

平成 17年度共同利用実施報告書(研究実績報告書)

1. 研究種目名 一般共同研究      2. 課題番号 2005-G-18
3. 研究課題(集会)名 和文：高感度 XAFS 法による方解石中のウランのスペシエーション  
～放射非平衡における断層の形成年代測定にむけてに関する実験  
英文：Application of XAFS to the speciation of sulfur in volcanic glasses
4. 研究期間 平成 17年 4月 1日 ~ 平成 18年 3月 31日
5. 研究場所 東京大学地震研究所
6. 研究代表者所属・氏名 広島大学大学院理学研究科・高橋 嘉夫  
(地震研究所担当教官名) 中井 俊一 助教授

7. 共同研究者・参加者名(別紙可)

共同研究者名	所属・職名	備考
清水 洋	広島大学大学院理学研究科・教授	
高橋 嘉夫	広島大学大学院理学研究科・助教授	
中井 俊一	地震研究所・助教授	

8. 研究実績報告(成果)(別紙にて約 1,000 字 A4 版(縦長)横書)(別紙に作成)

10・成果公表の方法(投稿予定の論文タイトル、雑誌名、学会講演、談話会、広報等)

Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, S. Nakai, and H. Shimizu, Application of X-ray absorption near-edge structure (XANES) using bent crystal analyzer to the speciation of trace Os in iron meteorites, Anal. Chim. Acta, 558 (2006) 332-336.

はじめに：断層形成年代の決定のために、断層充填鉱物（方解石）のウラン系列放射非平衡を適用する場合、地下水と方解石の間でのウランのやりとりを詳細に調べる必要がある。本研究では方解石へのウランの固定機構を調べる目的で、申請者らが開発している高感度X線吸収微細構造法（XAFS法）を適用し、方解石中のウランの価数や化学状態を調べる。XAFS法は、固体の地球化学試料に含まれる微量元素の状態分析を行うための強力なツールとなっている。通常1000 ppm以下の希薄濃度の試料の局所構造や化学状態を調べる場合、多素子SSDを用いた蛍光XAFS測定が行われる。しかしながら、試料が極希薄(1ppm以下)で散乱が強い場合や、混在元素からの蛍光が強い場合、多素子SSDでは計数率の限界によりS/B比・S/N比が低くなり、十分な質のデータを得ることが難しい。この解決策として、試料からの蛍光を結晶により分光して、S/B比を高めるという手法がある。XAFS測定では高効率で蛍光X線を計測することが重要であり、多くの場合高いエネルギー分解能は必要ないため、回折効率が高く、小曲率半径（130-200mm）のログスパイラル形状の結晶分光器が用いられれば、試料によっては通常の蛍光XAFS法より高感度なXAFS測定が可能になる。本研究ではこの手法を炭酸塩中の微量ウランに適用する。ウランが6価の炭酸塩として存在していることが明らかになれば、方解石の生成と同時にウランが取り込まれたことを意味し、断層形成の年代測定に方解石中のウランの放射非平衡が適用可能であることを示すことになる。

結果と考察：本研究ではまず、混在元素からの擾乱が極めて高い系に対する高感度なXAFS測定法を確立することを目的として、ログスパイラル形状の蛍光分光器を用いたスタディを行った。まず測定対象として、鉄隕石に極微量含有されるOsで、Os-L<sub>III</sub>端（10.9 keV）XANES測定を行った。ここで用いたIIA-typeの鉄隕石Negrillosの元素組成はFe 90.3%、Ni 4.7%、Os 65.3 ppmである。これを通常のSSDで測定すると10<sup>4</sup>以上の比率で含まれるFeおよびNiからの蛍光X線のバックグラウンドでSSDが飽和するため、これまで質の高いOsのXANESスペクトルを得ることは困難な状況にあった。蛍光分光法では、分光結晶の立体角の制限と回折効率のために、検出器に入る光子数は減少する。このため、実験は高輝度・高強度光が得られるSPring-8アンジュレータービームラインBL37XUで行った。蛍光分光器としては、ラウエ型及びブラッグ型を用意し、両者の有効性を比較した。また、蛍光分光器から漏れるバックグラウンドX線を分離計測するため、19素子SSDを検出器として用いた。その結果、これまで困難であった鉄隕石中のOsのXAFS測定が可能となった（Takahashi et al., 2006）。

こうして確立した手法を炭酸塩中のウランにも適用した。炭酸塩中に多量に含まれるSrは、ウランのL<sub>α</sub>線と近接したエネルギーの蛍光X線を発するため、従来の手法でウランのXAFSを得ることは困難であった。本分析では、蛍光分光法を採用しない場合には全く有効な信号が得られない試料に対して、質は悪いもののウランのL<sub>III</sub>端XANESの測定が可能であることを確認した。しかし、これまでに得られたスペクトルでは、ウランの価数などを明確に判別するだけの質の良いスペクトルを得るには至っていない。その原因として、蛍光分光器と試料の相対位置の最適化を行う上で、炭酸塩などの試料では鉄隕石とは異なりX線の侵入深度が深く、蛍光X線の発光点の位置のずれがあり、最適化が難しいことが挙げられる。今後、最適化を容易にするために、ややウラン濃度の高い試料を準備してさらに質の良いウランのXANES測定を目指す。断層の形成年代の決定は、地震の要因となる断層活動を理解する上で最も大切なパラメータである。この年代測定を行う上で重要な仮定は、年代測定を適用する断層充填鉱物（方解石）に含まれるウランが初期的に取り込まれたものであり、かつ地下水に対して閉鎖系を保つことである。岩石・地下水系でのウランの挙動を調べる上で、XAFS法によるウランのスペシエーションは極めて有効であり、本研究の発展により、この年代測定の適用が原理的に妥当であることを示すことが期待される。