

# 加速器質量分析法（AMS）とヨウ素129の分析

## AMS and analysis of <sup>129</sup>I

松崎 浩之

Hiroyuki Matsuzaki

東京大学総合研究博物館タンデム加速器研究施設  
東京大学大学院工学系研究科 原子力国際専攻

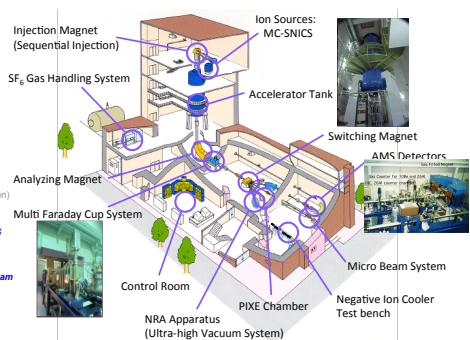
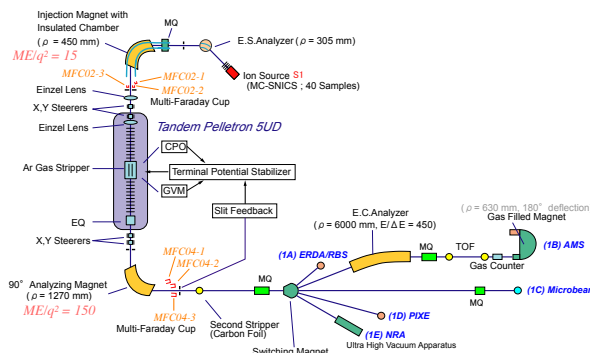
Micro Analysis Laboratory, Tandem accelerator (MALT), The University Museum,  
Department of Nuclear Engineering and Management, Graduate School of Engineering,  
The University of Tokyo

[hmatsu@um.u-tokyo.ac.jp](mailto:hmatsu@um.u-tokyo.ac.jp)

<http://malt.um.u-tokyo.ac.jp/~hmatsu/>

### MALTの紹介

Pelletron™ Tandem Accelerator	
Voltage [MV]	1.0~5.0
Maker/Type	NEC Pelletron 5UD
Completion	1993
Location	Bunkyo-ku, Tokyo, Japan
Management	Micro Analysis Laboratory, Tandem accelerator The University Museum, The University of Tokyo
Charging system	Pellet Chains System
Ion source	MC-SNICS
Accelerated ion species	H <sup>+</sup> , <sup>15</sup> N <sup>2+</sup> , C <sup>4+</sup> , Be <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , C <sup>6+</sup> , F <sup>6+</sup>
Usage	AMS (Accelerator Mass Spectrometry) ( <sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C, <sup>26</sup> Al, <sup>36</sup> Cl, <sup>129</sup> I) PIXE, RBS, ERDA NRA ( <sup>15</sup> N (p, a) <sup>12</sup> C)



## 講義の内容

## AMS (加速器質量分析) の概要

## 1. イントロダクション

AMSの測定対象・環境科学への応用・アンソロポシンの地球化学

## 2. AMSの原理

イオンと物質の相互作用を利用して同重体を分離

## 最近の研究の紹介

## 3. 南極アイスコア中のヨウ素129の分析

## 4. 海洋とヨウ素同位体システム

## AMSの測定対象

## Cosmogenic Radio Nuclides

宇宙線生成核種

Extra-terrestrial materials: Meteorites, Interplanetary dust...

Atmosphere . . . Meteoric CRN

 $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{129}\text{I}$ , etc.Distributed over the earth via  
atmospheric circulation and  
precipitation

Crust . . . in situ CRN

 $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ , etc.

Deep underground . . . Muo-genic CRN

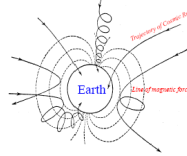
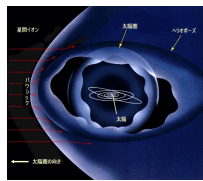
 $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ , etc.

## Anthropogenic Radio Nuclides

人為起源核種

Nuclear weapon testing, Power plant → Reprocessing Plant,  
Accident $^{14}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{129}\text{I}$  etc.

宇宙線生成核種



Primary Cosmic-ray (Galactic CR)

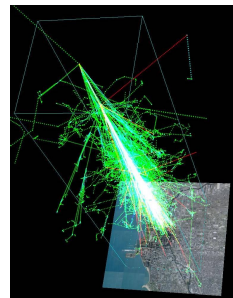
Solar activity change

Earth magnetic field Intensity change

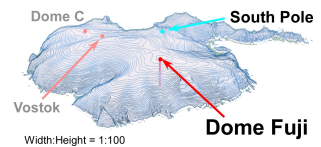
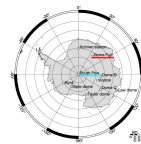
Global Environmental/Climate change

$^{16}\text{O} (n, 4p, 3n) ^{10}\text{Be}$   
 $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$   
 $^{40}\text{Ar} (p, n\alpha) ^{36}\text{Cl}$

Meteoric nuclides

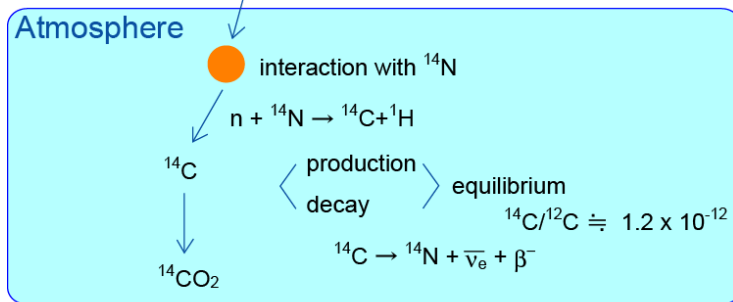


CRN Archives On the Earth

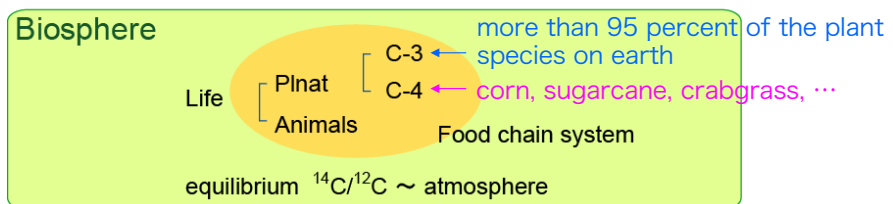


放射性炭素年代測定法の原理

Cosmic rays

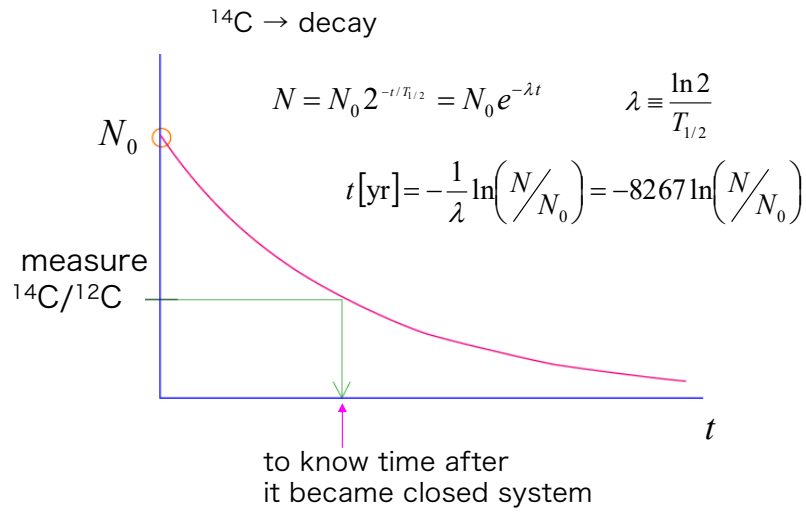


1 ~ 2 yr C exchange (open system)



放射性炭素年代測定法の原理

After plants / animals die (closed system)



1%の測定誤差はおよそ83年の年代誤差となる

弥生時代の始まり?

Onset of "Yayoi era"

Key earthenware

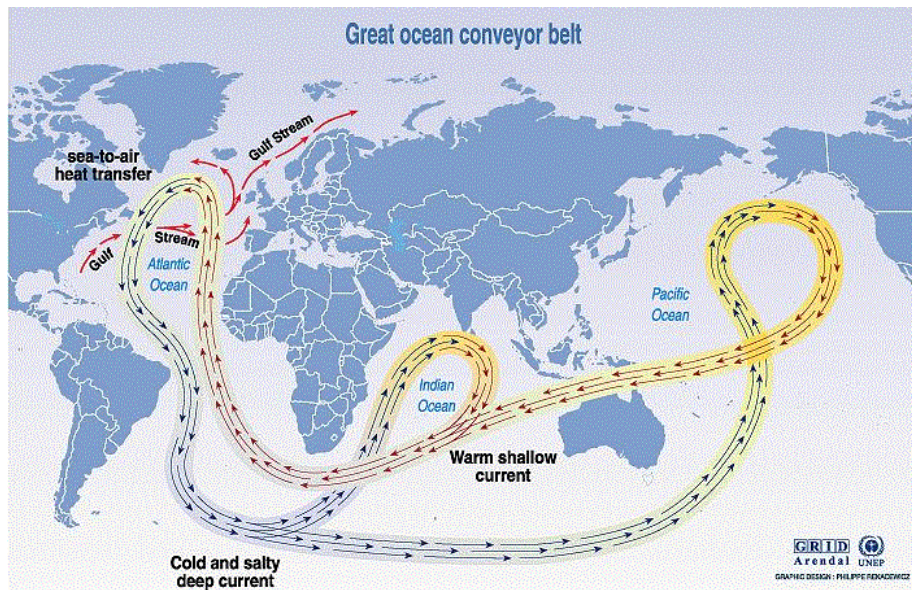


JOMON – YAYOI transition :  
300 BC → at least 800 BC



海洋大循環

# Great ocean conveyer belt



Source: Broecker, 1991, in Climate change 1995, impacts, adaptations and mitigation of climate change: scientific-technical analyses, contribution of working group 2 to the second assessment report of the intergovernmental panel on climate change, UNEP and WMO, Cambridge press university, 1996.

人為起源核種

● Thermal Neutron Fission Yield of  $^{235}\text{U}$

Nuclear weapon testing

Nuclear Power Plant → Fuel Reprocessing Plant

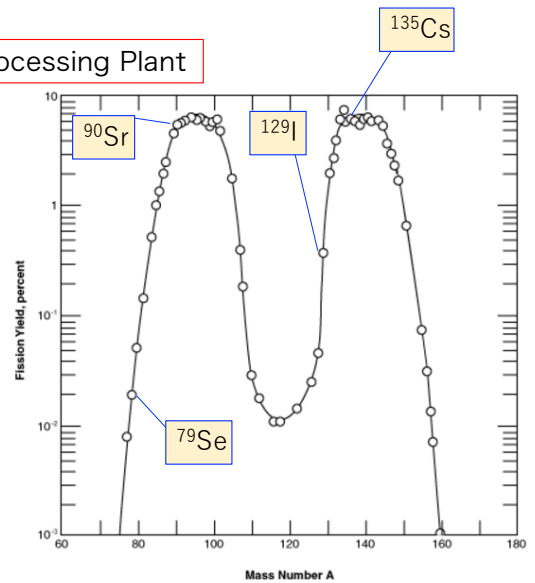
● Neutron Capture

Nuclear weapon testing

$^{14}\text{C}$

$^{36}\text{Cl}$

$^{41}\text{Ca}$



人為起源核種の  
ソース



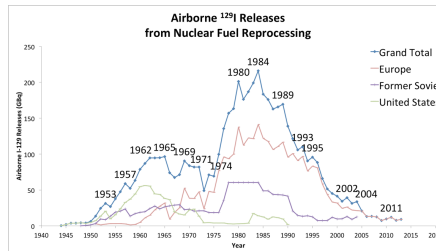
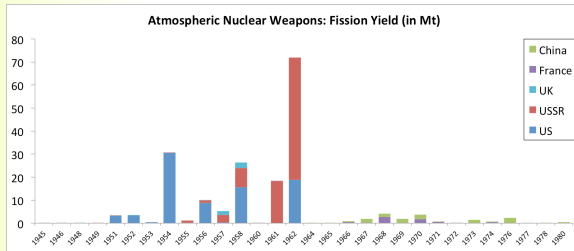
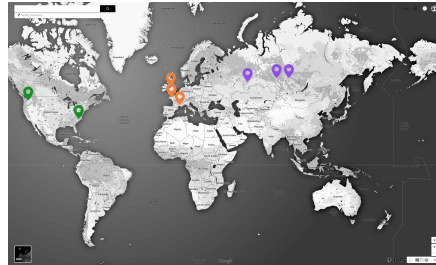
Nuclear Weapon Testing



