

令和 4 年 5 月 30 日現在

機関番号：82110

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2021

課題番号：19K23432

研究課題名（和文）実験とシミュレーションによるラジウムの粘土鉱物への吸着構造の解明

研究課題名（英文）Investigation of adsorption structure of radium on clay minerals by experiment and simulation

研究代表者

山口 瑛子（Yamaguchi, Akiko）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター・研究職

研究者番号：80850990

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：ラジウム（Ra）は放射性元素であり、環境挙動の解明が急務である。しかしその取扱いの難しさから分光法の適用が難しく、分子レベルでの知見はほとんどない。本研究では、広域X線吸収微細構造（EXAFS）法による粘土鉱物吸着Raの分子レベルでの測定を成功させ、この結果に基づいてシミュレーションも実施した。その結果、Raが特定の粘土鉱物に対して内圏錯体を形成し強く固定されることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究のEXAFS測定及びシミュレーションの結果により、Raイオンが粘土鉱物に対して脱水して吸着（内圏錯体を形成）し、強く固定されることが示された。この結果は、粘土鉱物が存在する環境（風化花崗岩層など）におけるRaの環境挙動の解明及び予測に重要である。それだけでなく、水中のRaイオンが粘土鉱物により除去できる可能性を示唆しており、Raの除去手法開発にも資する結果である。

研究成果の概要（英文）：Radium (Ra) is a radioactive element. Investigation of the environmental behavior of Ra is an important issue. However, experiments of Ra in molecular level have not been conducted because of the difficulty to treat Ra. In this study, extended X-ray absorption structure (EXAFS) spectra of Ra adsorbed on clay minerals were obtained. Ab initio simulation for Ra adsorbed on a clay mineral was also conducted. The results suggested that Ra is strongly adsorbed on a clay mineral, forming inner-sphere complexes.

研究分野：地球化学

キーワード：ラジウム 粘土鉱物 EXAFS 第一原理計算

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

ラジウム (Ra) はウランやトリウム崩壊により生成する放射性元素のため、ウラン鉱山開発や放射性廃棄物処理において重要な元素である。近年では、自然由来の Ra が原因の飲料水中基準値超過が報告され、シェールガス開発のための新規掘削法による環境汚染も懸念されているため、Ra の環境挙動解明は急務である。しかし、Ra には安定同位体が存在せず、放射壊変により希ガスのラドンを生成するため内部被ばくの危険性を高めるなど取扱いが難しい。そのため Ra への分光法の適用が困難で、環境挙動解明に必要な分子レベルでの情報が不足していた。

一方粘土鉱物は、地球表層に広く存在し表面積が大きいことや層構造に負電荷を持つといった特性から、多くの陽イオンを吸着できる鉱物である。これまでの天然試料分析などから、Ra の環境挙動においても粘土鉱物が重要であるということが示唆されてきたが、分子レベルでの研究は行われておらず、詳細な情報が不足していた。

### 2. 研究の目的

本研究では、Ra の環境挙動に重要と考えられる粘土鉱物への吸着反応に着目した。粘土鉱物は複雑な構造を持つため、吸着反応を解明するには分子レベルでの情報が重要である。また、Ra 吸着反応は主に溶液中で進行するため、水和構造との比較が重要である。しかし、水和 Ra<sup>2+</sup>の構造は分子レベルでは未解明であった。そこで本研究では、まず水和 Ra<sup>2+</sup>の構造を解明し、さらに粘土鉱物に吸着した Ra<sup>2+</sup>の構造を解明することを目的とした。その際、実験とシミュレーションの両方を実施することで、より詳細かつ信頼性の高い知見を得ることを目指した。

### 3. 研究の方法

Ra の分子レベルの実験については、大型放射光施設 SPring-8 ビームライン BL22XU において広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の測定を実施した。Ra が放射性元素であるため、研究施設や大学と緊密に連携を行い、許認可の取得や容器の作製など、安全に配慮して法令に則った環境整備を行った。環境整備にあたっては、類似元素 (アナログ元素) を用いてテスト測定を複数回行い、微調整を行った。

シミュレーションについては、日本原子力研究開発機構 (JAEA) 所有のスーパーコンピュータを利用して実施した。水和構造については第一原理分子動力学法を用い、アナログ元素であるバリウム (Ba) を用いて手法の検討を行ってから Ra の計算を行った。粘土鉱物への吸着構造については、構造最適化を行って最安定構造を求め、実験結果と比較した。

### 4. 研究成果

#### (1) Ba の水和構造の解明

Ra の水和構造解明の手法検討のため、まずアナログ元素である Ba の水和構造解明を実験及びシミュレーションを用いて実施した。

実験については、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーアドバンストリング (PF-AR) のビームライン NW10A にて、水和 Ba<sup>2+</sup>の EXAFS スペクトルを測定した。得られたスペクトルを図 1a に示す。このスペクトルを理論式により解析することで、Ba<sup>2+</sup>の第一水和殻内に存在する水分子中酸素の数 (配位数) 及び Ba<sup>2+</sup>と水分子中酸素の距離を求めた。

シミュレーションについては、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学法を用い、第一原理計算ソフトウェアである Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) により実施した。計算に用いたセルを図 1b に示す。この手法では汎関数の選択が重要であることが知られているため、いくつかの汎関数を用いて計算を行い、結果を比較した。その結果 the strongly constrained and appropriately normed (SCAN) meta-generalized gradient approximation (GGA) exchange-correlation (XC) 汎関数を用いるとより実験に近い結果が得られることがわかった。

