

層状希土類炭酸塩鉱物，木村石とロッカ石の積層構造

The crystal structures of kimuraite-(Y) and lokkaite-(Y)

宮脇律郎¹、門馬綱一¹、松原聡¹、田原岳史²、中井泉²、武内浩一³

1 国立科博、2 東京理科大、3 長崎県窯業技術セ

希土類元素の含水炭酸塩鉱物，木村石 [kimuraite-(Y), $\text{Y}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 直方晶系, $I2cb$, $a = 9.2673(7)$, $b = 24.0435(2)$, $c = 6.0537(2)$ Å, $V = 1348.88(11)$ Å³, $Z = 4$] とロッカ石 [lokkaite-(Y), $\text{Y}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 直方晶系, $C2mb$, $a = 9.242(4)$, $b = 39.328(18)$, $c = 6.110(2)$ Å, $V = 2221.0(16)$ Å³, $Z = 4$] の結晶構造を解析した。それぞれ 1215 と 3284 の独立反射の単結晶回折強度データを用い，チャージフリップング法により構造モデルを探り，ラセミ双晶を考慮して精密化を行い，解析は R 値が 0.0354 と 0.0565 に収斂した。

木村石とロッカ石の結晶構造は，その格子定数の関係から予想されてように，平面的な Ca 層と波板状の Y 層の2種類の層の積層により成り立っている。Y 層は，テンゲル石 [tengerite-(Y), $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] の結晶構造の Y 層と同じ構造で，Y は9つの O に配位され YO_9 多面体を成し，稜ならびに頂点を共有して波板状の層構造を構築している。一方 Ca 層の Ca は炭酸塩イオンと水分子の O により 8 配位されている。このたびの構造解析で，木村石の $-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Ca}-$ 積層とロッカ石の $-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-$ 積層が明らかにされ，テンゲル石の $-\text{Y}-\text{Y}-$ 積層との関連が証明された。類縁の肥前石 [Hizenite-(Y), $\text{Ca}_2\text{Y}_6(\text{CO}_3)_{11} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$] の積層として，その格子定数との関係から， $-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Ca}-$ や $-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Ca}-$ などが推測される。

一般に Y 鉱物はイオン半径が同等の小さな重希土に富むが，木村石などは Y 鉱物にもかかわらずやや大きい軽希土の Nd がランタノイドの中で卓越する特徴を見せる。今回の解析で，Ca 層では Ca の一部が Nd に置換されていることが示された。Nd が Y 席ではなく，イオン半径の近い Ca 席に受け入れたことは，結晶化学的な興味深い。

軟 X 線顕微鏡 (STXM) による微生物-代謝生成物境界 での鉄化学状態の調査

Investigation of the chemical speciation of iron at the bacteria-metabolite interface using STXM

菅大暉¹、菊池早希子²、武市泰男^{3,4}、宮本千尋⁵、井波暢人³、

間瀬一彦^{3,4}、小野寛太^{3,4}、宮原正明¹、高橋嘉夫^{3,5}

(¹ 広島大・院理、² 海洋研究開発機構、³ KEK-PF、⁴ 総研大、⁵ 東京大・院理)

【はじめに】 微生物は 500 nm~2 μ m ほどのサイズであり、その観察には顕微的手法が必須である。顕微的手法には可視光・X 線・電子線・中性子など様々な光源が利用され、元素分布・微生物の内部構造などが調べられている。しかしながら、STXM による微生物観察は日本でほとんど行われていない。本研究では X 線顕微鏡の一つである走査型透過軟 X 線顕微鏡 (STXM) を用いて、鉄沈殿物の一つである微生物起源水酸化鉄 (Bacteriogenic iron oxides: BIOS) 中の微生物を対象として鉄など 3 元素の化学種解析を行った。