Reprocessing Plant

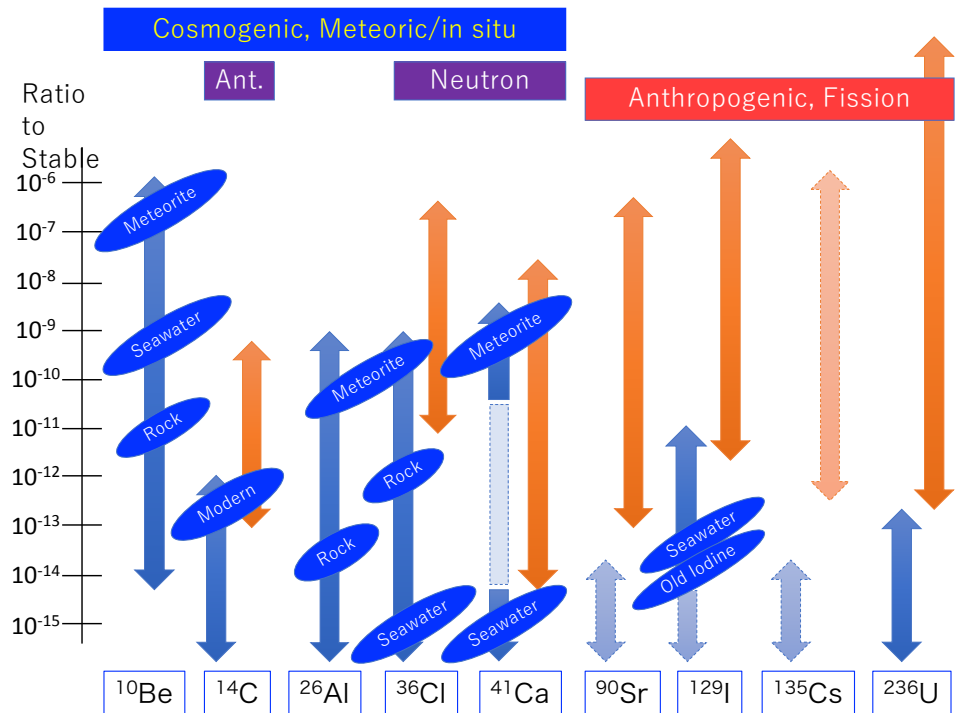


Nuclear Accident



Source	Airborne <sup>129</sup> I Total Release (GBq)
Nuclear Weapons	617
Nuclear Fuel Reprocessing	4860
Chernobyl Accident	39
Fukushima Accident	8**

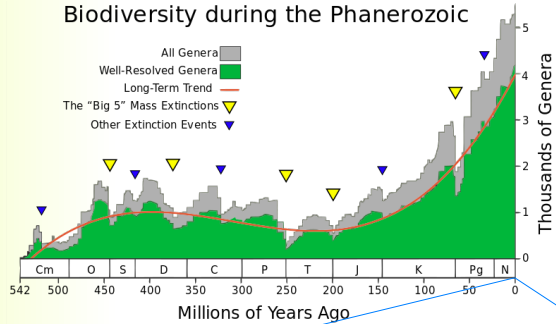
宇宙線生成核種  
と人為起源核種  
の存在度



アンソロポシオンとは

→ 人間の活動が環境に影響を与え始めた地質学的時代

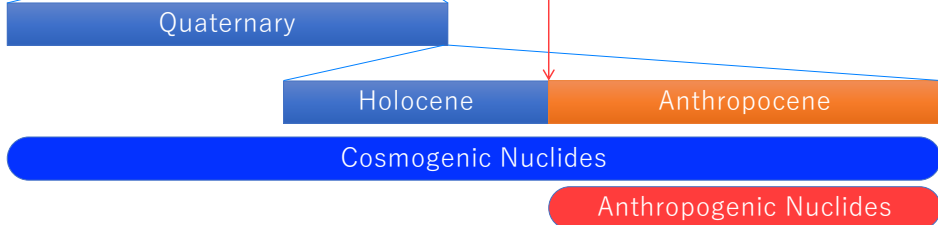
→ 層位的に (Stratigraphic) 明確でグローバルな指標  
(一般的には生物種の隆盛・絶滅)



→Cosmogenic/Anthropogenic nuclides transition

人為起源核種の登場

存在度 (abundance) では宇宙線生成核種を席卷

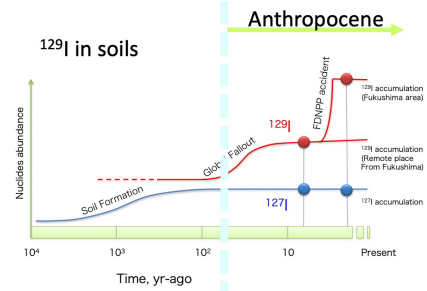
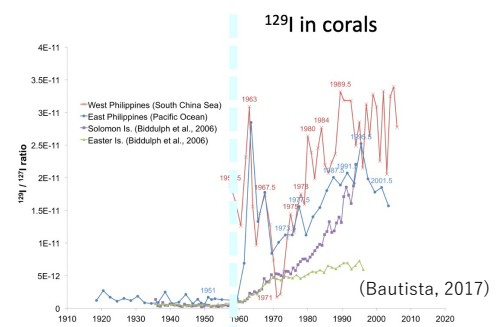
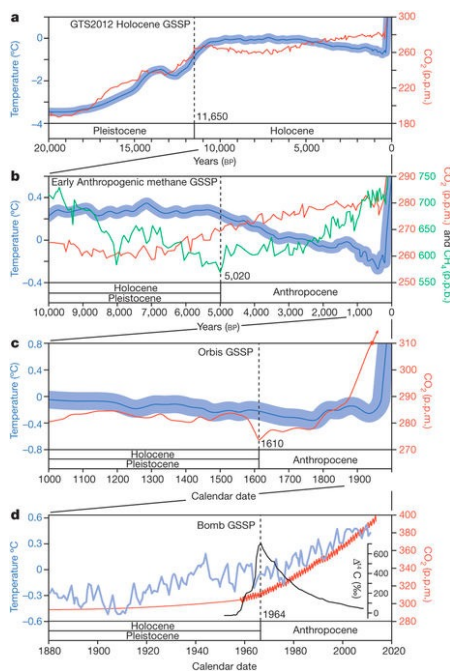


ヨウ素129はアンソロポシオンの良い指標

人為起源核種が環境中を席卷していく様子を時系列で解析

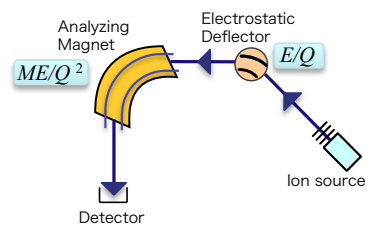
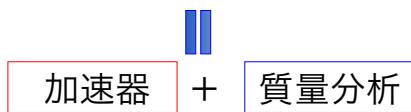


アンソロポシオンの地球化学



加速器質量分析とは

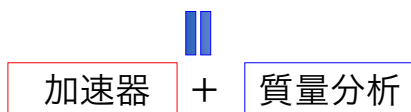
AMS(Accelerator Mass Spectrometry)



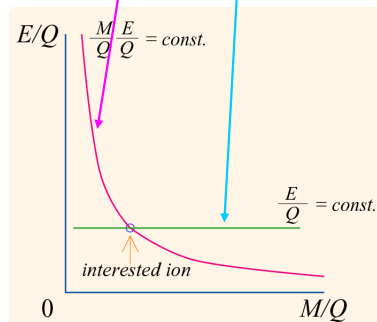
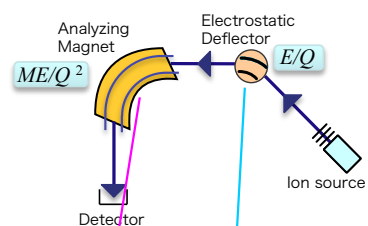
質量分析とは、磁場と静電場を組み合わせ、イオンの質量/電荷比  $M/q$  を、分析する技術である。

加速器質量分析とは

AMS(Accelerator Mass Spectrometry)



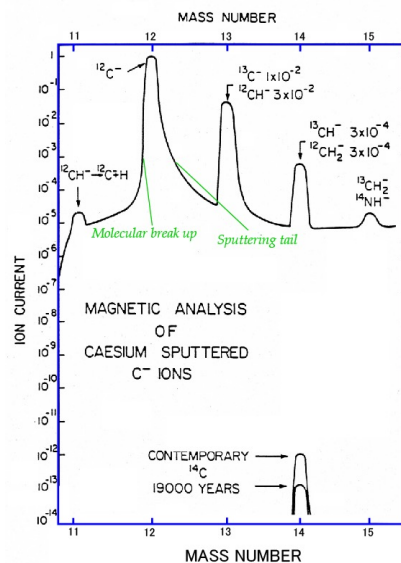
質量分析の原理だけでは、同重体・同重分子イオンを分析することは不可能





同重体干渉

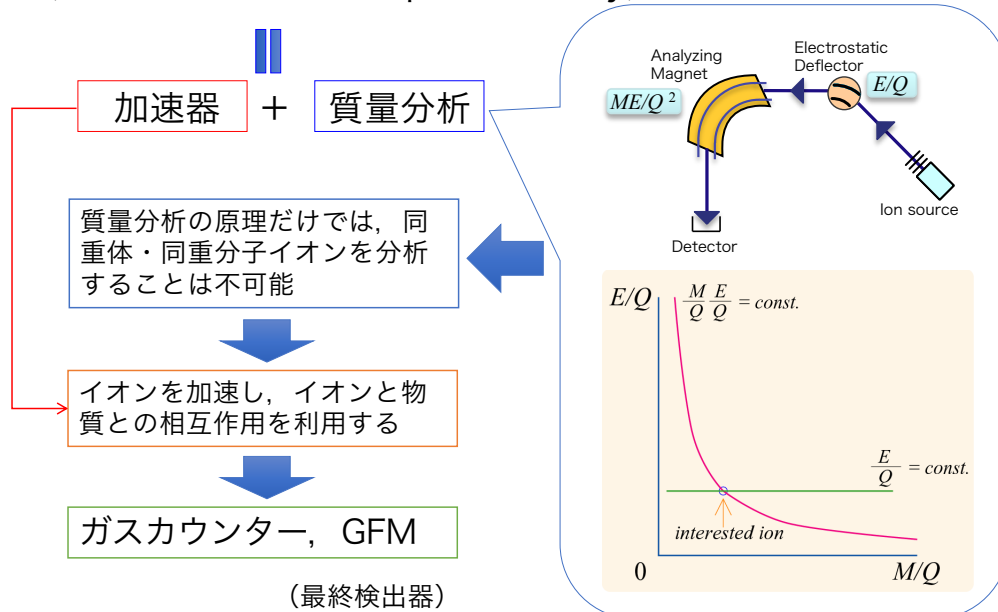
Interested nuclide	half life	Isobar/ Isobaric molecular ions
$^{10}\text{Be}$	$1.36 \times 10^6 \text{ yr}$	$^{10}\text{B}$
$^{14}\text{C}$	5730 yr	$^{14}\text{N}$
		$^{12}\text{CH}_2, ^{13}\text{CH}$
$^{26}\text{Al}$	$7.05 \times 10^5 \text{ yr}$	$^{26}\text{Mg}$
$^{36}\text{Cl}$	$3.01 \times 10^5 \text{ yr}$	$^{36}\text{S}$
$^{129}\text{I}$	$1.57 \times 10^7 \text{ yr}$	$^{129}\text{Xe}$
		$^{128}\text{TeH}$



Litherland 1984

加速器質量分析とは

AMS(Accelerator Mass Spectrometry)



イオンを加速すると…  
→ 物質とイオンの相互作用を利用することができる！

物質とイオンの相互作用

物質は、微視的に見ると体積の大部分は電子の雲である  
→ 各電子は、何らかの形で原子核や結晶構造に束縛されている  
→ イオンが飛び込むと、束縛されている電子を剥ぎ取る（電離作用）

