また、システムは自動制御で運転ができるようになっており、測定の省力化や高効率化が期待される。

### 3・3 名古屋大学の最新型タンデトロンのAMSシステムの諸性能

HVEE社製の最新型タンデトロンのについて、①<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C、<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比測定の再現性、②一般の試料の測定精度、③正確度の検定、などの試験を行ってきた。以下にその結果を報告する。正確度の検定は、国際原子力機関 (IAEA) から提供される標準物質で、それらの物質の<sup>14</sup>C濃度は、世界各国の<sup>14</sup>C測定施設で得られた値の平均値(大きくずれる測定値は排除してある)を用いて与えられている。この標準物質を測定して結果を比べることで、最新型タンデトロンのAMSシステムで得られる<sup>14</sup>C濃度の正確度が検定できる。

表3 HOx II 標準体を用いた $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比測定 of 再現性試験の結果

番号	日付	$^{14}\text{C}$ 総計数 (個/target)	統計誤差 ( $\pm 1\sigma$ , %)	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ( $\times 10^{-12}$ )	相対標準誤差 ( $\pm 1\sigma$ , %)	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ( $\times 10^{-3}$ )	相対標準誤差 ( $\pm 1\sigma$ , %)
1	99/01/22	217763	0.214	1.5163	0.171	1.1571	0.033
2	99/01/23	393422	0.159	1.5161	0.162	1.1570	0.028
3	99/07/12	218609	0.214	1.5117	0.332	1.1556	0.034
4	99/07/21	186594	0.232	1.5176	0.233	1.1581	0.013
5	99/11/02	229090	0.209	1.5069	0.363	1.1592	0.062
6	99/12/08	446888	0.150	1.5088	0.326	1.1572	0.089
7	99/12/08	514879	0.139	1.5058	0.327	1.1572	0.090
8	99/12/24	332320	0.173	1.5330	0.173	1.1593	0.022
9	00/01/05	397898	0.159	1.5047	0.401	1.1568	0.034
10	00/01/12	393549	0.159	1.5020	0.256	1.1563	0.044
11	00/01/17	495210	0.142	1.5061	0.222	1.1558	0.040
12	00/02/01	88509	0.336	1.5200	0.413	1.1579	0.013
13	00/09/09	79000	0.270	1.4967	0.250	1.1485	0.090

### 3.3.1 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ , $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定 of 再現性

炭素同位体比測定 of 再現性試験は、年代測定 of 標準体 to 用られる HOx II から作成した 6 個 of ターゲットを順繰りに 9 分間ずつ測定し、その測定を複数回繰り返して行われる。これまで to 行った再現性試験 of 結果<sup>5), 6)</sup>を表 3 に示す。1999 年 1 月に 2 日間にわたって、HVEE 社 of 技師 of 立会い of のもと to 行った性能試験では 6 個 of HOx II 標準体 to につき  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比 of のばらつきは  $\pm 1.62\%$  (1 標準偏差) と得られた。これは  $^{14}\text{C}$  年代値 to 換算すると  $\pm 13$  年に相当する。すなわち、 $^{14}\text{C}$  の計数を 40 万個 to ためるような測定では、任意 of 1 個 of 試料 of 測定 with 可能 to ばらつき of の範囲は  $\pm 13$  年程度である。

その後 to 繰り返した試験では、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  比 of 相対誤差は  $\pm 0.2\sim\pm 0.4\%$  と得られている。一方、同時に測定される  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  の相対誤差は平均的に  $\pm 0.06\%$  と得られている (表 3)。最新型 AMS システム with 測定した  $\delta^{13}\text{C}$  を安定同位体比測定専用 of 質量分析計 (Finnigan MAT-252) with 測定した  $\delta^{13}\text{C}$  と比較して 図 6 に示す。ここで、 $\delta^{13}\text{C}$  は試料および標準体 of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比 to 用いて後述 of 式 (5) with 定義される。Finnigan MAT-252 with 測定される  $\delta^{13}\text{C}$  の誤差は  $\pm 0.1\%$  と推定されている。一方、最新型 AMS システム to により測定される  $\delta^{13}\text{C}$  の誤差は、 $\pm 0.1\sim\pm 0.9\%$

と変動する。これは、試料調製 of 過程 or 同位体比 of 測定中 to における同位体効果 by によると考えられる。炭素同位体分別 of 補正は、最新型タンデトロン AMS システム to により測定される  $\delta^{13}\text{C}$  to 用いて行っている。

### 3.3.2 $^{14}\text{C}$ 年代測定 of 誤差

名古屋大学 to 設置された旧型タンデトロン AMS システム<sup>1)-3)</sup>は、1983 年から定常的に  $^{14}\text{C}$  測定 to 用いられてきたが、この装置 by による  $^{14}\text{C}$  年代測定 of 誤差と最新型タンデトロン AMS システム by による誤差を比較して 図 7 に示す。測定誤差は、図 7 of 下図では  $^{14}\text{C}$  年代が 10 000 BP より若い部分 to 示した。10 000 BP より若い年代 with  $^{14}\text{C}$  年代 of 誤差は、旧型システムでは  $\pm 50\sim\pm 90$  年であるが、最新型システムでは  $\pm 20\sim\pm 40$  年と小さくなっている。また、20 000 BP を超える古い年代では、最新型システムは旧型システム to 比べて誤差はずっと小さい。このように、最新型システム with 誤差が小さくなった理由は、最新型システムでは  $^{14}\text{C}$  の検出効率が向上したため  $^{14}\text{C}$  計数 to に基づく統計誤差が小さくなったこと、および装置が安定して  $^{14}\text{C}$  測定 of 再現性がよくなったためである。今後、最新型システム to 利用した高精度  $^{14}\text{C}$  測定 of のさまざまな分野 to への応用が期待される。なお、 $^{14}\text{C}$  年代 to については、あと with 簡単にふれ

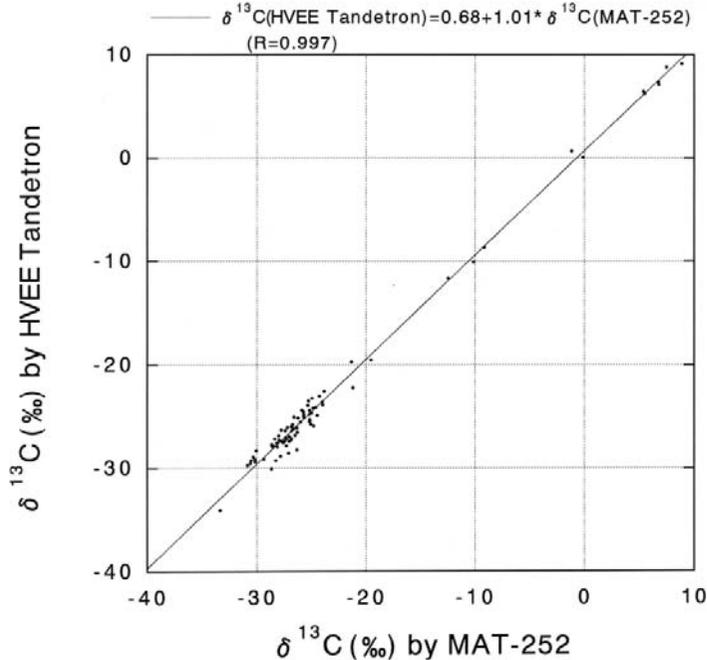


図6 最新型タンデトロン AMS システムおよび安定同位体測定用質量分析計 (MAT-252) で測定された  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  の比較

る<sup>6)</sup>。 $^{14}\text{C}$ 年代の表記で、年数を示す数字の後に付けたBPは $^{14}\text{C}$ 年代であることを示す記号であり、他の年代測定法で得られた年代の表記には通常は用いられない。10 000 BPは、特に西暦1950年を起点として定め、この起点から過去に遡って数えた $^{14}\text{C}$ 年代が1万年であることを意味する。

### 3・3・3 IAEA standard の測定による正確度の検定

正確度の検定として、 $^{14}\text{C}$ 濃度が既知の物質8個について測定した例を図8の上図に示す。これらの8個の試料は国際原子力機関(IAEA)から提供される標準物質(C1～C8)である。それぞれの標準試料は、次のようにさまざまな炭素含有物質からできている。すなわち、C1：大理石、C2：石灰華、C3：セルロース、C4：樹木、C5：樹木、C6：ショ糖、C7：シュウ酸、C8：シュウ酸、である。図8の上図に

は、全世界の $^{14}\text{C}$ 実験室での測定結果から決定された $^{14}\text{C}$ 濃度(既知 $^{14}\text{C}$ 濃度)と最新型タンデトロン AMS システムを用いて測定した $^{14}\text{C}$ 濃度を比較して示す。両者の一致はよいことがわかる。なお、 $^{14}\text{C}$ 濃度の単位としてはpMC(percent modern carbon)が使われている。これは、試料の $^{14}\text{C}$ 濃度を標準 $^{14}\text{C}$ 初期濃度で除した比を100倍して百分率で示したものである(詳細は、後述の説明を参照されたい)。図8の下図には、C2、C3、C5～C8の試料について、測定値から既知濃度を差し引いて、それを既知濃度で除した値を示した。両者は、ほぼ0.5%のずれ幅内で一致していることがわかる。

また、 $^{14}\text{C}$ をまったく含まないはずの大理石試料(C1； $^{14}\text{C}$ 濃度： $-0.02\sim 0.02$  pMC)について、今回の測定では有限の $^{14}\text{C}$ 濃度(0.08～0.2 pMC； $^{14}\text{C}$ 年代に換算すると47 000～50 000 BP)を得ている。これは、試料処理の際に、

