

土壌の金属イオンの吸着挙動を解明

山口 瑛子*¹
Yamaguchi Akiko

高橋 嘉夫*²
Takahashi Yoshio

奥村 雅彦*¹
Okumura Masahiko

1. はじめに

土壌に含まれる鉱物のうち、特に粘土鉱物は多くの陽イオンを吸着するため、様々な元素の環境挙動に影響を与える重要な鉱物である。しかし、粘土鉱物はすべての元素を強く吸着するのではない。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 (Cs) は、粘土鉱物に強く吸着し土壌表層に固定された。一方で、レアアース (REE) のイオン吸着型鉱床では、 REE^{3+} が粘土鉱物に吸着して鉱床を形成するが、塩濃度の高い溶液で容易に抽出される。このように、 Cs^+ は強く吸着する一方で REE^{3+} は脱着しやすいという正反対の挙動が見られており、その原因は分子レベルの吸着構造にあると考えられている。すなわち、 Cs^+ は脱水して吸着する内圏錯体を形成する一方で、 REE^{3+} は水和して吸着する外圏錯体を形成するため (図1)、 Cs^+ は強く固定される一方で REE^{3+} は容易に抽出されるということである。

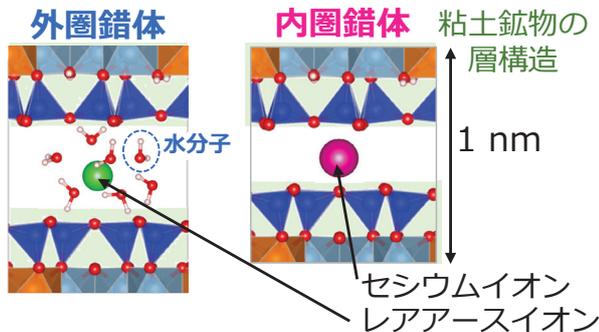


図1 外圏錯体と内圏錯体の様子

したがって、様々な元素の環境挙動を理解・推定するためには、粘土鉱物に対して内圏/外圏錯体のどちらを形成するかが重要である。これまでも個々の元素については研究が進められてきたが、体系的な理解はなされておらず、内圏/外圏錯体を決める要因も未解明だった。そこで筆者らは、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 法の測定と第一原理計算を用いて、多くの元素の吸着構造を系統的に解明することで、内圏/外圏錯体の決定要因を解明することを目指した¹⁾。

2. EXAFS による粘土鉱物吸着構造の解明

筆者らは、アルカリ金属・アルカリ土類金属を中心とした多くの元素について、粘土鉱物吸着試料を作製し、EXAFS 測定により構造解明を行った。

特に本研究では、放射性元素のラジウム (Ra) についても EXAFS 測定を行った。 Ra はウランやトリウムから生成するため地層処分等において重要であるが、特に近年では、がん治療薬の材料としても注目を集めている。 Ra は安定同位体がないために分子レベルの実験が難しいが、筆者らは、許認可の取得や容器の開発を行い、 Ra の EXAFS 測定法を確立した。詳細は *Isotope News* No.789 「水に溶けたラジウムを分子レベルで初観測」を参考にされたい²⁾。本研究は、粘土鉱物吸着 Ra の EXAFS 測定結果を世界で初めて報告したものである。

Ra -EXAFS 測定の結果 (図2)、粘土鉱物吸着試料において、水和試料では見られない2つ目のピークが存在することが分かった。理論式で解析した結

果、これは粘土鉱物の構造中のケイ素や酸素原子由来であることが分かり、粘土鉱物に吸着した Ra は内圏錯体を形成することが示された。

Ra 以外の元素では、Ra よりもイオン半径が大きい場合は内圏錯体を、小さい場合は外圏錯体を形成することが分かった。このことから、内圏/外圏錯体の形成においてイオン半径が重要であること、その境界は Ra 付近にあることが分かった。

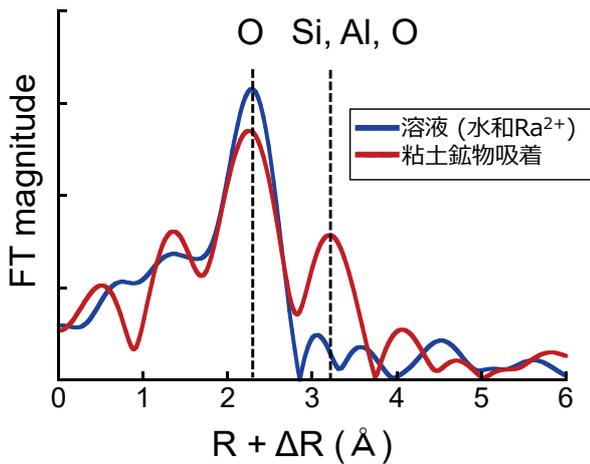


図2 R空間におけるRaのEXAFSスペクトル

3. 第一原理計算と実験との比較

なぜイオン半径が重要になるのかを明らかにするため、スーパーコンピュータを用いた第一原理計算を行った。様々なイオンを内圏錯体として粘土鉱物に吸着したモデルを作成し、ポテンシャルエネルギーの計算を行うことで吸着構造の安定性を評価した(図3)。その結果、Ra等の大きいイオンでは、粘土鉱物構造中の空孔の中心が最安定になる一方で、カルシウム等の小さいイオンでは空孔の中心からずれた位置が最安定となった。これらは、吸着イオンと隣接する酸素原子の相互作用が吸着イオンの大きさに応じて変化することで説明できる。

