

XAFS が拓く分子環境地球化学

高橋嘉夫 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

要旨 様々な分光法の発達により、地球で起きる現象を原子レベルで突き詰めて議論できるようになってきた。特に X 線吸収微細構造 (XAFS 法) は、固体や固液界面に存在する微量元素の化学種を明らかにする上で強力な武器となっており、得られた原子レベルでの化学的情報に基づいて、天然で起きている化学反応を詳しく理解することが可能になってきている。本稿では、我々の最近の研究から、()放射壊変起源の娘核種の結晶中での化学状態、()有害元素の固液界面での存在状態と水への溶解性の関係、()黄砂粒子表面で起きている化学反応、について、XAFS 法により得られた情報が、地球化学試料や環境試料を調べる上でいかに重要であるかを示したい。このような原子レベルの情報が、地球における様々なマクロ現象に結びつくダイナミックさは、地球化学の醍醐味であると共に、環境問題などの本質的な理解に不可欠である。

1. はじめに：地球を化学したい

宇宙での原子核合成で生まれた元素たちは、我々の地球を構成し、地球のあらゆる物質は、これらの元素たちの組み合わせでできている¹⁾。またこれらの元素の相互作用から生命は生まれ、我々の身体もこの元素たちからできている。この沢山の元素たちは、陽子や電子の数がひとつ違うだけでその性質を大きく変えてしまい、地球上でのふるまいや生体への影響も異なる。これが化学の本質であり、この原子・分子の性質を基礎として、地球で起きているマクロな現象を理解していくことが、私が専門とする地球化学の最大の魅力である。

では地球で起きている化学現象を読みとるには、どうすればよいだろうか。それは、試料に含まれる元素の濃度を調べるだけでなく、その元素の状態を知ることである (スペシエーション)。元素の状態を知る、もっと大雑把に言えば、化学を知ること、地球で起きている様々なマクロ現象を理解することができる。例えば、地球が現在のような酸素を主成分とする酸化的大気を持つに至った歴史を解明するには、鉄の化学が重要な役割を果たしている。大規模な鉄鉱床が20-25億年ほど前の地層で世界中に普遍的に存在していることは、その時代に海洋に溶存していた Fe(II) が、地球が酸化になるにつれて Fe(III) として沈殿したためとして説明されている。鉄の化学を調べることが過去の大気進化の解明につながるのである²⁾。一方で環境化学の分野では、対象元素の化学種の違いが直接その物質の動きや毒性と関係してくる。例えば、有機態と無機態で挙動や毒性が異なる水銀やスズの例が挙げられよう^{3,4)}。

このような元素の化学種の違いを整理すると、上の鉄の

例は価数の違い、水銀の例は結合相手の違い、と区別することができる。まず元素の素性として最も大事なのは価数である。価数が異なれば同じ元素でもその性質は大きく変わる。水が存在する系での元素の価数は、熱力学的定数から計算して得た Eh-pH 図 (Fig. 4 に例が出てくる) から大まかに予想できるが^{3,5,6)}、その結果は計算する際に想定する化学種によって変化してしまう。そのため、Eh-pH 図は参考にはなるが、自分が対象とする系で元素の価数を知るにはやはり実測する必要がある。次に、同じ元素で同じ価数であっても、どのような元素・配位子と結合しているかで挙動が変化するので、結合相手を知る必要がある。例えば、(みかけの) 溶解度^{3,6)}、生物への取り込みや毒性^{3,7)}、拡散挙動^{6,8)}などは、どのような化学種をとるかで大きく変化する。このような結合相手の情報も、錯生成定数などの熱力学的定数が与えられていれば推定が可能だが、天然で起きている現象を把握するにはやはり実際の試料の分析がどうしても必要である。これらの実測データに基づいて、ようやく地球の化学を議論することが可能になる。

では化学種の解明にはどのような方法があるだろうか。溶存種を知るには、電気化学的手法や液体クロマトグラフィー法などで調べられるし、濃度が十分であれば分光学的手法も有効である⁹⁾。一方、固相中の微量元素の場合には、液体試料と同じ分析法を利用しようとする試料溶解の過程で化学種が変化する恐れがあるので、固体試料をそのまま測定できる分光法の利用が望ましい。その代表例が X 線吸収端構造 (XANES) 及び広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) からなる X 線吸収微細構造 (XAFS) である。

2. XAFS 法を用いた地球化学・環境化学の研究

地球化学、環境化学の分野での XAFS 利用は、日本ではそれほど盛んではないが、世界的には80年代から始められている^{10,11)}。特に多いのは、固液界面に吸着された元素の化学種解析や鉱物中の微量元素の状態を決める研究で、このように X 線回折では扱えない元素の局所構造を決める上で XAFS は決定的に有効である。また高感度な蛍光法を利用する際に、エネルギー分解能のある半導体検出器を用いることにより、多元素混合系でバックグラウンドの X 線が高い天然試料でも、目的とする蛍光 X 線を選択的に検出することができる。それにより、天然試料中の 100 ppm 前後の微量元素の XAFS 測定も容易に行えるようになっている。XAFS がこうした研究に最適な理由はいくつかあるが、() 元素固有の吸収端を用いるため元素選択性が高く、多元素混合系である地球化学試料に有効、() (多くの場合) 真空が必要ではないので、水を含むような固体試料でも適用可能、() 他の分光法に比べて高感度、などの点が重要である。

このような XAFS が持つ利点から、XAFS 利用には固液界面での元素の状態や鉱物中の微量元素の局所構造を決める仕事が多くなされてきた¹¹⁾。また、近年では検出器の感度向上、試料槽の改良、マイクロビームの利用、などを基にして、さらに広範な分野への応用が進んでいる。

本稿では、XAFS の広範な応用範囲を示すために、地球を構成する岩石圏、水圏、大気圏の三圏に属する試料として、我々の近年の研究の中から、鉱物、水-土壌系、エアロゾルに関する研究を選び、XAFS の応用例を示す¹²⁻¹⁷⁾。これらを通じて、物性物理、分子生物学、触媒科学など、多くの放射光科学の研究者からは一見遠い存在に見えるであろう地球化学という分野で、いかに XAFS やその関連手法が重要な役割を果たしているかをご理解頂ければ幸いである。またこれらの研究例の中で、放射光施設の方々の努力で可能になった技術が、最先端の研究を進める上でいかに有効であるかも示したい。なお特に岩石中のセリウムに着目した研究¹⁸⁻²⁰⁾については以前本稿で紹介した²¹⁾ので、そちらを参照されたい。希土類を対象とした研究はその後にも継続しているが²²⁻²⁵⁾、本稿では触れない。