束縛電子 → 自由電子

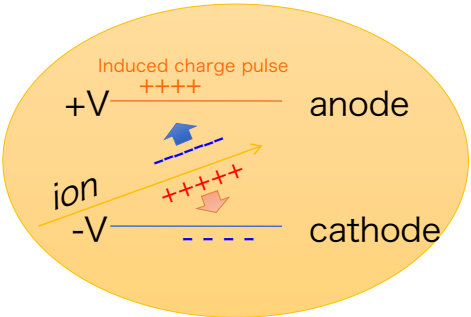


電離エネルギーが必要！

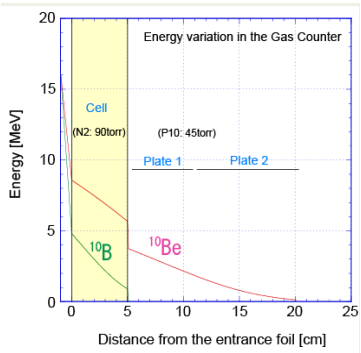
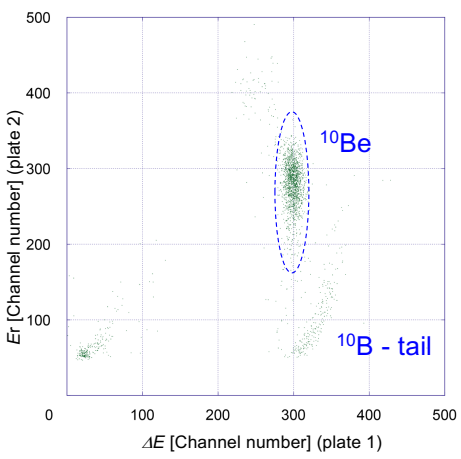
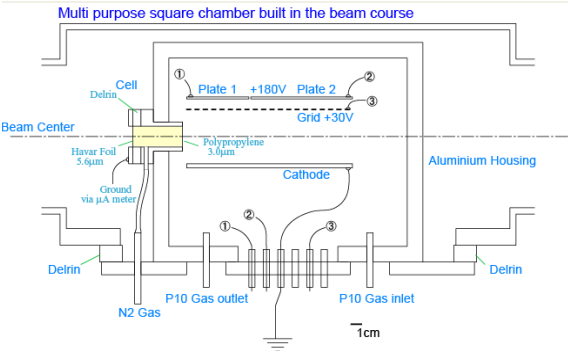
エネルギーは、イオン自身の持っている運動エネルギーから調達

イオン自身はエネルギーを失っていく

エネルギー損失 (Energy loss)



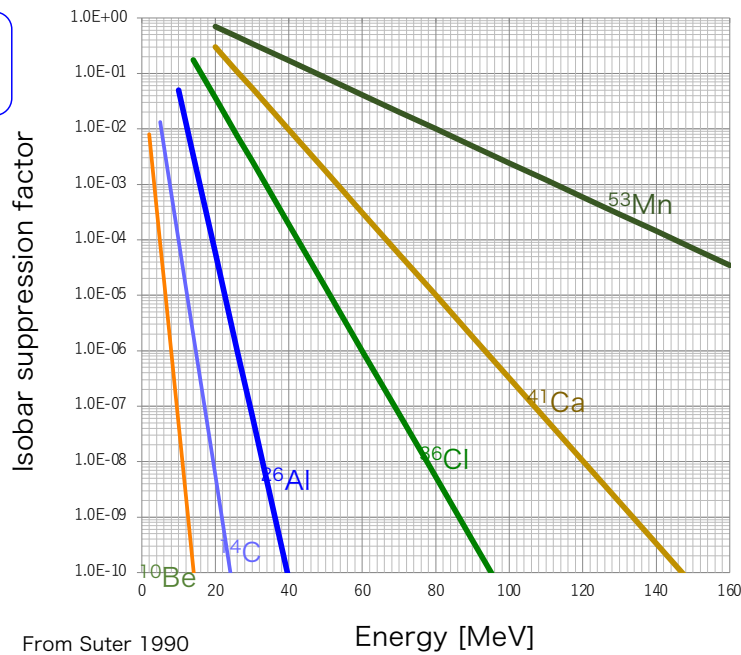
ガスカウンター中での<sup>10</sup>Beと<sup>10</sup>Bの分離の様子 (エネルギー損失の違い)



ガスカウンターの利用

- <sup>10</sup>Be-AMS: 同重体<sup>10</sup>Bを分離
- <sup>26</sup>Al-AMS: 分子イオンの影響を完全分離
- <sup>36</sup>Cl-AMS, <sup>129</sup>I-AMSにも利用

物質とイオンの相互作用  
を利用することの限界



	$Z_1/Z_2$
$^{10}\text{Be}/^{10}\text{B}$	4/5
$^{36}\text{S}/^{36}\text{Cl}$	16/17
$^{41}\text{K}/^{41}\text{Ca}$	19/20
$^{59}\text{Co}/^{59}\text{Ni}$	27/28
$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Zr}$	38/40
$^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$	55/56

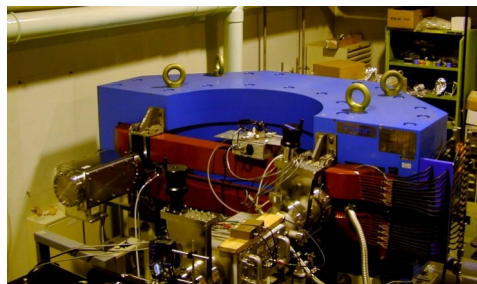
5MV, 7+ → 40 MeV  
5MV, 6+ → 35 MeV

From Suter 1990

➡ 原子番号が大きくなるほど（重い核種ほど）同重体の分離は困難

ガス充填型電磁石

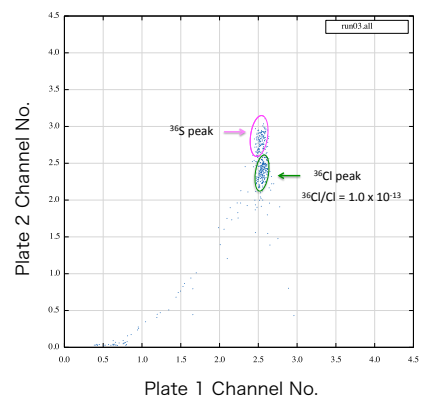
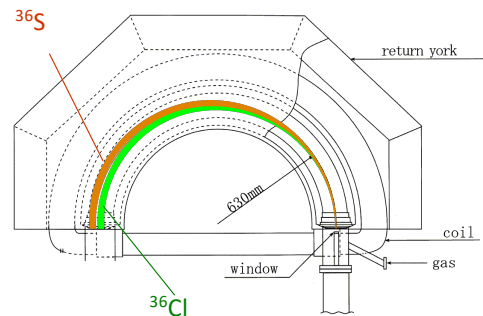
$^{36}\text{Cl}$ -AMSのための  
特別な装置



ガス充填型電磁石内では、イオンは電離と再結合を繰り返しながら、電荷分布を持った状態で磁場中を運動する。

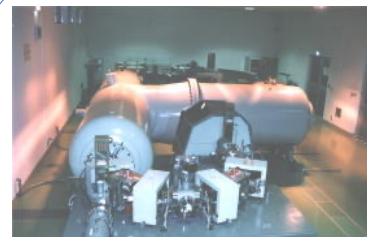
その時の平均電荷は、 $Z$ に依存するため、 $^{36}\text{Cl}$ と $^{36}\text{S}$ とでは、平均電荷が異なる。

これによりイオンの中心軌道の半径が異なり、 $^{36}\text{Cl}$ と $^{36}\text{S}$ は空間的に分離する。



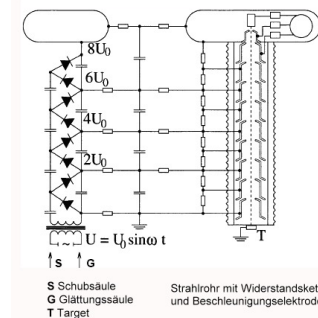
**タンデム型静電加速器**

- ・ 高電圧整流型加速器  
    コッククロフト-ウォルトン型  
    シェンケル型
- ・ バンデグラーフ型加速器



JAEA青森（むつ）タンデトロン加速器

Looking up the Accelerator Tank  
東大MALTペレトロン加速器

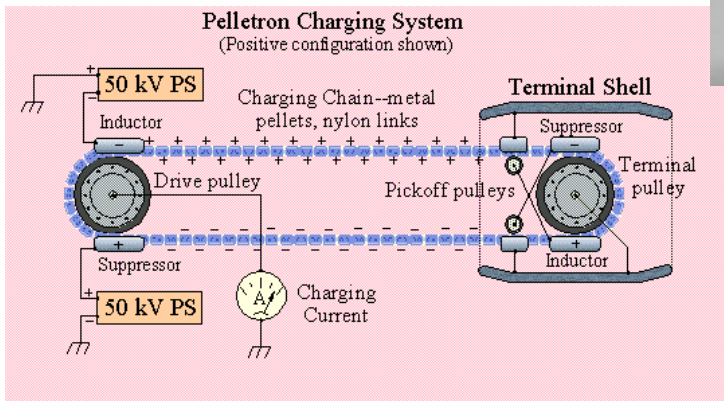
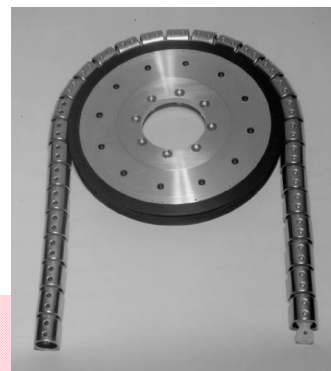


**ペレトロン昇圧方式**

バンデグラーフの進化形

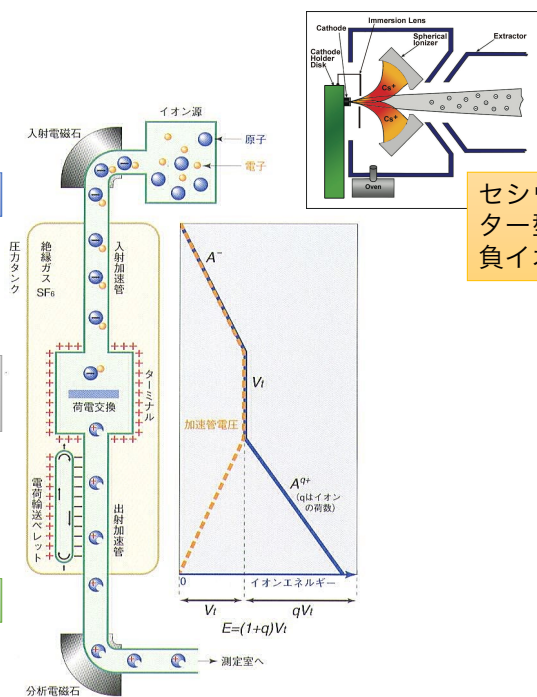
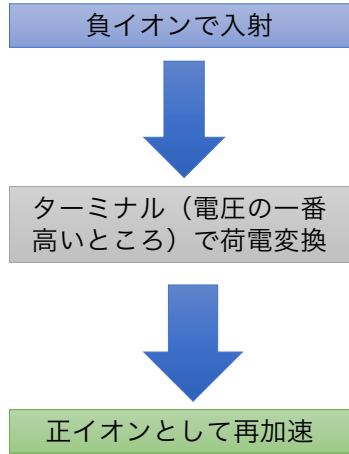


