HERFD-XANES によるセシウムやバリウムのソフト性の評価と天然試料中の化学結合状態解析

高橋嘉夫[1]、山口瑛子[1,2]、奥村雅彦[2]、河村直己[3]
([1]東京大学、[2]日本原子力研究開発機構、[3]JASRI)

【固液界面の吸着現象】　環境中に広く存在する粘土鉱物などの層状ケイ酸塩は、水が存在する地球表層において様々な溶存イオンを層間や層構造の端面に吸着し、その挙動を支配する。例えば、福島第一原発事故において環境中に大気経由で放出され沈着した放射性セシウムを土壌表層に固定する媒体として重要である。EXAFS 測定の結果から、特にセシウム（Cs）は、他のイオン半径が小さなイオンとは異なり、粘土鉱物層に脱水して内圏錯体を形成すると考えられているが、粘土鉱物の層構造と Cs との相互作用（どのような結合が生じているかなど）については未解明な点が多い。また我々の最近の研究では、EXAFS が示す内圏錯体の生成にはイオン半径依存性があり、大きな陽イオンほど内圏錯体を形成しやすいことが示唆された。しかし、こうした粘土鉱物と Cs の結合の本質がどのようなものなのかは、まだ十分には分かっていない。また、バリウムイオン（Ba^{2+}）はその「大きな陽イオン」のグループ中ではイオン半径が最も小さいイオンであるため、その粘土鉱物との相互作用について関心を持っている。

【HERFD-XANES】　このような結合の性質を調べる上で、電子状態を反映する XANES は有効なツールであるが、Cs や Ba について XANES の変化に基づいた議論した例は多くない。実際、Cs や Ba などにおいて様々な化合物間でみられる XANES スペクトルの変化は小さく、その詳細な議論はあまりなされていない。そこで我々は、こうした元素の様々な化合物について、高エネルギー分解能蛍光検出 XANES（HERFD-XANES）を測定し、そこから得られたより明瞭な化学シフトに基づいてこれらのイオンの結合の性質、特にソフト性の評価について議論する。

【HERFD-XANES の分析】　HERFD-XANES は、着目する電子の寿命幅を超えたエネルギー分解能で蛍光 X 線を検出して XANES を測定することで得られる。そこでエネルギー分散型の検出器としてシリコンドリフト型検出器（SDD）の 25 倍程度のエネルギー分解能（6 keV で 5 eV 程度）を持つ超伝導転移端検出器（Transition Edge Sensor; TES）を利用した Ba の蛍光 XANES 測定を行い、観測された Kα 線のピークエネルギーの信号のみを用いたところ、蛍光 XANES の高分解能化が見られた。さらに高分解能な Cs と Ba の L_{III} 吸収端の蛍光 XANES を得るために、BL-39XU において試料からの発光 X 線 (Cs $L_{\beta 1}$ 線: 4.6185 keV; Ba $L_{\alpha 1}$ 線: 4.4665 keV) を 5 枚の Ge 400 球面湾曲結晶によって分光・集光し、二次元検出器 PILATUS によって検出した。分光結晶の Bragg 角と検出器をローランド円に沿って駆動させ $L_{\alpha 1}$ や $L_{\beta 1}$ の発光スペクトルのピークエネルギーを検出しながら入射エネルギーを掃引することで、HERFD-XANES を得た。

【結果と考察】　Cs L_{III} 吸収端では、硝酸塩、硫酸塩、臭化物、ヨウ化物を測定した。これらの吸収端エネルギーは、微分最大のエネルギー位置、およびスペクトルを arctan 関数と Gaussian でフィットさせた場合の Gaussian の中央値などから評価した。この XANES のエネルギーと、配位子のハード性・ソフト性の評価に用いられる電子供与性定数（En; Edwards, 1954)を比較す

ると、この２つには強い相関があることが分かった。このことは、長い間溶液化学で用いられてきた En の意味を考えることで、XANES の化学シフトの持つ意味を定量的に考察可能であることを示す。

