

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

広島大学 大学院理学研究科
地球惑星システム学専攻

高橋 嘉夫

謝 辞

SPring-8/JASRI

宇留賀朋哉、谷田肇、寺田靖子

広大院理・地惑

山本祐平、光延聖

地球化学の面白さ

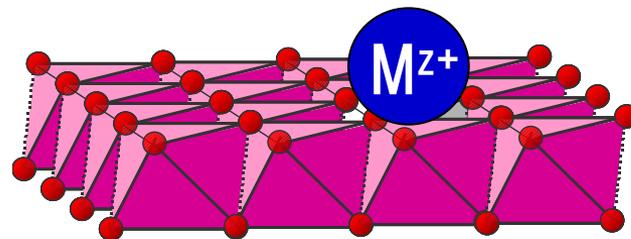
地球



地球、環境

ミクロからマクロを知る

化学

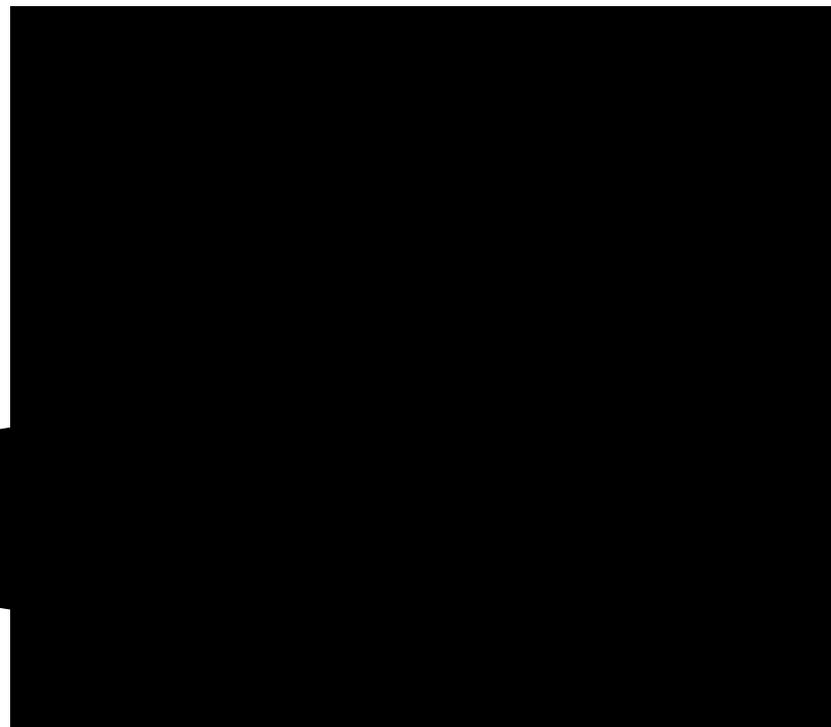
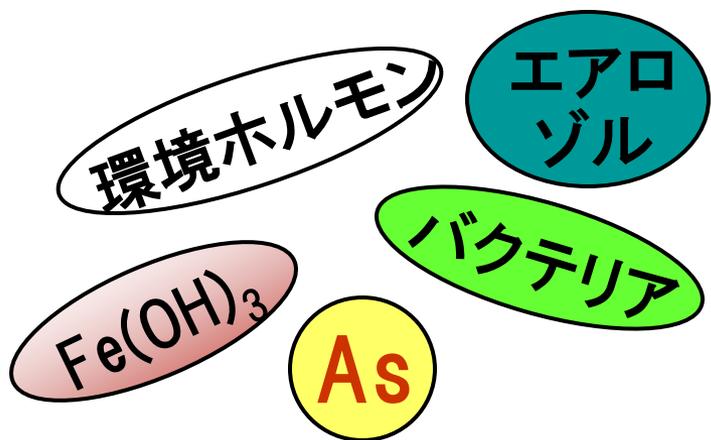


原子・分子の
相互作用

地球化学の面白さ



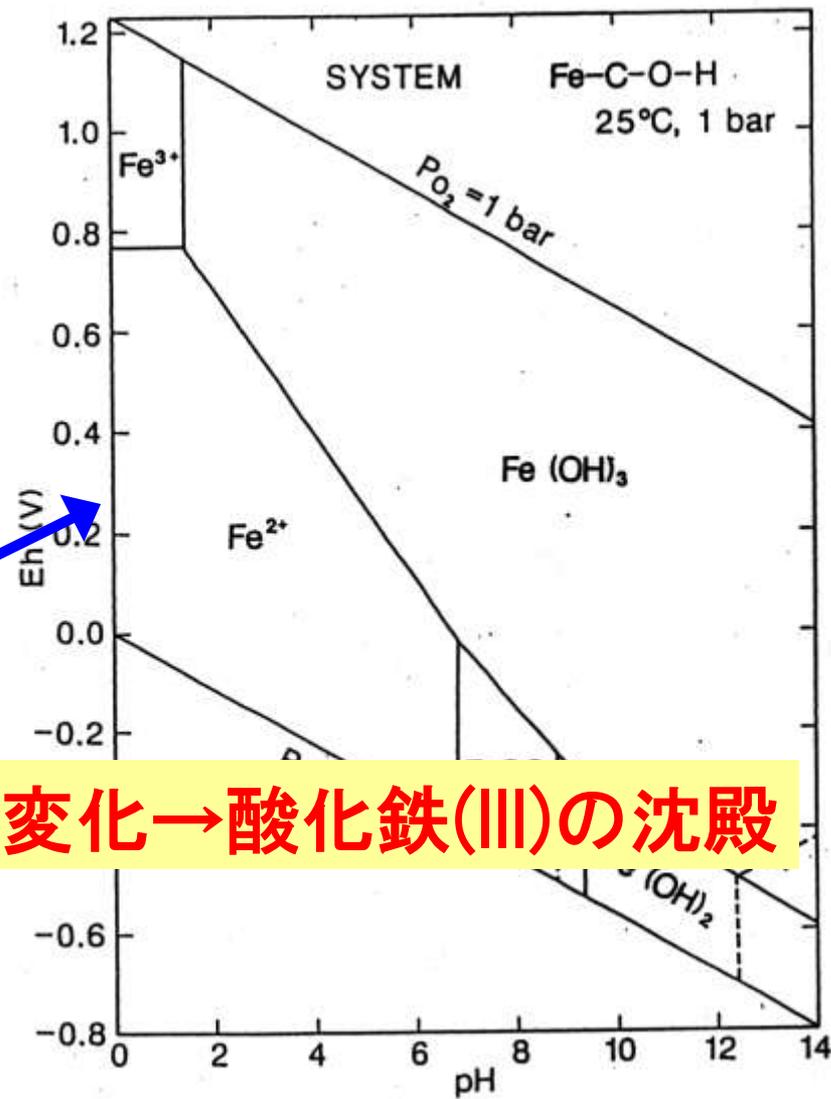
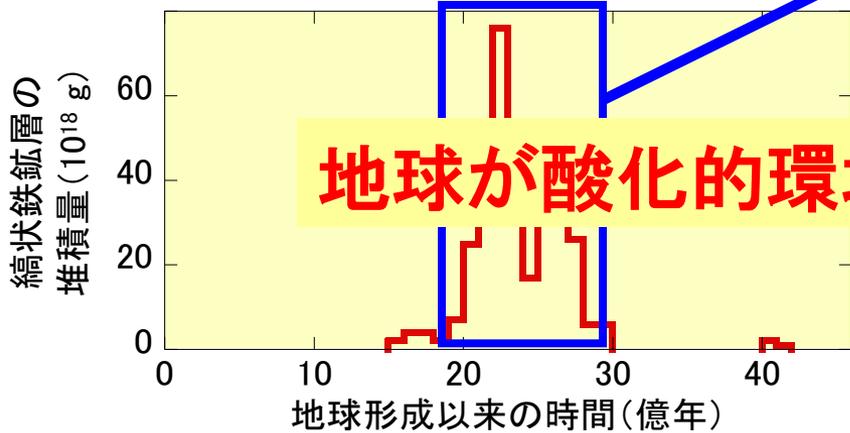
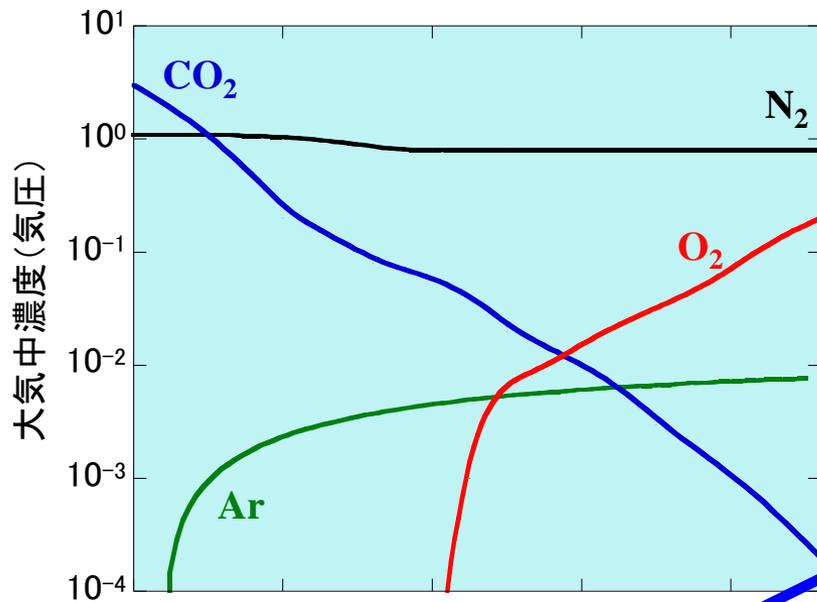
地球、環境



環境中での物質の相互作用には、
ブラックボックスな部分が多い。
でも、この中には、色々な現象が
沢山つまっている。

なぜ化学状態を知る必要があるのか？（価数編）

大気の進化とFeの酸化還元状態



地球が酸化的環境に変化→酸化鉄(III)の沈殿

25億年前の
Hamersley(豪州)の
縞状鉄鉱床



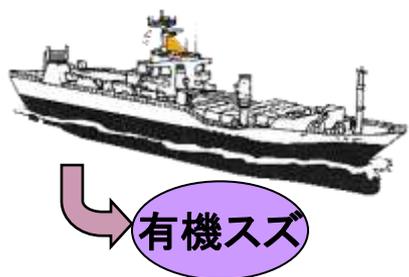
全球凍結(Snow ball earth)時
の縞状鉄鉱床



なぜ化学状態を知る必要があるか？（結合状態編）

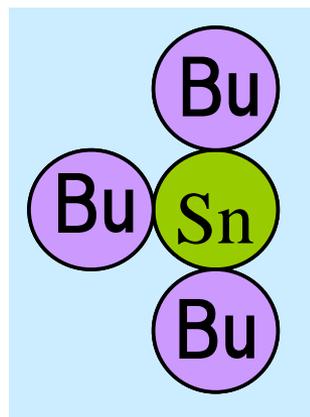
元素の結合状態

対象元素が、どんな元素と結合しているか？



イボニシ貝

メスがオス化
環境ホルモン !!



