

ACCELERATOR  
MASS-SPECTROMETRY  
OF COSMOGENIC  
NUCLIDES

A. V. BLINOV

*Accelerator mass-spectrometry in less than twenty years has progressed from an idea to a powerful research tool. The basic concept of isotope ultra-low concentration measurements is briefly reviewed. Advances in applications of ion accelerators to studies of natural abundance of cosmogenic nuclides are discussed.*

**Ускорительная масс-спектрометрия за менее чем четверть века прошла путь от идеи до мощного инструмента научных исследований. Приведен обзор методов измерения ультранизких концентраций изотопов и рассмотрены успехи применения ускорителей ионов к измерению природного содержания космогенных нуклидов.**

**УСКОРИТЕЛЬНАЯ  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ  
КОСМОГЕННЫХ НУКЛИДОВ**

А. В. БЛИНОВ

Санкт-Петербургский государственный  
технический университет

**О ТОМ, КАК РАЗЛИЧАЮТ НУКЛИДЫ**

Вещественный мир вокруг состоит из атомов — это неотъемлемая часть современного физического мировоззрения. Многие смогут развить это утверждение и рассказать о разнообразии атомного мира: известно более 1400 нуклидов, которые подразделяются на стабильные и радиоактивные. Этот факт установлен экспериментально, путем идентификации и прямых измерений содержания отдельных нуклидов в веществе. Их относительное содержание может меняться от почти 100% для абсолютных чистых веществ, искусственно полученных человеком, до исчезающе ничтожных долей, характерных для редких примесей. Каким образом нуклиды отличаются друг от друга? Ответ очевиден: стабильные нуклиды — по разнице основных характеристик атомного ядра: электрическому заряду и массе; радиоактивные — по особенностям радиоактивного распада: типу покидающих ядро частиц и излучения, а также выделенной при этом энергии. А какую минимальную концентрацию нуклида в веществе можно измерить? Имеется в виду количественное и желательное точное определение концентрации примеси в составе основного компонента. Что-то сродни задаче об иголке в стоге сена, только на атомном уровне. Это не праздный вопрос, поскольку физика — экспериментальная наука и мы интересуемся пределом ее возможностей.

Предел оказывается различным для стабильных и радиоактивных нуклидов. Наиболее точно удается определить содержание последних. Оно вычисляется по их измеренной удельной радиоактивности  $A$  и известному периоду полураспада  $T_{1/2}$ :

$$N = 1,44 T_{1/2} A.$$

При измерении удельной радиоактивности (или просто активности) ключевым оказывается то, что покидающее ядро  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -излучение обладает значительной по меркам микромира энергией до нескольких мегаэлектронвольт (МэВ). Экспериментальная ядерная физика достигла уровня искусства при регистрации элементарных частиц и излучений, теряющих энергию в веществе. При этом избирательность регистрации не сильно снижает ее чувствительность, и при малом периоде полураспада регистрируемого ядра время измерения можно

выбрать так, чтобы успеть проследить распады значительного числа ядер. Тогда удастся зарегистрировать максимум событий и дополнительно проследить экспоненциальное падение скорости счета, пропорциональной количеству атомов. Современная техника эксперимента позволяет во многих случаях обеспечить эффективность регистрации, близкую к 100%, и относительную чувствительность порядка  $10^{-15}$  грамм на 1 грамм и выше.

Ситуация изменяется при переходе к нуклидам с большими периодами полураспада. При  $T_{1/2}$ , значительно превосходящем время измерения, лишь ничтожное число распадающихся ядер успевает проявить себя, и сам факт радиоактивности измеряемого ядра перестает служить преимуществом. Нуклиды ведут себя почти как стабильные.

Малые концентрации стабильных элементов и веществ, как правило, измеряются с помощью масс-спектрометров — приборов, разделяющих в пространстве движущиеся ионы. Полная сила, действующая на частицу с электрическим зарядом  $q$ , движущуюся в электромагнитном поле со скоростью  $\vec{V}$ , дается выражением

$$\vec{F} = q\vec{E} + \frac{q}{c}\vec{V} \times \vec{B},$$

где  $\vec{E}$  и  $\vec{B}$  — векторы напряженности электрического и магнитного полей соответственно, а  $c$  — скорость света.

