

## XANESの実験とシミュレーションの相補的利用による黒雲母風化素過程の解明

Weathering mechanisms of biotite investigated  
by the combination of experiment and simulation of XANES spectra

\*山口 瑛子<sup>1</sup>, 高橋 嘉夫<sup>2</sup>, 奥村 雅彦<sup>1</sup>

<sup>1</sup>JAEA, <sup>2</sup>東大

抄録: X線吸収端近傍構造(XANES)の実験およびシミュレーションを組み合わせることで、黒雲母の風化素過程の解明を目指した。実験とシミュレーションの結果は整合し、黒雲母の風化においてFeが酸化されXANESのピークがシフトすること、風化によるFeイオンの溶脱が考えられることがわかった。

**キーワード:** XANES, 第一原理計算, 黒雲母

**【緒言】**地球上に広く存在する一次鉱物の一つである黒雲母鉱物は、風化作用によって粘土鉱物に変質し多くの陽イオンを吸着できるようになるため、様々な陽イオンの環境動態に重要である。例えば、福島第一原子力発電所の事故から放出された放射性セシウムは、風化黒雲母に強く吸着され、土壌表層に固定されたことが報告されている[1]。しかし黒雲母の風化過程は複雑であるため、その素過程の詳細は明らかになっていない。本研究では、風化過程で重要と考えられる鉄(Fe)の電子状態に着目し、X線吸収端近傍構造(XANES)の実験およびシミュレーションを組み合わせることで、黒雲母の風化素過程を明らかにすることを目指した。

**【手法】**実験では、先行研究[2]にしたがって黒雲母試料を大気平衡下で人工的に風化させ、反応時間を変えることで様々な風化の程度を持つ風化黒雲母試料を作製した。各試料について、風化によるカリウム(K)溶出量の定量とX線回折測定を行うことで風化の程度を評価し、さらにFe-K吸収端XANESスペクトルを測定した。一方シミュレーションでは、大気平衡下で風化によってFe<sup>2+</sup>イオンが酸化され一部が溶出する反応を仮定して黒雲母と風化黒雲母のモデルを作製し、Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)によって構造最適化を行った後、モデルに含まれる全てのFe原子に対してWIEN2kによるXANESスペクトルの計算を行った。

**【結果と考察】**実験では、風化が進行する時間が長くなるにつれてK溶出量が大きくなり層間が膨潤したことから、様々な風化の程度を持つ試料を作製できたことが確認された。XANESスペクトルは、風化の程度に応じて、ピークが高エネルギー側にシフトする様子や、一部のピークの強度が減少する様子が系統的に見られた。一方シミュレーションでは、Fe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>に酸化されるとXANESのピークが高エネルギー側にシフトすること、XANESスペクトルに現れる複数ピークのそれぞれの強度は、Feの価数だけでなくFe原子の局所構造に依存することがわかった。これらのことから、実験で見られた系統的なXANESの変化は、Feの酸化によるピークシフトとそれによるピーク強度の減少が原因であると考えられる。また、黒雲母の風化によってFeイオンが酸化され、一部のFeイオンが溶出することで電荷を保つという機構が示唆された。

### 参考文献

- [1] T. Kogure et al., Agricultural Implications of the Fukushima Nuclear Accident (III), 59 (2019).  
[2] R. Kitayama et al., Eur. J. Soil Sci. 71, 1 (2020).

\*Akiko Yamaguchi<sup>1</sup>, Yoshio Takahashi<sup>2</sup> and Masahiko Okumura<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Japan Atomic Energy Agency, <sup>2</sup>The Univ. of Tokyo.