第一原理計算の結果をEXAFS実験の結果と比較した。計算で内圏錯体が安定と示された元素の多くは実験でも内圏錯体の形成を示した。しかし、境界付近の元素では、計算から内圏錯体が安定と示されているものの、実験では外圏錯体を形成する場合があった。したがって、吸着反応前の水和状態から内圏錯体の形成に必要な「脱水」も重要であることが分かった。すなわち、内圏/外圏錯体の形成においては、イオン半径だけでなく水和のしやすさも重要

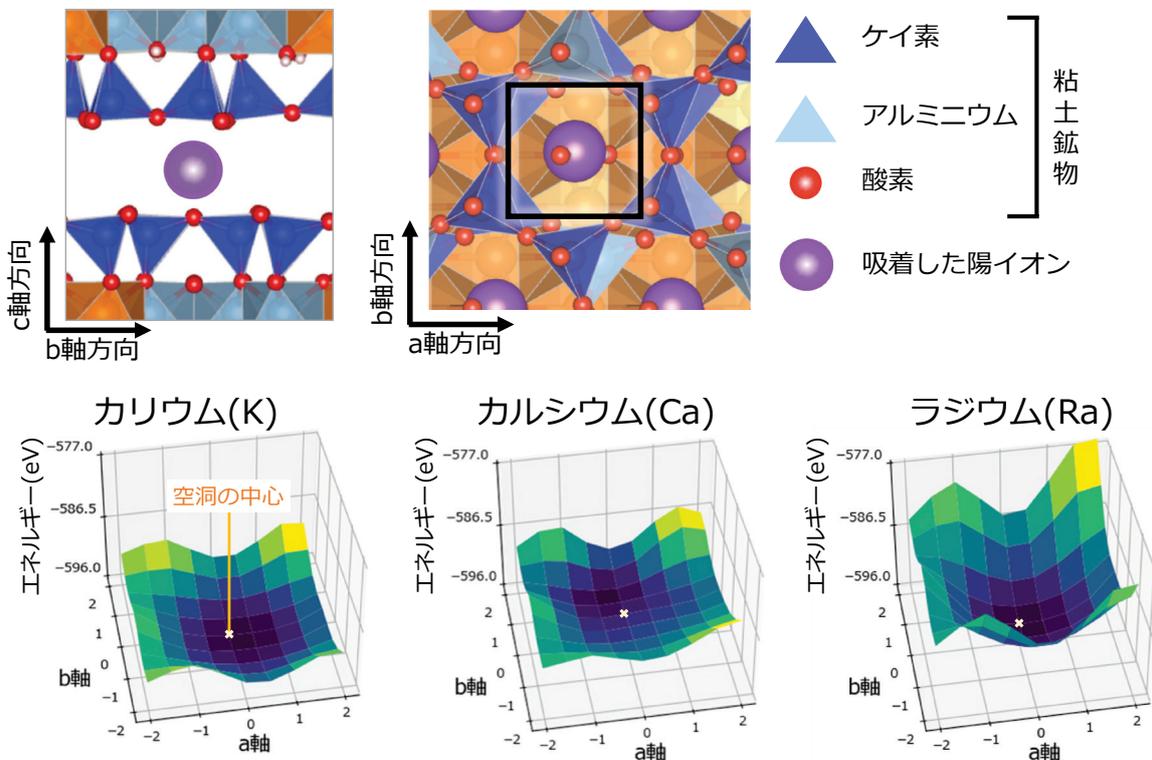


図3 第一原理計算の粘土鉱物モデルと計算結果

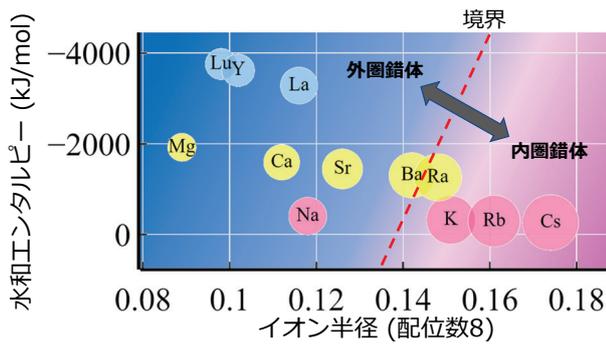


図4 内圏/外圏錯体の形成傾向

である。そこで、後者を水和エンタルピーで評価し様々なイオンをプロットした(図4)。この図において、より右下にある元素が内圏錯体を、左上にある元素が外圏錯体を形成しやすいと考えられる。

更に筆者らは、この傾向が実際の環境で当てはまるかを調べるため、環境試料分析を行った。旧ウラン鉱床周辺の土壌をボーリングによって採取して化学分析を行ったところ、粘土鉱物を多く含む層にRaが留まっており、Ra以外の元素についても前述の傾向から推定される結果となった。このことから環境土壌中でも成り立つことが確認された。

4. おわりに

本研究では、Raを含む様々な元素の粘土鉱物吸着構造について、系統的にEXAFS実験と第一原理計算を実施し、粘土鉱物吸着反応における一般的な傾向を明らかにした。更に環境試料分析も行い、この傾向が様々なイオンの環境挙動理解に応用できることを示した。粘土鉱物は、放射性廃棄物の地層処分、鉱床、農業等、多くの分野で重要な鉱物である。特に近年では小惑星リュウグウでも見つかっている。したがって、粘土鉱物について系統的な理解や基礎的な知見を積み上げることで、様々な分野での課題解決に貢献することが期待される。

参考文献

- 1) Yamaguchi, et al., *J. Colloid Interface Sci.* (2024)
- 2) https://www.jrias.or.jp/pdf/2310_TRACER_YAMAGUCHI_HOKA.pdf

(*¹日本原子力研究開発機構, *²東京大学)