Проследим, как будут двигаться ионы внутри прибора, состоящего из комбинации искривленного электрического конденсатора и постоянного магнита, показанных на рис. 1 (см. более подробное объяснение в [1]).

При прохождении ионом электрического конденсатора с радиусом кривизны  $r_E$  его траектория может быть вычислена из баланса действующих сил: ион будет двигаться по окружности радиуса

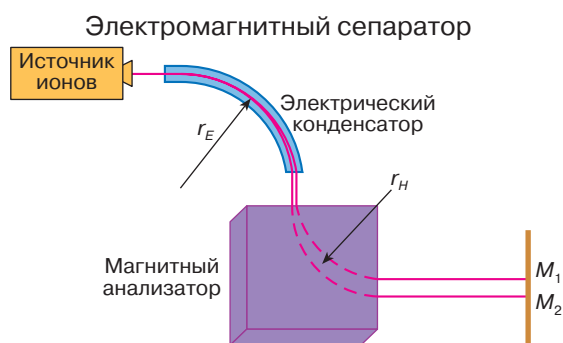
$$r_E = \frac{mV^2}{qE}.$$

Видно, что при прохождении пучка ионов частицы будут пространственно разделяться по энергиям. Последующее движение ионов в постоянном магнитном поле перпендикулярно его силовым линиям будет проходить (вследствие равенства центробежной и магнитной сил) по окружности с радиусом

$$r_B = \frac{mV}{qB},$$

что приведет к дополнительному разделению частиц по импульсам. В результате использование электростатической и магнитной систем отбора позволяет из входного пучка ионов выделить те, у которых одинаково отношение массы к заряду  $m/q$ . При одинаковом зарядовом состоянии, задаваемом входным источником, ионы с разницей в массе движутся по разным траекториям и попадают в точки  $M_1$  и  $M_2$ . Используя последовательные измерения стандартного образца, имеющего известное соотношение нуклидов, и исследуемого образца и производя сравнение потоков частиц, измеренных в точках  $M_1$  и  $M_2$ , можно вычислить относительное содержание нуклидов в исходной смеси. Это простейший принцип работы прибора, тогда как за понятием “масс-спектрометр” скрывается такое же разнообразие конкретных особенностей, как, скажем, за понятием “весы”. Вековое развитие масс-спектрометрии позволило современному поколению приборов достичь чувствительности  $10^{-10}$  в отношении числа атомов примеси к основному нуклиду. Это соответствует соотношению парциальных весов один миллиграмм в десяти тоннах и значительно перевыполняет условие упоминавшейся задачи о поиске иголки в стоге сена. Предел, ограничивающий чувствительность разделения по  $m/q$ , связан с существованием двух типов фоновых примесей, то есть ядер, маскирующихся под измеряемые. Это изобары и молекулярные ионы. Поясним проблему на примере. Предположим, что нас интересует относительное содержание нуклида  $^{14}\text{C}$  в обычном угле-роде  $^{12}\text{C}$ . Произведя ионизацию и обеспечив обсуждавшуюся выше схему разделения ионов  $^{14}\text{C}^+$  и  $^{12}\text{C}^+$ , в качестве фоновых добавок в точке  $M_1$  получим кроме  $^{14}\text{C}$  еще и потоки  $^{14}\text{N}^+$  и  $^{12}\text{CH}_2^+$ . Одинаковый заряд и ничтожная разница в ядерных массах ( $M/\Delta M = 1134$  для пары  $^{12}\text{CH}_2-^{14}\text{C}$  и  $84\,000$  для  $^{14}\text{N}-^{14}\text{C}$ ) делают их при малых концентрациях практически неразличимыми.

Итак, предшествовавшее обсуждение показало, что для долгоживущих радиоактивных ядер методы регистрации удельной радиоактивности не дают преимущества по сравнению с традиционной масс-спектрометрией и их измеримое содержание ограничивается величиной порядка  $10^{-10}$ . К сожалению, для изучения изотопов, содержащихся в земном веществе, этого оказывается недостаточно.