**National Electrostatics Corp.**



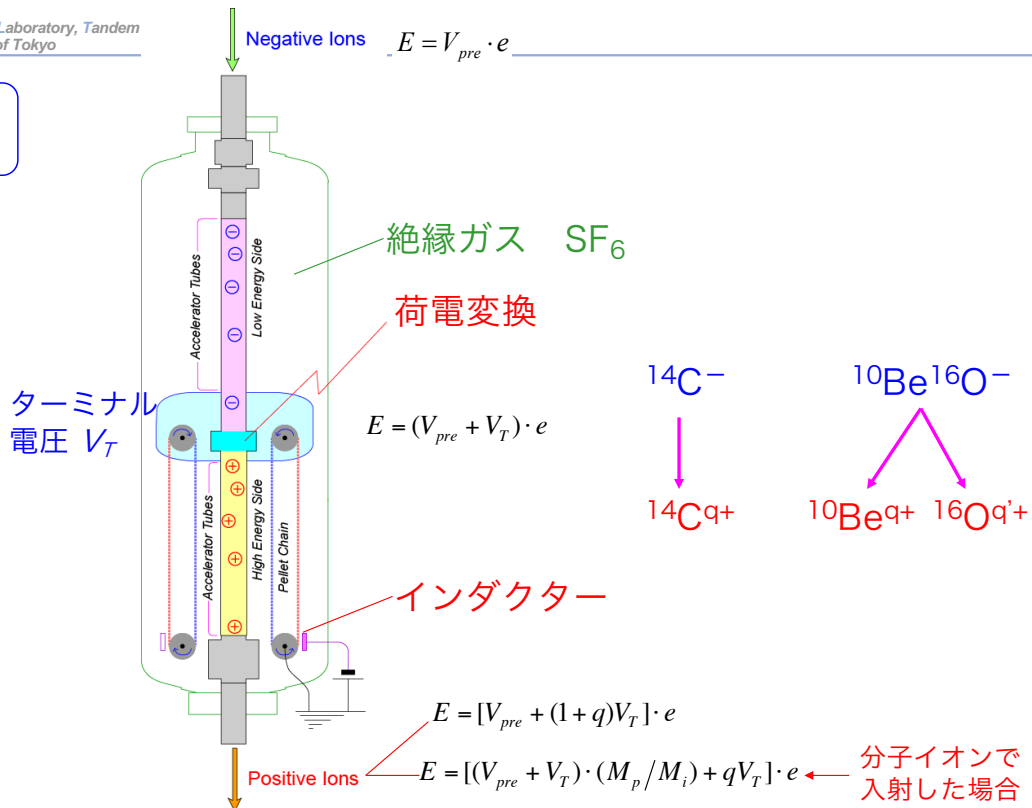
タンデム加速器による  
イオンの加速

2段階加速



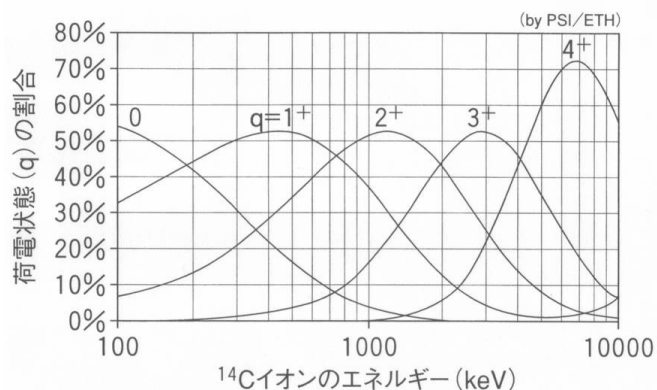
タンデム加速器による  
イオンの加速

2段階加速



荷電変換の役割

荷電変換による二段階加速の実現

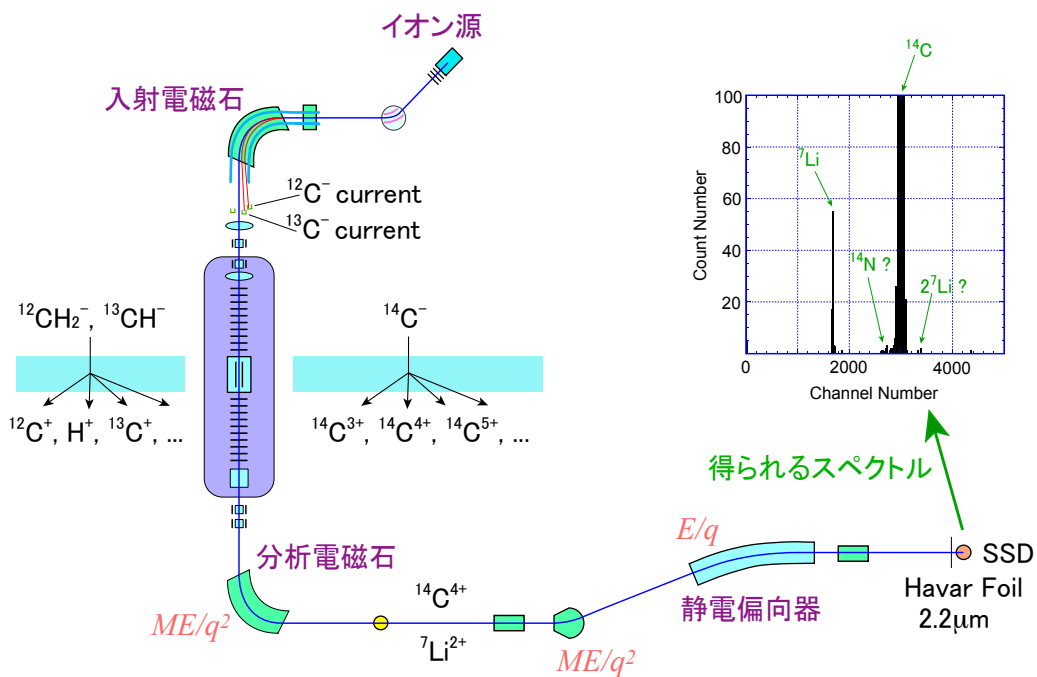


分子イオンの分解



$^{14}\text{C}$ -AMSにおいては、特に重要なポイント！

$^{14}\text{C}$ の検出



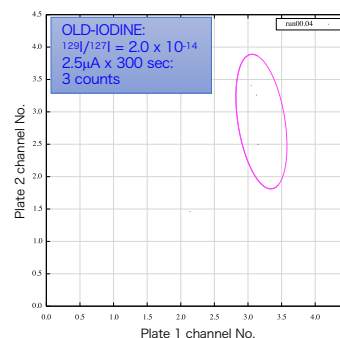
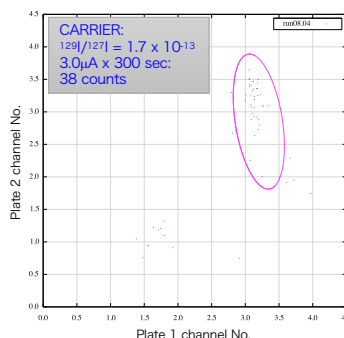
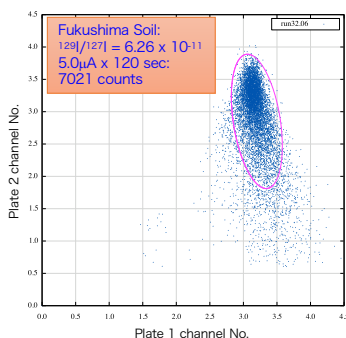
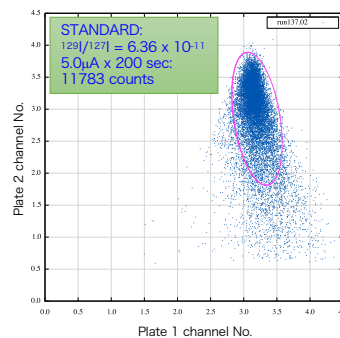
加速器質量分析とは

同重体/同重分子イオン干渉を排除するためのテクニック（まとめ）

検出対象核種	同重体干渉	分別原理	装置
$^{10}\text{Be}$	$^{10}\text{B}$	エネルギー損失	ガスカウンター
$^{14}\text{C}$	$^{14}\text{N}$	電子親和力	負イオン源
	$^{12}\text{CH}_2$ , $^{13}\text{CH}$ などの分子イオン	分子イオン分解	荷電変換装置
$^{26}\text{Al}$	$^{26}\text{Mg}$	電子親和力	負イオン源
$^{36}\text{Cl}$	$^{36}\text{S}$	媒体中の平均電荷 エネルギー損失	ガス充填型電磁石 ガスカウンター
$^{129}\text{I}$	$^{129}\text{Xe}$	電子親和力	負イオン源
	$^{128}\text{TeH}$ など分子イオン	分子イオン分解	荷電変換装置

MALTにおける $^{129}\text{I}$ -AMS

$^{129}\text{I}$ -AMS (5+)	
Target	AgI
Typical Current	5 $\mu\text{A}$ (MFC02-2, $^{127}\text{I}$ )
Injection	Sequential Injection
cycle sequence	0.4 ms for $^{127}\text{I}^-$ 100 ms for $^{129}\text{I}^-$
Terminal Voltage	3.48 MV
Stable Isotope Measurements	$^{127}\text{I}^{5+}$ (MFC04-2)
Rare Isotope Detection	$^{129}\text{I}^{5+}$ (Gas Counter)
count rate	50 cps ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} \sim 6 \times 10^{-11}$ )
Background	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I} < 2 \times 10^{-14}$
Typical Precision	1-2 %



加速器質量分析とは

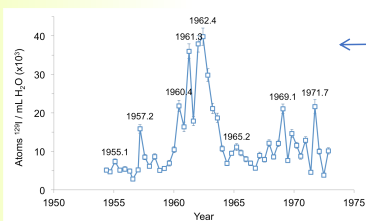
AMSの原理の概要：まとめ

- AMSは、加速器を組み込んだ質量分析である。
- イオンを 1MeV/nucleon 程度に加速することによって、イオンと物質の相互作用を利用して、イオンに関する情報を引き出すことができる。
- これをうまく利用して、同重分子イオンや同重体を分離し、存在度の極めて小さい同位体を検出することができる。
- 負イオン源+タンデム加速器の組み合わせが、AMS（特に<sup>14</sup>C-AMS）にとって、とても有利な性質を持っている。

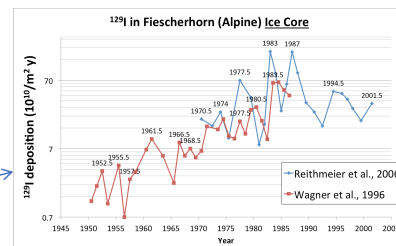
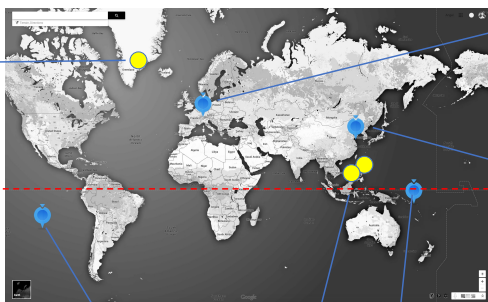
アンソロポシンの理解



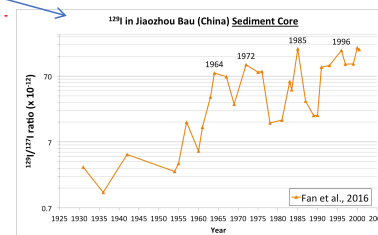
<sup>129</sup>Iの時空間分布の解明



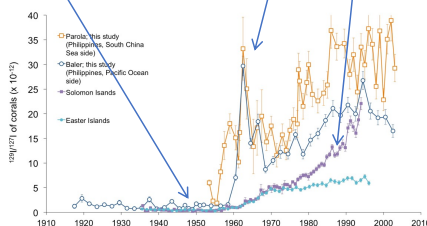
Greenland ice core



Alpine ice berg



Sediments



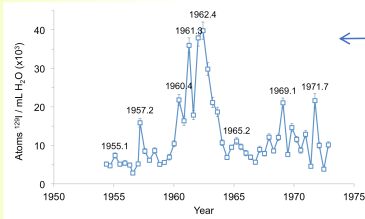
Corals



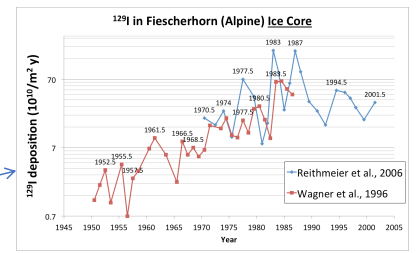
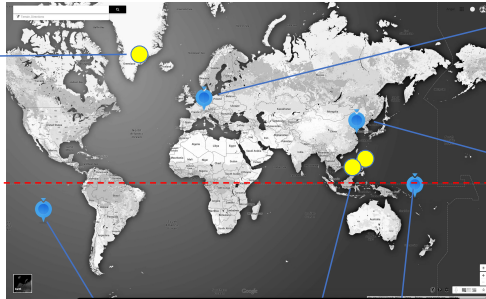
アンソロポシンの理解



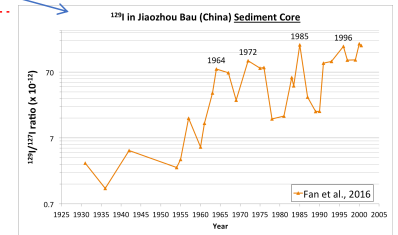
$^{129}\text{I}$ の時空間分布の解明



Greenland ice core

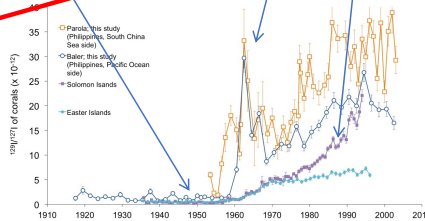


Alpine ice core



Sediments

南極？



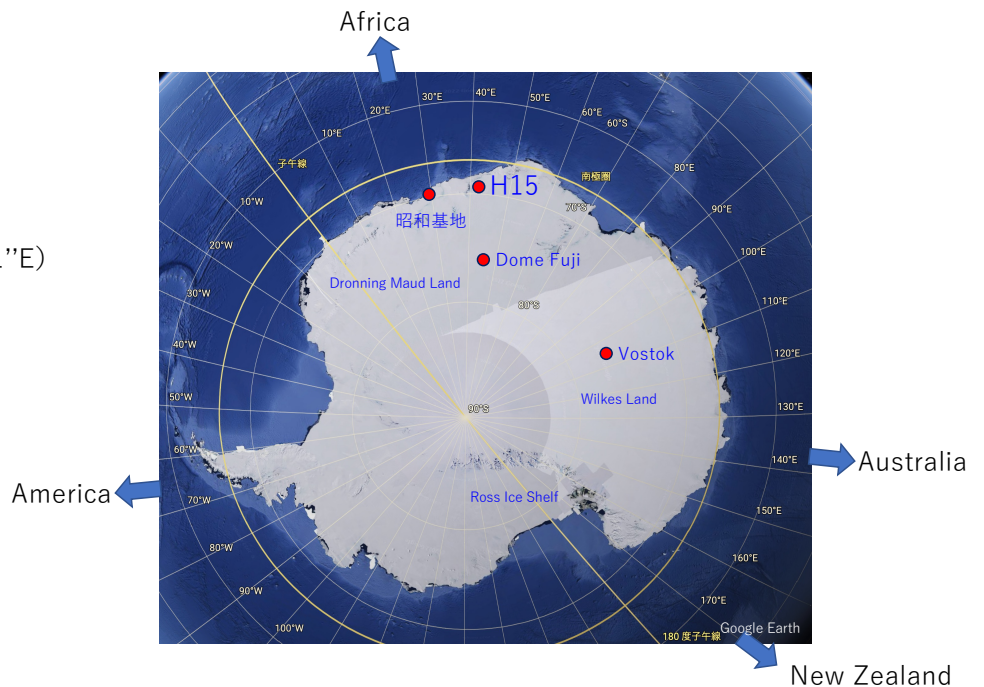
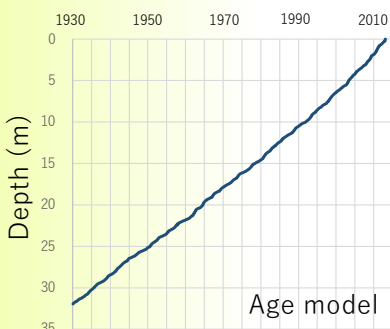
Corals