or

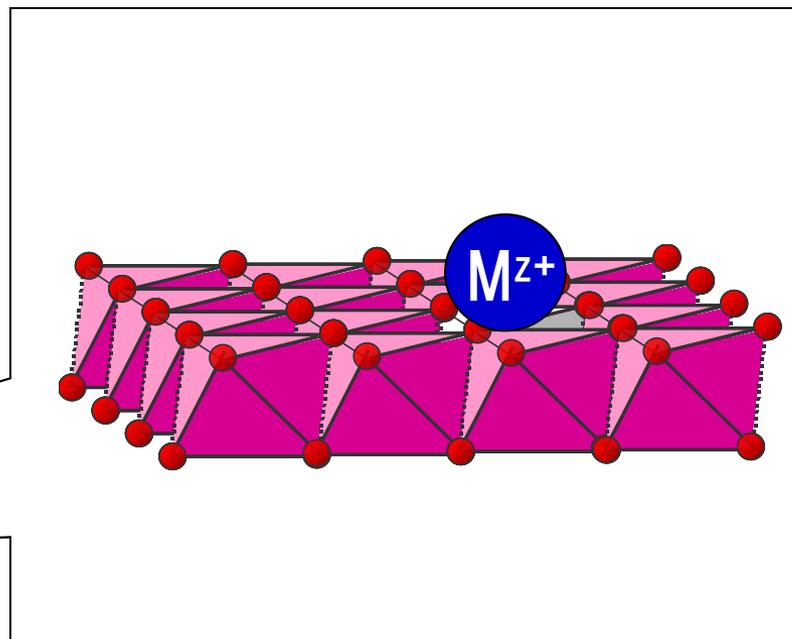
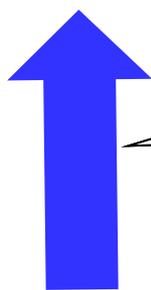


そのスズは、有害なスズなのか？ 有機態 or 無機態？

地球化学の面白さ: atomicなスケールからマクロを見る



地球、環境



放射光

環境ホルモン

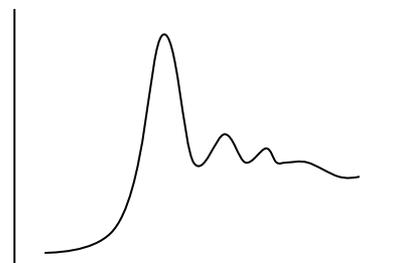
エアロゾル

バクテリア

$\text{Fe}(\text{OH})_3$

As

吸光度 (μt)



入射X線エネルギー

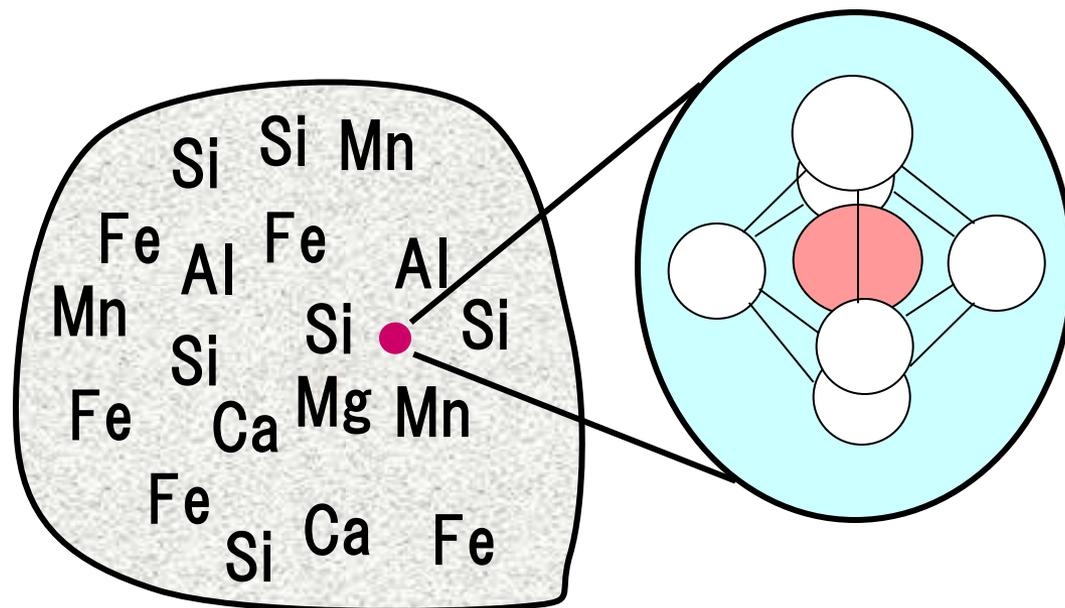
岩石・土壌中の微量元素のXAFS分析

何が検出限界を決めるのか？

↓ 天然試料 = 多元素混合系

絶対濃度でなく妨害元素の有無が検出限界決定

* S/B比 (Signal vs. Background)



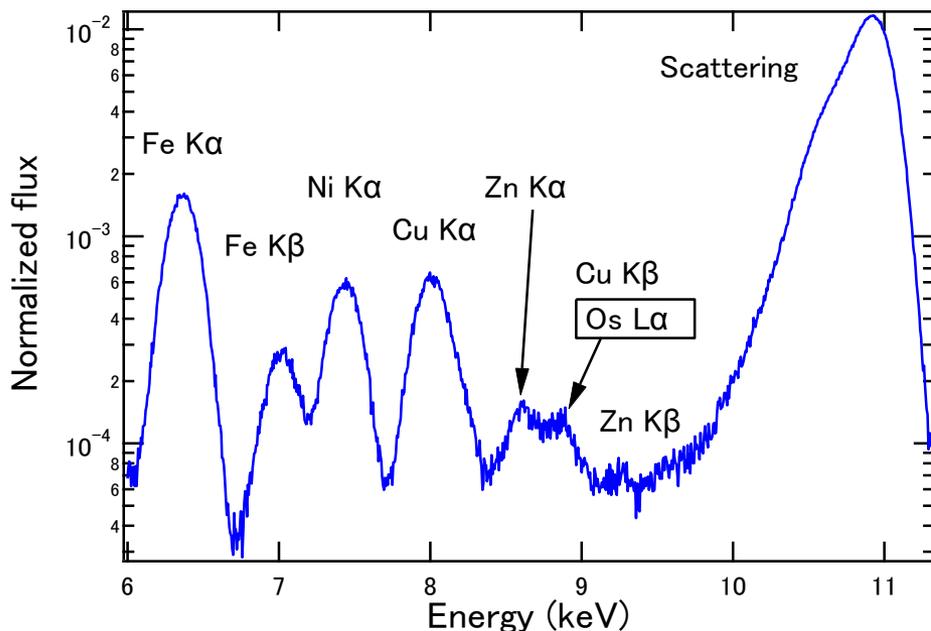
蛍光分光法の適用

■ 多素子SSDが適用できない系

→ 測定目的元素の蛍光以外のX線が支配的な試料

(混在元素からの蛍光X線、散乱X線が支配的な希薄・薄膜試料)

→ SSDの計数限界のため、バックグラウンドX線で飽和



■ 対象: 鉄隕石中のOsのXAFS

試料: 鉄隕石 Negrillos

組成: Fe: 90.3 wt.%

Ni: 4.74 wt.%

Os: 66 ppm

■ SSDによるエネルギースペクトル

→ S/B比 $\sim 1:10^4$

→ Osの蛍光の検出困難

蛍光分光XAFS法

通常法

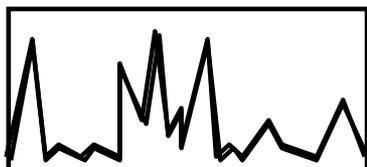
環境試料

透過法

放射光

蛍光法

半導体検出器
(エネルギー分解能有)