**Рис. 1.** Схема движения ионов в последовательных постоянных электрическом и магнитном полях. Точки  $M_1$  и  $M_2$  иллюстрируют пространственное разделение ионов с различными  $m/q$ , где  $m$  — масса атомного ядра, а  $q$  — заряд иона

## ДОЛГОЖИВУЩИЕ КОСМОГЕННЫЕ НУКЛИДЫ

Есть в окружающей среде группа радиоактивных нуклидов, резко отличающихся от остальных своим происхождением. В школьном курсе физики говорится, что природные<sup>1</sup> радиоактивные элементы — это или реликты, дожившие благодаря огромному периоду полураспада от звездного нуклеосинтеза до наших дней, такие, как известные изотопы урана  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , или их дочерние продукты ( $^{222}\text{Rn}$  и др.), чья нынешняя концентрация поддерживается за счет распада реликтового материнского ядра. Это в основном справедливо, однако есть небольшая добавка — космогенная радиоактивность.

Космогенные нуклиды — это продукты ядерных реакций космических лучей с земным веществом. Попадающие из космоса на Землю частицы, которые принято называть космическими лучами, имеют энергию, достаточную для производства ядерных реакций. Поток космических лучей на поверхности Земли сравнительно мал и составляет примерно половину естественного радиационного фона. Однако с увеличением высоты над уровнем моря их интенсивность растет и достигает максимума примерно на 10 км, то есть вблизи границы тропосферы и стратосферы. Именно по высотной зависимости радиационного фона, обнаруженной 85 лет тому назад, была высказана гипотеза о том, что космос заполнен частицами высоких энергий, оказавшаяся справедливой и удостоенная Нобелевской премии в 1936 году. Еще через сорок пять лет выяснилось, что ядерные реакции под действием космических лучей производят измеримые изменения в изотопном составе земного вещества. Наиболее интересными для изучения стали долгоживущие космогенные нуклиды, образующиеся в атмосфере:  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{129}\text{I}$ .

Замечательной особенностью космогенных радиоактивных нуклидов является независимость их современной концентрации от начального содержания в веществе Земли. В этом легко убедиться на примере радиоактивного нуклида  $^{10}\text{Be}$ , имеющего период полураспада 1,5 млн лет. Легко оценить, предположив его начальную концентрацию равной средней распространенности стабильного изотопа того же химического элемента  $^9\text{Be}$  (порядка  $4 \times 10^{-6}$  г/г), что с момента формирования Солнечной системы потребуется чуть больше 100 млн лет, чтобы число его “доживших” атомов в веществе уменьшилось до одного на грамм. Отсюда вытекают два следствия. Во-первых, в объектах, обменивающихся веществом с окружающей средой, концентрация космогенных нуклидов будет определяться стационарным атмосферным уровнем. Во-вторых, для

<sup>1</sup> Специально не будем упоминать радиоактивные нуклиды, образованные в результате человеческой деятельности, так называемую антропогенную радиоактивность. Это отдельная интересная тема для разговора.

изолированных объектов их концентрация будет нулевой.

Эти замечательные свойства делают долгоживущие космогенные нуклиды заманчивым объектом для изучения, своеобразной радиоактивной меткой. Многие знают о радиоуглеродном ( $^{14}\text{C}$ ) методе датирования, применяемом в археологии и большинстве наук о Земле [2]. Применение долгоживущих космогенных нуклидов в космической физике подробно обсуждалось в статье [3]. Приведем еще два примера, показывающих их практические приложения.

Первый основан на переходе космогенного  $^{36}\text{Cl}$  из атмосферы в грунтовые воды. Измерение его относительного содержания позволяет судить об их возрасте. Отсутствие  $^{36}\text{Cl}$  означает, что приток воды с поверхности пренебрежимо мал и данный резервуар является замкнутым. Применение  $^{36}\text{Cl}$  для гидрологических целей обещает ценные практические результаты при выборе мест захоронения токсических и радиоактивных отходов.

Во втором примере используются ничтожные природные концентрации космогенных нуклидов. Это применение  $^{26}\text{Al}$  в качестве метки при исследовании усвоения алюминия человеческим организмом. Медики предполагают, что аномалии в фиксации алюминия являются причиной серьезных заболеваний. Метаболизм алюминия в живом организме удастся исследовать, вводя добровольцам ничтожные количества (единицы нанограммов, то есть  $\sim 5 \times 10^{13}$  атомов) радиоактивного  $^{26}\text{Al}$  и измеряя затем динамику его содержания в их крови и естественных выделениях.

Долгое время интерес к космогенным радионуклидам сдерживался экспериментальными возможностями: их относительное содержание в информативных образцах, как правило, меньше  $10^{-12}$ , то есть лежит ниже упомянутого выше предела чувствительности. К тому же именно этот интерес стимулировал разработку принципиально нового экспериментального метода.

