

XAFS が可能にするアラユルニウム分子地球化学

高橋 嘉夫

東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

分子レベルの解析が可能になった地球化学の時代：Goldschmidt の夢の実現

宇宙での原子核合成が終わり、その集合体のちりが集積し原始惑星が形成された後の現象の主演は化学である。地球化学の祖である Goldschmidt (1988-1947 年) は、熔融状態にある地球が化学的に分別する過程を元素の性質に基づいて考えた。さらに我々が地球上で目にする様々な現象 (マグマの生成、元素の循環、鉱床の形成など) を元素間の相互作用から理解することに努めた。しかしその時代に、地球の物質に含まれる元素と元素の相互作用を実測のデータに基づいて議論することは困難であった。X 線回折を使えば、結晶性の鉱物の存在し、その骨格部分に主成分元素が存在することは理解されるが、それ以外の元素の化学情報は与えない。あらゆる元素が含まれる地球惑星物質中で、興味ある元素の情報だけを抽出しようとした場合、高い元素選択性を持ち高感度な手法が必要である。XAFS の登場はこのような分析を可能にし、現代の地球化学はようやく Goldschmidt が夢想した元素間の相互作用に基づく地球化学 (= 分子地球化学) の時代に入ったと言える。これは環境化学的な試料でも同様であり、地球化学・環境化学にとって XAFS 法は不可欠なツールである。

分子レベルの理解が地球・環境の正しい理解や工学的応用につながる

Goldschmidt の予想通り、XAFS などが与える微量元素の分子レベルの情報は、我々が目にするマクロな地球化学的・環境化学的現象の理解に大いに役立つ。2 つの例を挙げる。(i) 海洋などでみられる固相表面に溶存イオンが吸着する反応では、モリブデン酸イオンなどで大きな同位体分別が起きることが知られていたが、その理由は未解明であった。EXAFS 法によりその吸着種の構造を決め、それに対して量子化学計算を行うことで、同位体分別の程度を定量的に予測することが可能となった。こうした重元素の同位体分別では実験的な報告が主流であったが、この成果は XAFS などを利用することで天然での同位体の変動を予測できることを意味し、同位体地球化学の発展において重要である。(ii) 地球温暖化の精密な予測には、エアロゾルの効果の正しい理解が不可欠である。特に吸湿性のエアロゾルが雲を形成することによる間接的地球冷却効果には、未解明な点が多い。エアロゾルに含まれる有機物の中で最も濃度が高いシュウ酸はこうした効果をもつとされたが、XAFS によればその多くは不溶性の錯体を形成し、吸湿性は低いことが分かった。化学種の精密解析は、地球温暖化の精密予測にも貢献する。また錯生成することでシュウ酸の光分解が抑制されており、このことが大気中でシュウ酸が高濃度に存在することに貢献していると考えられる。また基礎的な分子レベルの情報が、これまで試みられなかった工学的技術の発展に寄与することも多い。

あらゆる元素を相手にする必要性 (低エネルギーでも低濃度でも微小領域でも)

地球で起きる化学現象には多くの元素が関係しており、なるべく多くの元素の XAFS を測定することは、地球・環境のよりよい理解につながる。放射性セシウムの挙動の理解は、現在の日本にとって喫緊の課題であるものの、多くの現象はチェルノブイリ事故時にもみられたことであり、科学的に新規な知見は多くない。その中で、河川における放射性セシウムの溶存態の割合は福島よりチェルノブイリで著しく多い (福島では懸濁粒子への吸着態が主)。この溶存態の割合は、1 次生産者を起点とした生態系への放射性セシウムの移行と関連する。この違いは、福島では層状ケイ酸塩の層間への吸着が安定であるが、チェルノブイリでは有機物の量が多いことでこの吸着が阻害されるためと理解された。このことは、セシウムに対する EXAFS 解析や炭素に対する軟 X 線顕微鏡 (STXM) 解析から支持され、多くの元素の情報を総合的に解釈することの重要性を示す。また波長分散型の蛍光 X 線分光による高感度な XAFS 分析も、多元素混合系である地球化学・環境化学試料の分析には重要である。

次世代放射光源に期待されること

以上のことから、エミッタンスが小さく (= 顕微分析に有利)、幅広いエネルギー範囲をカバーし (= 多種の元素を対象にできる)、十分な光子数を持つ (= 高感度) 放射光源が、地球化学・環境化学では必須である。この分野は、まだ解明されていない分子レベルの物理化学的現象を多く含み、XAFS の利用により科学的に興味深いテーマが多くあると共に、持続可能な社会の実現にも貢献する。触媒科学や次世代電池開発の研究などと共に、このように放射光で可能な「面白くて役に立つ研究」をアピールすることが、放射光科学の競争力を高め、多くの分野の発展に寄与する次世代放射光源の建設につながることを期待する。