3. 放射壊変でできた娘核種は鉱物中で居心地がいいか —信頼性の高い年代測定のために—

天然に存在する放射性核種 (²³⁸U, ⁴⁰K など) の放射壊変を用いた年代測定²⁶⁾は、地球の物質や隕石などの地球外物質ができた年代に客観的数字を与え、地球惑星科学の基本となる手法である。この年代測定は、鉱物中の親核種

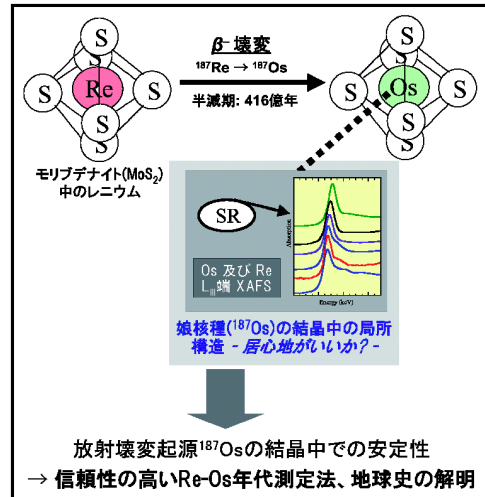


Fig. 1 Schematic figure of importance of understanding the local structure of radiogenic ¹⁸⁷Os in natural molybdenite (MoS₂).

が一定時間で壊変して娘核種になる際の [娘核種]/[親核種] 比の時間変化を利用するので、鉱物生成から現在までにその鉱物で親核種と娘核種の出入りがない必要がある。特に娘核種は、化学的な安定性とは無関係に、放射壊変という現象で鉱物中に無理やり生成させられる (Fig. 1)。そのため娘核種は鉱物中で必ずしも化学的に安定ではない可能性があるが、その娘核種の局所構造を調べることはこれまで殆ど不可能であった。そこで我々は蛍光分光 XAFS 法を用いることで、天然で生成した娘核種の局所構造を調べた。

ここでは、¹⁸⁷Re の β^- 壊変で ¹⁸⁷Os が生成する Re-Os 壊変系 (半減期 416 億年) に着目し、モリブデナイト (MoS₂) という鉱物中で ¹⁸⁷Re から生成した ¹⁸⁷Os の局所構造を調べた¹²⁾。モリブデナイトを用いた Re-Os 年代測定法は硫化物に有効であり、硫化物を主体とする鉱床の年代値を得るために頻繁に利用されている (関連して、Os 同位体比は現在地球化学の最もホットなトピックス²⁷⁻²⁹⁾ のひとつである)。本研究でこの年代測定系に注目した理由は、モリブデナイト中では元々存在していた Os が無視できる量であり、モリブデナイト中の Os は全て放射壊変で生成した ¹⁸⁷Os と考えられるからである。XAFS では同位体を区別することはできないので、非放射壊変起源の Os が存在していると、放射壊変起源 ¹⁸⁷Os の状態を知ることが難しくなってしまう。一方、仮にこの非放射壊変起源 Os の寄与が無視できるとしても、半減期 416 億年で生成する ¹⁸⁷Os はわずかで、我々が用いたモリブデナイト試料 (ナミビア産、およそ 5 億年前に生成) でも ¹⁸⁷Os 濃度はわずか 8.55 ppm であった。さらにもっと大きな問題は、 β^- 壊変の親で原子番号が 1 つ小さい Re がモリブデナイト中に多量 (1610 ppm) に含まれることである。このような微量 ¹⁸⁷Os の検出には蛍光 XAFS を用いるが、Os の

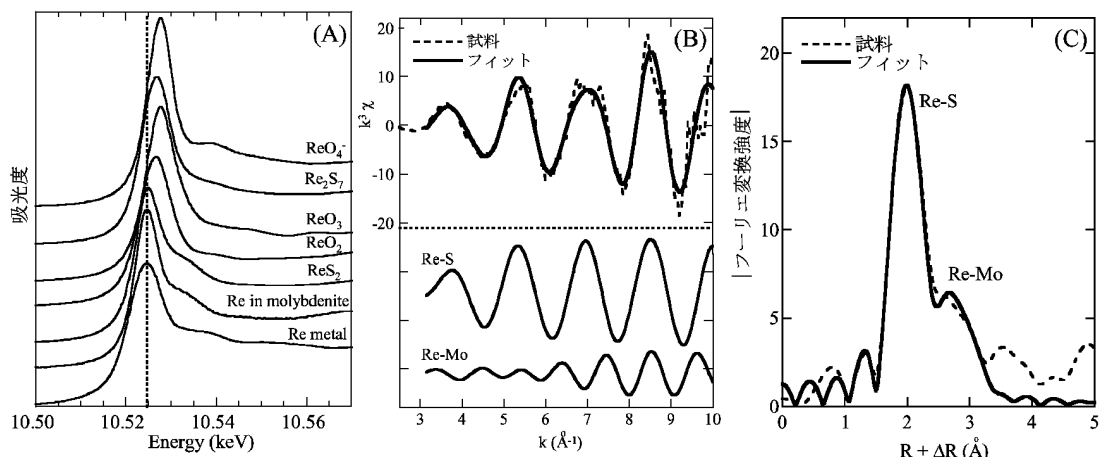


Fig. 2 XAFS analyses of Re in natural molybdenite; (A): XANES, (B) $k^3\chi(k)$ -EXAFS, and (C) radial structural function derived from EXAFS.