## УСКОРИТЕЛЬ КАК ЭЛЕМЕНТ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА

Напомним, что в масс-спектрометрии ограничение чувствительности следовало из того, что параметром отбора служило отношение массы ядра к заряду не самого ядра, а его иона. Есть надежные способы заставить атом проявить электрические свойства своего ядра. Один из них — измерение удельных потерь энергии в веществе, которые пропорциональны квадрату заряда ядра, а не иона; второй — это полная ионизация ядра. Уже при достижении зарядового состояния выше  $2+$ , то есть отрыве трех и более электронов, разрушаются или становятся неустойчивыми молекулярные ионы, создающие значительный фон в обычных масс-спектрометрах. Полная ионизация предоставляет возможность разделить изобары ( $Z, A$ ) и ( $Z + 1, A$ ),

имевшие до того при одинаковом зарядовом состоянии одинаковые траектории в электромагнитном сепараторе (см. рис. 1). Однако для достижения как достаточного для измерения пробега, так и полной потери электронов движущийся через вещество ион должен обладать высокой (в несколько десятков мегаэлектронвольт) кинетической энергией. Устройство, сообщаемое энергию частицам, называется ускорителем.

Впервые на возможность применения ускорителя элементарных частиц для измерения изотопных отношений указали Л. Альварес (L. Alvarez) и Р. Корног (R. Cornog) в 1939 году. Идея была хорошо забыта и вновь проявилась лишь двадцать лет назад. Итак, основой любой установки ускорительной масс-спектрометрии (УМС) является ускоритель многозарядных ионов. Схематическое изображение типичного комплекса УМС приведено на рис. 2. Видно, что установка УМС может быть условно разделена на три составные части. Это низкоэнергетический масс-спектрометр, ускоритель ионов и высокоэнергетический масс-спектрометр.

В первую группу устройств входят ионный источник и начальный электромагнитный анализатор. Они обеспечивают высокоэффективный ввод в режим ускорения исследуемого нуклида. В ионном источнике под действием потока ионов  $Cs^+$  с поверхности исследуемого образца происходит испарение вещества. Выбитые из твердого образца атомы частично ионизованы, среди них присутствуют и отрицательные ионы интересующего нас изотопа. Цезиевые, положительно заряженные ионы не случайно выбраны в качестве снарядов. Они относительно легко диффундируют с поверхности металлической спирали при ее нагревании, обеспечивая достаточную плотность испаряющего пучка, а кроме того, они фокусируются на мишень электрическим полем той же полярности, которая обеспечивает вытягивание интересующих нас отрицательных ионов от образца к анализирующим приборам. Поскольку мешающие примеси часто не образуют ус-

тойчивых отрицательных ионов (например,  $^{14}N$  в случае  $^{14}C$  или  $^{26}Mg$  для  $^{26}Al$ ), входной источник играет роль первого устройства отбора. Затем производится второй этап селекции относительно преобладающего по концентрации изотопа по уже известному нам критерию  $m/q$ . Прошедшие этот фильтр ионы фокусируются и направляются на вход ускорителя.

Тандемный ускоритель Ван-де-Граафа, нашедший широкое применение в УМС, когда-то был инструментом переднего края исследований ядерной физики. Затем после введения в строй мощных циклических ускорителей и ускорителей на встречных пучках эти машины потеряли свое первостепенное значение. УМС принесла им вторую молодость. Тандемный ускоритель Ван-де-Граафа принадлежит к классу электростатических линейных ускорителей, в которых заряженные частицы получают энергию от постоянного электрического поля. Очевидно, что достижение энергии ионов в несколько мегаэлектронвольт на единицу заряда требует создания разности потенциалов в несколько миллионов вольт. Для предотвращения утечек и разрядов тело ускорителя помещают в танк, наполненный изолирующим газом ( $SF_6$  при давлении 2–4 бар). Отрицательные ионы, подающиеся после масс-спектрометра низкой энергии, проходят через первую секцию тандема и ускоряются в положительном потенциале. Затем, приобретя энергию в несколько мегаэлектронвольт, они проходят ячейку перезарядки, где теряют несколько электронов. Образовавшиеся положительные многозарядные ионы повторно ускоряются во второй секции тандема от высокого потенциала к нулевому. Кинетическая энергия  $W$ , приобретаемая ионом с конечным зарядом  $q$  (в единицах заряда электрона), зависит от максимального потенциала ускорителя  $V$  (в млн вольт) как

$$W = (1 + q)V \text{ МэВ,}$$

причем единица в скобках соответствует этапу ускорения отрицательного иона, а  $q$  – положительно. Результирующая энергия обычно составляет десятки миллионов электронвольт. После ускорения вновь производится селекция частиц по  $m/q$ .