アイスコアのサンプリング

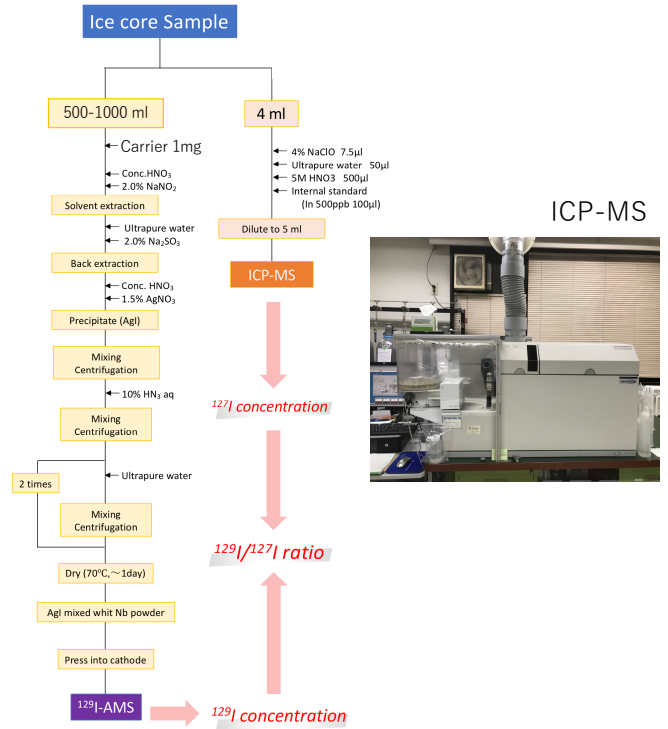
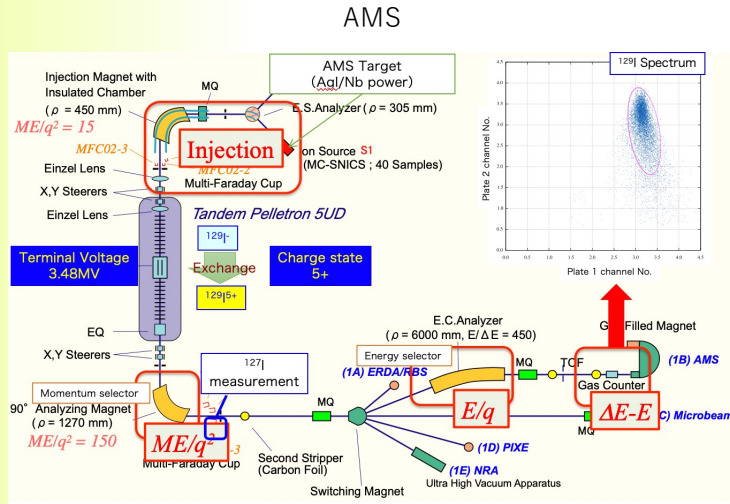
日本南極地域観測隊  
第54次隊 JARE54  
(2012~2014)

H15地点  
(69° 04'10"S, 40° 44'51"E)

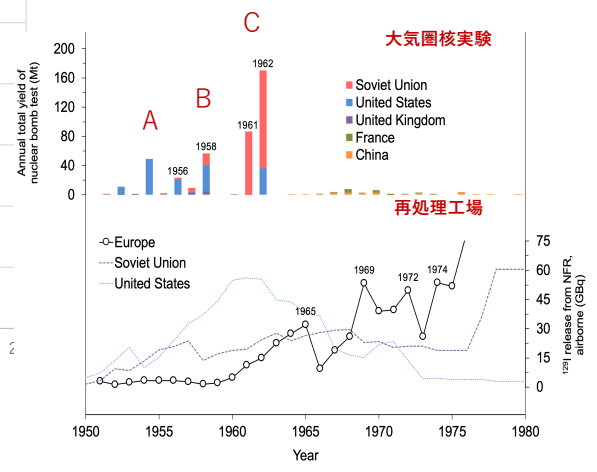
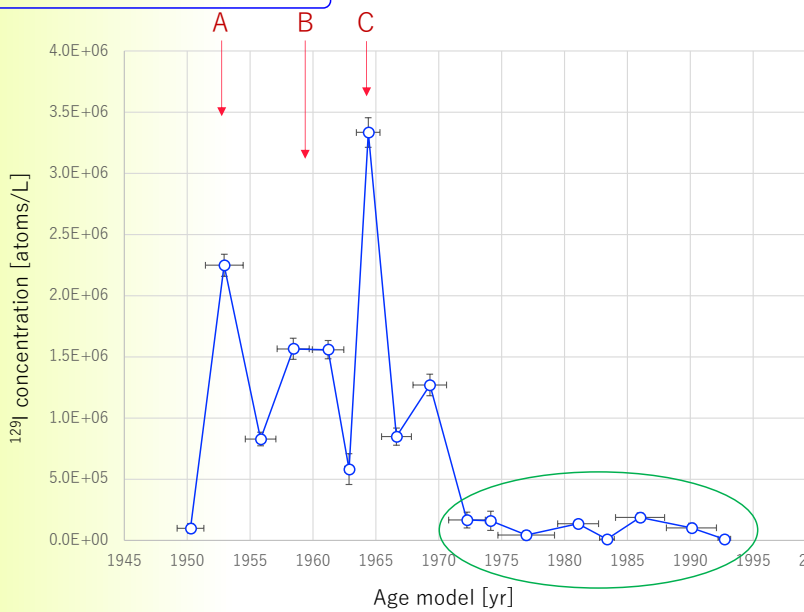
30m Ice core



**実験方法**

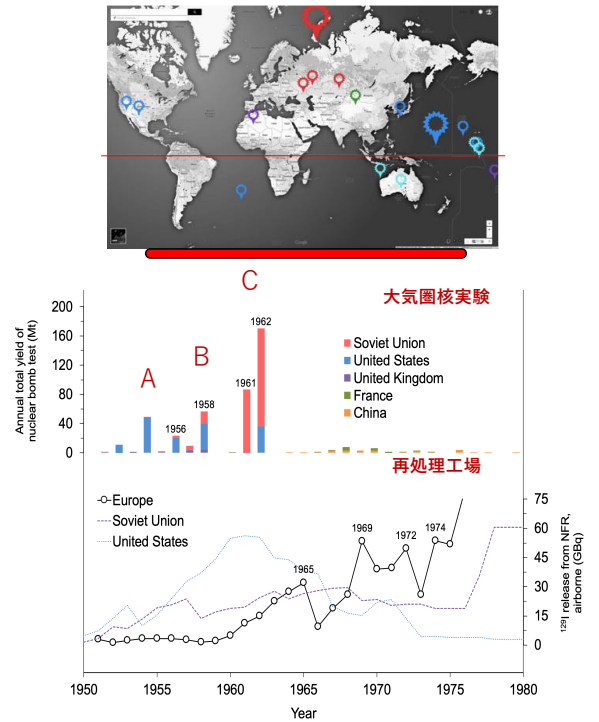
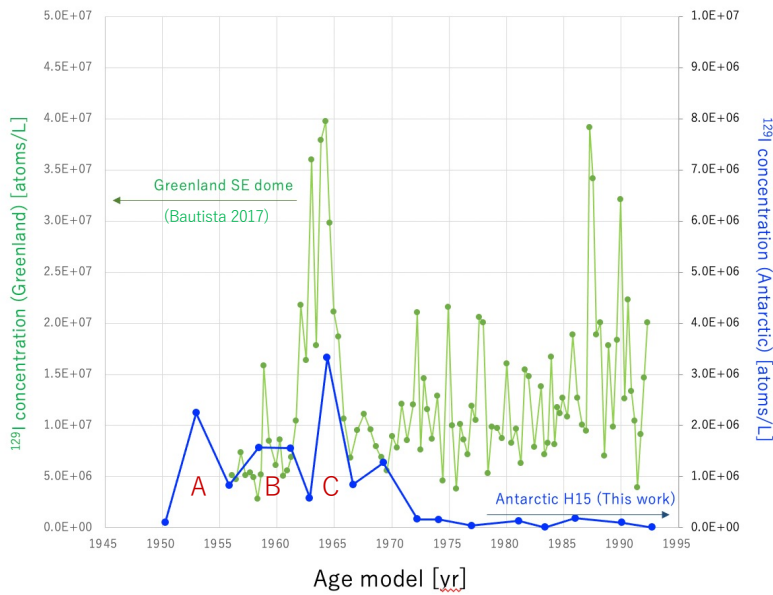


**実験結果**



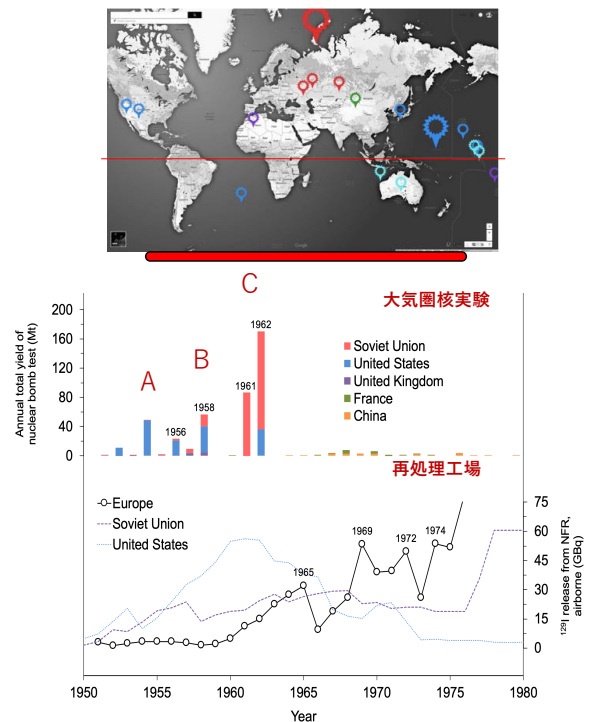
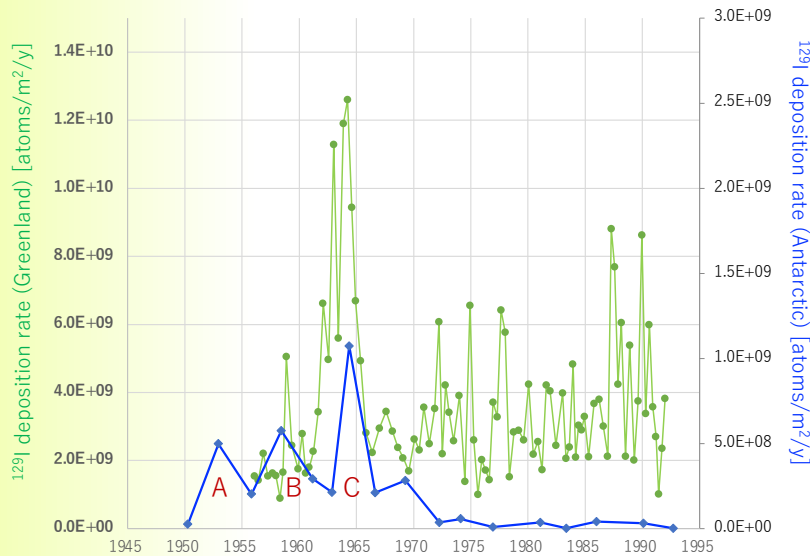
グリーンランドと南極の比較