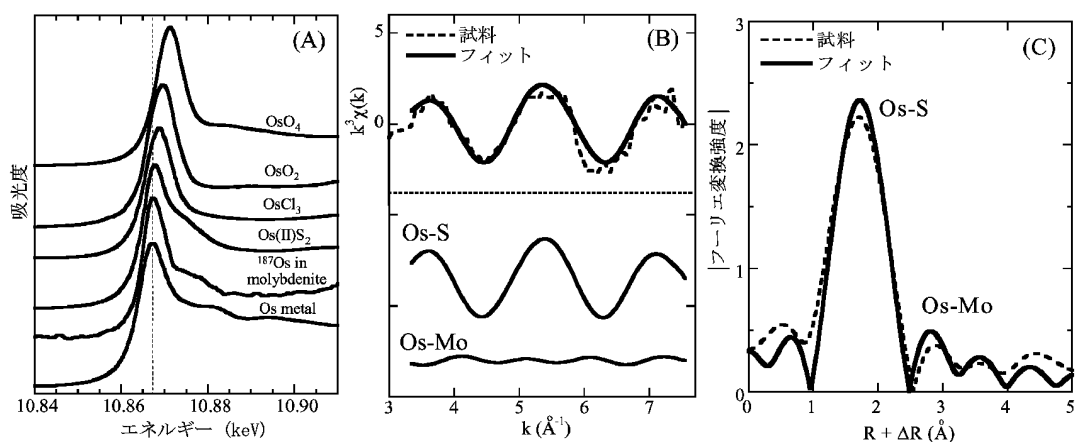


Fig. 3 XAFS analyses of radiogenic ^{187}Os in natural molybdenite; (A): XANES, (B) $k^3\chi(k)$ -EXAFS, and (C) radial structural function derived from EXAFS.

L_{III} 吸収端のスペクトルを測定する場合、目的とする Os $L\alpha$ 線 (8.9 keV) の近傍のエネルギーで常に Re が強い蛍光 X 線 ($L\alpha$ 線: 8.6 keV) を発してしまい、目的とする Os の蛍光 X 線強度 (=S) に比べてバックグラウンド X 線の強度 (=B) が強くなってしまふ。これらの困難を回避するために、我々は試料から出る蛍光 X 線及び散乱 X 線を分光結晶で分光し、目的の Os $L\alpha$ 線を選択的に取り出す蛍光分光 XAFS 法による測定を行った¹³⁾。実際、分光結晶を用いない場合には Os の L_{III} 吸収端付近には有意な吸収を見出せなかったが、分光することで S/B 比が 50 倍程度向上し、EXAFS 領域までスペクトルを得ることができた。なおこの分析は、ビーム径が小さく、強力な X 線が利用可能である SPring-8 BL37XU で行った。

こうして得た Os の結果を示す前に、通常の蛍光 XAFS 法で測定した Re の結果を示しておく (Fig. 2; 分析は Photon Factory BL-12C)。一般に EXAFS 解析からは、隣接原子の種類、結合距離、配位数などの情報が分かる。

親核種である Re の L_{III} 吸収端 EXAFS から得られた構造パラメータは、モリブデナイト中の Mo の構造データとよく一致した。またモリブデナイト中の Re の XANES は、ピーク位置や肩の形状が Re(IV)S_2 とよく一致しており、 Re(IV)S_2 と類似の構造をとっていることが示唆される。この場合、Re は Mo と同じ 4 価でモリブデナイト中に含まれると考えられる。これらの結果は、モリブデナイト中で Re が Mo サイトを置換していることを示し、モリブデナイト中に Re が高濃度に含まれることを裏付ける。

次に Fig. 3 に、蛍光分光法で測定したモリブデナイト中の Os L_{III} 吸収端の XANES および EXAFS を示した。XANES は、Os metal や OsS_2 とは異なる構造を示し、Os metal や OsS_2 のような天然で安定な Os 相がモリブデナイト中で生成している訳ではないことが分かった。これは、Re の放射壊変でできた ^{187}Os が二次的に Os 相を生成してはならず、おそらく親核種である Re のサイトに留まっていることを示唆する。また Os の価数は、Pt L_{III} 吸収端

XANES で示されている XANES のピーク面積と 5d 軌道の空孔数の比例関係³⁰⁾が Os でも成り立つことを標準試料で確かめた上で、XANES のピーク面積から推定した。その結果、モリブデナイト中で Os は 3 価ないし 4 価であることが推定された。親核種である Re は 4 価なので、その価数を保持するか、やや還元されることが推定された。この価数の問題は解釈が難しいが、 β^- 壊変の際に電子が 1 つ放出されるものの、その運動エネルギーは非常に小さいので、再び ^{187}Os に再結合すると推定される。またモリブデナイトは半導体なので、放射壊変で生成した Os^{5+} は、結晶中の利用可能な電子を取り込むのかもしれない。

一方 EXAFS 解析からは、モリブデナイト中の ^{187}Os の最近接原子は S であり、その Os-S の結合距離は 2.27 Å であることが分かった。これはモリブデナイト中の Mo-S 及び上で述べた Re-S の結合距離 2.39 Å よりも 0.12 Å 短く、また通常安定な Os 硫化物 (OsS_2) の Os-S の距離よりも短い値である。このように、放射壊変で生成した Os は、既知の Os 化合物に比べて特異な構造を持っている。

このような特徴的な Os の性質は、Re-Os 年代にどのような影響を与えるだろうか。結晶中でのイオンの拡散は、価数が小さくサイズが小さいイオンほど速い。ここでは、 ^{187}Os の性質として、親核種である Re に比べてやや価数が小さく、サイズも小さいことが XAFS 解析から分かった。従って、モリブデナイト中で ^{187}Os は Re に比べて拡散し易いことが分かる (但し、有意な拡散が生じるには高温環境が必要)。実はレーザーアブレーションを用いた ICP 質量分析計によるモリブデナイト中の微小領域分析から、モリブデナイト中で Re と ^{187}Os の分布が異なること (decoupling) が分かっている³¹⁾。もし ^{187}Os がもとの ^{187}Re と同じ位置を保つならば、このような decoupling は生じないはずである。本研究で明らかになった ^{187}Os の特異な構造は、この decoupling 現象に原子レベルでの裏づけを与えるものである。このことは、Re-Os 年代測定を行う上で、レーザーアブレーション法でモリブデナイト試料の微小領域の年代測定を行うことは危険であることを示している。このように、太陽系や地球の歴史に不可欠な年代測定法の確立にも、atomic な解析が必要不可欠なのである。