高いエネルギー分解能 不要
高い収率が必要

蛍光分光XAFS法

環境試料

放射光

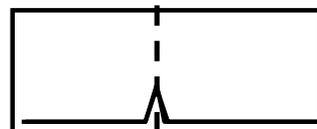
分光結晶
+ スリット

XRFスペクトル

分光前



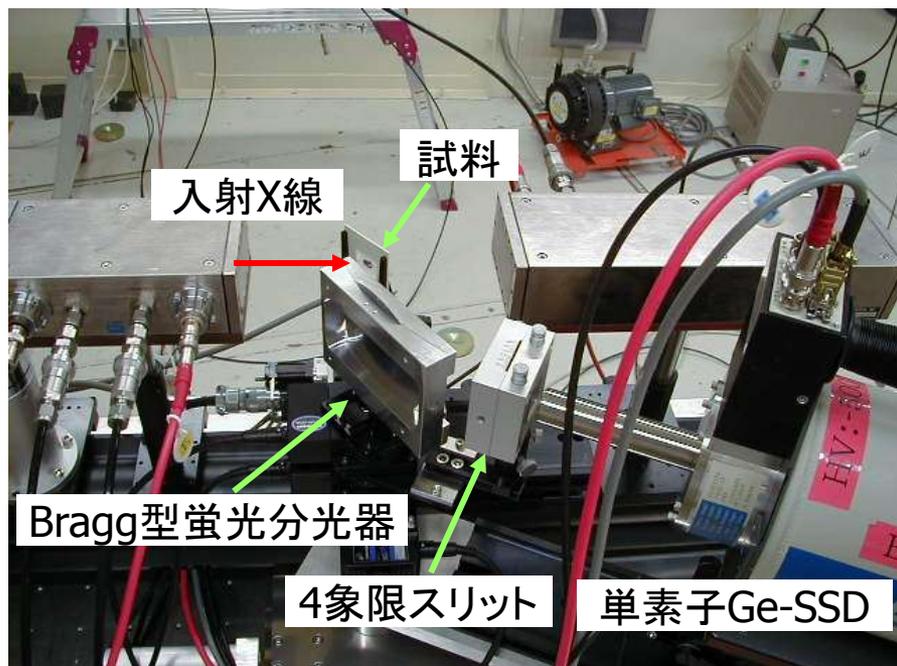
分光後



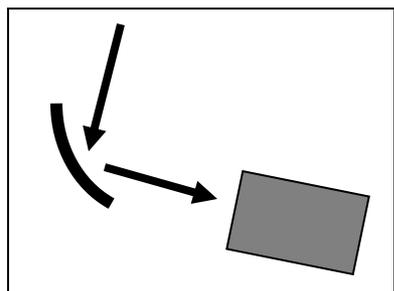
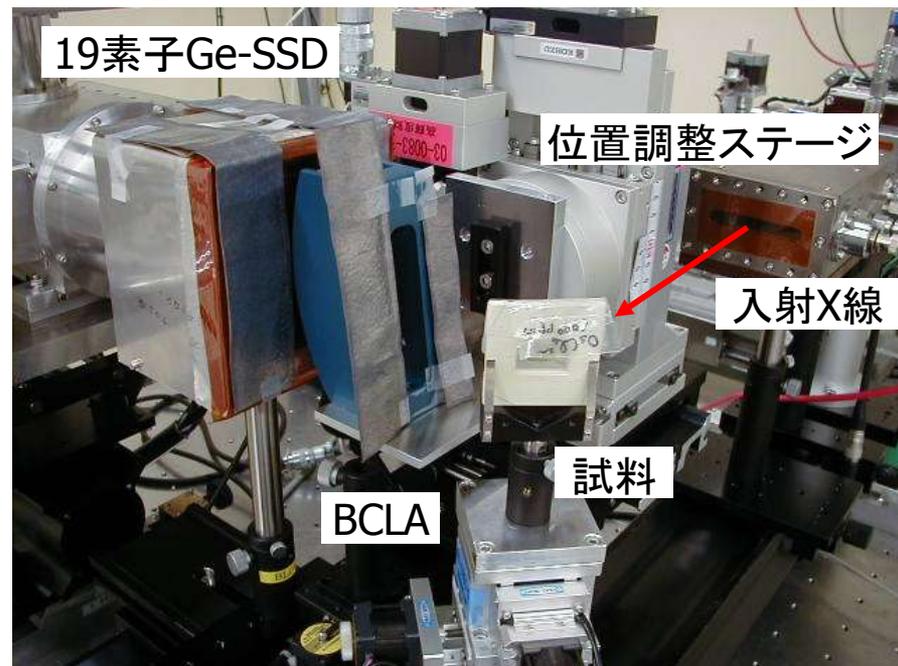
--- 目的のXRF

実験の様子 (BL37XU@SPring-8)

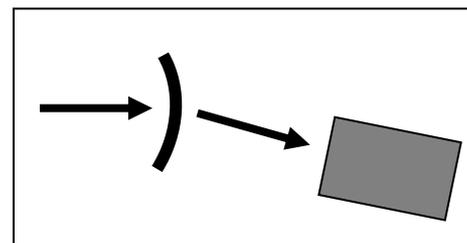
Bragg型蛍光分光器 の配置



Laue型蛍光分光器 の配置



入射ビーム:
0.2 mm x 0.2 mm



Bragg型とLaue型の比較

Bragg型蛍光分光器

(宇留賀さん自作)

1次元平面ベント型

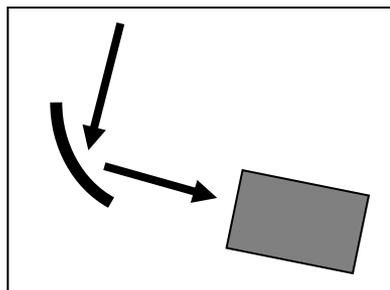
結晶表面: Si(100)、回折面: Si(400)
平均曲率半径: 200 mm、厚み 0.2 mm

入射光と反射光が結晶の同じ側

集光はしないが、擬似集光点がある

擬似集光点に4象限スリットを設置
→ バックグラウンドの低減

エネルギー分解能 (計算値) : 30 eV



Laue型蛍光分光器

(Bent Crystal Laue Analyzer: BCLA)

結晶表面: Si(111)、回折面: Si(-111)

平均曲率半径: 130 mm、厚み 0.2 mm

受光面積が広い → 回折効率が
高い

低エネルギー領域で結晶による吸
収大

(Eu vs Mnの系では測定できず)

ソーラースリット (Mo) でBG除去

バックグラウンドの廻り込みの低
減

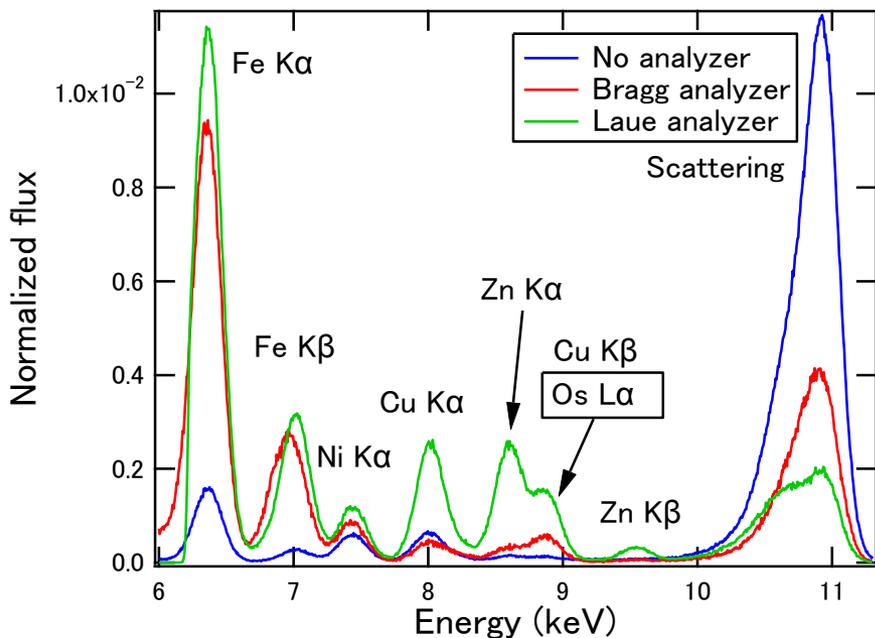
→ 鉛板を追加設

エネルギー分解能 (計算値) : 80



蛍光分光後のエネルギースペクトル

■ Os Laの蛍光分光



■ SSDのMCAスペクトル

積分強度を1に規格化

試料：鉄隕石 Negrillos

組成：Fe: 90.3 wt.%

Ni: 4.74 wt.%

Os : 66 ppm(目的元素)

■ SSD併用の必要性

蛍光分光器からの“こぼれ”が大きい

→ S/B比向上のため、SSD必要

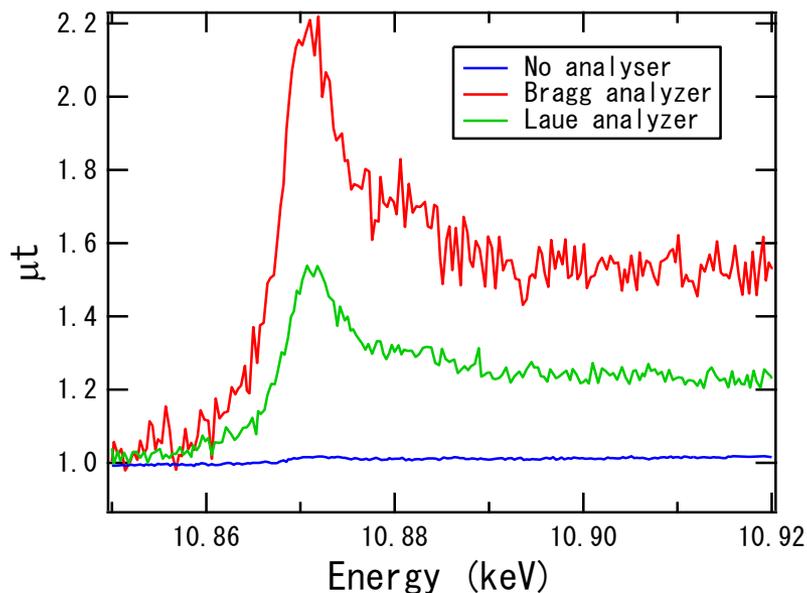
分光後の蛍光強度：10⁴ cps
(SSDが飽和しない低強度)

→ 蛍光収量を高めることが重要

ラウエタイプは、受光面が広いと有効 (= 多素子SSDが有効)

鉄隕石(Negrillos)中のOs

■ 単素子SSDによる計測



■ Os L₃-edge XANES (Negrillos)

Base lineを1に規格化

S/B比: 蛍光分光法により、向上:

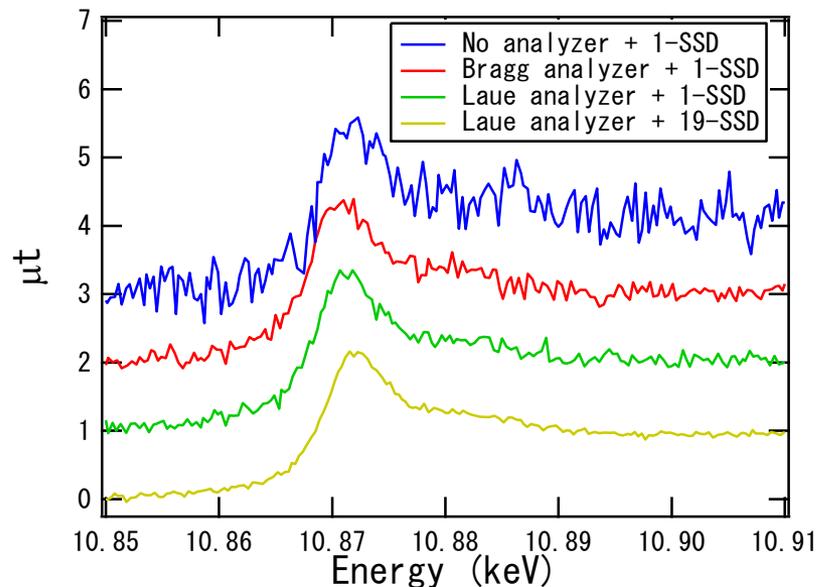
0.0086 → 0.55 (Bragg) 、 0.35 (Laue)

S/N比: BraggとLaue型は同程度:

蛍光分光法により、4.5倍向上

Takahashi et al., Anal. Chim. Acta (2006)

■ 19素子SSDの併用



■ $\Delta\mu_t=1$ に規格化したXANES

Laue型+19素子SSD:

→ 受光面積が広く有効

・ 鉄隕石中: Osはmetallicな状態

S/B比はBragg型が良いが、
S/N比はLaue型+多素子SSDが良い。

研究例 1

花崗岩中のウランの価数分析

ウランの環境挙動

ウランの環境挙動

- ・放射性廃棄物の地層処分の安全性評価 (Brookins, 1984)
- ・劣化ウラン弾の健康被害 (Bleise et al., 2003)

天然環境中のウランの挙動を明らかにすることは重要

ウランの環境挙動

ウランの環境挙動

- ・放射性廃棄物の地層処分の安全性評価 (Brookins, 1984)
- ・劣化ウラン弾の健康被害 (Bleise et al., 2003)

天然環境中のウランの挙動を明らかにすることは重要

ウランの挙動は酸化還元状態に強く支配されている

- ・U(IV): 溶けにくい 小
 - ・U(VI): 溶けやすい 大
- ↑ ↓ 易動性

ウランの酸化状態を知ることはウランの挙動を予測する上で重要

天然試料中のウラン

低ウラン濃度の天然試料についてXAFSの研究例はほとんどない
(100 mg/kg以下)