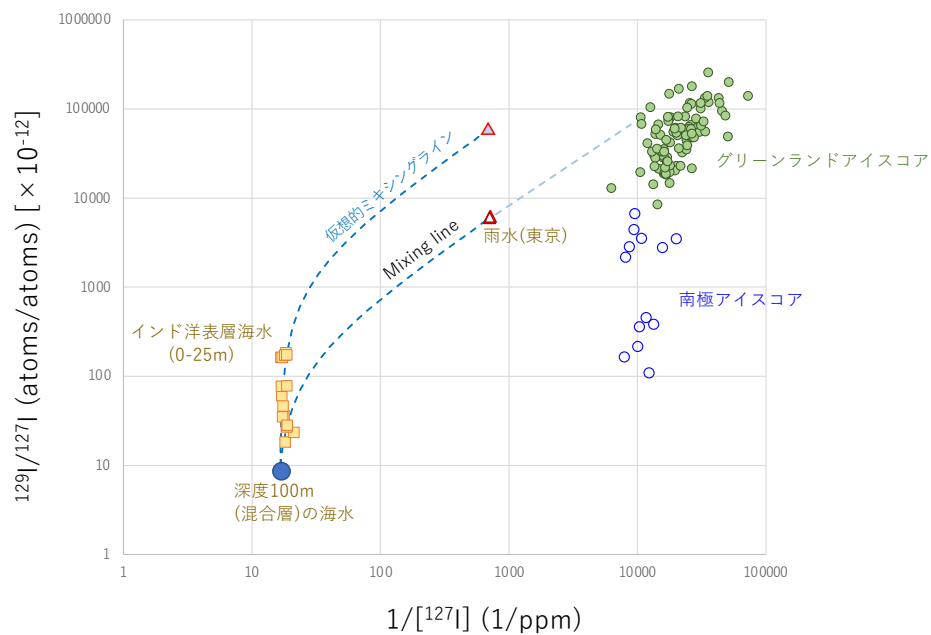
**$^{129}\text{I}$  concentration**



グリーンランドと南極の比較

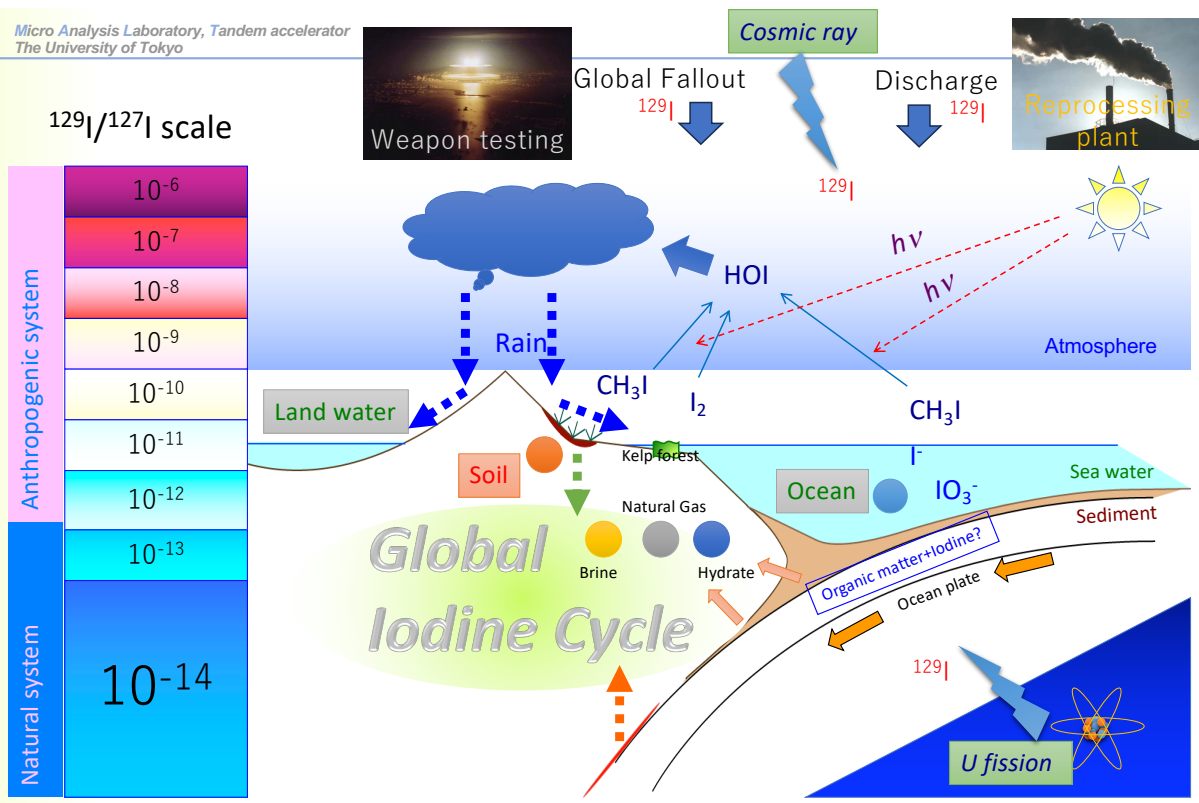
**Deposition rate**



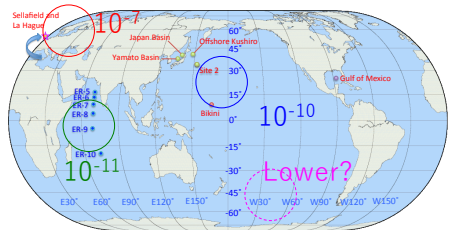
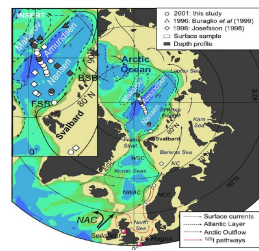
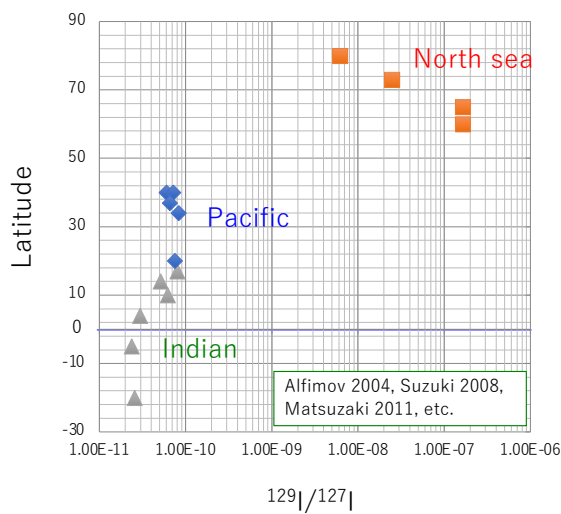
ヨウ素濃度( $^{127}\text{I}$ )とヨウ素同位体比( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ )

## 結論(南極アイスコアの分析)

- 南極で採取されたアイスコア (JARE54, H15コア) 中のヨウ素129を測定し、1950年～1990年のヨウ素129濃度の時系列プロファイルを得た。
- 太平洋で行われた大気圏核実験に対応すると思われるピークを見出した。
- グリーンランドアイスコア中のヨウ素129の記録と比較し、南極アイスコア中のヨウ素129は、濃度、沈着速度ともに数倍～10倍程度低い。
- 1970年代以降の使用済み核燃料再処理工場からの影響は、グリーンランドでは見られたが、南極では見られなかった。
- 人為起源ヨウ素129の南半球への移行は極めて小さい。



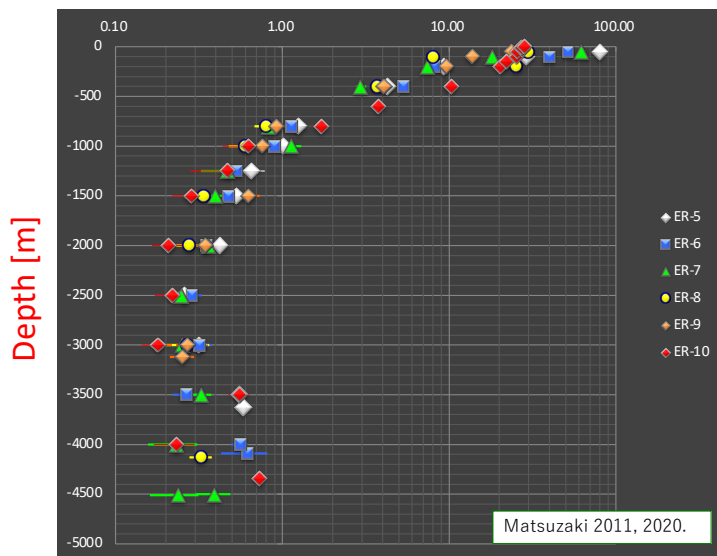
海水表層の<sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I比



➡ <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I (surface) differs in orders of magnitude depending on the location  
場所によって桁で異なる

$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ 比の深度分布

$^{129}\text{I}/^{127}\text{I} [\times 10^{-12}]$



➡  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  differs in orders of magnitude with depth  
深さによって桁で異なる

海水中の  
ヨウ素同位体比

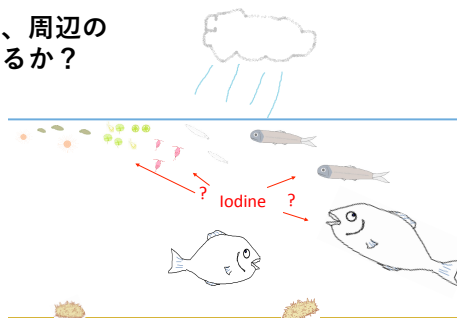
●  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  (surface seawater) differs in orders of magnitude depending on the location  
場所によって桁で異なる

●  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  (seawater) differs in orders of magnitude with depth  
深さによって桁で異なる

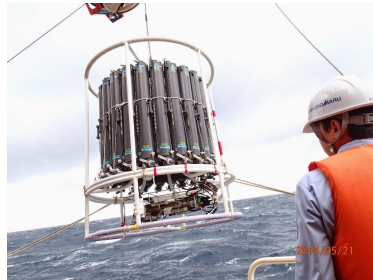
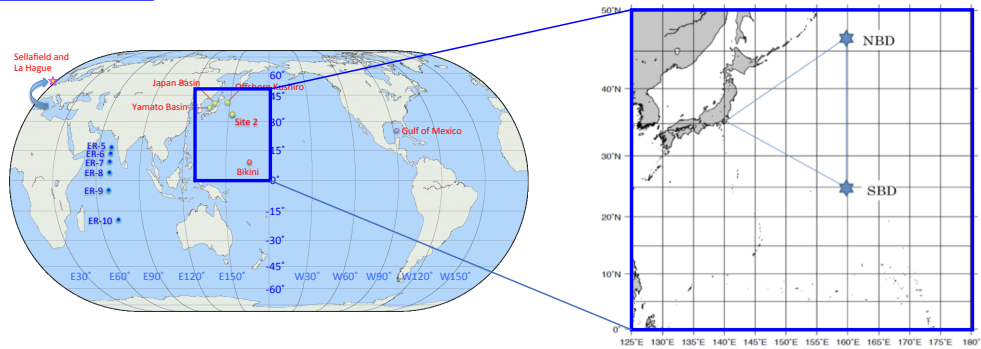
➡ Does  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in marine organism reflect the seawater?