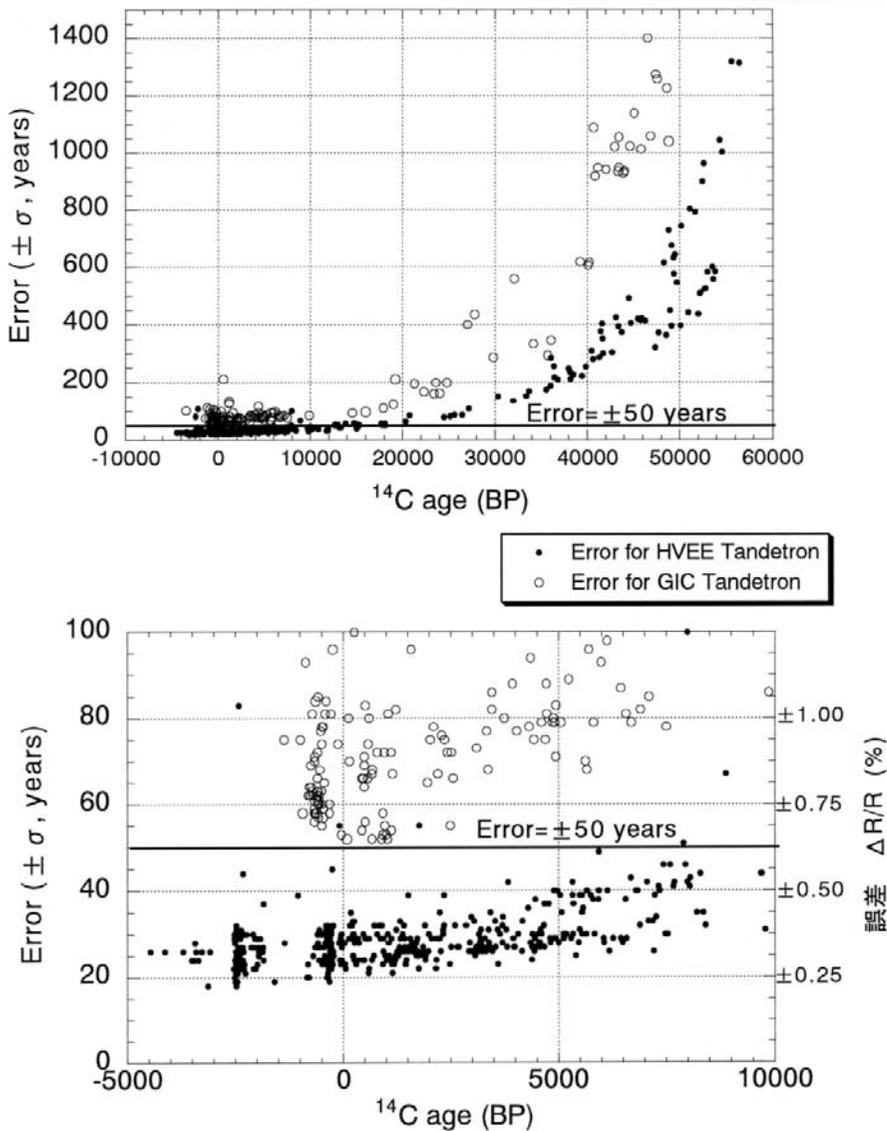


図7 最新型および旧型タンデトロン AMS システムによる $^{14}\text{C}$  年代測定の誤差の比較

現代炭素による試料炭素の汚染が無視できないためであり、この汚染をできる限り押さえることが名古屋大学 AMS 施設の研究課題の一つである。

#### 3・3・4 $^{14}\text{C}$ バックグラウンド

日本国内で購入したグラファイト粉末 ( $^{14}\text{C}$

を含まない dead carbon) について最新型タンデトロン AMS システムを用いて $^{14}\text{C}$  濃度を測定した結果を図 9 に示す。2000年 9月にビームラインを再調整して、静電デフレクタのスリット幅、 $^{14}\text{C}$  検出器の $^{14}\text{C}$  選別ゲート幅を狭く取るなどして $^{14}\text{C}$  選別の条件をきつくした。この

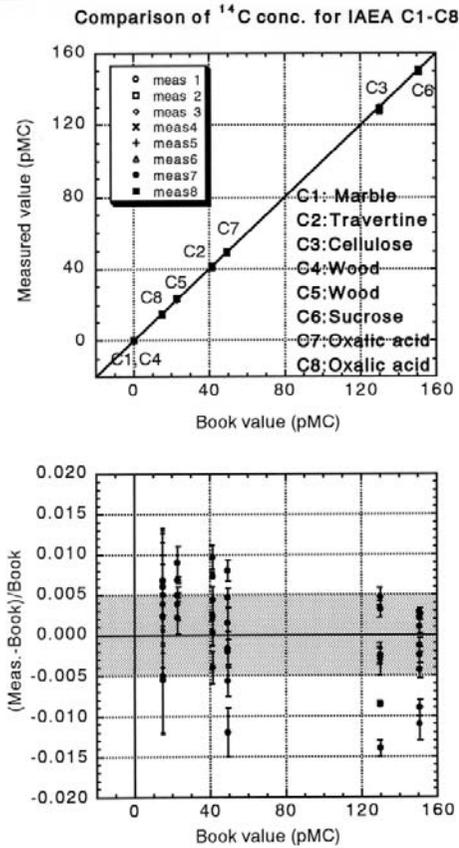


図8 最新型タンデトロン AMS システムによる IAEA から提供されている <sup>14</sup>C 標準体の測定結果  
 上：測定値と認知されている値との比較  
 下：測定値と認知されている値との偏差

調整の前後において、グラファイト粉末を用いて <sup>14</sup>C 濃度を測定した場合の結果について、<sup>14</sup>C 計数を見かけの <sup>14</sup>C 年代に換算して図 9 に示した。調整前を見かけの <sup>14</sup>C 年代が 47 000~50 000 BP なのに対し、調整後は見かけの <sup>14</sup>C 年代が 52 000~53 000 BP 程度に古くなり、<sup>14</sup>C バックグラウンド計数が相対的に減少している。すなわち、最新型タンデトロン AMS システムの <sup>14</sup>C バックグラウンドが低減されたことを示す。

最新型タンデトロン AMS システムでは、<sup>12</sup>C、

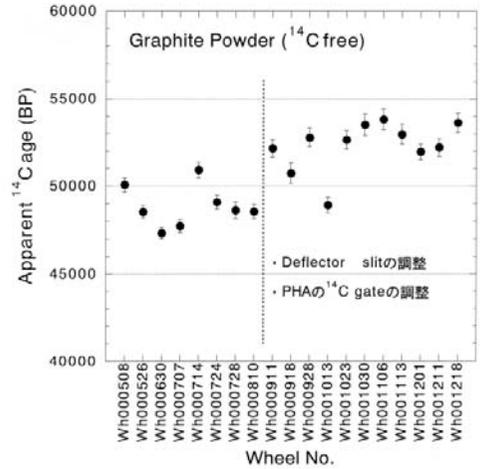


図9 最新型タンデトロン AMS システムの <sup>14</sup>C バックグラウンド  
<sup>14</sup>C を含まないグラファイト粉末について測定されたみかけの <sup>14</sup>C 年代 2000 年 9 月のビームライン調整により <sup>14</sup>C バックグラウンドが低減した。

<sup>13</sup>C、<sup>14</sup>C を同時に測定しているため、イオン源からリコンビネータ部 (図 3) の <sup>12</sup>C、<sup>13</sup>C の軌道を通ってくるバックグラウンドイオンが多いことが予想される。ビームラインを精密に調整してこれらのバックグラウンドイオンを効果的に除去すれば、5 万年前を超える古い年代の測定利用が可能になることが期待できる。

#### 4. <sup>14</sup>C 濃度と <sup>14</sup>C 年代の定義および表示法

##### 4.1 環境中の <sup>14</sup>C と年代測定および炭素循環

<sup>14</sup>C は、地球に降り注ぐ宇宙線の作用により大気中で絶えず形成されている。宇宙線の作用により大気中で二次的に生成される中性子と大気中の窒素原子との核反応 ( $n + ^{14}\text{N} \rightarrow p + ^{14}\text{C}$ ) で生成される。生成速度は、平均的に地表面 1 cm<sup>2</sup>あたり毎秒 2 個程度とされる<sup>39)</sup>。いったん <sup>14</sup>CO に酸化されたあと、数か月をかけて徐々に <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> に酸化される<sup>40)</sup>。二酸化炭素になったあとは、安定な炭素からなる二酸化炭素 (<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>) とよく混合して、ほぼ一定濃度 (炭素同位体比が一定になった状態) で大気中に存在

する。 $^{14}\text{C}$ は $5730 \pm 40$ 年の半減期で放射壊変して消滅する。大気中の二酸化炭素の $^{14}\text{C}$ 濃度は、宇宙線による生成と放射壊変による減少の速度が釣り合ってほぼ一定の状態になっている。大気中の二酸化炭素は光合成により植物体に取り込まれるが、 $^{14}\text{C}$ も一定の割合で取り込まれる。また、食物連鎖により動物体にも取り込まれる。植物体が枯れ、動物体が死亡すると、 $^{14}\text{C}$ は新たに取り込まれることがなくなり、それらの遺体の中に含まれる $^{14}\text{C}$ は、時間の経過に従って規則正しく減少する。この減少の割合を正確に測定することで、動植物遺体が死亡してからの経過年代が推定できる。これが考古学や地質学で利用されている $^{14}\text{C}$ 年代測定法の原理である。

$^{14}\text{C}$ は、また1950年代の終わりから1960年代の初期にかけて米ソにより競争して実施された大気圏内の核実験の際に生成され、対流圏内での $^{14}\text{C}$ 濃度は元のほぼ2倍になった。成層圏内での $^{14}\text{C}$ 濃度は元の10倍近くになったとされる<sup>41)</sup>。核実験起源の $^{14}\text{C}$ は、短期間にパルス的に成層圏や対流圏内で生成されたため、成層圏や対流圏内の二酸化炭素、海水に溶存する炭素の $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変動を追跡することにより、それらの炭素リザーバー間の炭素循環の研究に利用されてきた<sup>41)</sup>。

