

蛍光分光 XAFS 法による地球化学試料中の微量元素の高感度状態分析 Speciation of trace elements in geochemical samples by fluorescence XAFS using using bent crystal analyzer

高橋嘉夫¹, 宇留賀朋哉², 谷田肇², 寺田靖子²
Yoshio Takahashi¹, Tomoya Uruga², Hajime Tanida², and Yasuko Terada²

¹Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan

²JASRI/SPring-8, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan.

*e-mail: ytakaha@hiroshima-u.ac.jp

X線吸収微細構造 (XAFS) は、地球化学や環境化学試料中の微量元素の化学種の解明に極めて有効であり、その結果に基づいて地球や環境における様々な化学的素過程を明らかにすることができる。

このように XAFS が地球化学的・環境化学的研究に有効な手法であればあるほど、より微量な元素まで XAFS 測定を行いたい、というのは当然の欲求である。天然由来の地球化学や環境化学試料は、多元素からなる混合系である。そのため、天然試料に含まれる微量元素の XAFS の検出限界 (当然、蛍光 XAFS 法を用いる) は、対象元素の絶対濃度ではなく、対象元素の蛍光 X 線 (S) とバックグラウンド (B) の X 線の割合 (S/B 比) で決定される。特に対象元素の蛍光 X 線のエネルギー近傍に、他の元素の蛍光 X 線や散乱 X 線が存在した場合、エネルギー分散型の蛍光 X 線検出では、十分な感度で蛍光 XAFS を得ることができない。このような場合には、検出器に X 線を導入する前に蛍光分光器を配置して、S/B 比を向上させることで、XAFS の検出限界を低下させることができる。この場合の蛍光分光器は、いわゆる状態選別 XAFS に用いられる高分解能タイプのものよりも、分解能はやや悪いが収率のよい分光器を用いた方が都合のよい場合が多い。

我々は、上のような原理に基づき、ラウエ型およびブラッグ型の蛍光分光器を用い、隕石中のオスミウム[1]、風化花崗岩中のウラン[2]、モリブデナイト中のオスミウム[3]などの微量元素の XAFS 測定を行ったので、以下に紹介する。

研究 1 : 岩石試料のウラン L_{III} 吸収端 XANES の蛍光分光法による高感度測定

はじめに：天然でのウランの挙動を知ることは放射性廃棄物の地層処分の安全評価やウラン系列核種の性質を利用した地球化学的研究を行う上で重要である。地球表層のウランの挙動はウランの酸化状態に大きく支配されており、XAFS 法を用いた天然試料中のウランの酸化状態決

定はウランの挙動予測に有効である。しかし地球化学試料中のウランの XAFS 分析は、これまでウラン濃度が数百 mg/kg 以上の鉱石や高濃度汚染試料などが主な対象であった。その原因として、ウランの L_{III} 吸収端の蛍光 XAFS 分析で用いられる U L_{α1} 線 (13.615 keV) が、地球化学試料に普遍的に含まれる Rb K_α 線 (13.395 keV) に近接していることが考えられる。そこで蛍光分光法により、干渉 X 線の排除、ウランの蛍光 X 線の選択的な抽出を行い、得られた XANES からこれまでは困難であったウラン濃度が低い試料中のウランの酸化状態の決定を試みた。試料・分析：天然試料として新潟県金丸鉱山周辺で得られたボーリングコア試料 (Br3-3、深度 50 m、直径 68 mm) を用い、異なる深度から 7 試料を得た (Br331 ~ Br337)。XAFS 測定のためコア試料は粉末状にした後でペレット状に成型した。U L_{III} 吸収端 XANES は SPring-8 BL37XU において測定した。分光結晶には湾曲した Si 結晶 (BCLA, Oxford) を用いてラウエ型に配置し、試料からの U L_α 線を 19 素子 Ge 半導体検出器に対して集光するよう試料と分光結晶の相対位置などの最適化を行った。分光結晶の背後には分光スリットがあり、目的としない蛍光 X 線は検出器に向かわず強度が減衰する。検出器の受光面のうち、分光結晶からの X 線を受光しない部分は鉛板で覆った。結果と考察：コア試料中のウランの濃度範囲は 0.960 ~ 124 mg/kg であった。BCLA の使用によって Rb K_α 線からの干渉 X 線は大部分が排除され、S/B 比が大きく向上し、XANES スペクトルの質も向上した。S/B 比と U/Rb 比には相関があり、U L_{III} 吸収端 XANES の測定にはウランの絶対濃度だけではなく、干渉元素との存在比が影響することが示唆された。BCLA の使用によって、ウラン濃度が 0.960 mg/kg の試料についても U L_{III} 吸収端 XANES が測定でき、この結果を用いてウランのおおよその酸化数の推定が可能であることが示された。本研究の結果を基に様々な標準物質についてウランの絶対