【目的・実験】 本研究では、PF で独自開発されたコンパクト STXM を利用して微生物試料の観察を行い、微生物観察手法の確立と、微生物-鉄沈殿物間での鉄化学種を確認することを目的とした。試料として、広島大学ぶどう池で採取した BIOS (水酸化鉄・微生物・微生物代謝生成物から成る) を対象とした。採取した BIOS をぶどう池の環境に復元するため再懸濁させた後、 Si_3N_4 製グリッドの膜部分 (厚さ 50 nm) に添加・風乾したものを測定した。

【結果・考察】 STXM による炭素のマッピングと NEXAFS により、BIOS 試料中から微生物由来のフィラメント状代謝生成物 (sheath) に接触している微生物を発見した。また、酸素の NEXAFS から微生物であることを確認した。さらに、微生物や Sheath の炭素官能基組成は既報結果と整合的であった。続けて得た鉄マッピングは、微生物部分で炭素マッピングと相関を示した。一般に、細胞内の鉄濃度は 0.5 μ M 以下であり、透過 X 線では検出できない。ゆえに、この検出は微生物の細胞外多糖 (EPS) に鉄が捕獲されていることに起因していると考えられる。また (1) 微生物、(2) 微生物-Sheath 境界、(3) Sheath のそれぞれから得た鉄-NEXAFS は、鉄鉱物種がいずれもフェリハイドライトであることを明らかにした。さらに微生物から Sheath に向かうほど Fe(III) のピーク (710.5 eV) が高くなる一方で、Fe(II) のピーク (708.6 eV) の高さが減少していることも示した。Fe(II) と Fe(III) の逆相関は、この微生物が鉄の化学状態を変化させている可能性を示唆している。

本研究を通し、コンパクト STXM による微生物観察手法を確立することが出来た。また、微生物-鉄沈殿物間での鉄化学種がフェリハイドライトであることを確認し、その化学状態が微生物の作用により変化していることを確認した。

ペロブスカイト型 PbTiO_3 、 BaTiO_3 強誘電体の 結晶構造精密化と温度依存性

Structure refinements and temperature dependences on perovskite-type ferroelectric PbTiO_3 and BaTiO_3

吉朝 朗¹、仲谷友孝¹、中塚晃彦²、奥部真樹³、杉山和正⁴、真下 茂¹

1 熊大自然、2 山口大工、3 東工大応セラ研、4 東北大金研

Temperature-variable single-crystal X-ray diffraction study of synthetic ferroelectric BaTiO_3 and PbTiO_3 perovskite was carried out in the wide temperature range 298–928 K. Single-crystal X-ray diffraction experiments were performed by 4 circle-diffractometer and synchrotron radiation at BL-10A, PF, KEK [1]. Final reliability factors converged smoothly to around 2–4%. The transitions from a tetragonal ($P4mm$) to a cubic ($Pm3m$) phases have been revealed near 413 and 753 K in BaTiO_3 and PbTiO_3 , respectively. The z-coordinates for Ti, O1 and O2 are approached zero with increasing temperature and the discontinuous changes can be guessed at the transition points. The relative displacement of the Ba and Pb atoms cannot be ignored for the contribution to the spontaneous polarization. In the acentric $P4mm$ symmetry group, the difference in relative displacement between Pb and O along the c-axis is much larger than that between Ti and O in PbTiO_3 . This temperature dependence is different from that in BaTiO_3 [2].

In PbTiO_3 , the deviation from the linear changes in Debye-Waller factors and bonding distances in the tetragonal phases can be interpreted as a precursor phenomenon before the phase transition. Disturbance of temperature factor U_{eq} for O is observed in the vicinity of transition point while U_{eq} values for Pb and Ti are continuously changing with increasing temperature. The O site includes the clear configurational disorder in the cubic phase. The polar local positional distortions remain in the cubic phase and are regarded as the cause of the para-electricity. The estimated values of Debye temperature Θ_D for Pb and Ti are 154 and 467 K in tetragonal phase and decrease 22% in the high temperature phase. Effective potentials for Pb and Ti change significantly and become soft after the phase transition.