また、化石燃料の消費による二酸化炭素などの生成で、地球温暖化ガスの急増が問題化している。化石燃料の原料となる動植物が大気から隔離されて閉鎖系になったあと、 $^{14}\text{C}$ の半減期に比較して十分に時間が経過しているため、 $^{14}\text{C}$ は化石燃料やそれを燃焼してできる二酸化炭素には含まれない。したがって、化石燃料起源の二酸化炭素の増加は、大気中の二酸化炭素の $^{14}\text{C}$ 濃度を希釈する効果（Suess効果）がある。この $^{14}\text{C}$ 濃度の希釈効果は炭素循環の研究に利用されている。

4.2  $^{14}\text{C}$ 濃度に対する炭素同位体分別の補正  
環境中の炭素は、安定同位体 $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ と放射

性同位体 $^{14}\text{C}$ から構成され、現代炭素ではそれらの存在比は、ほぼ

$$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 0.989 : 0.011 : 1.2 \times 10^{-12} \quad (4)$$

である。しかし、厳密にみると、環境中の炭素含有物の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は、図10に示されるように物質の種類によって大きく異なった値（ $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値で $+60 \sim -60\%$ ）<sup>42)</sup>を示す。ここで炭素安定同位体比は、矢石類の化石であり炭酸カルシウムからなるPee Dee Belemnite（PDB）標準体の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比からの偏差として、

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = \left[ \left( \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{spl}} \right) / \left( \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{\text{PDB}} \right) - 1.0 \right] \times 1000 (\%) \quad (5)$$

で定義される。同位体組成は、その物質が合成される前の原料物質の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比と物質合成の化学・生物化学反応過程における同位体分別効果に依存している。また、大気中や海水中などで $\text{CO}_2$ が循環する際に、拡散や同位体交換反応による同位体分別効果も同位体組成の変動幅を大きくする原因になっている。

$^{14}\text{C}$ 年代測定に際して年代値の誤差を $\pm 80$ 年以下に小さくしようとする場合、この炭素同位体分別は無視できない。たとえば、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値が約 $-7\%$ の大気中 $\text{CO}_2$ を用いて光合成を行う陸上植物の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は $-10 \sim -35\%$ の幅をも

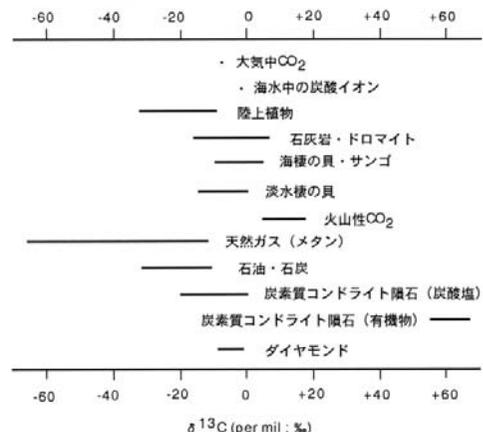


図10 さまざまな炭素含有物の $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ の範囲

つ(図10)。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の場合には、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の2倍の同位体効果(同位体分別)があるため、大気中の $\text{CO}_2$ を用いて光合成を行うそれらの植物の $^{14}\text{C}$ 濃度の初期値は、50%の変動幅を持つことになる。これは、 $^{14}\text{C}$ 年代値に換算すると、ほぼ400年の幅になる。すなわち、 $^{14}\text{C}$ の時計が始動する前にすでに、植物の個体間で最大で400年の年代差があることになる。この $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値は光合成の方式(C3, C4およびCAMサイクル)の違いなど植物の種類に依存し、同一種類では変動の幅はずっと小さく、400年の変動がいつも起こるわけではない。しかし、この例からもいえるように、 $^{14}\text{C}$ 年代値の正確度を高くしようとする場合には、この同位体分別の補正は不可欠である。

炭素同位体分別の補正とは、試料によって異なる $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 値をある一定値に規格化することである。この一定値としては、 $^{14}\text{C}$ 年代測定研究の歴史的な経緯から樹木の平均的な値である $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -25\%$ が採用されている。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ が一般に異なる植物片やその原料となる大気 $\text{CO}_2$ は、この補正を行うことによりすべて同じ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を示すことになり、上述のみかけの年代差はなくなる。

最新型タンデトロンAMSシステムでは、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比がともに測定されており(表3)、同時に測定された $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ )を用いて同位体分別の補正を行っている。また、精度の高い $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ を得たい場合には、試料調製の際に分取した $\text{CO}_2$ について、多重コレクター型の $\text{CO}_2$ ガス質量分析計(たとえばFinnigan MAT-252)を用いて $\pm 0.1\%$ 程度の誤差で測定している。

#### 4.3 $^{14}\text{C}$ 濃度および $^{14}\text{C}$ 年代の表示法

$^{14}\text{C}$ 年代測定法では、試料の現時点での $^{14}\text{C}$ 濃度のみが測定される。試料が合成されたときに安定な炭素とともに含まれていた $^{14}\text{C}$ の初期濃度については、これを実測することができない。このため、 $^{14}\text{C}$ 初期濃度は一定であったと

仮定して、ある数値を用いる。このように初期濃度を仮定することは、 $^{14}\text{C}$ 年代測定における $^{14}\text{C}$ 年代値の信頼性にかかわる。そこで、巨木の年輪年代(暦年代)を年輪年代測定法で決めて、さらに年輪の $^{14}\text{C}$ 年代を測定することから暦年代と $^{14}\text{C}$ 年代の関係を求める。 $^{14}\text{C}$ 年代測定法では、このデータを用いて、 $^{14}\text{C}$ 年代を暦年代へ較正することが最近では一般的になっている<sup>6)</sup>。 $^{14}\text{C}$ 年代測定法では、この $^{14}\text{C}$ 初期濃度の定義には、米国国立標準・技術研究所(National Institute for Standards and Technology; NIST)から供給されているシュウ酸標準体を用いられる。NISTシュウ酸標準体には、old oxalic acid (HOx I)とnew oxalic acid (HOx II)の $^{14}\text{C}$ 濃度が異なる2種類がある。HOx Iはすでに消費され尽くしNISTからの供給は停止されており、HOx IIのみが購入できる。HOx I( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -19.3\%$ )では、このシュウ酸中の炭素の比放射能( $A_{\text{HOx I}}$ , dps/gC:炭素1g当たりの $^{14}\text{C}$ の放射能強度)を、炭素同位体分別について $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ を $-19.0\%$ に規格化したのち、それを0.95倍し、さらに西暦1950年から測定日までの減衰補正を施したものが標準 $^{14}\text{C}$ 初期濃度 $A_{\text{abs}}$ を表すことに約束されている。標準 $^{14}\text{C}$ 初期濃度は $13.56 \pm 0.07$  dpm/gC ( $0.226 \pm 0.001$  Bq/gC)に相当する<sup>43)</sup>。

一方HOx II( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -17.8\%$ )では、このシュウ酸中の炭素の比放射能 $A_{\text{HOx II}}$ を、炭素同位体分別について $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ を $-25.0\%$ に規格化したのち、それを0.7459倍し、さらに西暦1950年から測定日までの減衰補正を施したものが $A_{\text{abs}}$ と定義される。名古屋大学AMS $^{14}\text{C}$ 施設では、 $^{14}\text{C}$ 濃度の標準体としてHOx IIを主に、HOx Iを従にして用いており、両者を同時に測定する際には、HOx IIとHOx Iから算出される標準 $^{14}\text{C}$ 初期濃度の一致度を調べて、測定の信頼度の指標としている。

既述の炭素同位体分別については、試料炭素の始めの炭素安定同位体比および $^{14}\text{C}$ 濃度をそれぞれ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ )<sub>i</sub>,  $A_i$ とし、この試料炭素が物

理・化学的なプロセスにより同位体分別を経てそれぞれの値が  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_f$  および  $A_f$  に変化したとすると、反応プロセス前後の同位体比には次式が成立するとされる<sup>43)</sup>。

$$(A_f/A_i) = [(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_f / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_i]^2 \quad (6)$$

すなわち、 $^{12}\text{C}$  より核子を2個多く持つ $^{14}\text{C}$  に対する質量効果（同位体分別効果）は、核子を1個多く持つ $^{13}\text{C}$  に対する効果の2乗で与えられる。

式(5)で定義される試料の炭素安定同位体比を、添え字を変えて、さらに変形すると、

$$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{spl}} = (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{spl}}/1000) \cdot (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} \quad (7)$$

となり、式(6)は次のように書き換えられる。

$$(A_f/A_i) = (1 + \delta^{13}\text{C}_f/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_i/1000)^2 \quad (8)$$

そこで、測定年  $t_m$  における標準体 HOx II の比放射能を  $A_{\text{HOx II}}$  とすると、標準 $^{14}\text{C}$  初期濃度  $A_{\text{abs}}$  は上述の定義により次式で与えられる。ここで、HOx II の  $\delta^{13}\text{C}$  値を  $-25\%$  に規格化することになっているため式(8)の  $\delta^{13}\text{C}_f$  に  $-25\%$  を代入した。

$$A_{\text{abs}} = 0.7459A_{\text{HOx II}} \cdot \{(1 - 25/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{HOx II}}/1000)^2\} \cdot \exp[\lambda(t_m - 1950)] \quad (9)$$