↓
これまでの研究

- ・実験室内での合成試料
- ・ウラン鉱床、高濃度汚染地域試料
(U濃度: 数百 mg/kg以上)

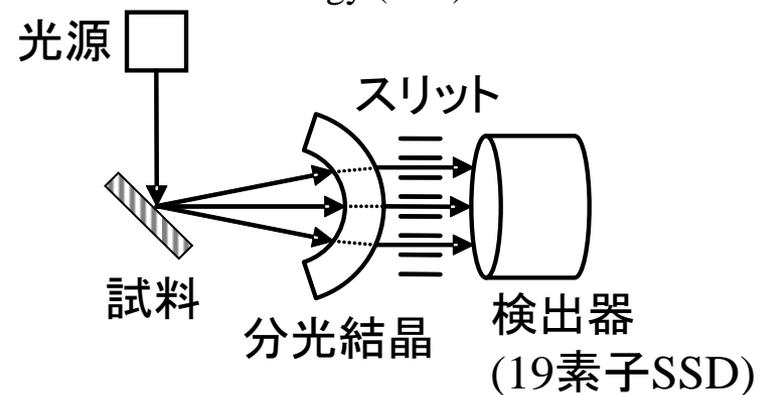
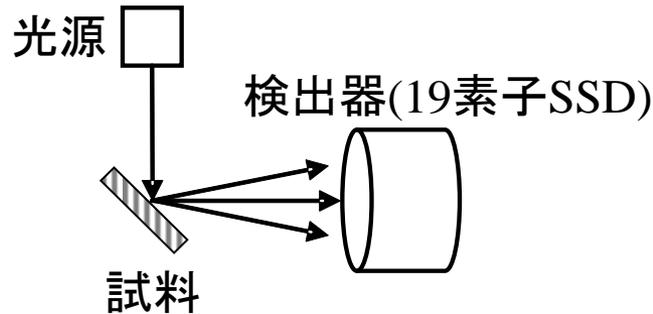
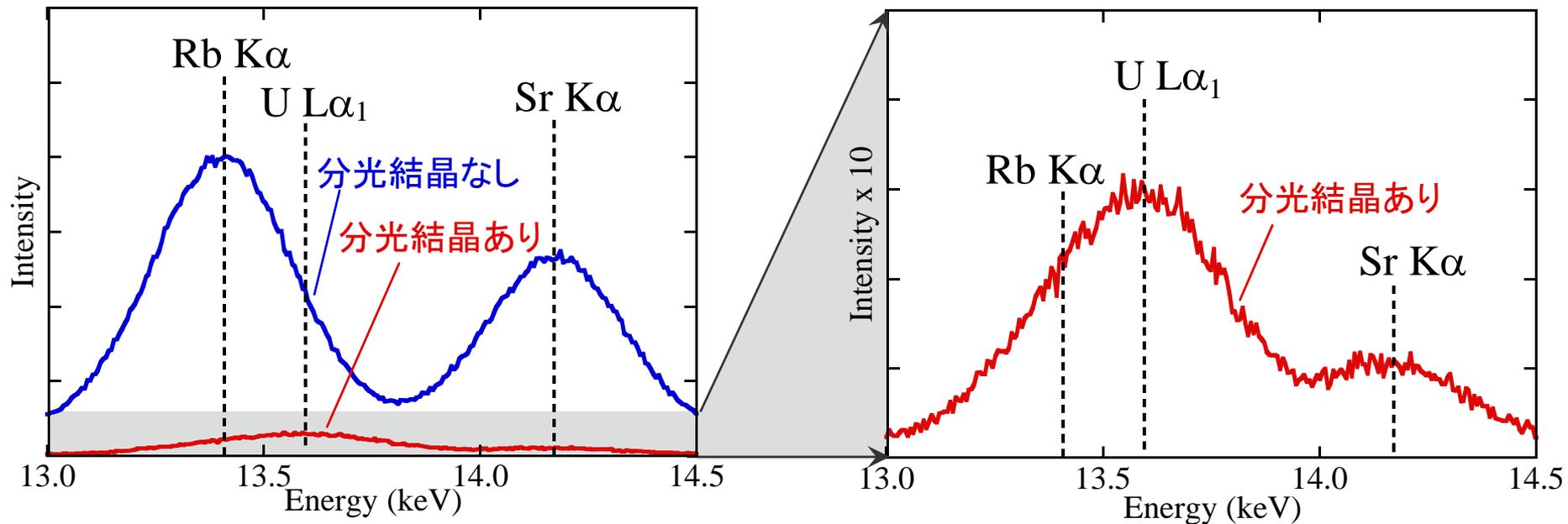
地殻中の典型的なウラン濃度

0.3-11.7 mg/kg (UNSCEAR, 1993)

天然試料中の低濃度ウラン (<100 ppm) の
高感度XANES測定を行う

XRFスペクトル

Br334(花崗岩): U = 22.1 mg/kg, Rb = 153 mg/kg



分光結晶の使用によりU L α_1 線の相対強度は上昇
→ U蛍光X線は選択的に抽出されている

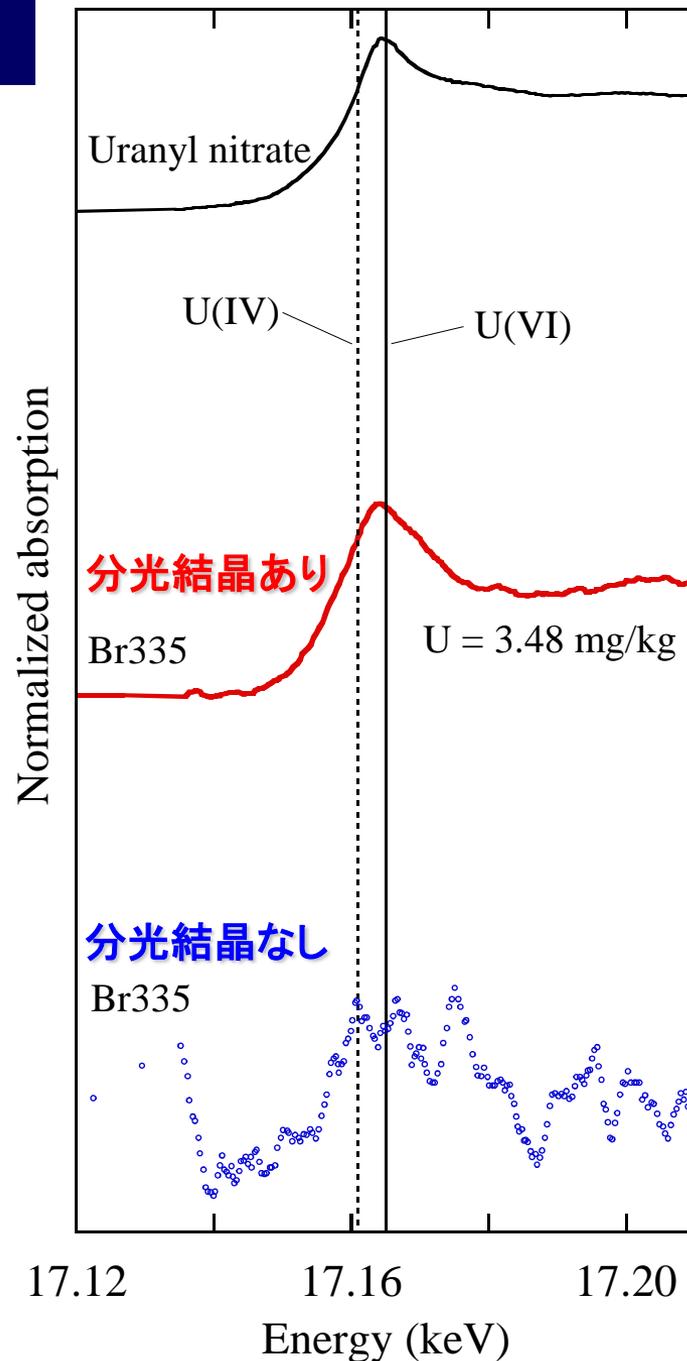
XANESスペクトル

分光結晶使用によるスペクトルの変化

- ・ノイズの低減より、スペクトルのクオリティは格段に向上

酸化状態の決定

- ・ U(IV)とU(VI)でエネルギーが3.75-4.2 eV変化
- ・ 吸収端位置で酸化状態が決定可能 (Bertsch et al., 1994)



XANESスペクトル

分光結晶使用によるスペクトルの変化

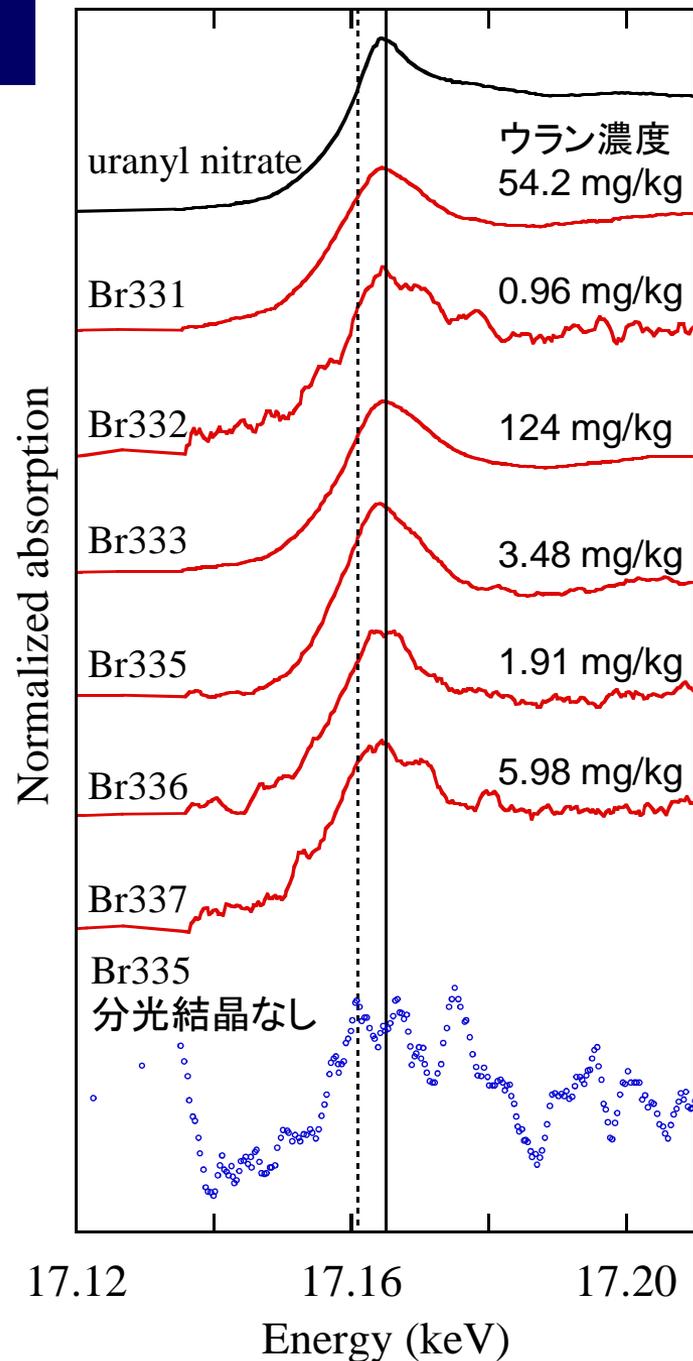
・ノイズの低減より、スペクトルのクオリティは格段に向上

酸化状態の決定

・U(IV)とU(VI)でエネルギーが3.75-4.2 eV変化
吸収端位置で酸化状態が決定可能
(Bertsch et al., 1994)