[1] A. Yoshiasa, A. Nakatsuka, M. Okube and T. Katsura, *Acta Crystallographica Section B*, 2013, 69, 541–546

[2] T. Nakatani, A. Yoshiasa, A. Nakatsuka, T. Hiratoko, T. Mashimo, M. Okube and S. Sasaki, *Acta Crystallographica Section B*, accepted.

都市化したマジュロ環礁において 濃集していた元素の起源

Origin of enriched elements that have been emitted after the modern urbanization of Majuro Atoll

伊藤理彩¹、山口徹²、高橋嘉夫¹

1 東京大学大学院理学系研究科、2 慶應義塾大学文学部

環礁は人類の居住には厳しい環境であるが、マジュロ環礁内で面積が最大の島、ローラでは、過去 2000 年前から人間活動が始まったことが先行研究 (Yamaguchi et al., 2009) により報告されており、現在も居住は続いている。居住の形態は近代化に伴い大きく変化し、島内の移動には自動車が頻繁に用いられるようになった。しかし、この大きな生活様式の変化が、島の土台となっている堆積物にどのような影響を与えるかについては不確かな部分が多い。そこで本研究では、堆積物中の元素濃度の鉛直分布を調べ、人為的影響で増加したと考えられる元素の化学種同定やそれらの起源推定を行った。本研究では研究対象地として、ローラの他に、北方に位置する離島であり、人為的影響が少ないと考えられるカラリンも比較対象地として分析を行った。

分析の結果、深度 50 cm 付近から上部に堆積物の色が黒色化し、亜鉛(Zn)、銅(Cu)、鉛(Pb) などの有害元素、鉄(Fe)、全有機炭素(TOC)の濃度上昇がみられた。マグネシウム(Mg)のみ上層付近に近づくにつれ、濃度の減少がみられた。XAFS によりこれら元素の化学種解析を行ったところ、Mg では全層とも calcite 中の Mg に一致し、堆積物中の Mg は、ほとんど有孔虫に由来するものであることがわかった。XRD から、ローラ、カラリンともに Magnesian calcite が上層部で減少していることが分かり、これが上層部で Mg が選択的に溶解した原因である可能性が示唆された。X 線マイクロ CT から、上層部の有孔虫内の空隙率が大きくなることが確認された。Fe の化学種はフェリハイドライトであった。Zn はバルク解析と粒子ごとの解析では異なる結果を示すことが分かり、バルク試料は Calcite と共沈したものとフィッティングが一致した。一方、 μ -XANES からは、局所的に ZnO や ZnS からなる Zn 濃集粒子が存在し、これらはタイヤ磨耗起源である可能性が高いことが分かった。環礁が水の流出入の影響を受けやすい多孔質の地盤にもかかわらず、上層部に重金属元素が濃集・固定していた原因として、フェリハイドライトや腐植物質への吸着・錯生成が考えられる。またリン(P)はフィッティングの結果、アパタイトと有機リンの混合物であると考えられることから、生物由来である可能性が高い。

上記から分かる通り、マジュロ環礁の堆積物は、元はほぼ完全に炭酸カルシウムからなり重金属類が殆ど含まれていないため、近代化による人為的影響による元素の放出量や化学形を調べる上で有効な研究対象といえる。

柿渋ゲルを用いた水溶液からのクロム(VI)回収における、柿渋ゲル中のクロムの XAFS による化学状態解析 Chemical state analysis of chromium on persimmon gel adsorbed from aqueous chromium (VI) solution using persimmon gel by XAFS