$\lambda$  は $^{14}\text{C}$  の壊変定数であり、 $^{14}\text{C}$  の半減期  $T_{1/2}$  を用いて、

$$\lambda = \ln(2)/T_{1/2} \quad (10)$$

と表される。標準体として HOx I を用いる場合には、 $\delta^{13}\text{C}$  値を  $-19\%$  に規格化することになっているため式(8)の  $\delta^{13}\text{C}_f$  に  $-19\%$  を代入して、

$$A_{\text{abs}} = 0.95A_{\text{HOx I}} \cdot \{(1 - 19/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{HOx I}}/1000)^2\} \cdot \exp[\lambda(t_m - 1950)] \quad (11)$$

と得られる。また、測定年  $t_m$  における試料の比放射能を  $A_{\text{spl}}$  とすると、炭素安定同位体比を  $-25\%$  に規格化した、試料の生成年  $t_p$  あるいは試料の採取年  $t_s$  時点の比放射能  $A_{\text{splN}}$  は、そ

れぞれ

$$A_{\text{splN}}(t_p) = A_{\text{spl}} \cdot \{(1 - 25/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{spl}}/1000)^2\} \cdot \exp[\lambda(t_m - t_p)] \quad (12)$$

$$A_{\text{splN}}(t_s) = A_{\text{spl}} \cdot \{(1 - 25/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{spl}}/1000)^2\} \cdot \exp[\lambda(t_m - t_s)] \quad (13)$$

と得られる。試料および標準体の比放射能の経年変化の模式図を図11に示す。

次に、試料の同位体分別補正を施した $^{14}\text{C}$  濃度は、 $A_{\text{splN}}$  の標準 $^{14}\text{C}$  初期濃度  $A_{\text{abs}}$  に対する比  $R_{\text{splN}}$  として次式で与えられる。

$$R_{\text{splN}}(t_p) = [A_{\text{splN}}(t_p) / A_{\text{abs}}] = [A_{\text{spl}} / (0.7459A_{\text{HOx II}})] \cdot \{(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{HOx II}}/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{spl}}/1000)^2\} \cdot \exp[\lambda(1950 - t_p)] \quad (14)$$

$$R_{\text{splN}}(t_s) = [A_{\text{splN}}(t_s) / A_{\text{abs}}] = [A_{\text{spl}} / (0.7459A_{\text{HOx II}})] \cdot \{(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{HOx II}}/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{spl}}/1000)^2\} \cdot \exp[\lambda(1950 - t_s)] \quad (15)$$

一方 $^{14}\text{C}$  年代測定では、まず、西暦1950年の時点における、炭素安定同位体比を  $-25\%$  に規格化した試料の $^{14}\text{C}$  濃度  $A_{\text{splN}}(1950)$  が算出される。次に標準 $^{14}\text{C}$  初期濃度  $A_{\text{abs}}$  (式(9))を用いて、試料の $^{14}\text{C}$  年代  $t_{\text{corr}}$  は以下のように算出される。

$$A_{\text{splN}}(1950) = A_{\text{spl}} \cdot \{(1 - 25/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{spl}}/1000)^2\} \cdot \exp[\lambda(t_m - 1950)] \quad (16)$$

$$A_{\text{splN}}(1950) = A_{\text{abs}} \cdot (1/2)^{t_{\text{corr}}/T_{1/2}} \quad (17)$$

$$t_{\text{corr}} = - (T_{1/2} / \ln(2)) \cdot \ln \{ [A_{\text{spl}} / (0.7459A_{\text{HOx II}})] \cdot \{(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{HOx II}}/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{spl}}/1000)^2\} \} \quad (18)$$

式(18)では、測定年  $t_m$  に関する補正項は消去される。 $t_{\text{corr}}$  は、炭素同位体分別の補正が施

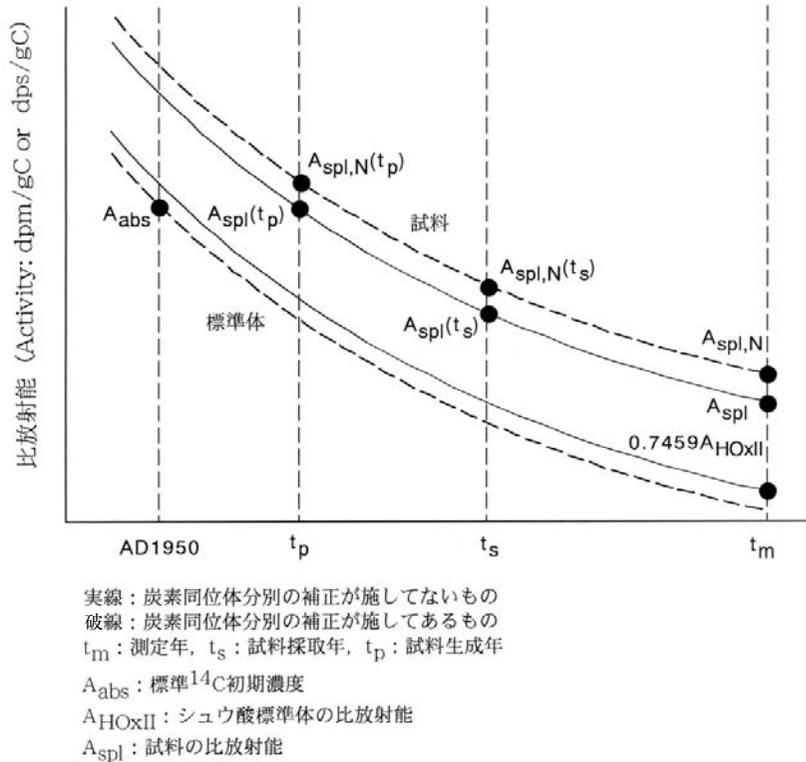


図11 試料および標準体の比放射能の経年変化

された $^{14}C$ 年代 (conventional  $^{14}C$  age) を示す<sup>6)</sup>。西暦1950年における試料の $^{14}C$ 濃度から $^{14}C$ 年代が算出されるため、西暦1950年が $^{14}C$ 年代を数える起点年となる。

試料の同位体分別の補正を施した $^{14}C$ 濃度は、次式で定義される $\Delta^{14}C$ を用いて千分率 (permil) で表示される。

$$\Delta^{14}C(t_p) = (R_{spl,N}(t_p) - 1.0) \times 1000 \quad (\%) \quad (19)$$

$$\Delta^{14}C(t_s) = (R_{spl,N}(t_s) - 1.0) \times 1000 \quad (\%) \quad (20)$$

一方、試料について同位体分別の補正を行わない場合の比放射能  $A_{spl}$ ,  $^{14}C$  濃度  $R_{spl}$  および千分率による表示は、

$$A_{spl}(t_p) = A_{spl} \cdot \exp[\lambda(t_m - t_p)] \quad (21)$$

$$A_{spl}(t_s) = A_{spl} \cdot \exp[\lambda(t_m - t_s)] \quad (22)$$

$$R_{spl}(t_p) = [A_{spl} / (0.7459A_{HOxII})] \cdot [(1 + \delta^{13}C_{HOxII} / 1000)^2 / (1 - 25 / 1000)^2] \cdot \exp[\lambda(1950 - t_p)] \quad (23)$$

$$R_{spl}(t_s) = [A_{spl} / (0.7459A_{HOxII})] \cdot [(1 + \delta^{13}C_{HOxII} / 1000)^2 / (1 - 25 / 1000)^2] \cdot \exp[\lambda(1950 - t_s)] \quad (24)$$

および

$$\delta^{14}C(t_p) = (R_{spl}(t_p) - 1.0) \times 1000 \quad (\%) \quad (25)$$

$$\delta^{14}C(t_s) = (R_{spl}(t_s) - 1.0) \times 1000 \quad (\%) \quad (26)$$

で与えられる。 $R_{spl}$ ,  $R_{spl,N}$  を100倍して百分率

(percent modern carbon; pMC) で表示することもある。試料について炭素同位体分別の補正を行うか否かは、試料の種類に依存する。大気中の CO<sub>2</sub> が別の炭素リザーバーに移行するとき、同位体分別が規則的に起きていれば、同位体分別の補正は意味を持つ。しかし、炭素同位体組成比が異なる 2 組以上の炭素源が任意の割合で混合した場合には、同位体分別の補正は意味を失う。炭素同位体分別の補正は試料の種類によって使い分けることになる。同位体分別の補正や<sup>14</sup>C 濃度の表示方法については文献 43, 44 を参照されたい。<sup>14</sup>C 濃度は、さまざまな方法で表示される。引用されるときに混乱が生じないように、報告の際には、同位体分別の補正の有無などを含めてどの段階の<sup>14</sup>C 濃度で示しているかを必ず明示するべきである。

AMS <sup>14</sup>C 測定の場合には、試料炭素の比放射能  $A$  の代わりに、炭素同位体比 <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C が測定される。しかし、標準体の比放射能に対する試料の比放射能の比は <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C の比とほぼ一致する。すなわち、

$$\begin{aligned} A_{\text{spl}}/A_{\text{HOx II}} &= \left\{ \frac{{}^{14}\text{C}}{({}^{14}\text{C} + {}^{13}\text{C} + {}^{12}\text{C})} \right\}_{\text{spl}} / \\ &\quad \left\{ \frac{{}^{14}\text{C}}{({}^{14}\text{C} + {}^{13}\text{C} + {}^{12}\text{C})} \right\}_{\text{HOx II}} \\ &\equiv ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{spl}} / ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{HOx II}} \\ &\quad \cdot \left\{ 1 + ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{HOx II}} - ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{spl}} \right\} \\ &\equiv ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{spl}} / ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{HOx II}} \end{aligned} \quad (27)$$

と近似できる。この近似は天然の炭素試料についてはよい近似である。これまでに得られた式 (14), (15), (18), (23) および (24) の  $A_{\text{spl}}/A_{\text{HOx II}}$  は  $({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{spl}} / ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{HOx II}}$  で置き換えると AMS により測定される値になる。