4. 固液界面での化学種の解明と水溶解性の関係—有害元素の移動性の違いを探る—

水圏や水-土壌圏での元素の移動のし易さは、系に存在する固相との相互作用で規定される⁶⁾。一見澄んだ水に見える河川や海洋でも、水中に微小な粒子が存在し、その固相表面への吸着性が大きい場合、その元素が水流によって運ばれるチャンスが少なくなる。このような移動性の解明は、元素の地球規模での循環において重要なファクターであるばかりでなく、対象とする元素が有害な場合には環境

化学的に重要な課題となる。ではこの吸着性の元素による違いは、何に起因するのだろうか。このような問いに答える上でも、XAFS は強力な威力を発揮する。

ここではひとつの例として、Se と Te の研究を取り上げる¹⁴⁾。この 2 つの同族元素は、有害性が非常に高く、その地球表層での挙動に注目が集まっているが、Te については十分な研究がなされていない。純粋に地球表層での挙動という観点からみても、この 2 つの元素は同族で第一近似としては類似の挙動をとると推定されているが、例えば海水中から鉄マンガン酸化物 (海洋底での塊状の鉄マンガン酸化物は、マンガン団塊として知られる^{18,24)}) への除去の過程で大きく分別し、Se は鉄マンガン酸化物には取り込まれにくい、Te は鉄マンガン酸化物に濃集する、などの対照的な挙動を示す。しかしその原因はこれまで分からなかった³⁴⁾。

我々はこのような 2 つの元素について、大きく酸化還元状態が変動する系を実験室で作成し、水-土壌分配を調べた。そして、土壌相側での化学種を XAFS 法で、水相側での化学種を高速液体クロマトグラフィー-接続 ICP 質量分析計 (HPLC-ICP-MS) で調べた。このように固液両相での化学種を明確にした上で分配挙動を調べること、我々の研究の特徴である³³⁻³⁸⁾。なお本研究での XAFS 分析は、Te K 端は SPring-8 BL01B1 で、Se K 端は Photon Factory BL-12C で行った。

異なる酸化還元電位 (Eh)-pH 条件で Se と Te がどのような化学種を示すかを Fig. 4 にまとめた。これに我々の実験で調べた Eh-pH 条件の範囲を示すと、両方の元素で単体、4 価、6 価の状態を取り得ることが予想される。詳細は原著論文¹⁴⁾に譲るが、XANES 及び EXAFS の解析から、これらの化学種が水-土壌系で存在することが確かめられた。我々の室内模擬実験では、いずれの元素も SeO_4^{2-} と SeO_3^{2-} 、 $\text{TeO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ と TeO_3^{2-} のような 6 価あるいは 4 価の状態で添加しているが、Se と Te は共に還

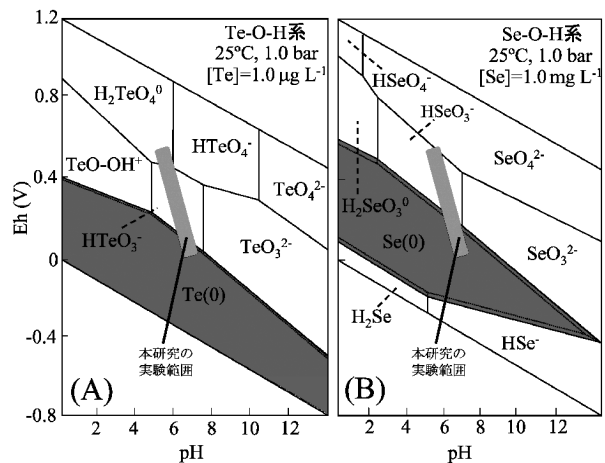


Fig. 4 Eh-pH diagrams of (A) Se and (B) Te.

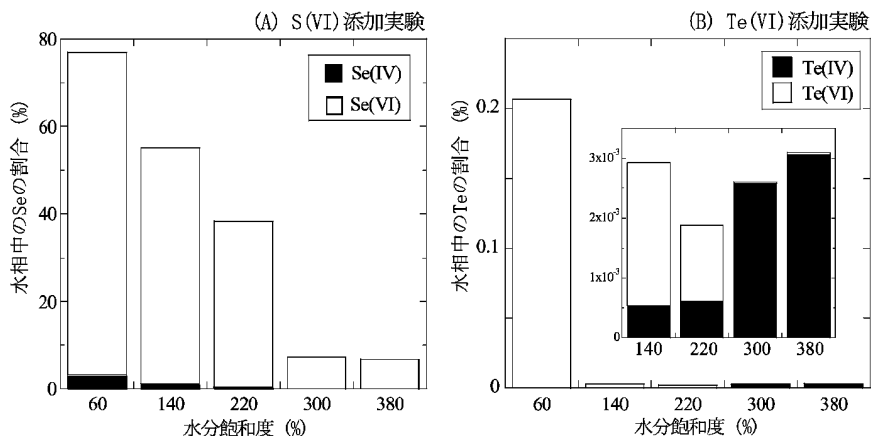


Fig. 5 Dissolved fraction of Se and Te in water measured by the distribution experiments of Se and Te in the soil-water system. Initial concentrations of Se and Te were 150 mg/kg in the system. The horizontal axis is the volume ratio of water to soil. When the ratio was larger, the Eh value became smaller (= more reducing) due to the smaller content of oxygen dissolved in the water. The oxidation states of Se and Te in the water were determined by HPLC-ICP-MS.