ウランの酸化状態

・全ての試料でU(VI)が支配的



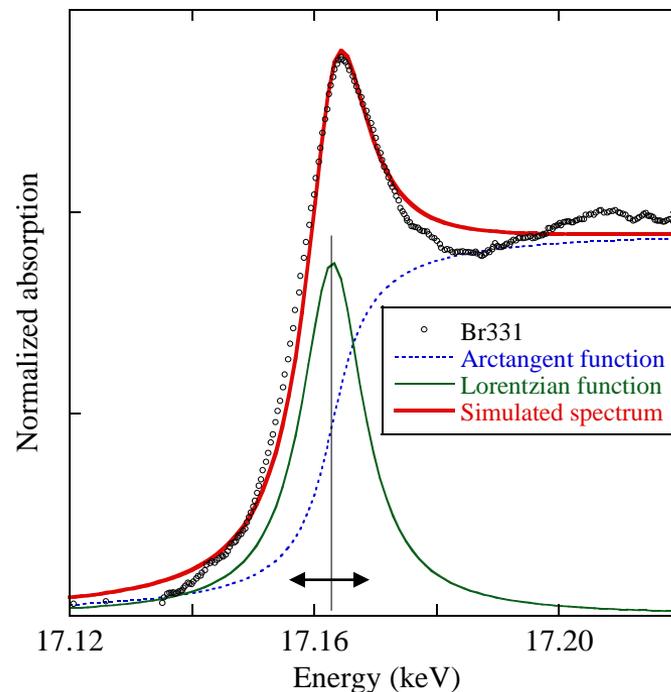
XANESスペクトルのシミュレーション

酸化状態決定の精度

・ XANESスペクトルのクオリティが酸化数の推定に与える影響を評価

・ LorentzianとArctangent関数でXANESスペクトルをFit

・ Lorentzian関数のエネルギー位置の誤差が吸収端の誤差と等しいと仮定



誤差評価

・ U(IV)→U(VI)へのエネルギーシフトが約4 eVであるから、0.4 eVの誤差は10%に相当する

	with BCLA	
	peak energy (eV)	error (eV)
Br331	17162.8	0.14
Br332	17163.7	0.53
Br333	17163.7	0.20
Br335	17163.6	0.38
Br336	17162.6	0.26
Br337	17162.0	0.54
Uranyl nitrate	17163.8	0.22

様々な岩石への適用可能性

酸化状態決定の可能性

・high potential

酸性火成岩、Mnノジュール、
石灰岩

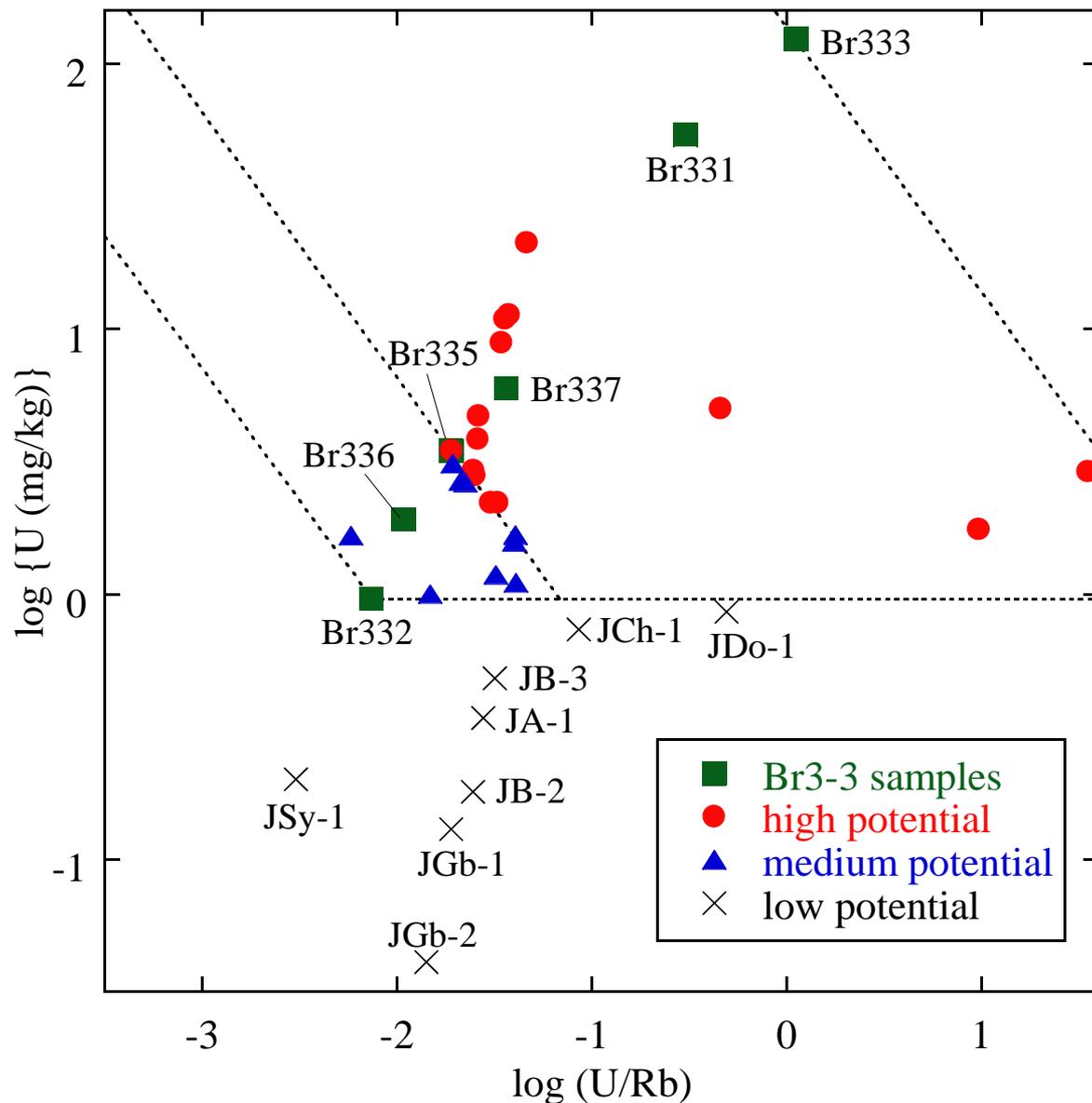
・medium potential

PAAS、NASC、安山岩、
玄武岩

・low potential

ドロマイト、チャート、斑レイ岩

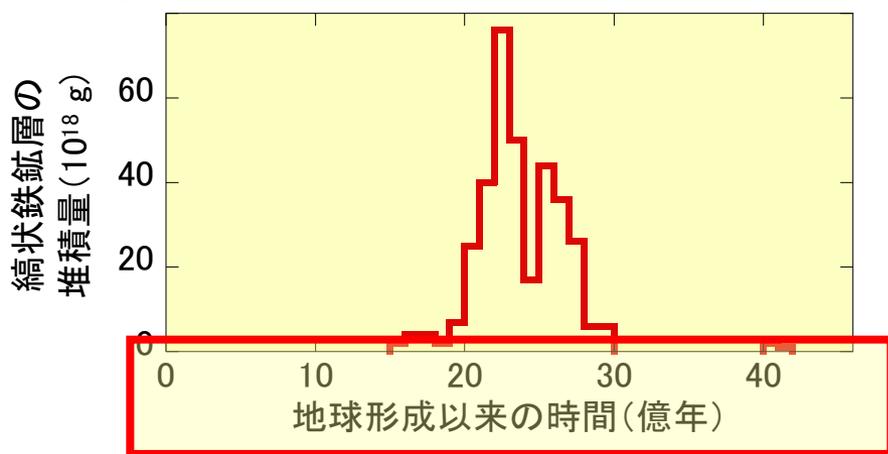
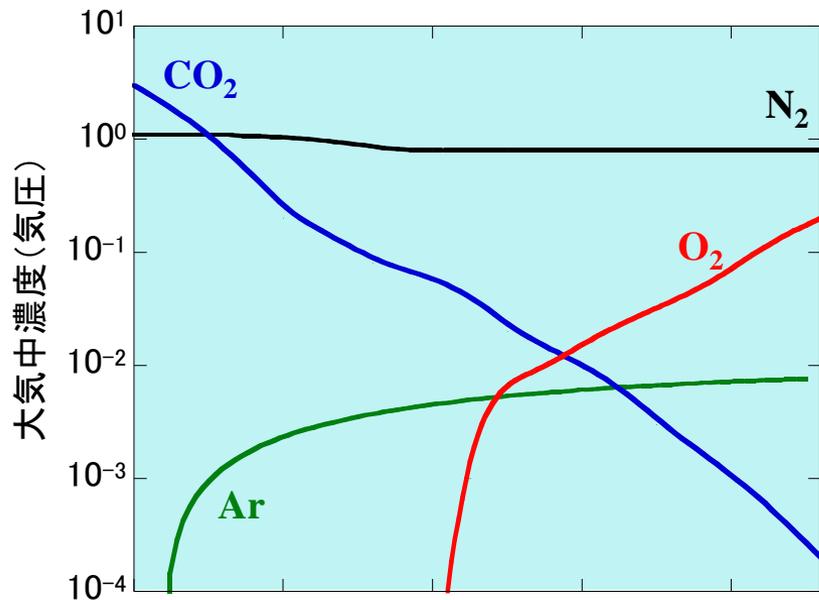
(Gromet et al., 1984; Taylor and
McLennan, 1985; Imai et al., 1995;
Imai et al., 1996; Okai et al., 2004)