<sup>14</sup>C 濃度の測定誤差は、 $({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{spl}} / ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{HOx II}} (=R)$  の誤差  $\Delta R$  で決まる。すなわち、

$$\begin{aligned} \Delta R/R &= \sqrt{\left[ \frac{\Delta ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{spl}}}{({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{spl}}} \right]^2} \\ &\quad + \left[ \frac{\Delta ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{HOx II}}}{({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{HOx II}}} \right]^2 \end{aligned} \quad (28)$$

で与えられる。また、<sup>14</sup>C 年代の誤差  $\Delta t_{\text{corr}}$  は  $\Delta R/R$  を用いて次式で与えられる。

$$\Delta t_{\text{corr}} = (T_{1/2}/\ln(2)) \cdot (\Delta R/R) \quad (29)$$

ここで、式 (28) の第 1 項および第 2 項は、それぞれ試料および HOx II についての <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 比の測定における相対誤差を表す。試料の誤差は<sup>14</sup>C 計数に基づく統計的変動による。<sup>14</sup>C の計数が  $n$  の場合、計数誤差は  $\pm\sqrt{n}$  で与えられる。したがって、相対誤差は  $\pm\sqrt{n}/n = \pm 1/\sqrt{n}$  と得られる。すなわち、<sup>14</sup>C 計数が多いほど計数誤差は小さくなる。一方、標準体については、通常の 1 サイクルの測定では 6 個のターゲットが独立して測定されており、それらのばらつき (再現性) による誤差 ( $\pm 1\sigma$ ) が <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 比の測定誤差として考慮される。すなわち、標準体の誤差としては、計数誤差とばらつき誤差のうち大きい方を誤差として用いる。

放射能測定でも AMS でも、ランダムプロセスである<sup>14</sup>C 計測における統計的なゆらぎがあるため、たとえ同じ装置を用いてまったく同一の炭素試料を測定しても同じ結果になることはない。<sup>14</sup>C 年代測定では、年代値とともに誤差が必ず示されるが、誤差の主要部はこの統計的なゆらぎに基づく誤差 (統計誤差) である。<sup>14</sup>C 年代値に付けられる誤差は、通常は 1 標準偏差 ( $\pm 1\sigma$ ) である。<sup>14</sup>C 計数の統計的ゆらぎの分布は、計数が十分に大きいとガウス分布で近似できる。誤差は確率的な意味を持ち、誤差  $\pm\sigma$  は、まったく同様な測定を繰り返したとき、測定結果がこの誤差内に入る確率が 68.3% であることを意味する。誤差を  $\pm 2\sigma$ ,  $\pm 3\sigma$  にすると確率はそれぞれ 95.4%, 99.7% となる。

## 5. AMS による<sup>14</sup>C 測定に用いられる試料とその処理方法

環境中の<sup>14</sup>C は、安定な <sup>12</sup>C および <sup>13</sup>C とともに、さまざまな炭素リザーバーに分布する。炭素リザーバーとしては、大気圏、生物圏、海洋圏、堆積物圏に大まかに分類される。炭素が各炭素リザーバーを循環するプロセスを解析するうえで、<sup>14</sup>C は化学トレーサとしてきわめて有効である。また、各リザーバーの炭素含有物質に含まれる<sup>14</sup>C は、考古学や地質学試料の<sup>14</sup>C

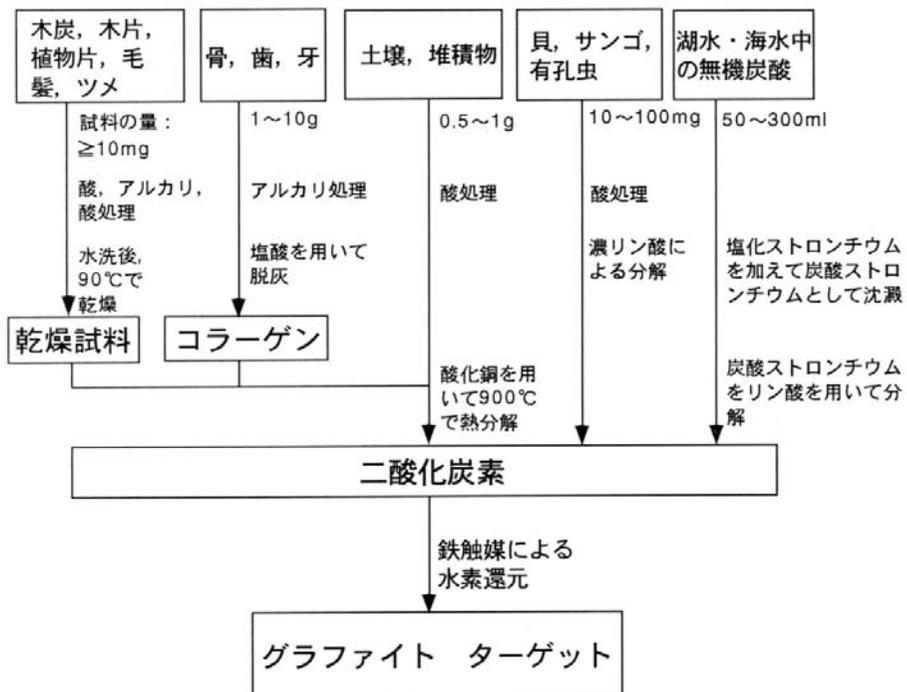


図12 試料調製方法の概要

年代測定に利用されてきた。ここでは、 $^{14}\text{C}$ 年代測定に用いられる試料を例に、試料調製方法の概要を述べる。

$^{14}\text{C}$ 年代測定の対象となる試料は炭素を含有し、その炭素が試料中に固定された後は炭素に関して閉鎖系にあって外界と炭素を交換していないものでなければならない。炭素の交換があると、試料の $^{14}\text{C}$ 濃度の意味が不明確になるためである。

試料として、木片・草片・竹片、木炭・炭化物、泥炭、骨・牙・歯、動物の筋肉・体毛、絹糸・綿糸・紙片、土壌、湖底・海底堆積物、貝殻・サンゴ・プランクトン、淡水・海水中の溶解無機炭酸・有機態炭素、大気中の $\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_4$ 、古代鉄中の炭素<sup>45)</sup>などである。比較的大量に採取できる木片、木炭、泥炭、土壌、貝殻、サンゴなどを除くと、これらの試料の年代測定はAMSの開発によって初めて実用可能になった、

あるいは比較的容易に測定を実施できるようになったといえる。また、AMSにより樹木については、年輪を1年ごとに分割して $^{14}\text{C}$ 濃度の測定を行うことができる。

これらの試料のうち、 $^{14}\text{C}$ 年代測定によく用いられる試料の調製方法の流れを図12に示す。放射能測定の場合と同様にAMSにおいても、採取した生試料を直接測定に用いることはできない。正確な年代値を得るための上述の条件に適合する炭素物質を、生試料から物理的・化学的に選別、抽出して、AMSのイオン源に用いる固体状炭素(グラファイト)を調製する化学操作が不可欠である。図12には、試料の種類、必要とされる生試料のおおよその量、化学処理による汚染の除去方法、試料中の炭素を $\text{CO}_2$ として抽出する方法、 $\text{CO}_2$ からグラファイトを作製する方法が簡単に示されている。試料調製方法の詳細については文献46、47を参照された

表4 AMS法により測定できる主な宇宙線生成放射性同位体測定とその応用研究

放射性同位体	半減期	主な生成機構	応用
$^3\text{H}$	12.26年	$^{14}\text{N}(n,t)^{12}\text{C}$ N,Oの破碎反応	地下水の年齢と流動追跡, トレーサとして医学利用
$^7\text{Be}$	53.3日	N,Oの破碎反応	成層圏-対流圏大気の混合
$^{10}\text{Be}$	$1.5 \times 10^6$ 年	N,Oの破碎反応 岩石表面のSi,Oの 破碎反応	海洋堆積物や氷床の年代測定, 岩石表面照射年代測定, 宇宙線強度変動, 地球磁場強度変動, 太陽活動の変動, 火山帯のマグマの起源
$^{14}\text{C}$	5730年	$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$	各種試料の年代測定, 隕石の落下年代測定, トレーサとして環境中の炭素循環の解析や 医学利用
$^{26}\text{Al}$	$7.1 \times 10^5$ 年	Fe,Arの破碎反応 Al,Siとの核反応	岩石表面照射年代測定, トレーサとして医学利用
$^{32}\text{Si}$	101-172年	Arの破碎反応	地下水の年齢
$^{36}\text{Cl}$	$3.0 \times 10^5$ 年	$^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$ , $^{36}\text{Ar}(n,p)^{36}\text{Cl}$ , Arの破碎反応	隕石の落下年代, 地下水の年齢, 岩石表面照射年代測定, 太陽活動の変動, トレーサとして医学利用
$^{41}\text{Ca}$	$1.0 \times 10^5$ 年	$^{40}\text{Ca}(n,\gamma)^{41}\text{Ca}$	骨などの年代測定, トレーサとして医学利用
$^{53}\text{Mn}$	$3.7 \times 10^6$ 年	Feとの核反応 ( $^{56}\text{Fe}(p,\alpha)^{53}\text{Mn}$ , etc)	年代測定, 宇宙線強度変動
$^{129}\text{I}$	$1.57 \times 10^7$ 年	$^{129}\text{Xe}(n,p)^{129}\text{I}$ , $^{238}\text{U}$ の自発核分裂	年代測定, 火山活動の歴史, 宇宙線強度変動, トレーサとして地下水の流動追跡

い。試料調製に関して注意しておくべきことは、これらの試料調製は操作は比較的簡単であるが、一つ一つの操作をきちんとこなす必要があることである。複数の熟練した操作者が同一物質を処理して作ったグラファイトターゲットの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を測定して比較すると、同じ操作者が作った複数のターゲットでは測定結果は一致がよいが、別な操作者どうしを比較すると系統的にずれる傾向がみられる。最新型タンデトロン AMS では、測定の正確度が向上したため試料調製操作者の癖が読みとれる。これについては、今のところは試料と標準体を同一の操作者が調製することで対処している。