畑野智信¹, ○鶴田猛彦¹
1 八戸工大院・工・機械・生物化学工学

当研究室では、微生物や柿渋ゲルを用いた種々の金属イオンの水系からの除去をテーマとして研究を行ってきた。

本発表では柿渋ゲルを利用したクロム(VI)除去と取り込まれたクロムの化学形態について XAFS 分析結果を含めて報告する。

柿渋ゲルを用いたクロム(III)除去に及ぼす pH の影響について pH 1-5 において検討した。柿渋ゲルによるクロム(III)の除去量は pH の上昇とともに増加したが、その除去量は pH 5 においても 30%程度であり、柿渋ゲルはクロム(III)の除去剤としてはあまり適切ではないことがわかった。また、pH 2 においてはクロム(III)を全く除去できず、このことは、pH2でのクロム(VI)の除去はクロム(VI)として行われており、溶液中で還元されたクロム(III)が柿渋ゲルに吸着されることはないことがわかった。

クロム(VI)除去量の経時変化の測定については溶液中の原子吸光分析とクロム(VI)の吸光度分析にて、また、柿渋ゲル中のクロムの化学形態について XAFES 分析を行った。その結果、溶液中のクロムは5分以内にほぼ平衡に達していること。また、柿渋に吸着されたクロム(VI)は 10 分以内にクロム(III)に還元されていることがわかった。

クロム(VI)除去におよぼすクロム(VI)濃度の影響における除去量については溶液中の原子吸光分析とクロム(VI)の吸光度分析にて、また、柿渋ゲル中のクロムの化学形態について EXAFS 分析を行った。その結果、溶液中のクロムの除去率(%)は濃度の上昇とともに減少するが、柿渋ゲル重量あたりの除去量は濃度の上昇とともに増加することがわかった。柿渋に除去されたクロムの EXAFS 測定の解析結果から 100ppm 以下の溶液と接触させた場合は吸着されたクロム(VI)は完全にゲル中でクロム(III)に還元されており、一方、200ppm 以上のクロム溶液で処理した場合は、ゲル中のクロム(VI)が濃度上昇とともに増加すると考えられた。

なお、Spring8 における XAFS 測定は、大淵博宣博士に、また、KEK における XAFS 測定は仁谷浩明助教にお世話になった。深謝申し上げる。

放射光 X 線分析を用いたモエジマシダ (*Pteris vittata* L.)

におけるセレン蓄積機構の解明

Study on accumulation mechanism for selenium in Chinese brake fern (*Pteris vittata* L.) by Synchrotron Radiation X-ray analysis

南部晃一、保倉明子

東京電機大学 工学部 環境化学科

現在、植物の生物学的機能を利用して土壌中の有害元素を回収し、汚染土壌を浄化する技術「ファイトレメディエーション」が注目されている。セレン (Se) は毒性が高く、土壌汚染物質として規制されている一方で、動植物において必須微量元素である。植物においてセレンは、主にセレノメチオニン (SeMet) やメチルセレノシステイン (MeSeCys) などの有機代謝物として同化・存在していることが示唆されている。2001 年にモエジマシダ (*Pteris vittata* L.) がヒ素 (As) を +5 価から +3 価に還元して、葉 (羽片) に高蓄積することが報告され、セレンについても根に多く蓄積することが見出されているが、その蓄積機構の詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、モエジマシダに Na_2SeO_4 を添加し、放射光 X 線分析による Se 蓄積機構の解明を目的とした。

50 ppm Se(VI) を添加したところ、14 日後には根で約 500 ppm の Se が蓄積していた。また、地上部の中軸・羽片では添加日数が増えていくにつれて高濃度になり、14 日後では中軸で約 2,200 ppm、羽片で約 650 ppm となった。また、Se K 吸収端 XAFS スペクトル測定の結果から、取り込まれた Se(VI) の一部がセレノメチオニン (SeMet) やメチルセレノシステイン (MeSeCys) のような Se(-II) へと還元されていることが示された。Se(-II) の存在割合は根において高くなっており、モエジマシダにおいて、Se を取り込む際の無毒化機構が備わっている可能性が示唆された。一方、Se(VI) 添加 7 日間後のモエジマシダの μ -XRF イメージングの結果、根の先端では皮層の細胞壁にセレンが多く蓄積され、根の基部では維管束部分にセレンが多く蓄積されていた。また、中軸と羽片において維管束部分にセレンが多く蓄積されていることがわかり、生きたままの羽片のイメージングでは、葉脈に沿ってセレンが蓄積していた。このように、モエジマシダ体内で Se は維管束を経由して地上部まで輸送・蓄積されている。モエジマシダにおいて、ヒ素は As(III) として葉に、クロムは Cr(III) として根に、それぞれ数万 ppm 蓄積していることが報告されている。これらと比較すると、Se の蓄積量は全般的に低いことから根の吸収において何らかの選択性や防御機構が働いている可能性が考えられる。今後は、Se の詳細な化学形態の解明を目指している。