Высокая энергия, приобретенная ионами, прошедшими весь цикл ускорения, позволяет произвести последнюю стадию отбора с помощью одного из традиционных детекторов ионизирующего излучения, разработанного экспериментальной ядерной физикой. Наибольшую популярность имеют  $\Delta E - E$  (дельта  $E - E$ )-детекторы, предусматривающие независимое определение удельных энергетических потерь и энергии частицы. Потери энергии на единицу пробега, как уже говорилось, зависят от заряда ядра, а кинетическая энергия – от массы. Когда в наполненной специальным газом камере удается измерить доли энергии, затраченные частицей на ионизацию в последовательно проходимых элементах

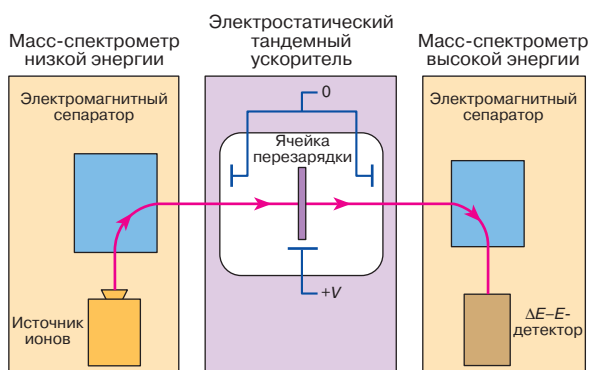


Рис. 2. Блок-схема установки для ускорительной масс-спектрометрии (УМС)

**Таблица 1.** Характеристики УМС при регистрации космогенных нуклидов

Нуклид	Химическая форма	Эффективность, %	Предел чувствительности
<sup>10</sup> Be	BeO	1	10 <sup>-15</sup>
<sup>14</sup> C	C	2	10 <sup>-15</sup>
<sup>26</sup> Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	10 <sup>-15</sup>
<sup>36</sup> Cl	AgCl	0,5	10 <sup>-15</sup>
<sup>129</sup> I	AgI	0,5	10 <sup>-14</sup>

объема до полной остановки, а затем их просуммировать, то в координатах потери энергии ( $\Delta E$ ) — полная энергия ( $E$ ) изобары займут различные области. Так производится окончательное выделение нужных ядер.

Определение абсолютной концентрации нуклида в образце производится в УМС так же, как и в традиционной масс-спектрометрии, то есть на основе стандарта, периодически измеряемого при тех же условиях, но за значительно более короткое время.

В табл. 1 приводятся характеристики УМС при регистрации упомянутых космогенных нуклидов. Цифры в последней колонке впечатляют: существовавший до этого предел чувствительности улучшен на пять порядков. Это гигантский прогресс в экспериментальных возможностях, пожалуй еще не до конца оцененный научным сообществом. Но

вспомним, что микроскоп тоже первоначально воспринимался всего лишь как забавная игрушка.

В настоящее время в мире действует более двадцати специализированных центров УМС, расположенных как в развитых странах (в США, например, их восемь), так и в других странах (Китай, Израиль, Румыния, Бразилия). В России пока такого центра нет.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ландсберг Г.С. Элементарный учебник физики. 5-е изд. М.: Наука, 1968. Т. 3. С. 412–414.
2. Мухин К.Н. Занимательная ядерная физика. 3-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 185–198.
3. Кочаров Г.Е. Экспериментальная палеоастрофизика: Достижения и перспективы // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 11. С. 66–72.

\* \* \*

Александр Всеволодович Блинов, доктор физико-математических наук, профессор кафедры космических исследований Санкт-Петербургского государственного технического университета. Член Европейского общества по изучению окружающей среды. Область научных интересов – физика космических лучей, радиоактивность в окружающей среде, солнечно-земные связи. Автор 60 научных публикаций и учебных пособий.