## 6. AMSによる宇宙線生成放射性同位体測定の学際利用

表4に示したように、すでになんらかの宇宙線生成放射性同位体がAMSにより測定され、さまざまな地質学的な研究に利用されている<sup>48)</sup>。主としては年代測定への応用であるが、放射性同位体をトレーサとして利用した医学利用、地質現象・物質循環の解明、あるいは宇宙物理学などへの利用もある。

名古屋大学の旧型タンデトロン AMS システムでは、1982年3月に導入されて以来、 $^{14}\text{C}$ 測定に絞って利用が進められてきた<sup>11)-17), 49)-53)</sup>。タンデトロン AMS を用いて学内・学外の共同利用研究として行われてきた $^{14}\text{C}$ 測定の学際的利用を図13にまとめた。図13の左側は、 $^{14}\text{C}$ を

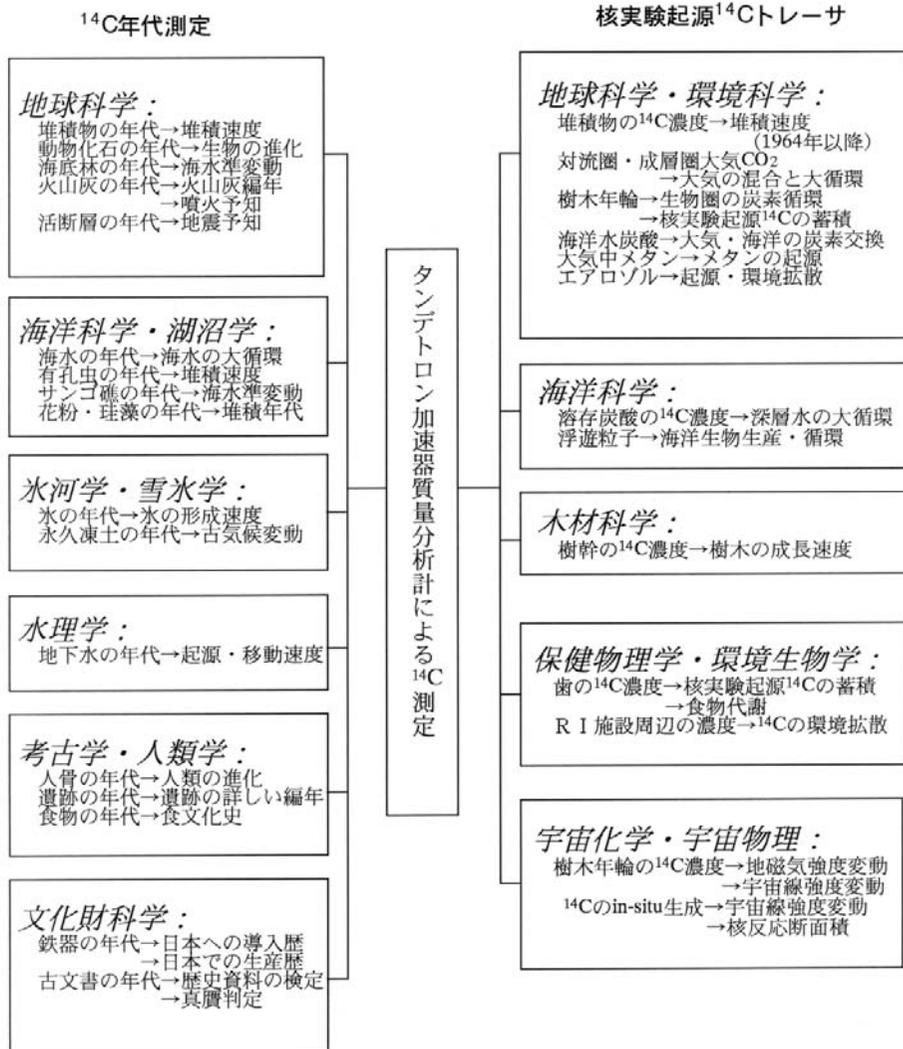


図13 名古屋大学で行われてきた<sup>14</sup>C測定の実例

時計として用いる年代測定に関する応用、図13の右側は<sup>14</sup>Cを化学トレーサとして用いる環境科学分野への応用である。AMSによる<sup>14</sup>C年代測定の応用は、必要な生試料の量が10 mg程度でよいことから、さまざまな試料が測定できるようになり、考古学・文化財科学・地質学試料の年代測定に盛んに利用されている。また環境<sup>14</sup>C濃度測定では、宇宙線により地球大気内で生成された<sup>14</sup>Cの他に、1950年代後半から

1960年代前半に集中して行われた大気圏内の核兵器実験で生成された<sup>14</sup>Cを利用して、地球化学、環境科学、海洋科学、木材科学、保健物理学、食物科学などの分野で利用されている。たとえば、樹木年輪の<sup>14</sup>C濃度を1年ごとに測定し、大気中CO<sub>2</sub>の<sup>14</sup>C濃度の経年変動を明らかにする。また、成層圏大気を大気球を用いたクライオサンプリングシステムで回収し、成層圏大気中のCO<sub>2</sub>とともにその<sup>14</sup>C濃度を調べる。

こうしたデータを基にして、成層圏-対流圏-生物圏-水圏の間の炭素循環を研究する<sup>54)</sup>。また、特殊な利用として次のような例が挙げられる。象牙の輸入は禁止されているが、ロシアで発掘されたマンモスの牙から作成した印材は輸入できる。アフリカ象やインド象の牙から作成した印材は、マンモスの牙から作成した印材と外見上見分けがつかない。しかし、<sup>14</sup>C濃度を測定すれば、両者の区別はたちどころにできる。象牙に関しては、アフリカ象の牙にみられる年輪状の成長線ごとに牙片を採取して<sup>14</sup>C濃度を測定し、それを大気中CO<sub>2</sub>の<sup>14</sup>C濃度の経年変動(核実験による<sup>14</sup>C濃度のパルス的な変動)と比較することにより、象の生年と死亡年を推定する試みも行われている<sup>55)</sup>。食物の原料についても、0.2~1.0 mgの炭素を含む有機物が分離できれば、それが現代の生物から合成されたものか、石炭・石油から合成されたものか、両者の混合であるかが、AMS測定により判別できる。また、大気中のエアロゾルを回収し、その中に含まれる炭素の<sup>14</sup>C濃度と $\delta^{13}\text{C}$ を測定することにより、含有炭素の起源について、現生の植物と化石燃料(<sup>14</sup>Cを含まない、いわゆるdead carbon)の寄与の割合の解析が行われている<sup>56)-58)</sup>。さらに、従来の生化学研究における、いわゆるアイソトープとしての<sup>14</sup>Cトレーサ利用が活発化している。<sup>14</sup>Cでラベルした極微量の化合物を生物に投与し、そのアウトプットを高感度のAMSを用いて測定する方法である<sup>59)-62)</sup>。米国のローレンスリバモア国立研究所では、加速電圧1 MVのタンデム加速器をベースにして開発された小型のAMSシステムを専用にて用いて、<sup>3</sup>Hや<sup>14</sup>Cをトレーサとした生化学、医学的な応用研究が始められている<sup>61)</sup>。

<sup>14</sup>Cや<sup>3</sup>H以外の利用についてもさまざまな研究が実施されている。地表の岩石表面で、石英鉱物中の酸素原子と二次宇宙線の速中性子との核反応で作られる<sup>10</sup>Beの生成頻度と蓄積量から、岩石が地表に露出していた年数を推定する露出年代測定法が地球の古気候に関連した氷

床の消長の研究<sup>63)</sup>に利用されている。トレーサ利用<sup>64)</sup>としては、食物中のアルミニウムがラットの体内に取り込まれるプロセスの研究<sup>65)</sup>に<sup>26</sup>Alが、動物の骨に含まれるカルシウムの交換速度の推定<sup>66)-68)</sup>に<sup>41</sup>Caが利用されている。また、広島原爆にさらされた花崗岩中に残存する<sup>36</sup>Clの濃度の測定から原爆投下の際の放射線量を再評価する研究<sup>69)</sup>、東海村のJOC事故により放出された中性子フラックスの推定のために、事故施設周辺の土壌や薬品類中で生成された<sup>36</sup>Clの濃度測定の研究<sup>70)</sup>、筑波KEKの12 GeV陽子加速器施設において放射線の遮蔽に用いられていたコンクリートブロック中で生成された<sup>36</sup>Clの濃度のブロック中心へ向かっての深度分布を測定し、放射化されたコンクリート遮蔽ブロックの保管・廃棄方法の検討用のデータとするための研究<sup>71)</sup>などが行われている。

## 7. AMSの発展と今後の展望

AMSの発展の歴史をたどると、四つの方向がある。それらは、①AMSによる測定がさまざまな放射性同位体に拡張されること、②装置の改良による測定の正確度・精度の向上、測定効率の向上、測定に必要な試料の微量化、③装置の小型化、操作の簡便化、④AMSと他の分析機器を接続することにより今まで不可能であった分析を可能にすること、である。

さまざまな放射性同位体への拡張に関しては、表1と表4に示した放射性同位体の他にも多くの放射性同位体が試みられている。たとえば、<sup>59</sup>Ni、<sup>63</sup>Ni、<sup>60</sup>Fe、<sup>90</sup>Sr、<sup>126</sup>Snなどである。測定精度・測定効率の向上については、本稿で紹介したように、名古屋大学に導入したオランダHVEE社製の最新型タンデトロンAMSでは、<sup>14</sup>C年代測定が $\pm 20 \sim \pm 30$ 年の誤差で可能であり、手間のかかる試料調製をこなしてターゲットさえ準備できれば年間3000個の試料が測定可能とされる。また、米国ローレンスリバモア国立研究所では、年間10000個以上の試料の測定が実施されている<sup>72)</sup>。AMSの小型化に関し