元環境では0価の状態でも固相側に濃集することが分かった。その点で、これら2つの同族元素は挙動が似ているといえる。

しかし一方で、2つの元素で水側への分配が約1000倍以上も異なることが分かった (Fig. 5)。同程度の濃度を添加しているにも関わらず、Teに比べてSeの水相への分配率が著しく大きい。またSeでは、強還元下でも溶存種は酸化形の SeO_4^{2-} であることが分かった (Teでは4価が主)。これらの現象の原因は、土壌側でのSeの化学種にあることがEXAFS解析から分かった (Fig. 6)。具体的には、土壌側でSeを保持している相は水酸化鉄であること、その水酸化鉄への吸着状態 (固相表面での化学種) はSe(VI)の場合には外圏錯体であることが重要である。この外圏錯体とは、耳慣れない言葉かもしれないが、水酸化鉄表面と直接の化学結合をもたず、水酸化鉄を持つ正電荷に SeO_4^{2-} イオンが静電的に引き寄せられ、水分子を介して固相表面に束縛される化学種のことを意味する。一方、他のSe(IV)、Te(IV)、Te(VI)の場合には、水酸化鉄表面と酸素を介した化学結合を持つことが分かった (内圏錯体)。この結果は、EXAFS解析において第二近接原子としてFeの寄与が見えるかどうかで判断できる (Fig. 6)。内圏錯体と外圏錯体を比べると、直接化学結合を作る内圏錯体の方が固相とより安定な表面錯体をつくり、そのため固相への分配が大きくなる。以上のことから、微量元素を保持する重要な相である水酸化鉄に対する吸着種が外圏錯体なのか内圏錯体なのか、SeやTeの溶解性を支配することが分かった。

この外圏か内圏かという問題は、化学的には直感的に理解できる。 Se^{6+} というのは非常に小さなイオンで、イオンポテンシャル ($=z/r$; z : イオンの価数; r : イオン半径) が大きい。このようなイオンでは、 S^{6+} の硫酸イオン

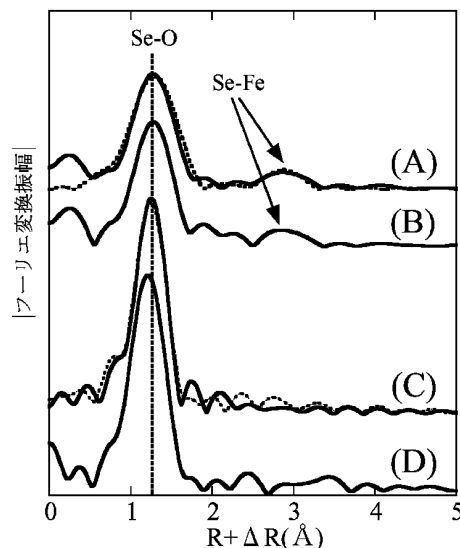


Fig. 6 Radial structural functions of Se(IV) species sorbed on ferrihydrite (iron hydroxide) (A) and soil (B) and Se(VI) species sorbed on ferrihydrite (C) and soil (D). Structures of Se(IV) and Se(VI) species in the soil were identical to those sorbed on ferrihydrite, showing that ferrihydrite is the host phase of Se(IV) and Se(VI) in the soil. A peak corresponding to Fe as the second neighboring atom was not observed for Se(VI), suggesting that Se(VI) forms an outer-sphere complex to ferrihydrite.

や N^{5+} の硝酸イオンの例でも分かる通り、安定性の高いオキソ陰イオンを形成する³⁹⁾。そして、それら陰イオンは、共役酸の小さなpKa値から分かる通り、解離した状態が安定で、水酸化鉄のFeに配位することはない。しかし、 Te^{6+} は Se^{6+} に比べて大きなイオンで、オキソ陰イオンが S^{6+} ほど安定ではない。これは電荷が小さな Se^{4+} や Te^{4+} でも同様である。以上のことから、EXAFS解析

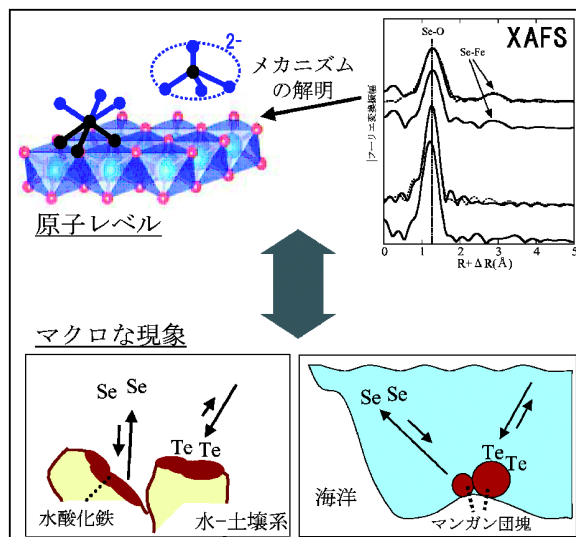


Fig. 7 A schematic figure showing that the difference in the solid-water distributions of Se and Te in soil-water and marine systems may be caused by the difference of structures of Se and Te species sorbed on ferrihydrite (outer- or inner-sphere complex). Understanding the interactions of metal ions and solid from atomic scale reveals the macroscopic phenomena observed at earth's surface.

で Se や Te を保持する水酸化鉄への吸着状態を調べることで、同族でありながら水への溶解性が著しく異なる Se と Te の挙動の違いが明確になった。

このことは、既に述べた海洋での Se と Te の挙動の違いも全く同じように説明でき、金属酸化物への吸着構造の違いが、海水中の Se や Te の濃度をコントロールしていると考えられる。このような知見は XAFS 以外の手法では明らかにすることは難しいであろう。この例のように、atomic なレベルでの化学をきちんと調べることは、水-土壌系や海洋での元素の挙動の深い理解につながる。こうしたマクロな挙動が物理化学的なパラメータで説明できることを知れば、様々な系での様々な物質の挙動予測がより確かなものにできるだろう。この研究は、我々が目指す「分子環境地球化学」の考え方を具体的に示す典型例であると考えている (Fig. 7)。

なおこうした固液界面に存在する元素の化学種解析については、世界的にも膨大な研究がなされている^{11,39)}。その中で我々は環境化学的に重要なヒ素やアンチモンの研究を多く行っている^{34,36,40)}。特に quick scan 法を用いた XAFS 法とカラム反応容器を組み合わせることで固液界面に存在する元素の酸化反応の反応速度を決めた研究¹⁵⁾は、環境化学的に重要な化学反応に対する基礎的な新手法として重要であると考えている。