海洋生物中のヨウ素同位体比は、周辺の海水のヨウ素同位体比を反映するか？

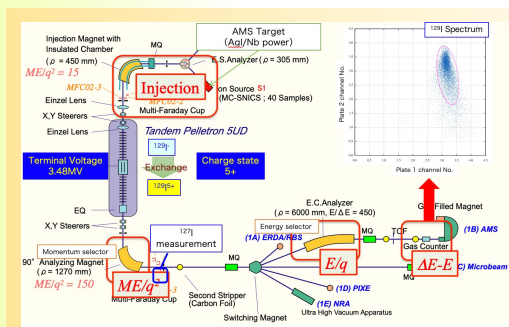
Comparison between fish samples and seawater



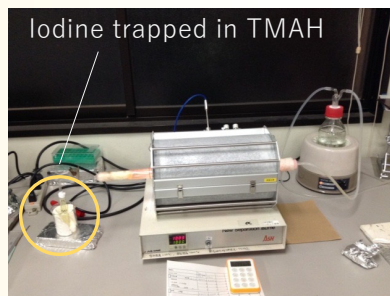
**Sampling location**



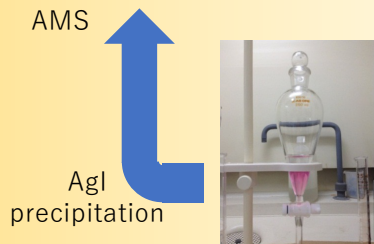
**Analytical procedure**



ICP-MS



Pyro hydrolysis @1000°C

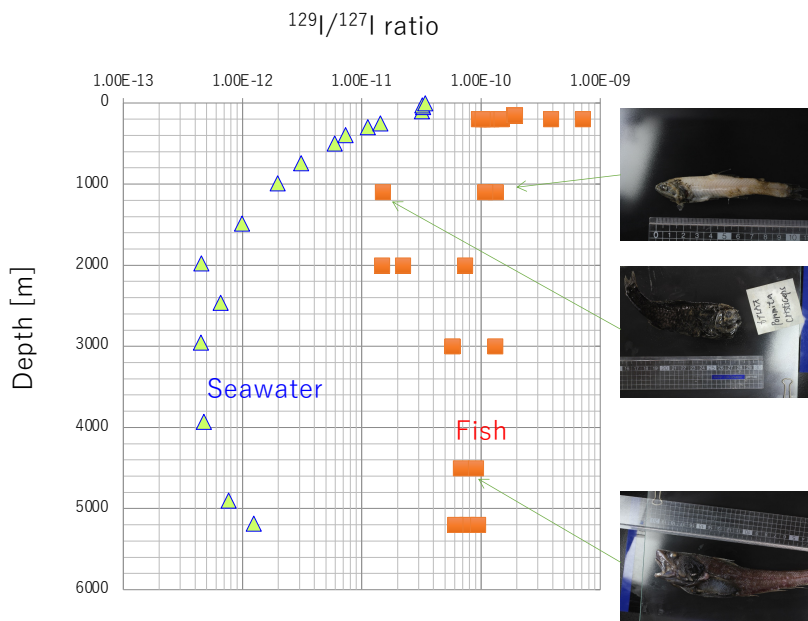
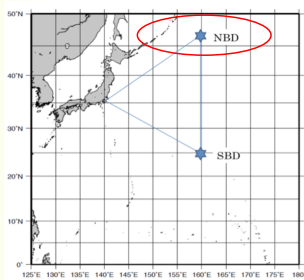


AMS  
AgI precipitation

Solvent extraction / back extraction

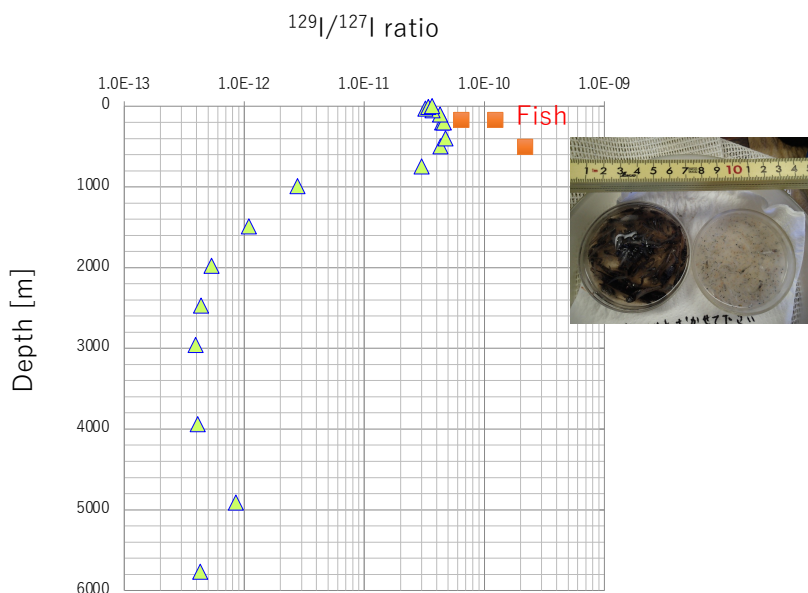
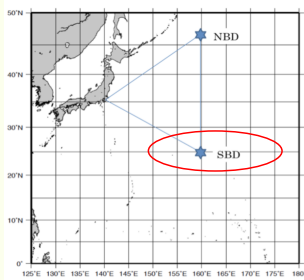
Add carrier

NBD results



$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in fish: Higher than seawater, even higher than surface  
魚の同位体比が海水よりも高い！

SBD results

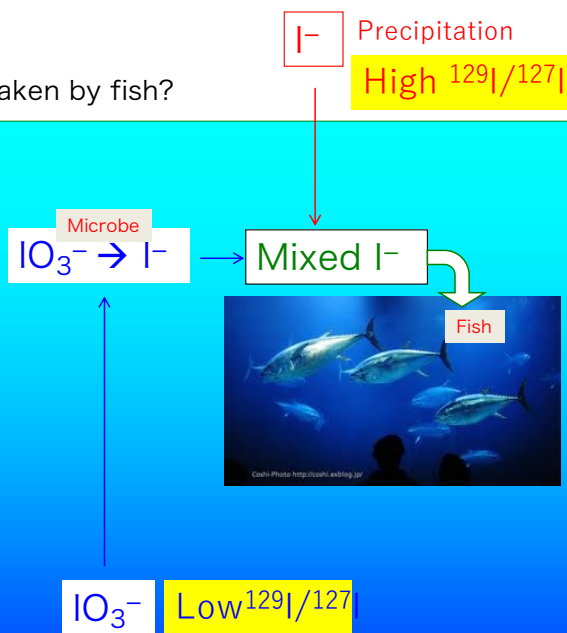
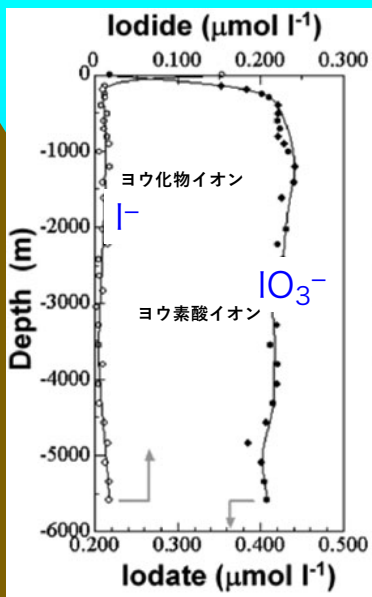


$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in fish: Higher than seawater, even higher than surface  
魚の同位体比が海水よりも高い！

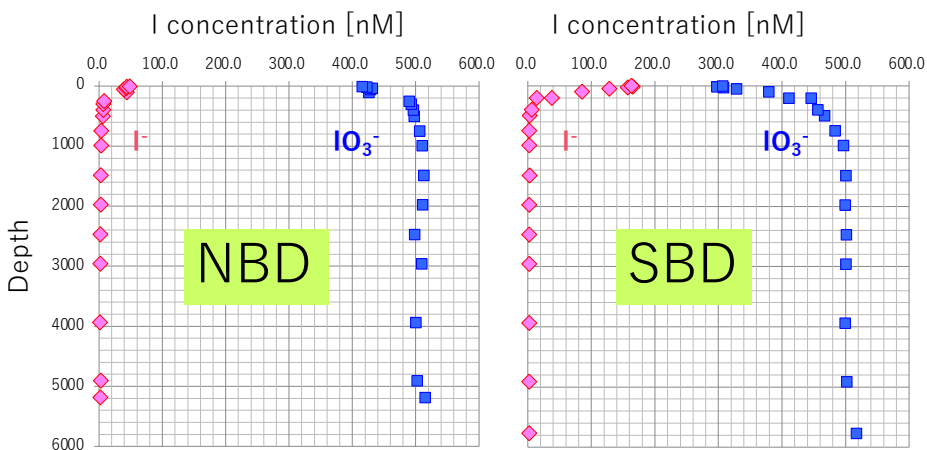
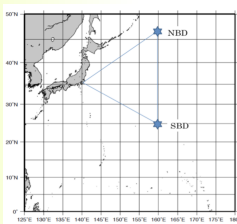


Chemical form of iodine in seawater

Iodide ( $I^-$ ) selectively taken by fish?



Speciation analysis



Method Ion chromatography + UV detector

Seawater  $\rightarrow$  Iodide ( $I^-$ ) detection  $\rightarrow$  Iodide concentration

Seawater + Reducing agent  $\rightarrow$  Iodide ( $I^-$ ) detection  $\rightarrow$  Total iodine

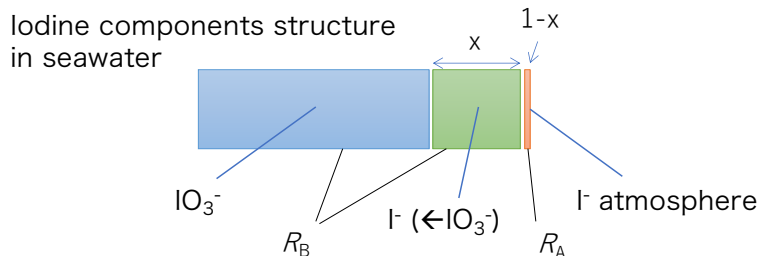
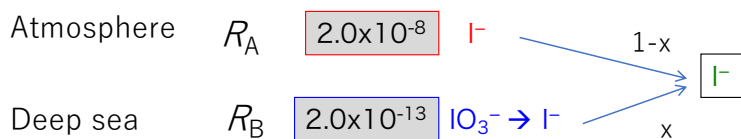
Interpretation

$$R: {}^{129}\text{I}/{}^{127}\text{I}$$

ヨウ素の高い同位体比は、大気からI<sup>-</sup>の形でもたらされる。

海水中のメインの化学形はIO<sub>3</sub><sup>-</sup>だが、表層近傍で一部が還元されてI<sup>-</sup>となる。

海水中のIO<sub>3</sub><sup>-</sup>は低い同位体比を持っている。



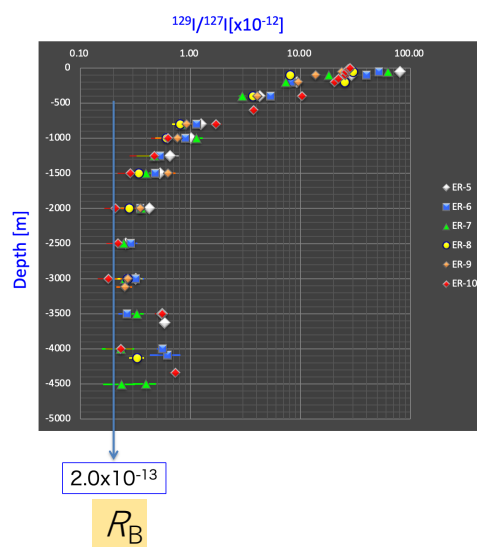
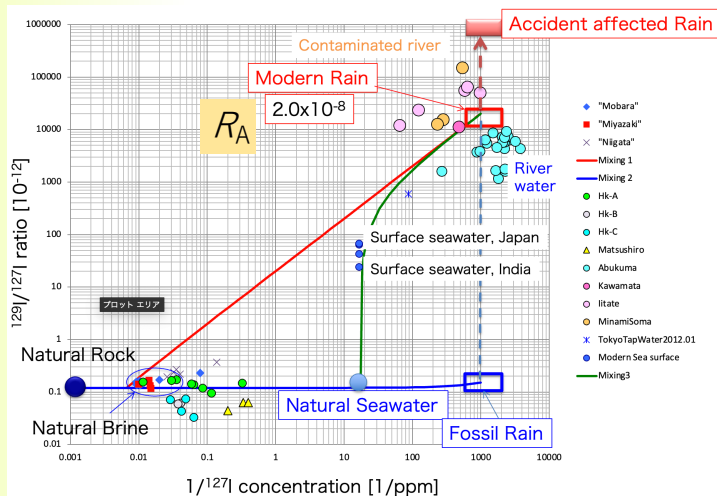
$$R_{\text{Total}} = \frac{R_{\text{Atmos}}(1-x)C_{\text{I}^-} + R_{\text{Deep}}(xC_{\text{I}^-} + C_{\text{IO}_3^-})}{C_{\text{I}^-} + C_{\text{IO}_3^-}}$$

観測データからxが計算できる

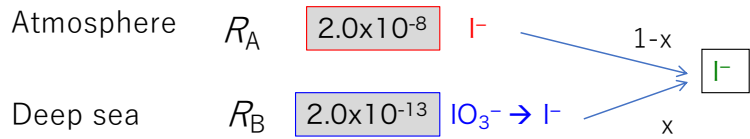
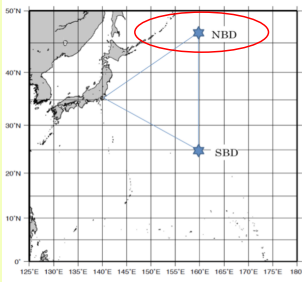
$$R_{\text{I}^-} = \frac{R_{\text{Atmos}}(1-x)C_{\text{I}^-} + R_{\text{Deep}}xC_{\text{I}^-}}{C_{\text{I}^-}}$$