重金属元素含有廃液処理の効率化のための基礎化学的検討 Characterization for heavy metals in waste liquid

沼子千弥・真弓覚仁・松本和久/千葉大院理

環境保全のため、工場排水や実験廃液などの排水を浄化してから環境に排出することは不可欠であるが、この処理には地球環境に拡散していた元素を回収・濃縮し、一定の化学組成の物質に精製した「試薬」が大量に使用されている。排水を捨てるという行為のために、大きなコストを要して作った試薬を用い、それをまた環境に拡散させる点で、現状の方法は、エネルギーコストを増大させ余分な負荷を環境に与える矛盾点を含んでいる。そこで、本研究では、重金属元素に対する高い除去率を有し、且つ精製された試薬の使用を最小限に抑えることのできる新しい排水処理法の開発を検討した。

本研究では、ステンレス製の薬さじを誤って投入した硫酸バスの溶液をモデル廃液とした。これに対して、イオン交換法、水酸化物沈殿法、フェライト法を用いて重金属元素除去を試みた。また、試薬の代替として食品廃棄物を加熱処理して使用し、重金属元素の水からの除去率・再現性・コスト・操作性・除去メカニズム・再溶解性に注目して比較を行った。

イオン交換法では、サケの骨を吸着体として用いた(Trial A)。また、水酸化物沈殿法(Trial B)とフェライト法(Trial C)の塩基源として、アサリの貝殻を焼成し CaO に変えてから水を加えて得た Ca(OH)_2 を用いた。金属元素の除去率は処理後の上澄み液中の金属濃度を原子吸光法で定量して算出した。また、生成物の化学形態を明らかにするために、ろ過沈殿物に対して X 線回折と XAFS 測定を行った。XAFS 測定は BL-12C で MSSD を用いた蛍光モードで行った。

Trial A は、再現性と操作の簡便性は確認できたが、除去率が設定水準に達しなかった。Trial B については、単純に水酸化物として沈殿させるのみであるため、再現性・操作性・除去率・コストともに良好であったが、生成した水酸化物は不安定で、水や酸に再溶解するという欠点があった。最後に Trial C では、磁性体を得ることができたので分離効率が向上し、その沈殿物は安定で酸にも溶解しなかったことから、3つの中ではこの方法が最も良いと判断した。

反応過程で、廃液中の重金属元素がどのような化学変化を経ているかを検証するために、温度・反応時間を変化させて処理を行い、沈殿生成物に対して XAFS の測定を行った。沈殿生成物は低温では磁性を示さないものが多く、高温では示すものが得られたが、XAFS により、前者はレピドクロサイト ($\gamma\text{-FeOOH}$)、後者はレピドクロサイトとマグネタイトの混合物であることがわかった。食品廃棄物を再利用しながらフェライト法により重金属元素を不溶化する本法は、循環型でかつ低環境負荷な廃棄物処理法として、社会に貢献することが期待された。

新鉱物 豊石(bunnoite)の単結晶 X 線構造解析 Single-crystal X-ray diffraction study of a new mineral bunnoite