ては、加速電圧500 kV のタンデム加速器をベースにした AMS が NEC 社から市販されており、すでに数台が研究機関に設置され稼働を開始している。さらに、野心的な試みとして、スイスの ETH 大学では、加速電圧 200 kV 以下のタンデム加速器を用いて<sup>14</sup>C 測定を行うシステムの開発が進められている。装置全体の大きさは、2 × 3 m<sup>2</sup>で計画されており、開発が実現すれば、小さな実験室の片隅で AMS <sup>14</sup>C 測定が可能となる。AMS と接続する分析機器としては、ガスクロマトグラフや二次イオン質量分析(Secondary Ion Mass Spectrometry)装置がある。AMS にガスイオン源を設置し、ガスクロマトグラフから導入した試料ガスを直接イオン化する<sup>73)</sup>。また、二次イオン質量分析(SIMS)と AMS を結合した SIMS-AMS が検討されている。セシウムイオン源で、不均質な試料を二次元的にスキャンして、生成される二次イオンに含まれる特定の極微量同位体を高感度で定量する。たとえば、半導体中に存在する極微量の不純物を同位体に分けて、平面上の分布や深度分布を測定することができる。実際、シリコン結晶に注入された<sup>31</sup>P, <sup>75</sup>As, <sup>65</sup>Cu, <sup>60</sup>Ni の深度分布が米国 North Texas 大学で測定されている<sup>74)</sup>。また、生体組織試料中の<sup>14</sup>C 濃度の二次元マッピングを取ることで、<sup>14</sup>C トレーサを用いた医学利用が考えられる。さらに、カナダの Toronto 大学では、鉄隕石中の金、プラチナ、イリジウム、オスミウムなどの金属元素の存在量が数百 ppb のレベルで測定されている<sup>75)</sup>。このような新たな研究分野の発展が指向されている。

## 8. おわりに

最新型タンデトロン AMS システムの開発とともに<sup>14</sup>C 測定は新時代に入ったといえる。測定に必要な炭素試料の量が 0.2~1 mg でよいこと、<sup>14</sup>C 年代測定の誤差を ±20~±30 年まで小さくできること、年間 3 000 個の測定能力を持つこと、などの特徴により、さまざまな関連分

野で飛躍的な研究発展が期待される。考古学や地質学分野における高精度、高正確度の<sup>14</sup>C 年代測定はもちろんのこと、さまざまな放射性同位体を用いた地質年代測定の利用が活発になるであろう。

本稿でも紹介したように最近では、ごく微量の試料で放射性同位体の濃度を正確に測定できる AMS 法を医学、薬学、農学分野の放射性トレーサ実験に利用する研究が開始されている。AMS 法では、放射能測定法に比較して取り扱うべき放射性同位体の量や濃度が大幅に低くてすむため、放射線被曝の危険や放射性廃棄物の量を減らすことができる。今後、AMS 法の最大の特徴である高感度分析を生かして、医学、薬学、農学分野のトレーサ実験への応用が発展するものと期待される

## 謝 辞

本稿をまとめるにあたり、2002年9月9~13日に名古屋大学にて開催された第9回加速器質量分析国際会議の要旨集から多くの発表論文を引用した。国際会議の議事録は、2003年に、Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B の special issue として刊行される予定である。

## 文 献

- 1) Nakamura, T., Nakai, N., Sakase, T., Kimura, M., Ohishi, S., Taniguchi, M. and Yoshioka, S.: Direct detection of radiocarbon using accelerator techniques and its application to age measurements, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 1716-1723 (1985)
- 2) 中村俊夫, 中井信之: 放射性炭素年代測定法の基礎—加速器質量分析法に重点を置いて, 地質学論集, **29**, 83-106 (1988)
- 3) 中村俊夫: 加速器質量分析 (AMS) 法による<sup>14</sup>C 年代測定の高精度化および正確度向上の検討, 第四紀研究, **34**, 173-185 (1995)
- 4) 中村俊夫: 加速器質量分析 (AMS) による宇宙線生成放射性同位体の測定と若い地質年代測定

- への応用, 地質学論集, **49**, 121-136 (1998)
- 5) Nakamura, T., Niu, E., Oda, H., Ikeda, A., Minami, M., Takahashi, A. H., Adachi, M., Pals, L., Gott dang, A. and Suya, N.: The HVEE Tandetron AMS system at Nagoya University, *Nucl. Instr. Meth.*, **B172**, 52-57 (2000)
  - 6) 中村俊夫: 放射性炭素年代とその高精度化. 第四紀研究, **40**, 445-495 (2001)
  - 7) 山越和雄: “低レベル放射線計測”, 共立全書 230, 215 pp. 東京 (1980)
  - 8) Muller, R. A.: Radioisotope dating with a cyclotron, *Science*, **196**, 489-494 (1977)
  - 9) Nelson, D. E., Korteling, R. G. and Stott, W. R.: Carbon-14: direct detection at natural concentrations, *Science*, **198**, 507-508 (1977)
  - 10) Bennett, C. L., Beukens, R. P., Clover, M. R., Gove, H. E., Libbert, R. B., Litherland, A. E., Purser, K. H. and Sondheim, W. E.: Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: negative ions provide the key, *Science*, **198**, 508-510 (1977)
  - 11) 名古屋大学年代測定資料研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, II, 122 pp. (1991)
  - 12) 名古屋大学年代測定資料研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, III, 162 pp. (1992)
  - 13) 名古屋大学年代測定資料研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, IV, 224 pp. (1993)
  - 14) 名古屋大学年代測定資料研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, V, 268 pp. (1994)
  - 15) 名古屋大学年代測定資料研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, VI, 265 pp. (1995)
  - 16) 名古屋大学年代測定資料研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, VII, 321 pp. (1996)
  - 17) 名古屋大学年代測定資料研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, VIII, 271 pp. (1997)
  - 18) Reden, K. F., Schneider, R. J., Cohen, G. J. and Jones, C. G.: Performance characteristics of the 3 MV tandetron AMS system at the National Ocean Sciences AMS facility, *Nucl. Instr. Meth.*, **B92**, 7-11 (1994)
  - 19) Mous, D. J. W., Gott dang, A. and van der Plicht, J.: Status of the first HVEE  $^{14}\text{C}$  AMS in Groningen, *Nucl. Instr. Meth.*, **B92**, 12-15 (1994)
  - 20) Nadeau, M., -J. Schleicher, M., Grootes, P. M., Erlenkeuser, H., Gott dang, A., Mous, D. J. W., Sarnthein, J. M. and Willkomm, H.: The Leibniz-Labor AMS facility at the Christian-Albrechts University, Kiel, Germany, *Nucl. Instr. Meth.*, **B123**, 22-30 (1997)
  - 21) Aramaki, T., Mizushima, T., Mizutani, Y., Yamamoto, T., Togawa, O., Kabuto, S., Kuji, T., Gott dang, A., Klein, M., and Mous, D. J. W.: The AMS facility at the Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI), *Nucl. Instr. Meth.*, **B172**, 18-23 (2000)
  - 22) Kim, J. C., Lee, C. H., Kim, I. C., Park, J. H., Kang, J., Cheoun, M. K., Kim, Y. D. and Moon, C. B.: A new AMS facility in Korea, *Nucl. Instr. Meth.*, **B172**, 13-17 (2000)
  - 23) Bronk Ramsey, C. and Hedges, R. E. M.: Status of the new AMS at Oxford. Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 54 (2002)
  - 24) Imamura, M., Hashimoto, Y., Yoshida, K., Yamane, I., Yamashita, H., Inoue, T., Tanaka, S., Nagai, H., Honda, M., Kobayashi, K., Takaoka, N. And Ohba, Y.: Tandem accelerator mass spectrometry of  $^{10}\text{Be}/^{9}\text{Be}$  with internal beam monitor method, *Nucl. Instr. Meth.*, **B5**, 211-216 (1984)
  - 25) 永井尚生, 今村峯雄, 小林紘一, 吉田邦夫, 大橋英雄, 山下 博: 加速器質量分析による $^{10}\text{Be}$ と $^{26}\text{Al}$ の測定, 質量分析, **39**(6), 315-328 (1984)
  - 26) Kobayashi, K., Hatori, S. and Nakano, C.: AMS system at the University of Tokyo, *Nucl. Instr. Meth.*, **B92**, 31-34 (1994)
  - 27) Kume, H., Shibata, Y., Tanaka, A., Yoneda, M., Kumamoto, Y., Uehiro, T. And Morita, M.: The AMS facility at the National Institute for Environmental Studies (NIES), Japan, *Nucl. Instr. Meth.*, **B123**, 31-33 (1997)
  - 28) Xu, S., Ito, S., Iwatsuki, T., Abe, M. and Watanabe, M.: A new AMS facility at the JNC Tono Geoscience Center, Japan, *Nucl. Instr. Meth.*, **B172**, 8-12 (2000)