研究例 2

モリブデナイト (MoS_2) 中のオスミウム

なぜ化学状態を知る必要があるのか？（価数編）

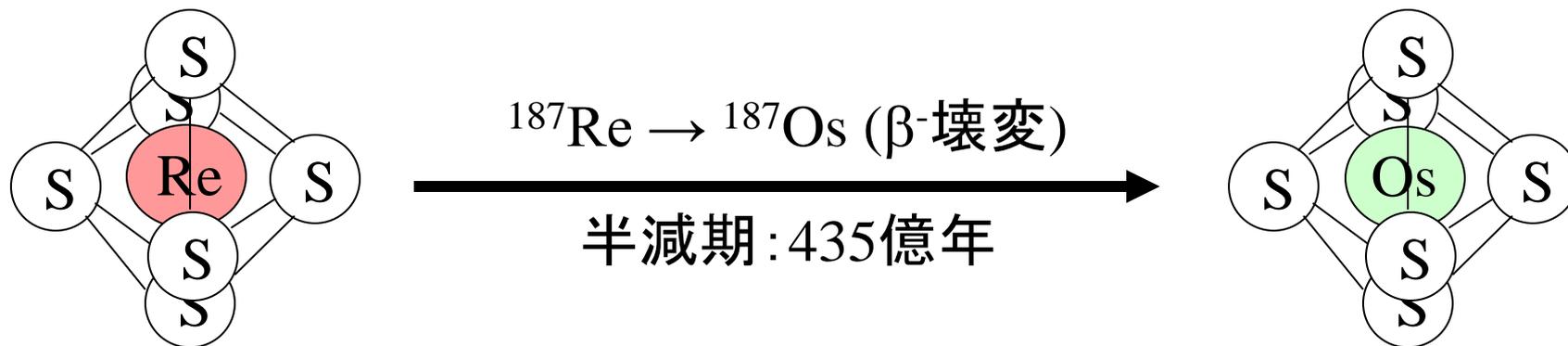


放射年代測定

時間軸を入れる上で必須
地球科学の根幹を成す

親・娘核種の安定性が前提
but 構造化学的研究 殆ど無し

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



放射壊変によって無理やり生成させられたOsの局所構造？

- 娘核種の化学的安定性と密接に関係
- 信頼性の高い年代測定を行う上で不可欠

放射壊変由来の元素の性質

直接に娘核種の局所構造を調べた例なし

モリブデナイト試料

モリブデナイト ($\text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_2$)

- Onganja鉱山 (ナミビア)
- 変成作用後の石英脈中に生成 (Kuiseb Formation schists)
- 年代: 505 ± 6 Ma (Re-Os法, molybdenite)
 480 ± 25 Ma (K-Ar法, biotite in the schists)
* Osの二次的な損失無、変質無

Re 及び Os 濃度

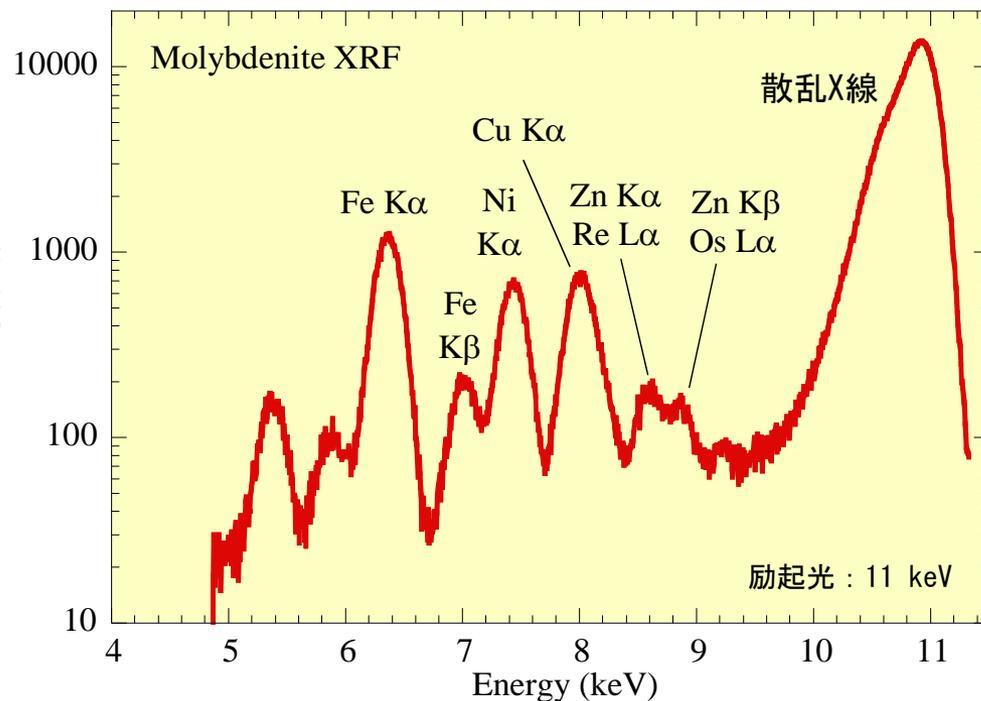
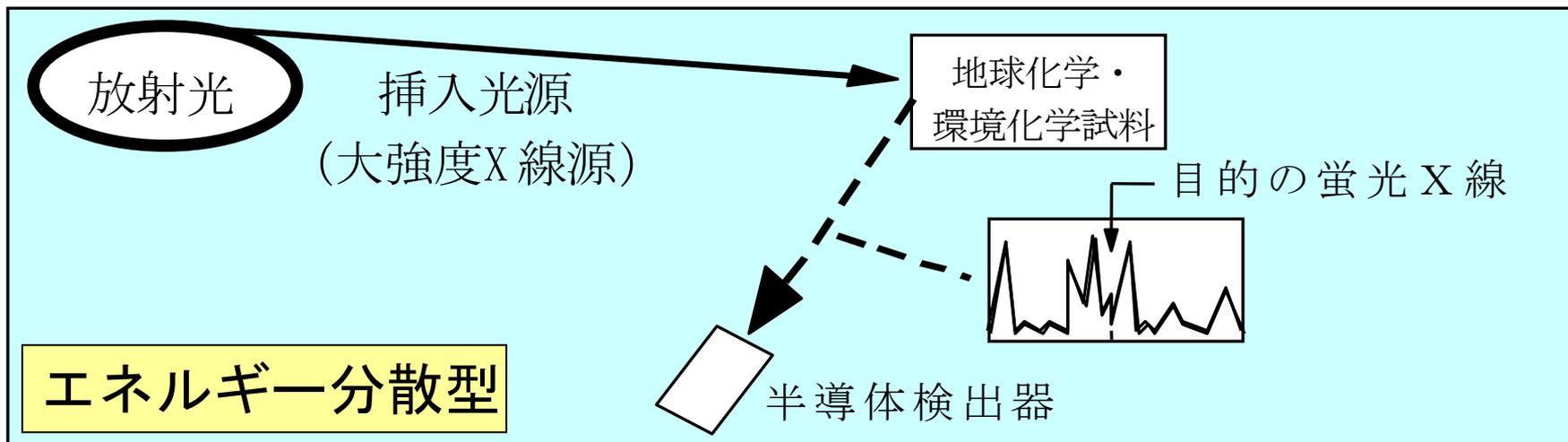
Re: 1610 $\mu\text{g/g}$

Os: 8.5 $\mu\text{g/g}$

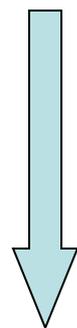
(Os同位体比の分析
→ 99%以上が放射壊変起源)

このOsのXAFSは測定可能か ?

モリブデナイト中の微量Osの蛍光XAFS測定



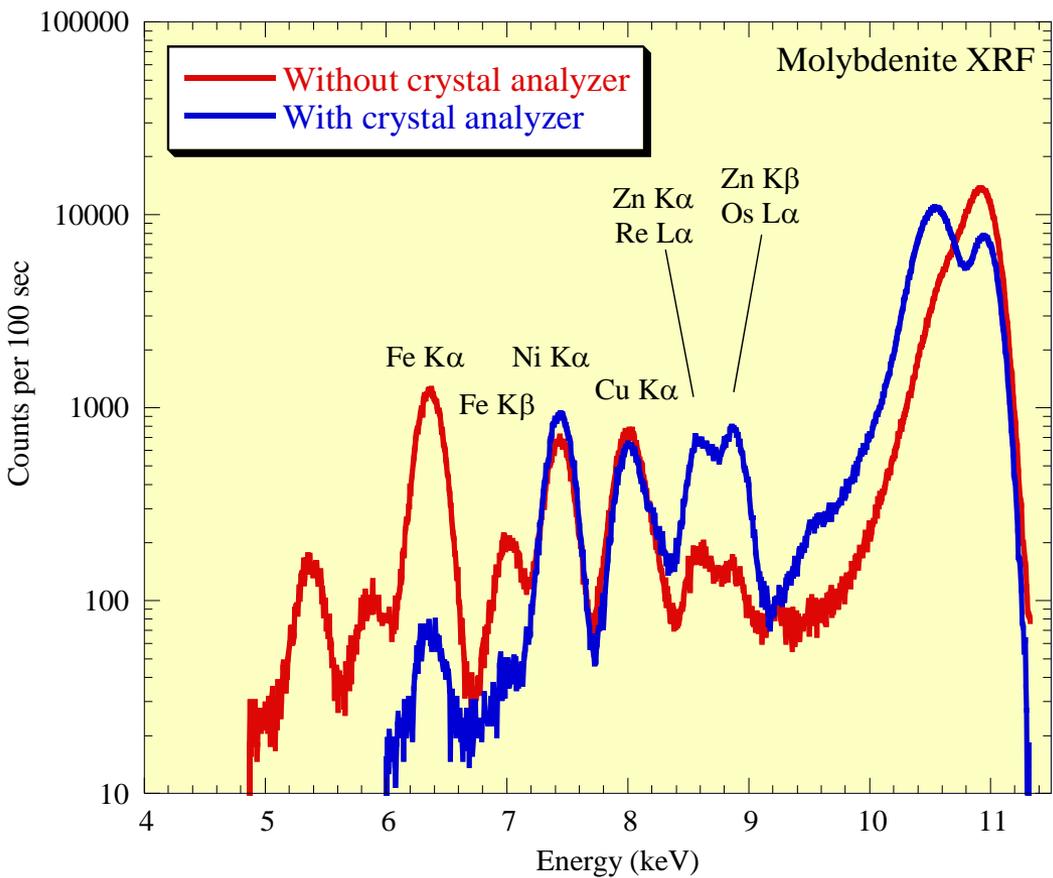
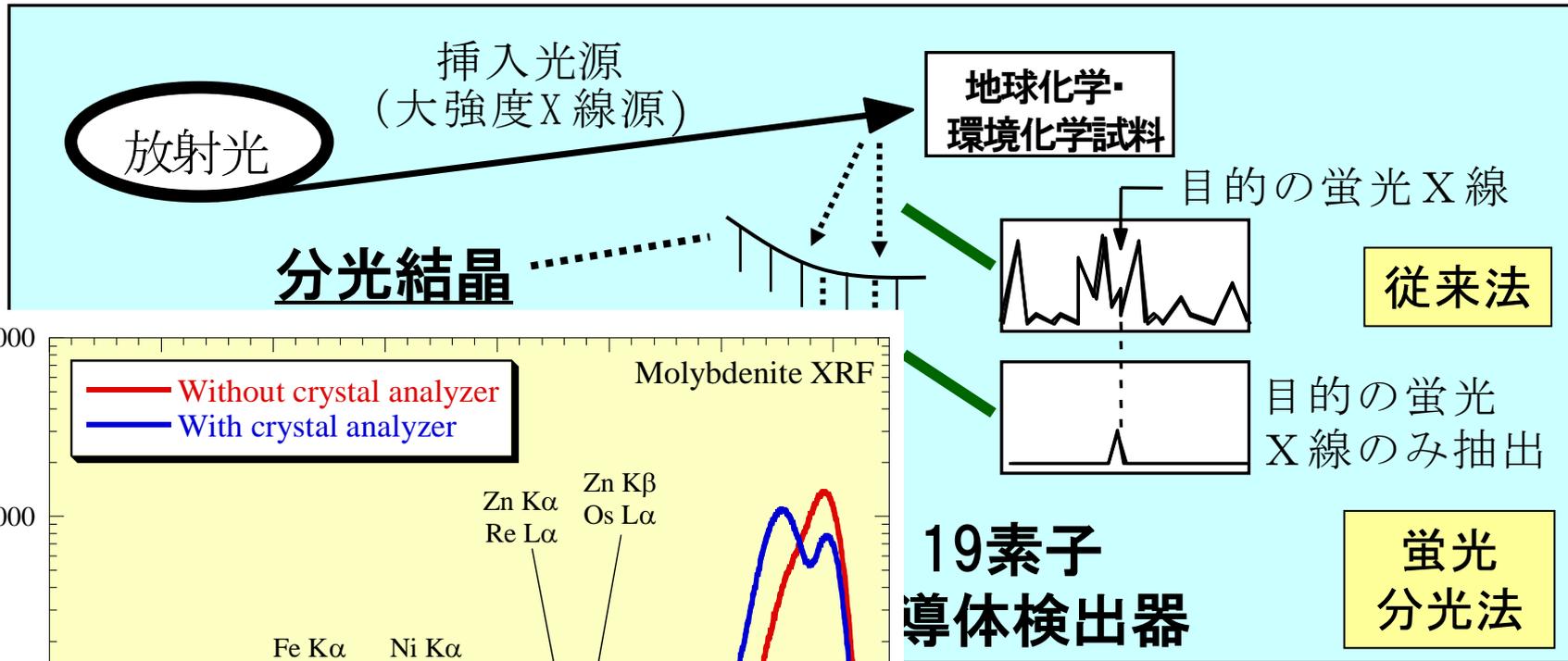
OsのXRF 相対的に弱い