浜根大輔¹、門馬綱一²、宮脇律郎²、皆川鉄雄³

1 東大・物性研、2 国立科学博物館、3 愛媛大学

かつて皆川によって報告された、高知県加茂山の鉄マンガン鉱床から産出したアカトレ石/Akatoreite: $\text{Mn}^{2+}_9\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{OH})_8$ とされる鉱物を再検討した結果、結晶構造と化学組成が異なる新種であることが判明した。新種の学名には豊遙秋博士(1942-)の名前をいただき、豊石/Bunnoite と命名した。豊石は2014年9月8日に新鉱物の承認を受けた(IMA2014-054)。分析によって得られた組成式は $(\text{Mn}^{2+}_{5.36}\text{Mg}_{0.27}\text{Fe}^{2+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}_{0.11})_{\Sigma 6.00}(\text{Al}_{0.60}\text{Fe}^{3+}_{0.40})_{\Sigma 1.00}(\text{Si}_{5.89}\text{Al}_{0.11})_{\Sigma 6.00}\text{O}_{18}(\text{OH})_3$ となり、理想化学式は $\text{Mn}^{2+}_6\text{AlSi}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3$ と表される。

豊石の結晶構造は、PF-BL10A に設置された四軸 X 線回折計と実験室系装置(RIGAKU R-Axis with Vari Max)による単結晶 X 線回折により決定した。それぞれの装置で精密化された格子定数は、 $a = 7.512(2)$, $b = 9.997(4)$, $c = 12.074(4)$ Å, $\alpha = 70.4574(4)$, $\beta = 84.1451(4)$, $\gamma = 68.4508(4)^\circ$, $V = 794.5(4)$ Å³ (PF-BL10A), $a = 7.505(3)$, $b = 9.987(3)$, $c = 12.060(4)$ Å, $\alpha = 70.526(5)$, $\beta = 84.224(7)$, $\gamma = 68.460(4)^\circ$, $V = 792.4(5)$ Å³ (Vari Max)である。強度測定は Vari Max で行った($2\theta_{\text{max}}=60^\circ$ 、反射数 8869、独立反射数 4386、 $R_{\text{int}}=2.49\%$)。Charge flipping 法により水素以外の全てのサイトが導出された。構造精密化には SHELXL-97 を用い、 $R1(I_o > 2\sigma I) = 3.34\%$, $wR2(\text{all}) = 7.79\%$, $\text{GOF} = 1.131$ の結果を得た。

豊石はこれまでに知られていない新規の構造であるが、豊石とアカトレ石の結晶構造には以下の点で類似性が認められる。1. 四面体シートと八面体シートの互層構造、2. 四面体シート内で多面体は複数が結合した fragment を構成する、3. 八面体シート内は菱共有した八面体のストライプ組織とそれをつなぐダイマーからなる。

土壌中におけるヒ素化合物の吸着挙動 Adsorption behavior of arsenic compounds in soils

田中雅人、高橋嘉夫
東大院理

【はじめに】土壌中には、粘土鉱物、金属(水)酸化鉱物などの鉱物や腐食物質などの有機物が存在し、それらと有害元素化合物の相互作用が土壌-水間の有害元素の分配挙動を決めると考えられる。例えば、土壌中の鉄・アルミニウム水酸化鉱物は、ヒ素化合物の吸着能が高く、有機物は鉱物表面を覆うことでヒ素の鉱物への吸着を阻害する一方で、吸着媒としてもはたらくことが知られている。従って、土壌中における有害元素の移行挙動を理解するためには、鉱物への吸着挙動に加えて、有機物の影響も調べることが重要である。本研究では、土壌中におけるヒ素の吸着挙動を理解するために、土壌試料へのヒ素化合物の吸着実験を行い、吸着量を調べるとともに、XAFS 測定を行い、土壌中の鉱物への吸着分配および有機物による吸着への影響を調べた。