5. エアロゾル中のイオウおよびカルシウムの状態分析—大気中で起きる化学反応—

大気圏の物質の例として、エアロゾルを挙げよう^{16,17)}。なおこの研究は、現在さらに多くのデータが出つつあるところで、その一部しかご紹介できないことをお断りしておく。大気中の微粒子であるエアロゾル (黄砂なども含まれる) は、直接吸引した場合の健康影響や農作物への被害などの他に、地球温暖化、酸性雨、汚染物質の長距離運搬などと関連すると考えられ、環境科学の様々な分野で重要な物質であると認識されている。しかし、大気中の $10 \mu\text{m}$ に満たない粒子、という扱いにくさのため、なかなかその実像がつかみづらい物質でもある。このようなエアロゾルの特性評価のためにも XAFS は非常に有効で、これまでもいくつか研究例がある⁴¹⁻⁴³⁾。ここでは、イオウとカルシウムの XANES を例に、酸性のイオウ化合物と黄砂中に含まれる炭酸カルシウムの中和反応を解析した例を簡単に示す。なお XANES 分析はいずれも Photon Factory の BL-9A で行った。

まずイオウ K 端の XANES から、エアロゾル中のイオウの化学種を見てみる。エアロゾルは粒径によって起源が異なり、粒径が小さな粒子 ($<1 \mu\text{m}$) は大気中で気体状物質から生成した成分で、粒径が大きな粒子は土壌などから巻き上がって運ばれた鉱物である。そこで我々は、アンダーセンサンプラーという粒径別にエアロゾル粒子を採取できる装置で得た試料に対して、粒径別のイオウ化合物を調べた (Fig. 8)。酸化的大気中ではいずれも硫酸塩を形成しているが、吸収端後の構造からどのような硫酸塩であるかが分かる。様々な硫酸塩のスペクトルとエアロゾル中のイオウのスペクトルを比較した結果、Fig. 8 に縦の点線で示したピークや肩などの特徴から、粒径が小さな粒子中のイオウの化学種は硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が主であり、黄砂粒子が含まれる大きな粒子中のイオウの化学種は石こう $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が主であることが分かった。しかし、これまでの研究から石こうには、土壌等に存在している石こうが風で舞い上がりエアロゾルとなった成分の他に、炭酸カルシウムが大気中で硫酸などと反応して二次的に生成した 2 つの成分があると考えられる。

そこでカルシウム K 端の XANES を見てみる。ここで示したのは、黄砂期及び非黄砂期に中国タクラマカン砂漠近くのアクスで採取された試料の例である (Fig. 9)。また同じ試料について、蛍光法と He 転換電子収量法で測定した 2 つの結果を示してある。これらの XANES スペクトルから、黄砂期では、砂漠からの粒子が多いため砂漠の鉱物組成を反映して、殆どの Ca が方解石として存在しているが、非黄砂期では石こうの割合が増加していることが分かる。このことは、黄砂期では砂漠から供給される方解石が多いことと、中国では冬に硫酸を生成する SO_2 の発生量が一般的に多いことから考えると、非黄砂期では方解石

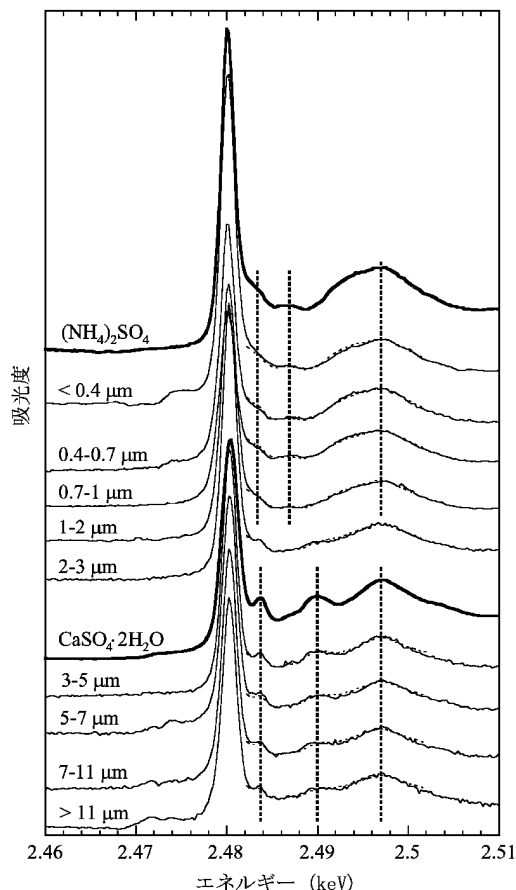


Fig. 8 Sulfur K-edge XANES of the size-fractionated aerosol samples collected in the Kosa period in April, 2002 in Tsukuba, Japan. The numbers are the particle sizes of the aerosol. The spectra showed that the main sulfur species in smaller and larger particles were $(NH_4)_2SO_4$ and gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), respectively. The dotted curves indicate the simulated spectra assuming the sulfur species in the samples consist of the two species (energy region used for the simulation: 2.482–2.502 keV).

が大気中で硫酸を中和して石コウを生成したと推定できる。このことをさらに確かめるために、ヘリウム転換電子収量法 (CEY) で粒子の表面にある Ca 化学種を調べた。黄砂期では CEY で得たスペクトルは蛍光法で得たスペクトルと類似し、粒子の表面とバルクのいずれでも Ca の化学種は主に方解石であることが分かる。一方非黄砂期では、CEY で得た XANES スペクトルで 4.04 keV 付近の吸光度が相対的に大きくなっており、石コウが粒子表面でより多いと推定された。これらの結果は、粒径 $1 \mu m$ 以上の粒径成分の試料で全て同じであった。この結果は、黄砂期では砂漠の Ca 鉱物の組成がエアロゾル粒子の結果に反映されるが、非黄砂期では大気輸送中に方解石表面で中和反応が生じると考えるとうまく説明できる。方解石が大気中の輸送途上で硫酸を中和することは既に報告がある現象ではあるが^{44,45)}、蛍光法および電子収量法の XAFS を応用することで、そのプロセスがより明確になることが分かる。