ReのXRFなどが妨害
散乱大
検出器飽和

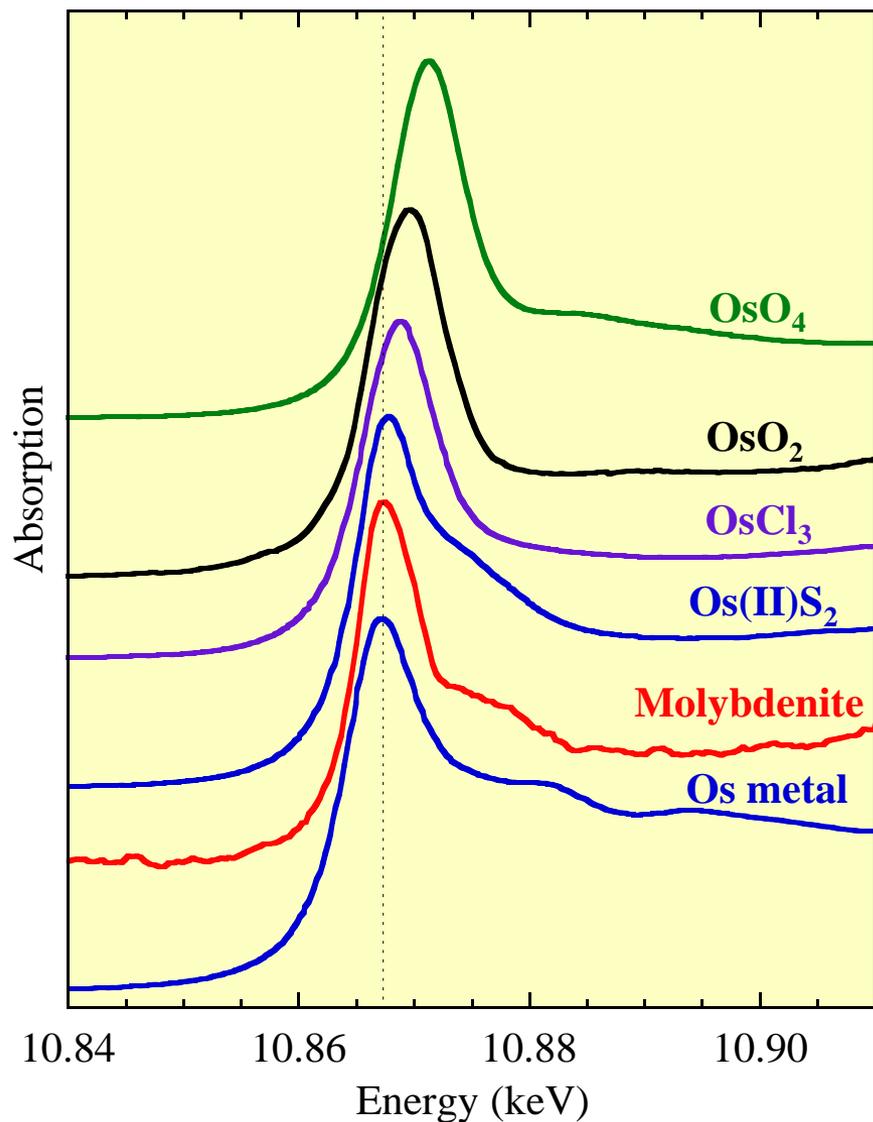
XAFS測定不能

蛍光分光XAFS

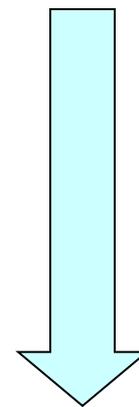


Os XAFS測定可能!!

Os L_{III} -edge XANES



⇒ Os(II) S_2 (erlichmanite)
や Os metal とは異なる



このモリブデナイト試料中のOsは
 OsS_2 やOs metalのような二次的
生成物ではない

モリブデナイト中のOs

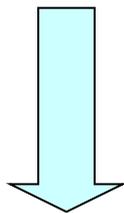
モリブデナイト中のOsの酸化還元状態

Os L_{III} -edge XANES

- 2p \rightarrow 5d 遷移
- White line面積: 5d空軌道数に比例

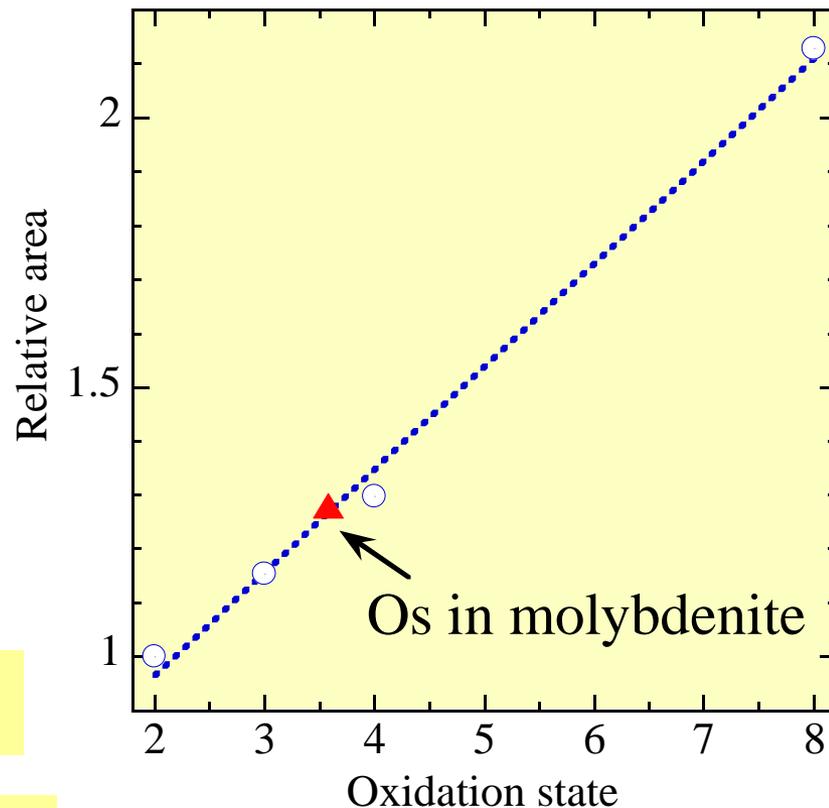
White line 面積から価数推定

(Lytle et al., 1979; Sinfelt et al., 1981 etc.)



Os(IV) or Os(III) in モリブデナイト

親核種であるRe(IV)の影響を引き
ずる(?) (*OsS₂中のOsは2価)