【実験】土壌試料(黒ぼく土、グライ土、鹿沼土)に対してヒ酸、メチルアルソン酸(MMA)、ジメチルアルシン酸(DMA)、フェニルアルソン酸(PAA)およびジフェニルアルシン酸(DPAA)水溶液をそれぞれ加え、25°Cで 24 時間振とうした。また、有機物を除去するために過酸化水素で処理した土壌試料についても同様に実験を行った。ヒ素化合物を吸着させた土壌試料について BL-12C にて As K-edge XAFS 測定を行った。また、ICP-MSを用いて水溶液中のヒ素濃度を測定し、吸着量を求めた。

【結果・考察】ヒ素化合物を吸着させた土壌試料の As K-edge EXAFS スペクトルには、同様の吸着実験を行ったフェリハイドライト(Fe 水酸化鉱物)およびギブサイト(Al 水酸化鉱物)のスペクトルの特徴が見られ、ヒ素化合物は主に土壌中の Fe/Al 水酸化鉱物に吸着していることが示唆された。さらに、土壌試料の EXAFS スペクトルをフェリハイドライトおよびギブサイトのスペクトルを用いてフィッティングを行い、土壌中における Fe/Al 水酸化鉱物への吸着分配を見積もった。その結果、土壌中の有機炭素・窒素の含有量が多いほど、Fe/Al 水酸化鉱物への吸着分配は Fe/Al 含有比からずれる傾向がみられた。有機物を除去した土壌試料では、ヒ素化合物の吸着量が増加する傾向にあり、有機物がヒ素化合物の鉱物への吸着を阻害していることが示唆された。しかし、その土壌試料においても、Fe/Al 水酸化鉱物への吸着分配は Fe/Al 含有比を必ずしも反映しておらず、化合物による鉱物への吸着選択性があることが示唆された。

中性子回折法と AE 信号測定を用いた岩石材料の変形機構 の検討

Investigation of rock deformation mechanism using neutron diffraction and AE signal measurement

阿部淳・(一財)総合科学研究機構 東海事業センター

化石燃料や地熱エネルギーなどの地下資源開発、あるいは高レベル放射性廃棄物の地層処分のような地下構造物を建設するためには岩石材料の力学的特性を理解する必要がある。石油開発の現場では掘削した井戸の崩壊が度々問題になり、地下構造物の建設の際には周辺岩盤の強度および長期安定性を評価しなければならない。そこで、岩石材料の変形・破壊メカニズムを理解するために、J-PARC/MLF の BL19 工学材料回折装置において、中性子回折法を用いた岩石材料のひずみ測定を行ってきた。

本手法によって、ひずみゲージを用いた従来のひずみ測定手法では得られない情報が得られるようになり、岩石材料内部のひずみ量や鉱物相毎のひずみ量を評価できるようになった。しかしながら、岩石材料がマクロに変形するメカニズムを解明するには、回折法から求まる格子ひずみだけでなく、鉱物粒子の滑りや破壊も評価する必要がある事が明らかになった。そこで、これらの動的な現象に伴って生じる弾性波(AE:アコースティックエミッション)を測定し、信号解析することが有効であると考え、中性子回折パターンと AE 信号の同時測定システムを開発した。

石油や天然ガスの主要な貯留岩である砂岩あるいは石灰岩を一軸圧縮しながら、中性子回折法を用いたひずみ測定と AE 信号測定を行った。その結果、結晶格子中にひずみが蓄積する様子と滑りあるいは微小き裂の発生に伴うとみられる AE 信号が計測された。AE 信号特性は岩種によって異なる結果となり、砂岩内部では滑りが卓越し、一方で、石灰岩では微小き裂が発生している事が示唆された。このことから、ひずみが蓄積するメカニズムは岩種によって異なり、ひずみ測定に AE 信号同時測定を組み合わせることでそれが解析可能になると言える。

ポスター発表では、これらの実験結果の詳細と岩石中にひずみが蓄積するメカニズムを検討した結果を述べるとともに、AE 信号測定手法およびデータ解析手法の高度化に関する現状も述べる。