

地球化学・環境化学・環境微生物学におけるマイクロ XRF-XAFS の必須性

高橋 嘉夫¹、光延 聖²

¹広島大・院理、²静岡県立大・環境科学研究所

天然における元素の化学種の解明は、地球史、環境物質循環、微生物の影響の解明など、地球化学・環境化学・環境微生物学の幅広い分野において極めて重要な情報になり、こうした分析に XAFS 法が頻繁に用いられている。試料中の化学種のバルク情報が得られると、次には必ず「何が」、「どこで?」ということを知りたくなる。そのため、マイクロビーム X 線を用いた XRF-XAFS 法は、地球化学・環境化学・環境微生物学の研究において、必須の手法となる。しかし、諸外国に比べて放射光資源そのものは豊富な日本において、マイクロ XRF-XAFS が行えるビームラインは少なく、この分野の研究にとって必ずしも良い状況にはない。そのため、本講演では、地球化学・環境化学・環境微生物学におけるマイクロ XRF-XAFS の重要性を示すと思われる成果を示し、BL15A への期待をお話したい。また発表の中で、マイクロ XRF-XAFS 分析において、質のよい EXAFS の測定、マッピングにかける時間の短縮化、結果を速やかに解析するツール、などが重要であることを指摘したい。

[1] 風化花崗岩中のセリウムの挙動【何が環境中の反応を支配しているのか?】

風化花崗岩中には、しばしば他の希土類元素 (REE) に比べてセリウム (Ce) が濃集している (Ce 異常)。この濃集の原因を探るために、岐阜県土岐花崗岩の薄片試料について Ce の価数別マッピングを行った。その結果、Ce(IV)は花崗岩中のマンガン酸化物 (MnO_2) が存在する場所に特異的に濃縮していることが分かった。 MnO_2 は、様々な元素を酸化して取り込み濃縮し (例: Co)、Ce も同様であることが分かった。また、海洋で Ce 異常が生じるには MnO_2 が必要と考えられる場合も多い。そこで次に我々は、水酸化鉄 (FH) と MnO_2 が互いに接して層状に沈殿している風化花崗岩 (広島花崗岩) 中の Ce の価数別分布を調べた。その結果、Ce は FH 層と MnO_2 層の境界に $\text{Ce}(\text{OH})_4$ として沈殿していることが分かった。この場合、風化花崗岩中が徐々に酸化的环境下で Fe、Ce、Mn の順に酸化を受けて沈殿したと考えられる。この結果は、(i) MnO_2 がなくても Ce(IV)の沈殿は生じる、(ii) 少なくともこの例では FH による Ce(III)の酸化は起きない、などを意味する。この結果は、Ce 異常を用いた古環境解析をより精密化する上で役立つ。

[2] エアロゾル中の硫黄、カルシウムの分析【軟 X 線領域の重要性、セミ 3D 分析】

これまで、黄砂粒子中の炭酸カルシウムが大気中の硫酸と反応して石膏化することを XAFS で明らかにしてきた。エアロゾル中の元素の化学種分析は利用可能な方法が少なく、硫黄やカルシウムといった主成分元素に対して XAFS を適用することで、これまで分かっていない化学プロセスを明らかにできる。ここで重要なのは、より軽く普遍的な元素ほど (註: 地球の元素存在度はほぼ原子番号と共に減少)、XAFS から得られる情報がより大きな意味を持つ可能性があるため、軟 X 線領域の XAFS は重要な意味を持つ点である。加えてマイクロビーム化した X 線を用いた場合、エアロゾル粒子ごとの化学種の解析が可能で、より明確な化学的プロセスが解明できる。特にマイクロビーム分析に電子収量法による表面選択的な検出法を組み合わせることで、エアロゾル中の元素のセミ 3D 化学種分析も可能である。これらの分析を用いた黄砂粒子の中和過程の研究例を紹介する。

[3] 微生物起源水酸化鉄の分析【FISH 法との併用、ナノ粒子の生成と SAXS の複合的利用】

[1]でも出てきた水酸化鉄 (FH) は、天然では微生物によって生成すると考えられる。山口県三瓶温泉に沈殿する水酸化鉄のバイオマットをマイクロ XRF-XAFS で分析した例を紹介する。一方環境微生物学では、特定の機能を持つ微生物の DNA に特異的に結合する蛍光試薬を用い、特定の微生物の分布を蛍光顕微鏡で調べる手法 (Fluorescence in situ hybridization 法; FISH 法) がある。ここでは、FH を作る鉄酸化菌が濃集している部位で特徴が異なる水酸化鉄のナノ鉱物が沈殿していることを示す。またナノ鉱物の分析では、X 線小角散乱 (SAXS) によって粒径などの情報が得られるので、マイクロ XRF-XAFS-SAXS の応用が有用である。