

# PF-STXM を応用したサステナブル科学： 環境・資源科学における STXM の必要性

高橋 嘉夫 (東京大・院理)

不均質な地球・環境試料や生物試料の分析において、顕微分析はその試料の素性を知る上で不可欠な手法であり、この分野では EPMA や SEM など非常に初期から応用が進められてきた。これは放射光分析でも同様であり、顕微 XAFS はこれらの分野への応用を目的に発展してきたといっても過言ではない。実際、放射光 X 線を用いると多様なイメージング手法が利用でき、XAFS も同時に利用することで電子顕微鏡にはない局所化学種分析法としての利点が生まれる。様々な放射光 X 線顕微分析法の違いとして、透過 X 線 (TX) と蛍光 X 線 (XRF) のいずれを利用するか、走査型と結像型のいずれを採用するか、などがある。代表的な手法として、硬 X 線領域では集光素子を用いてマイクロ (あるいはナノ) ビーム化した X 線を利用し XRF を検出して画像および XAFS を得る  $\mu$ -XRF-XAFS 法があり、日本でも広く利用されてきた。一方で、軟 X 線領域では Fresnel zone plate (FZP) を用いて集光した 30 nm 程度の X 線ビームを用いた走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) (= 常に局所 XANES 分析を含む) が世界的に広く利用されてきたが、2012 年まで日本国内では STXM を広く利用できる状態にはなかった。しかし、STXM が利用される軟 X 線領域の分析は、地球・環境試料や生物試料を構成する主成分元素のエネルギー領域を対象としている。この情報は、硬 X 線が主に対象とする微量成分・超微量成分の環境中での挙動や濃集現象を知る上で不可欠な情報を与える。特に有機物中の炭素・窒素などの顕微状態分析は、試料ダメージが大きな電子顕微鏡・EELS では困難であり、X 線分析の優位性が高い。このような背景から、我々は国内での STXM 分析の利用を熱望していたが、レアアース資源関連の予算獲得と Photon Factory の小野グループとの連携を基に STXM の開発と応用を進めさせて頂くに至り、その夢が実現した。現在、PF において S2 課題「走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を用いたサステナブル科学の推進」を実施中であり、STXM 分析が特に有効な環境科学・資源科学・材料科学への応用により、放射光を利用したサステナブル科学を推進している。その結果、様々な分野への STXM の応用が進み、その有効性が明らかになりつつあり、日本での STXM 分析の裾野が広がりつつある。本研究会では、本講演後のプログラムで、様々な進む応用分析例が紹介される予定である。

また本講演の後半では、環境・資源科学における STXM の必要性について示す。一つの例として、我々が進めている福島第一原発事故由来のセシウムの地球表層での挙動に関する研究を紹介する。セシウムの土壌・湖沼・河川における挙動を支配する因子として、粘土鉱物の層間に吸着されたセシウムの局所構造が重要である。この吸着種の安定性は、セシウムに対する EXAFS 解析により、セシウムが粘土鉱物に対して内圏錯体 (化学結合を作って吸着される成分) と外圏錯体 (水和されたまま化学結合を作らずに静電的に吸着される成分) のいずれを生成するかで説明できる。しかし、天然では粘土鉱物はそのままで存在することは稀で、殆どの場合有機物との複合体を作っており、その有機物がセシウムの挙動に大きな影響を及ぼす。このような物質に対して、STXM は重要な役割を果たす。例えば福島とチェルノブイリでは、河川中のセシウムの懸濁態と溶存態の比を比較すると、福島では懸濁態が 70% であるのに対して、チェルノブイリでは溶存態が 70% 以上であることが分かっている。この原因として、懸濁粒子中の有機物の影響が考えられたので、これら懸濁粒子に対する STXM 分析を行った。有機物と粘土鉱物の指標として炭素 (C) とアルミニウム (Al) の分布を調べた結果、福島では C と Al の懸濁粒子中の分布が殆ど相関しないのに対して、チェルノブイリでは C と Al の分布がよく相関した。またいずれにおいても炭素 K 吸収端 XANES を分析することで、この有機物は腐植物質であることが明らかになった。これらの結果は、チェルノブイリで粘土鉱物が腐植物質により被覆されている程度が高く、その結果セシウムの吸着が阻害され、溶存態のセシウムの割合が高くなることと理解された。

このように、地球表層での物質循環を解明する上で、幅広いエネルギー範囲で顕微 X 線分光を利用することが重要であり、特に主要元素を対象とした STXM の有効性が理解されるであろう。