得られたxからI<sup>-</sup>の同位体比が計算できる

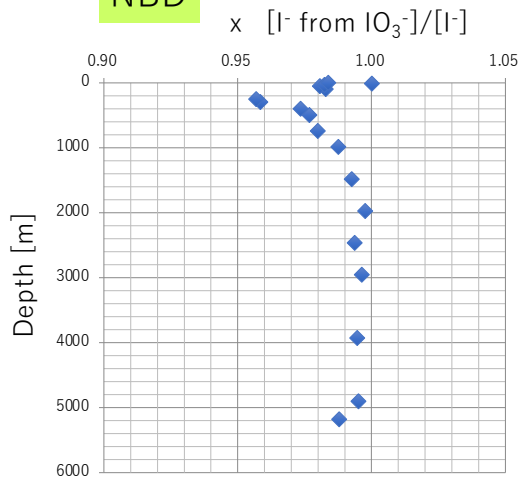
$R_A$  and  $R_B$



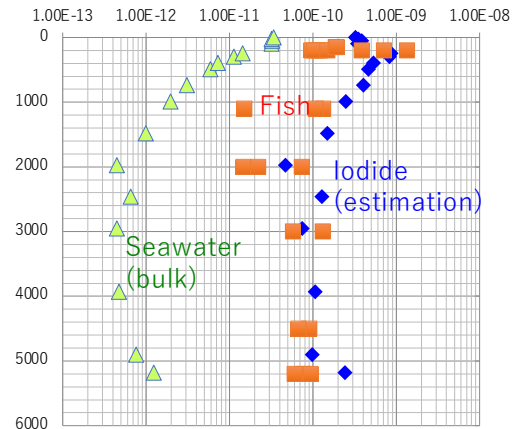
Interpretation



NBD

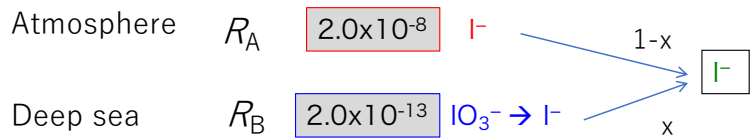
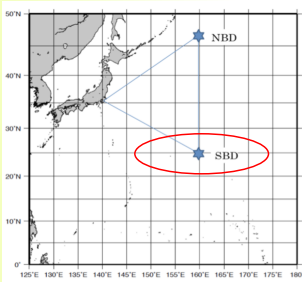


$^{129}I/^{127}I$  ratio [atom/atom]

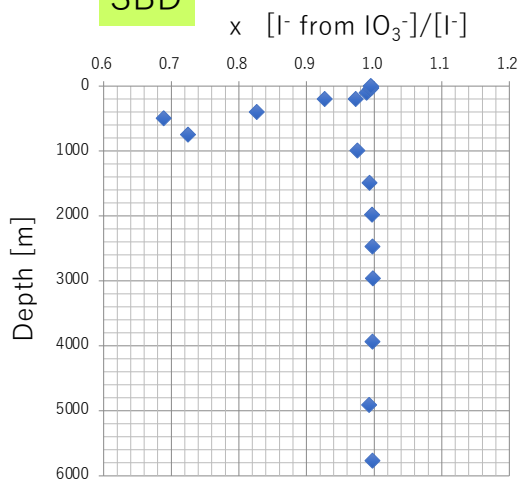


$^{129}I/^{127}I$  in fish is expected to be consistent of in iodide ( $I^-$ )

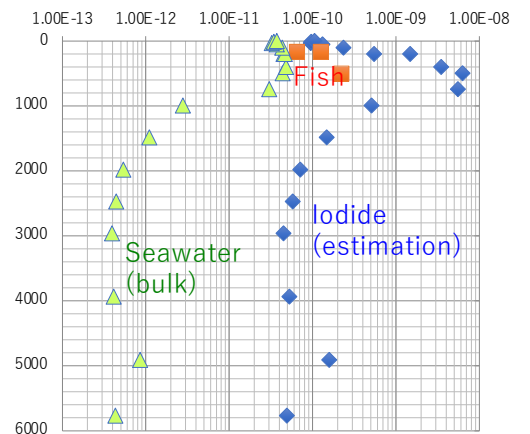
Interpretation



SBD



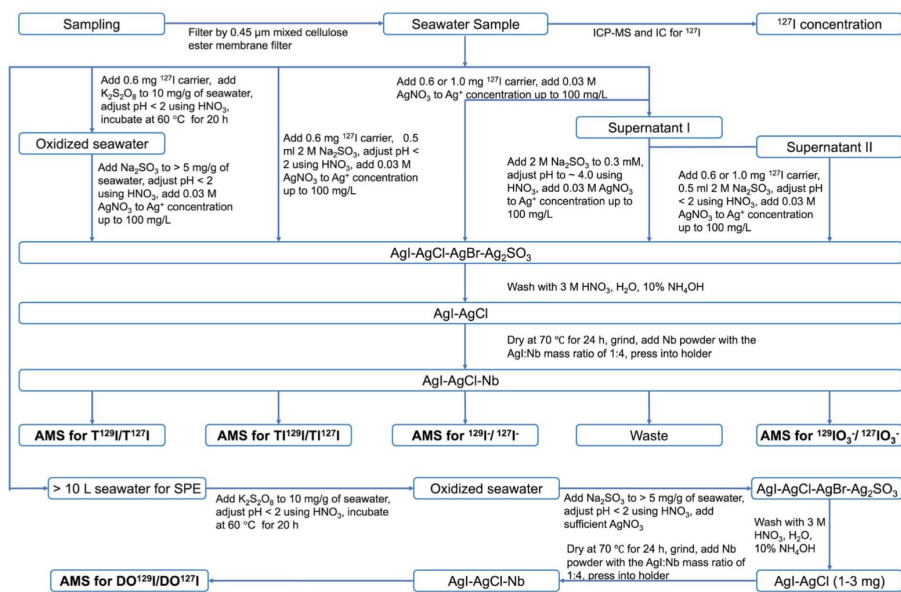
$^{129}I/^{127}I$  ratio [atom/atom]



$^{129}I/^{127}I$  in fish is expected to be consistent of in iodide ( $I^-$ )

### Speciation analysis for $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$

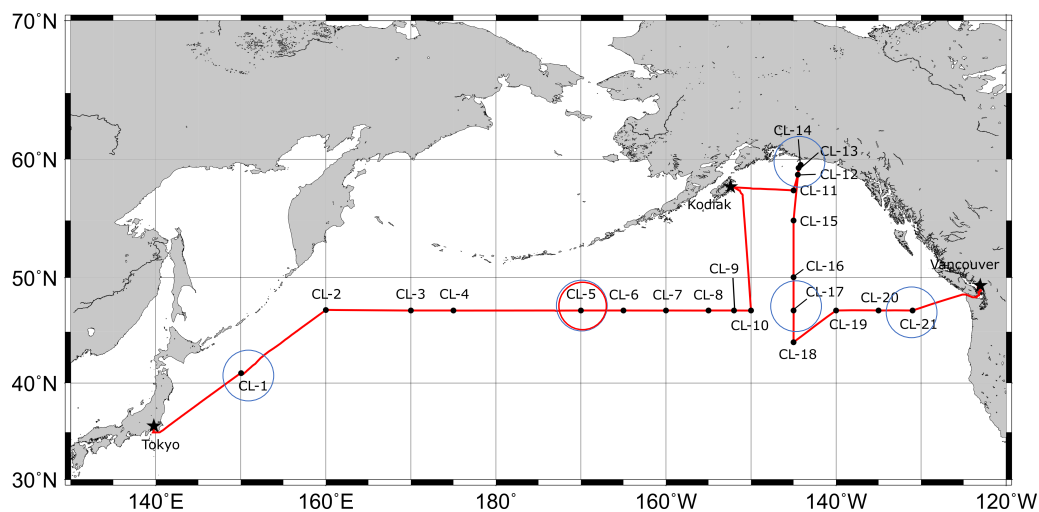
海水中のヨウ素を化学形 ( $\text{I}^-$ と $\text{IO}_3^-$ ) に分けて直接同位体比 ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ) を測る!



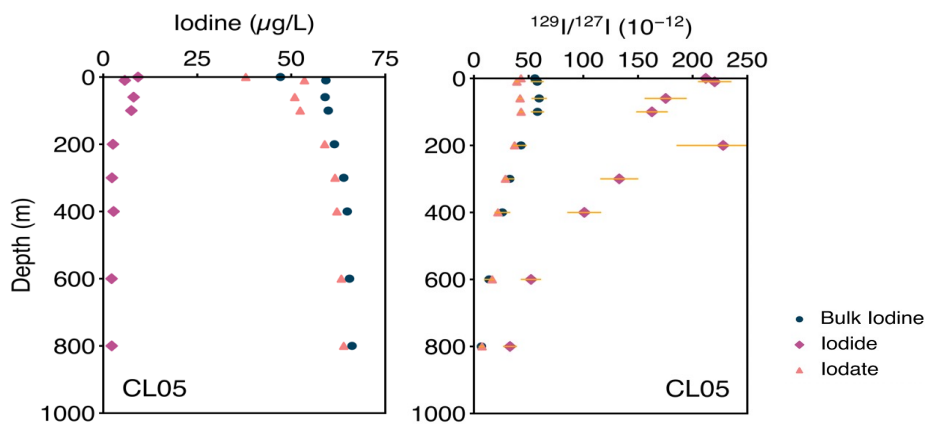
Qi and Matsuzaki (2022) Analytical Methods

### Speciation analysis for $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$

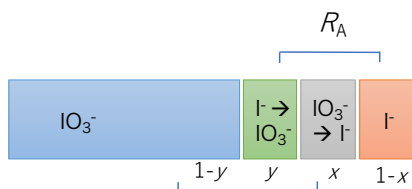
Mirai cruise KH17: Speciation analysis by Y. Qi, et al.



Speciation analysis for  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$



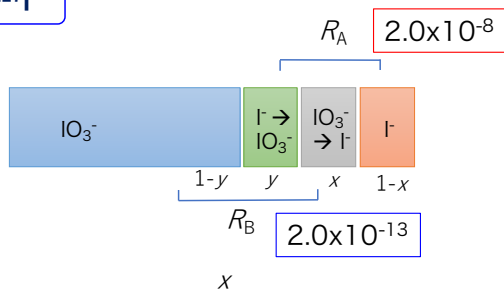
$\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$  反応もある!



$$R_{\text{I}^-} = R_A(1-x) + R_B x$$

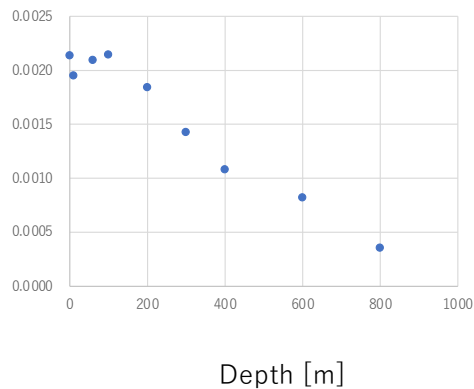
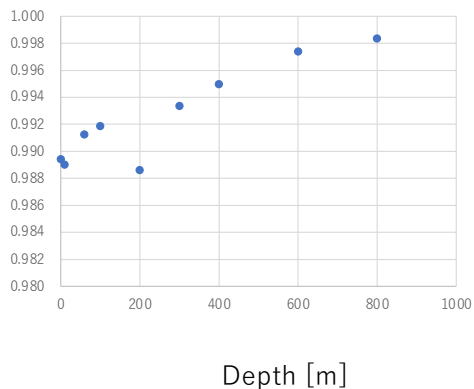
$$R_{\text{IO}_3^-} = R_A y + R_B(1-y)$$

Speciation analysis for  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$



$$R_{\text{I}^-} = R_A(1-x) + R_B x$$

$$R_{\text{IO}_3^-} = R_A y + R_B(1-y)$$



## 海洋とヨウ素同位体システム（結論）

- 海洋中のヨウ素同位体比 ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ) は、場所（緯度）および深度によって、大きく（桁で）変化する。一般には、高緯度ほど、表層近傍ほど、同位体比は高くなる傾向がある。
- 海洋生物（魚等）が取り込んだヨウ素の同位体比は、生息域周辺の海洋中の同位体比より高い。このことは、海洋生物が、ヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) を選択的に取り込んでいることで説明できる。
- 海洋中の無機ヨウ素の主たる化学形は、ヨウ素酸イオン ( $\text{IO}_3^-$ ) だが、表層近傍で、ヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) も存在し、大気から高いヨウ素同位体比を持ったヨウ素は、ヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) の形で海洋に取り込まれる。
- ヨウ素同位体比のspeciation analysis（化学形ごとのヨウ素同位体比の測定）を行ったところ、海洋中では、 $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$  反応だけでなく、 $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$  反応もあることが示唆された。

ご静聴ありがとうございました。