- 29) Nagashima, Y., Seki, R., Takahashi, T. and Arai, D.: Status of the  $^{36}\text{Cl}$  AMS system at the University of Tsukuba, *Nucl. Instr. Meth.*, **B172**, 129-133 (2000)
- 30) Nakamura, M., Tazawa, Y., Matsumoto, H., Hirose, M., Ogino, K.: Status of the Kyoto University AMS system, *Nucl. Instr. Meth.*, **B172**, 124-128 (2000)
- 31) Mitarai, S., Kanegae, Y., Tanaka, K., Morikawa, H., Maeda, T., Noro, T. and Morinobu, S.: Improvement of beam optics at Kyushu University, Abstracts of AMS-9 Int. Conf., Sep.9-13, Nagoya, Japan, 146 (2002)
- 32) Bertsche, K. J., Karadi, C. A., Muller, R. A. and Paulson, G. C.: Detection of radiocarbon in the cyclotron, *Nucl. Instr. Meth.*, **B52**, 398-404 (1990)
- 33) Chen, M. B., Li, D. M., Xu, S. L., Chen, G. S., Shen, L. G., Zhang, Y. J., Lu, X. S., Zhang, W. Y., Zhang, Y. X. and Zhong, Z. K.: The successful SINR mini cyclotron AMS for  $^{14}\text{C}$  dating, *Nucl. Instr. Meth.*, **B29**, 213-216 (1994)
- 34) Middleton, R., Klein, J. and Fink, D.: *Nucl. Instr. Meth.*, **B43**, 231-239 (1989)
- 35) 今村峯雄, 永井尚生, 小林絃一: 加速器質量分析, 質量分析, **39** (6), 283-300 (1991)
- 36) Geyh, M. A. and Schleicher, H.: Absolute age determination, 503 pp. Springer-Verlag (1990)
- 37) 今村峯雄: “新実験化学講座, 核・放射線”, 14巻, pp. 396-415, 丸善, 東京 (1992)
- 38) Tuniz, C., Bird, J. R., Fink, D. and Herzog, G. F.: Accelerator mass spectrometry - Ultrasensitive analysis for global science, 371 pp. CRC press (1998)
- 39) O'Brien, K.: Secular variations in the production of cosmogenic isotopes in the earth's atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **84**, 423-431 (1988)
- 40) Rom, W., Brenninkmeijer, C. A. M., Ramsey, C. B., Kutschera, W., Priller, A., Puchegger, S., Rockmann, T., and Steier, P.: Methodological aspects of atmospheric  $^{14}\text{CO}$  measurements with AMS, *Nucl. Instr. Meth.*, **B172**, 530-536 (2000)
- 41) Nydal, R.: Further investigation on the transfer of radiocarbon in nature, *J. Geophys. Res.*, **73**, 3617-3635 (1968)
- 42) 木越邦彦: 放射性炭素による年代測定, “新実験化学講座, 宇宙地球科学”, 第10巻, pp. 337-351, 丸善 (1976)
- 43) Mook, W. G. and van der Plicht, J.: Reporting  $^{14}\text{C}$  activities and concentrations, *Radiocarbon*, **41**, 227-239 (1999)
- 44) Stuiver, M. and Polach, H. A.: Discussion: Reporting of  $^{14}\text{C}$  data, *Radiocarbon*, **19**, 355-363 (1977)
- 45) Nakamura, T., Hirasawa, M. and Igaki, K.: AMS radiocarbon dating of ancient oriental iron artifacts at Nagoya University, *Radiocarbon*, **37** (2), 629-636 (1995)
- 46) 中井信之: 放射性炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) 年代測定法, “第四紀試料分析法 (1) 試料調査法”, pp.56-58, 日本第四紀学会編 (1993)
- 47) Kitagawa, H., Masuzawa, T., Nakamura, T. and Matsumoto, E.: A batch preparation method of graphite targets with low background for AMS  $^{14}\text{C}$  measurements, *Radiocarbon*, **35** (2), 295-300 (1993)
- 48) Fifield, L. K., Fink, D., Sie, S. H., Tuniz, C. (eds.): Proc. 7th Int. Conf. on AMS, Canberra-Sydney, Sep 27-Oct 1, 1993, *Nucl. Instr. Meth.*, **B92**, 524 (1994)
- 49) 名古屋大学年代測定資料研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, IX, 335 pp. (1998)
- 50) 名古屋大学年代測定資料研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, X, 247 pp. (1999)
- 51) 名古屋大学年代測定資料研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XI, 243 pp. (2000)
- 52) 名古屋大学年代測定総合研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XII, 223 pp. (2001)
- 53) 名古屋大学年代測定総合研究センター: 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XIII, 241 pp. (2002)
- 54) Nakamura, T., Nakazawa, T., Honda, H., Kitagawa, H., Machida, T., Ikeda, A. and Matsumoto, E.: Seasonal variations in  $^{14}\text{C}$  concentrations of stratospheric  $\text{CO}_2$  measured with accelerator mass spectrometry, *Nucl. Instr. Meth.*, **B92**, 413-416 (1994)

- 55) Sideras-Haddad, E. and Brown, T. A.: Dating studies of elephant tusks from the Kruger National Park—South Africa using accelerator based mass spectrometry, Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 173 (2002)
- 56) Buchholz, B. A., Lovell, M. A., Robertson, J. D., Xie, C. and Markesbery, W. R.: Determining the date of formation of senile plaques and neurofibrillary tangles in the Alzheimer's disease brain with bomb pulse carbon, Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 120-121 (2002)
- 57) Endo, M., Yoshinaga, J., Yanagisawa, Y., Yoneda, M., Shibata, Y. and Morita, M.: Application of  $^{14}\text{C}$  in airborne particulates for pollution source analysis, Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 249 (2002)
- 58) Kawamura, H., Matsuoka, N., Momoshima, N. and Nakamura, T.: Regional characteristics of radiocarbon concentration and sulfur isotopic composition in aerosols collected at Fukuoka, Japan, Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 248-249 (2002)
- 59) Cheng, Y., Li, H., Wang, H., Sun, H., Liu, Y., Liu, K., Peng, S. and Guo, Z.: Inhibition of the formation of nicotine-DNA adducts by six chemopreventive agents in mice, Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 239 (2002)
- 60) Xue, B., Wang, H., Xu, L., Liu, Y., Peng, S., Liu, K., Yuan, J. and Guo Z.: Safety assessment of food preservative benzoate by AMS measurements on DNA adducts in mice, Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 238 (2002)
- 61) Ognibene, T. J., Brown, T. A., and Vogel J. S.: The LLNL compact AMS system for biomedical  $^{14}\text{C}$  measurements, Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 53 (2002)
- 62) Skipper, P. L., Hughey, B. J., Liberman, R. G., Choi, M. H., Wishnok, J. S., Klinkowstein, R. E., Shefer, R. E., Prakash, C., Harriman, S. P. and Tannenbaum, S. R.: Bringing AMS into the bioanalytical chemistry lab, Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 88 (2002)
- 63) 青木賢人:  $^{10}\text{Be}$  露出年代法を用いた氷成堆積物の形成年代の測定—木曾山脈北部, 千畳敷カー  
ル・濃ヶ池カールの事例, 第四紀研究, **39**(3), 189-198 (2000)
- 64) 中村俊夫: 加速器質量分析法による極微量放射性同位体測定—生物科学・医学試料への応用—, 蛋白質・核酸・酵母, **39**, 2011-2020 (1994)
- 65) Yumoto, S., Nagai, H., Kobayashi, K., Matsumura, H. Tada, W., Horikawa, T., Kakimi, S., Matsuzaki, H.:  $^{26}\text{Al}$  uptake into the tissues of suckling rats through maternal milk, Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 89-90 (2002)
- 66) Freeman, S. P. H. T., Beck, B., Bierman, J. M., Caffee, M.W., Heaney, R. P., Holloway, L., Marcus, R., Southon, J. R. and Vogel, J. S.: The study of skeletal calcium metabolism with  $^{41}\text{Ca}$  and  $^{45}\text{Ca}$ , *Nucl. Instr. Meth.*, **B172**, 930-933 (2000)
- 67) Jackson, G. S. Lu, X., Elmore D., Martin, B. R., Tong, C., McCabe, G., Rounds, M. A. and Weaver, C. M.: Development of a precise, accurate and rapid measure of bone turnover using accelerator mass spectrometry, Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 90-91 (2002)
- 68) Jiang, S., He, M., Dong, K., Yue, D., Wu, S., Bao, Y., Xu, G., Zhao, X., Liu, S., Ruan, X. and Liang, Q.: The measurement of  $^{41}\text{Ca}$  and its application for cell second messenger. Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 91-92 (2002)
- 69) Nagashima, Y., Seki, R., Matsuhira, T., Takahashi, T. and Sasa K.: Chlorine-36 in granite samples from Hiroshima A-bomb site. Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 124 (2002)
- 70) Seki, R., Arai, D., Takahashi, T., Kume, H. and Nagashima, Y.: Horizontal distribution of  $^{36}\text{Cl}$  in and around JCO at Tokai-mura, Japan. Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 239-240 (2002)
- 71) Miura, T., Bessho, K., Ishihama, S., Arai, D., Nagashima, Y., Takahashi, T. and Seki, R.: Measurement of  $^{36}\text{Cl}$  induced in shielding concrete of the 12 GeV proton accelerator facility at KEK. Abstracts of AMS—9 Int. Conf., Sep. 9-13, Nagoya, Japan, 240-241 (2002)
- 72) Roberts, M. L., Bench, G. S., Brown, T. A., Caffee, M. W., Finkel, R. C., Freeman, S. P. H. T.,

- Hainsworth, L. J., Kashgarian, M., McAninch, Proctor, I. D., Southon, J. R., and Vogen J. S.: The LLNL AMS facility, *Nucl. Instr. Meth.*, **B123**, 57-61 (1997)
- 73) Bronk Ramsey, C. and Hedges, R. E. M.: Carbon dioxide sputter source development at Oxford, *Nucl. Instr. Meth.*, **B92**, 100-104 (1994)
- 74) Datar, S. A., Renfrow, S. N., Guo, B. N., Anthony, J. M., Zhao, Z. Y. and McDaniel, F. D.: TEAMS depth profiles in semiconductors, *Nucl. Instr. Meth.*, **B123**, 571-574 (1997)
- 75) Wilson, G. C., Rucklidge, J. C., Kilius, L. R., Ding, G.-J. and Cresswell, R. G.: Precious metal abundances in selected iron meteorites: in-situ AMS measurements of the six platinum-group elements plus gold, *Nucl. Instr. Meth.*, **B123**, 583-588 (1997)
-