そこでこの傾向を物差し（検量線、図１）として、環境中の様々な化学種の結合のハード性・ソフト性が議論できると考えられる。その結果、モンモリロナイト吸着態はよりハード性の強い相互作用を示すのに対して、バーミキュライトへの吸着種はソフト性が強く、より共有結合的な化学種であることが分かる。２つの吸着種の EXAFS から、バーミキュライトへの吸着種の方がより内圏錯体を生成しやすいことが示唆されてきた（Fan et al., 2014）。この内圏錯体の形成の要因として、バーミキュライトの４面体層中の siloxane ring と金属イオンとの特異的な相互作用が示唆されてきており、これは siloxane がソフトな性質を持つ配位子であることを意味している可能性がある。

一方、よりハード性の高い Ba では、同じようにして得た En と XANES のシフト量の検量線の中で、モンモリロナイトとバーミキュライトは殆ど同じ位置にプロットされており、Cs で見られたような違いが Ba では見られない。このことは、Cs が持つソフト性（共有結合性）を反映していると考えられ、それが Cs が特定の鉱物に強く固定される理由と考えられる。

このように HERFD-XANES は、元素中心の局所的な局所構造という「乾いた」情報を与える EXAFS に対して、元素間の結合の性質という「生身の」情報を与える XANES の可能性を大きく広げるものである。特に環境試料という化学的に捉えにくい物質への固相吸着という現象において結合の本質を理解することは、様々な元素（イオン）の挙動を系統的に理解することに貢献すると期待される。また環境試料中の微量な元素の化学種解析では多くの場合 EXAFS の適用が困難であるのに対して、XANES は検出下限も低く幅広い応用が可能である。そのため、地球・環境中の元素の循環・挙動を解明する上で、今後 HERFD-XANES は大きな役割を果たすと期待される。

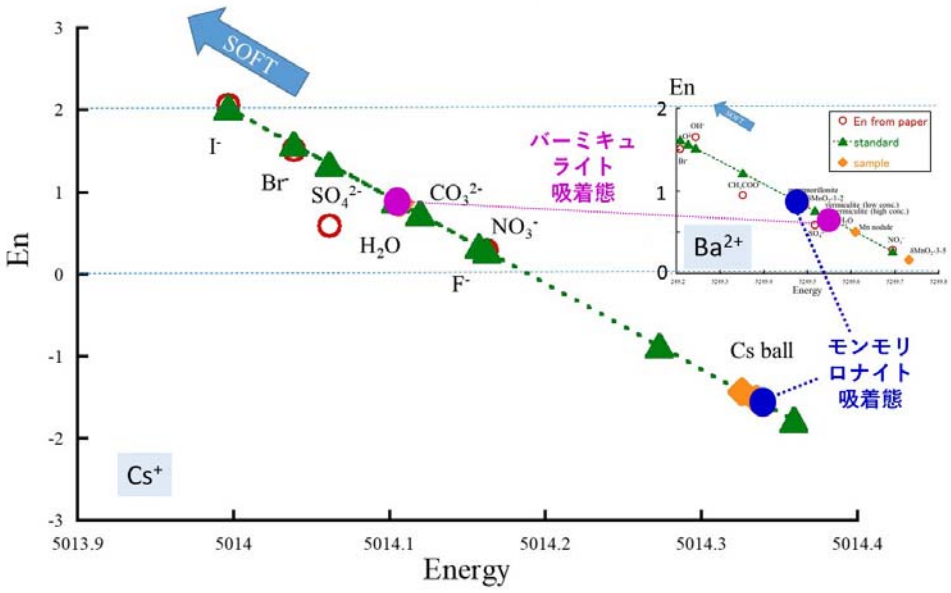

図１. CsおよびBaについて、電子供与性定数（En）が異なる配位子との化合物について得たソフト性-ハード性とHERFD-XANESで得たXANESのピークエネルギーとの関係（ソフト-ハード性の検量線ともいえる）と、それを物差しにして推定したCsやBaの吸着態が示す化学結合の特徴の推定. CsとBaは別々の検量線をEnを揃えてプロットした。