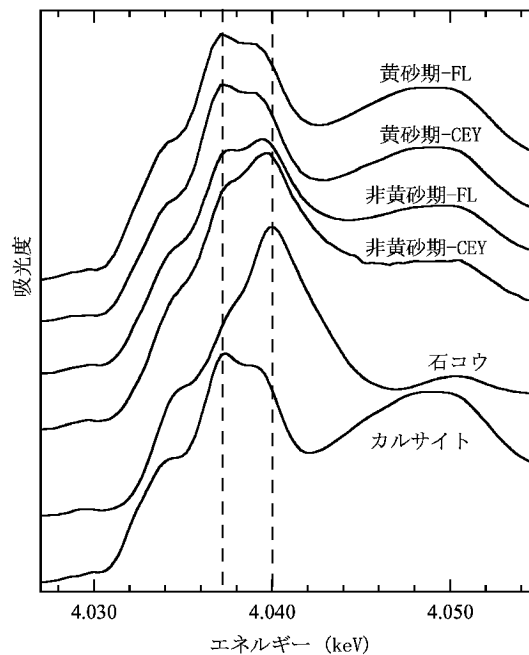


Fig. 9 Calcium K-edge XNAES of the aerosol particles collected in Akesu (about 30 km northwest of the Taklimakan desert) during Kosa (=April, 2002) and non-Kosa (=January, 2002) periods. The spectra were obtained by two modes, fluorescence mode (FL) and conversion electron yield mode (CEY). In these two modes, XAFS spectra were measured by monitoring fluorescence X-rays and Auger electrons, respectively, which were proportional to X-ray absorption. CEY mode is surface-sensitive because of shallow escape depth of Auger electrons.

この研究では、アンダーセンサンプラーで粒径別に採取した試料を使うことがポイントの1つであった。アンダーセンサンプラーの試料は、ろ紙上に $1 mm$ 程度のスポット状に得られるため、鉱物分析に通常の粉末 X 線回折を使用することは困難である。XAFS で通常使っている $1 mm$ 前後のビームを直接ろ紙上の試料に当てて分析することは容易であり、この方法で粒径別に様々な元素の化学種解析が可能であろう。特に蛍光法と電子収量法を組み合わせ、バルクと粒子表面の比較をすることは、エアロゾル粒子表面の化学反応を調べる上で有効であり、今後更なる応用が進むと期待される。

6. おわりに

以上みてきたように、様々な地球化学・環境化学の試料に対して、XAFS を用いることでこれまで分らなかったことやメカニズムが不明であった現象の化学的な実像を明確にできることがお分かり頂けたかと思う。こうした原子・分子レベルの化学的情報の理解は、地球や環境のマクロな現象と直接結びついており、ミクロとマクロの2つの目で地球や環境を見ていくことは常に必要で、このような研究分野を分子環境地球化学 (Fig. 1, Fig. 7) と呼ぶ

ことができよう^{39,46,47}。これまで微量な元素の地球化学・環境化学の研究では、元素濃度と同位体比の変動に基づく研究が多かったが、XAFS の登場により、微量元素の化学種解析に基づく分子環境地球化学の扉が開かれたといえる。今後、さらに多くの研究者の参入を得て、化学種情報と濃度・同位体比を複合的に利用した多彩な地球化学・環境化学が進展することは間違いない。その際には、放射光を用いた XAFS 法は至極当然の方法として、幅広く利用されていくであろう。

しかし一方で、放射光施設を利用することは、いくら XAFS が我々大学の研究者にとって日常的な手法になるといっても、自分のラボの装置を使うのとは大きく事情が異なる。そこには放射光施設に所属する研究者の方々の巨大なご尽力があるのだ。特に上で述べたような蛍光分光法、quick scan 法、転換電子収量法などは、各施設の皆様のご協力があったからこそ我々にとっても利用可能となった方法である。彼らの強力なバックアップの上に自分の研究が成り立っていることを考えると、環境地球化学という元来は放射光科学とはやや遠い分野に居た研究者の役割として、私の専門の分野で最高の放射光の利用法を考えながら、質の高い成果を数多く生み出し、放射光科学の外の分野にインパクトを与えていかねばならないと感じている。そのためには、施設の方々による技術的な進歩が不可欠な場合も多く、施設の研究者の方々と連携を深めさせて頂きながら、本稿で述べたような「分子環境地球化学」の発展に向けて今後とも努力していきたい。どうぞよろしくお願ひいたします。

謝辞

ここで紹介した研究で大変にお世話になりました SPRing-8 の宇留賀朋哉博士、谷田肇博士、寺田靖子博士、Photon Factory の野村昌治博士、稲田康宏博士に深く感謝いたします。また広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻の私の研究室でこれらの研究を支えて下さった清水洋先生、光延聖博士、原田哲平君、三好拓朗君、その他の学生諸君に感謝致します。