濃度と U/Rb 比を比較し、U L_{III} 吸収端 XANES を用いて酸化状態が決定できる可能性のある天然試料の検討を行った。その結果、酸性火成岩、鉄マンガンノジュール、様々な堆積物及び堆積岩等について、U L_{III} 吸収端 XANES が得られる可能性が示された。

研究2：高感度 XAFS 法を用いたモリブデナイト中の放射壊変起源オスミウムおよびレニウムの状態分析

はじめに：放射壊変を利用した年代測定法は地球科学の様々な分野で必須の手法となっているが、正しい年代測定を行うには親核種と娘核種が試料中に安定に存在している必要がある。特に娘核種は、化学的性質とは無関係に親核種の壊変で強制的に生成するので、親核種と同じサイトが娘核種の元素に関して化学的に安定であるとは限らない。しかし、このような娘核種の化学的な安定性を直接に調べた例は殆どない。

モリブデナイトには Re が多く含まれる一方で、初期 Os 濃度は非常に低い。そのため、ある程度の年代を持つモリブデナイト中では、Os の殆どが放射壊変起源 ^{187}Os である。そのためモリブデナイト中の Os と Re の局所構造の違いを調べれば、放射壊変前後での化学的環境の変化について議論できる可能性がある。実験：試料はナミビアの Onganja 鉱山産のモリブデナイトで、Re および Os の濃度は 1610 mg/kg および 9.6 mg/kg である。Re の XAFS は、19 素子 Ge 半導体検出器を用いた通常の蛍光法で測定した。Os の XAFS は、蛍光分光 XAFS 法により研究 1 とほぼ同様に行った。この分光を行うことにより、Os $L\alpha$ 線の S/B 比は 0.0039 から 0.20 に向上した。

結果と考察：モリブデナイト (Mo(IV)S_2) 中の Re の L_{III} 端 XANES および EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換した動径構造関数 (RSF) とそのシミュレーション結果を示す。モリブデナイト中の Re の XANES は Re(IV)S_2 と類似した特徴を示し、モリブデナイト中の Re は Re(IV)S_2 と類似した構造を示すと考えられる。Re はモリブデナイト中の Mo サイトを置換していると仮定し、FEFF7.0 より得たパラメータを用いて、EXAFS のシミュレーションを行った。その結果得られた構造パラメータによると、モリブデナイト中の Re と S の結合距離は、Mo と S の距離と一致し、Mo と Re は同じ局所構造を持つと考えられる。安定な Re

の硫化物である Re(IV)S_2 中の Re-S の距離もこれらの距離と一致しており、天然のモリブデナイトに Re が高濃度で見出されるのは、Re と Mo の硫化物の類似性によることが分かる。

モリブデナイト中の Os の L_{III} 端 XANES は、吸収ピークの大きさや 10.877 keV 付近の肩の存在などに注目すると、Os metal や OsS_2 とは異なる。2p→5d の電子遷移を反映している Os や Pt の L_{III} 端 XANES の white line は、ピーク面積が 5d の空軌道の数 (=酸化数) を反映する。Os の標準試料の white line から検量線を得て試料の価数を推定すると、モリブデナイト中の Os の平均価数は 3.6 価と推定された。モリブデナイト中の Re は 4 価であるため、この Os の価数には親核種である Re の価数が影響していると考えられる。

モリブデナイト中の Os について、蛍光分光法を用いることで $k = 7.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近まで解析可能な EXAFS が得られた。Os は ^{187}Re の β 壊変で生成し、 β 線 ($E_{\max} = 2.6 \text{ keV}$) 以外の放射線を放出しないので、壊変による反跳効果や放射線効果による格子への直接の影響はないと考えられる。そのため ^{187}Os についても、Re や Mo と同じサイトに存在するとして EXAFS のシミュレーションを行った。その結果、モリブデナイト中の Os-S の結合距離が 2.27-2.30 \AA 程度となり、Re-S や Mo-S に比べて 0.1 \AA 程度短くなることが示唆された。

以上のことから、モリブデナイト中の放射壊変起源 Os は、親核種である Re よりやや小さな価数で、Os-S の結合は周囲の Mo-S や Re-S の結合よりも短いことが分かった。価数やサイズの小さな元素は、格子中で相対的に拡散が速いことが分かっており、適当な温度下ではモリブデナイト中の Os は、Re に比べて速く拡散することが示唆される。このことは、近年 LA-ICP-MS などモリブデナイトを調べた場合、試料によっては Os/Re 比の不均質があると報告されていることと整合的である。

参考文献

- [1] Y. Takahashi et al. *Anal. Chim. Acta* **558**, 332-336 (2006).
- [2] Y. Yamamoto et al. *Applied Geochim.* **23**, 2667-2675 (2008).
- [3] Y. Takahashi et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5180-5190 (2007).