White line面積とOsの価数

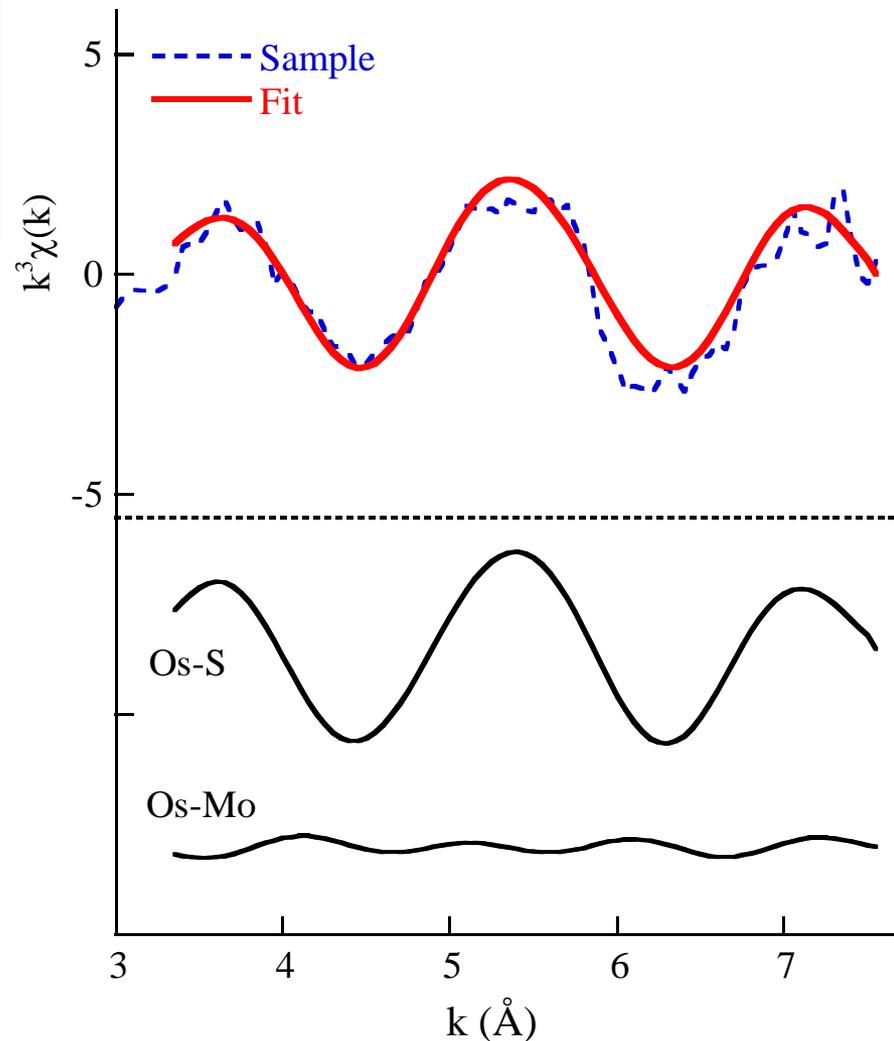
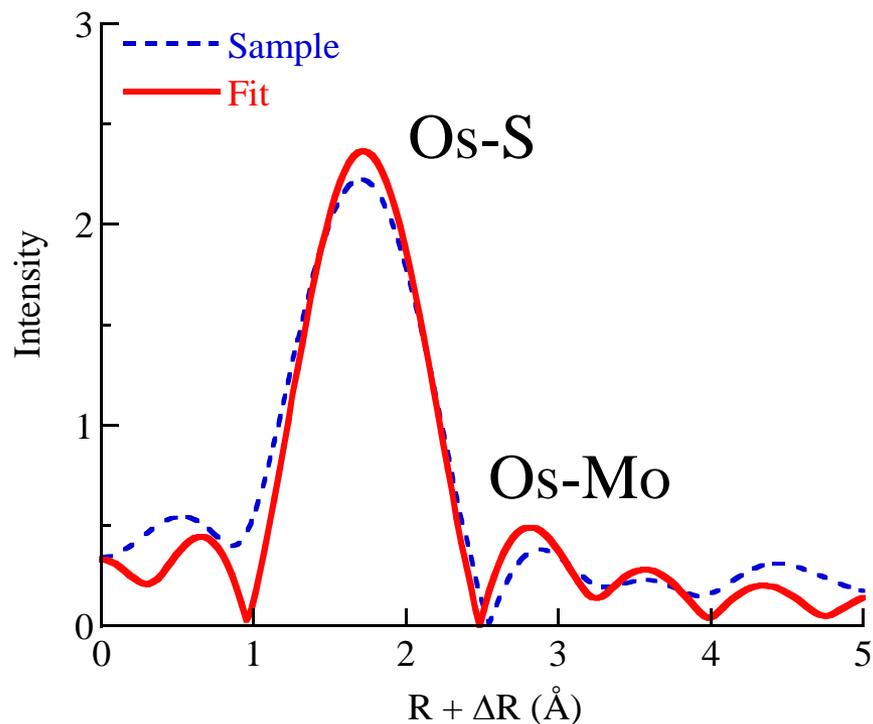
モリブデナイト中のOs

Os L_{III} -edge EXAFS

$^{187}\text{Re} \rightarrow ^{187}\text{Os}$ では β 線のみ放出

⇒ 周囲の化学結合を開裂しない

FEFF: MoS_2 のMoをOsに置換

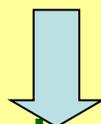


Os-S結合距離の比較

Os-S in MoS₂ (EXAFS)

Sample	Analyzed shells	Shell	CN	R (Å)	ΔE (eV)	σ ² (×10 ⁻³)
Molybdenite	1 shell	Os-S	6.0*	2.271 ± 0.022	-4.7 ± 2.7	0.40
Molybdenite	2 shells	Os-S	6.0*	2.272 ± 0.021	-5.1 ± 0.2	0.23

モリブデナイト中のOs-SはMo-S、Re-Sより短い。



これまでの地球球化学的知見と整合的

1. モリブデナイト生成時にOsは取り込まれない
2. Os/Re比の変動: Osの速い拡散による (?)

Mo-S in MoS₂ (X線結晶構造解析)

Sample	Shell	CN	R (Å)
Molybdenite	Mo-S	6	2.401
	Mo-Mo	6	3.154

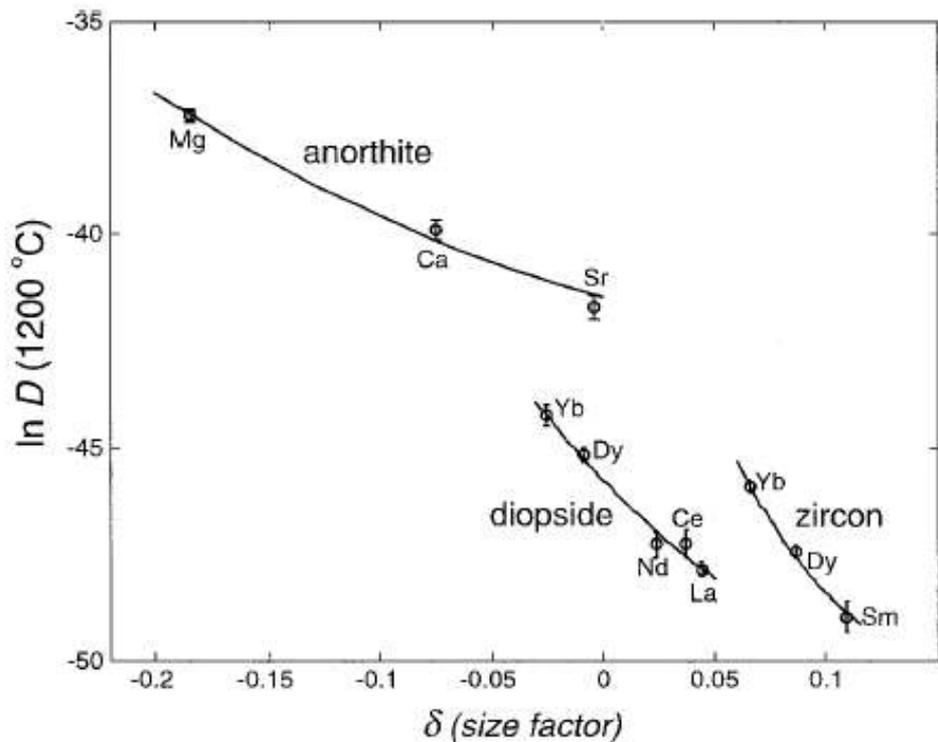
モリブデナイト中

Os-S < Mo-S, Re-S

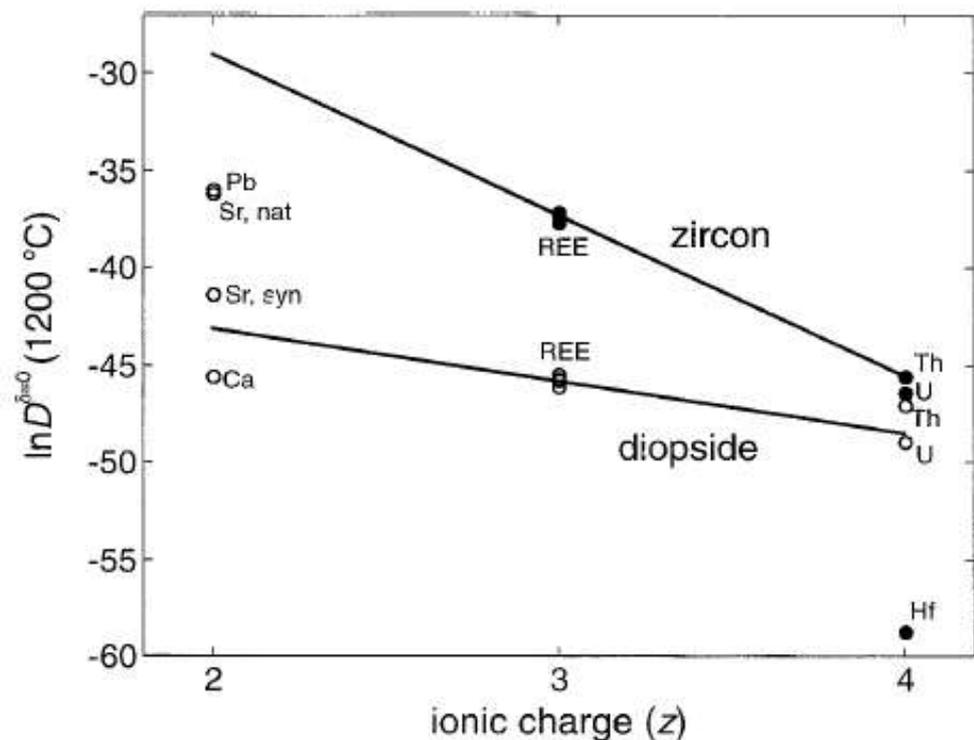
(約0.1 Å程度短い)

陽イオンの結晶中での拡散

サイズ小 → 拡散速い



価数小 → 拡散速い



(Orman et al., 2001)

モリブデナイト($\text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_2$)中の Reおよびradiogenic Osの化学状態

モリブデナイト中のReの局所構造：

- $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_2$ 中のMoとよく一致、同じ価数
- $\text{Re}^{\text{IV}}\text{S}_2$ 中のReとよく一致、同じ価数

モリブデナイト中の
Reは高濃度

モリブデナイト中の放射壊変起源Os (\leftarrow Re) の局所構造：

- Erlichmanite ($\text{Os}^{\text{II}}\text{S}_2$) や Os metal とは異なる
- Os の価数は Os(IV) or Os(III)
- モリブデナイト中の結合距離

$\text{Os-S} < \text{Re-S}, \text{Mo-S}$

→ OsはMoサイトより小

→ Reより拡散速い

1. 変質によるOs/Re比の変動
 - OsはReより拡散し易い
2. 初期Osは低濃度

まとめ

- 蛍光分光法により、XAFSの適用範囲の拡大
 - *特に地球化学・環境化学試料では非常に有効
 - 濃度に関する検出限界が1桁程度向上
 - 分光後の蛍光X線収量は微少なため、高輝度・高強度光源が必要
- Bragg型分光器とLaue型分光器のテスト結果
 - 9 keV程度以上：
Laue型分光器+19素子Ge-SSDの組み合わせが最も有効

* 今後さらに多くの微量元素の新たな地球化学・環境化学的知見を得る上で必須