参考文献

- 1) 松久幸敬, 赤木 右: 地球化学概説, 地球化学講座 1 (培風館, 東京, 2005).
- 2) 野津憲治, 清水 洋: マントル・地殻の地球化学, 地球化学講座 3 (培風館, 東京, 2003).
- 3) W. Stumm and J. J. Morgan: Aquatic Chemistry (Wiley, New York, 1996).
- 4) Y. Takahashi, N. Sakakibara and M. Nomura: Anal. Chem. **76**, 4307 (2004).
- 5) D. G. Brookins: Eh-pH diagrams for geochemistry (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 6) D. Langmuir: Aqueous Environmental Geochemistry (Prentice-Hall, New Jersey, 1997).
- 7) H. E. Allen: Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems (SETAC, Pensacola, 2002).
- 8) K. Furukawa, Y. Takahashi and H. Sato: Geochim. Cosmochim. Acta **71**, 4416 (2007).
- 9) L. Ebdon, L. Pitts, R. Cornelis, H. Crews, O. F. X. Donard and Ph. Quevauviller: Trace element speciation (RSC, Cambridge, 2001).
- 10) G. E. Brown, Jr., G. Calas, G. A. Waychunas and J. Petiau: Rev. Mineral. **18**, 431 (1988).
- 11) G. E. Brown, Jr. and N. C. Sturchio: Rev. Mineral. **49**, 1 (2002).
- 12) Y. Takahashi, T. Uruga, K. Suzuki, H. Tanida, Y. Terada and K. H. Hattori: Geochim. Cosmochim. Acta **71**, 5180 (2007).
- 13) Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, S. Nakai and H. Shimizu: Anal. Chim. Acta **558**, 332 (2006).
- 14) T. Harada and Y. Takahashi: Geochim. Cosmochim. Acta **72**, 1281 (2008).
- 15) S. Mitsunobu, Y. Takahashi and T. Uruga: Anal. Chem., **78**, 7040 (2006).
- 16) Y. Takahashi, Y. Kanai, H. Kamioka, A. Ohta, H. Maruyama, Z. Song and H. Shimizu: Environ. Sci. Technol. **40**, 5052 (2006).
- 17) Y. Takahashi, T. Miyoshi, S. Yabuki, Y. Inada and H. Shimizu: Atmos. Environ., in press.
- 18) Y. Takahashi, H. Shimizu, A. Usui, H. Kagi and M. Nomura: Geochim. Cosmochim. Acta, **64**, 2929 (2000).
- 19) Y. Takahashi, H. Shimizu, H. Kagi, H. Yoshida, A. Usui and M. Nomura: Earth Planet Sci. Lett. **182**, 201 (2000).
- 20) Y. Takahashi, H. Sakami and M. Nomura: Anal. Chim. Acta **468**, 345 (2002).
- 21) 高橋嘉夫: 放射光 **15**, 86 (2002).
- 22) Y. Takahashi, T. Sakashima and H. Shimizu: Geophys. Res. Lett. **30**, Art. No. 1137 (2003).
- 23) Y. Takahashi, G. R. Kolonin, G. P. Shironosova, I. I. Kupriyanova, T. Uruga and H. Shimizu: Min. Mag., **69**, 177 (2005).
- 24) Y. Takahashi, A. Manceau, N. Geoffroy, M. A. Marcus and A. Usui: Geochim. Cosmochim. Acta **71**, 984 (2007).
- 25) K. Tanaka, Y. Takahashi and H. Shimizu: Chem. Geol. **248**, 104 (2008).
- 26) 兼岡一郎: 年代測定概論 (東京大学出版会, 東京, 2002).
- 27) H. J. Stein, R. J. Markey, J. W. Morgan, J. L. Hannah and A. Scherster'n: Terra Nova **13**, 479 (2001).
- 28) Y. Yamashita, Y. Takahashi, H. Haba, S. Enomoto and H. Shimizu: Geochim. Cosmochim. Acta **71**, 3458 (2007).
- 29) N. Sakakibara, Y. Takahashi, K. Okumura, K. H. Hattori, T. Yaita, K. Suzuki and H. Shimizu: Geochem. J. **39**, 383 (2005).
- 30) F. W. Lytle, P. S. P. Wei, R. B. Greggor, G. H. Via and J. H. Sinfelt: J. Chem. Phys. **70**, 4849 (1979).
- 31) H. Stein, A. Scherster'n, J. Hannah and R. Markey: Geochim. Cosmochim. Acta **67**, 3673 (2003).
- 32) J. R. Hein, A. Koschinsky and A. N. Halliday: Geochim. Cosmochim. Acta, **67**, 1117 (2003).
- 33) Y. Takahashi, N. Ohtaku, S. Mitsunobu, K. Yuita and M. Nomura: Anal. Sci. **19**, 891 (2003).
- 34) Y. Takahashi, R. Minamikawa, K. H. Hattori, K. Kurishima, N. Kihou and K. Yuita: Environ. Sci. Technol. **38**, 1038 (2004).
- 35) S. Kodama, Y. Takahashi, K. Okumura and T. Uruga: Sci. Total Environ. **363**, 275 (2006).
- 36) S. Mitsunobu, T. Harada and Y. Takahashi: Environ. Sci. Technol. **40**, 7270 (2006).
- 37) S. Mitsunobu, Y. Takahashi and Y. Sakai: Chemosphere **70**, 942 (2008).

-
- 38) Y. S. Shimamoto and Y. Takahashi: Anal. Sci. **24**, 405 (2008).
- 39) P. O'Day: Rev. Geophys. **37**, 249 (1999).
- 40) T. Itai, H. Masuda, Y. Takahashi, M. Mitamura and M. Kusakabe: Chem. Lett. **35**, 866 (2006).
- 41) 田辺晃生, 田中洋一, 田中大策, 谷口祐司, 豊田仁寿, 河合潤, 石井秀司, 劉振林, 位不拉音伊里夏堤, 早川慎二郎, 北島義典, 寺田靖子: 分析化学 **53**, 1411 (2004).
- 42) C. J. Ma, S. Tohno, M. Kasahara, and S. Hayakawa: Atmos. Environ. **38**, 1133 (2004).
- 43) A. Ohta, H. Tsuno, H. Kagi, Y. Kanai, M. Nomura, R. Zhang, S. Terashima and N. Imai: Geochem. J. **40**, 363 (2006).
- 44) F. Dentener, G. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld and P. Crutzen: J. Geophys. Res. **101**, 22869 (1996).
- 45) D. Trochkine, Y. Iwasaka, A. Matsuki, M. Yamada, Y.-S. Kim, T. Nagatani, D. Zhang, G.-Y. Shi and Z. Shen: J. Geophys. Res. **108**, Art. No. 8642 (2004).
- 46) 高橋嘉夫: 化学と工業 **60**, 884 (2007).
- 47) 高橋嘉夫, 板井啓明, 光延聖, 谷水雅治: Photon Factory News 25-4, 23 (2008).

● 著者紹介 ●



高橋嘉夫

広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻 准教授

E-mail: ytakaha@hiroshima-u.ac.jp

専門: 地球化学, 環境化学, 放射化学
【略歴】

1997年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修了, 博士(理学)。1997年日本学術振興会特別研究員。1998年広島大学助手, 2000年同助教授, 2007年同准教授(職名変更)。

Advance of molecular environmental geochemistry by XAFS

Yoshio TAKAHASHI Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University

Abstract It has become possible to describe more precisely various phenomena occurring on the earth from atomic level due to the development of various spectroscopies. In particular, X-ray absorption fine structure (XAFS) is a powerful tool to investigate the chemical speciation of trace elements incorporated into solids and also adsorbed at solid-water interfaces. Such information of atomic scales enables us to understand various chemical reactions in natural systems. To show the importance of studying geochemical and environmental samples by XAFS, three examples from our recent studies were given in this review: (i) chemical-state of radiogenic daughter nuclide produced by decay from the parent nuclide in crystal, (ii) speciation of toxic elements at solid-water interface and its relevance to its solubility to water, (iii) chemical reactions occurring at the surface of Kosa particles. The link between the information at atomic scale and the macroscopic phenomena observed on the earth is the attractive aspect of geochemistry and essential factor to understand various environmental problems.