以上の結果をまとめ、国際学術雑誌に投稿し掲載された (Yamaguchi et al., 2021)。

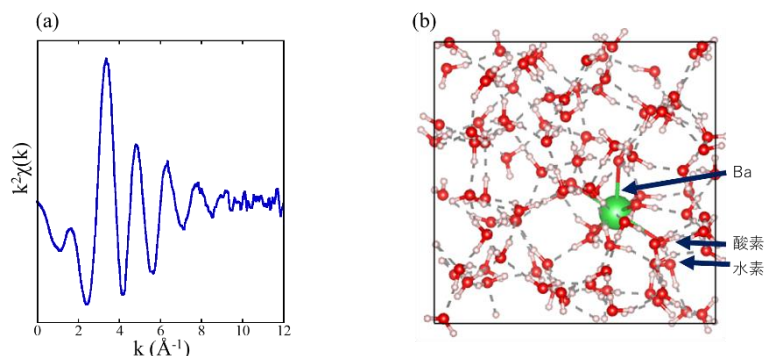


図 1. 水和 Ba の (a) EXAFS スペクトル及び (b) シミュレーションを行ったセル。

## (2) Ra の水和構造の解明

Ba の結果を踏まえ、Ra の水和構造解明を実施した。

実験については、SPring-8 にて水和 Ra<sup>2+</sup>の EXAFS 測定を行った。試料は大阪大学にて調製後、JAEA にて密封線源化し SPring-8 に輸送した。Ra 試料は放射性のため、法令に則り安全面に配慮して一連の操作を行った。得られたスペクトルを理論式により解析し、Ra<sup>2+</sup>の第一水和殻内に存在する水分子中酸素の配位数及び Ra<sup>2+</sup>との距離を求めた。

シミュレーションについては、Ba の結果を踏まえ SCAN 汎関数を用いた第一原理分子動力学法により実施した。シミュレーションの結果を EXAFS 実験結果と比較すると整合的であり、計算モデル及び手法の妥当性が確認できた。

これらの結果を踏まえ、シミュレーションにより詳細な解析を行い水和 Ba<sup>2+</sup>と水和 Ra<sup>2+</sup>の比較を行った。まず静的な構造について、Ba<sup>2+</sup>や Ra<sup>2+</sup>に対する水分子の角度や水分子の対称性を調べたところ、水和 Ra<sup>2+</sup>の方が非対称な構造であり、不安定であることがわかった。次に動的な構造について平均滞留時間を計算したところ、Ra<sup>2+</sup>の平均滞留時間がより短く、Ra<sup>2+</sup>に配位した水分子がより動きやすいことが示された。この結果は静的な構造の結果と整合的である。これらの結果についてまとめ、国際学術雑誌に投稿した。

## (3) Ra の粘土鉱物吸着構造の解明

Ba<sup>2+</sup>及び Ra<sup>2+</sup>の水和構造の解明結果を踏まえ、Ra の粘土鉱物吸着構造の解明を実施した。

実験については、水和 Ra<sup>2+</sup>の測定と同様に粘土鉱物吸着 Ra<sup>2+</sup>の測定を行った。粘土鉱物には陽イオン吸着容量の大きい vermiculite 及び montmorillonite を用い、天然環境に近い pH で吸着試料を作製した。測定により得られた EXAFS スペクトルを図 2 に示す。比較のため (2) で測定した水和スペクトルも示した。これらのスペクトルを比較すると、montmorillonite のスペクトルは水和 Ra<sup>2+</sup>のスペクトルに類似しているが、vermiculite のスペクトルは大きく異なることが分かる。特に R 空間においては水和 Ra<sup>2+</sup>及び montmorillonite のスペクトルには見られない第二近接原子の寄与が vermiculite には見られた。これらのスペクトルを理論式により解析したところ、vermiculite の第二近接原子はケイ素及び酸素であることがわかり、粘土鉱物の層構造に由来することがわかった。これらのことから、Ra が粘土鉱物に吸着する際、montmorillonite には水和したまま吸着（外圏錯体を形成）する一方、vermiculite には脱水して吸着（内圏錯体を形成）することがわかった。

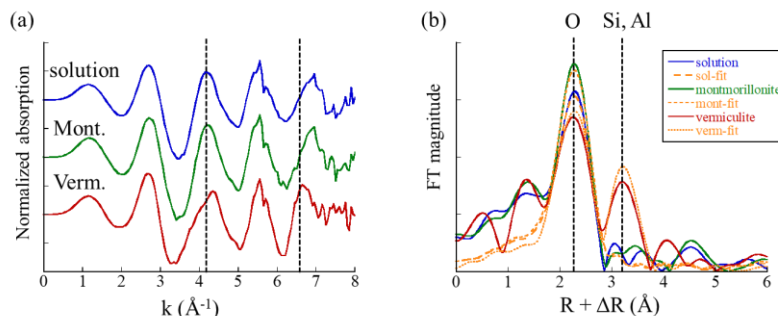


図 2. 水和 Ra<sup>2+</sup>及び粘土鉱物吸着 Ra<sup>2+</sup>の (a) k 空間及び (b) R 空間におけるスペクトル。

Vermiculite への吸着構造についてシミュレーションを実施した。計算モデルを図 3a に示す。化学式は Ra<sub>2</sub>(Si<sub>12</sub>Al<sub>4</sub>)Mg<sub>12</sub>O<sub>48</sub>H<sub>8</sub> であった。このモデルについて、VASP を用いて構造最適化を実施した。得られた最安定構造における各原子について Ra<sup>2+</sup>との距離を求めヒストグラムを作成した (図 3b)。このヒストグラムを、EXAFS スペクトルから得られた近接原子との距離と比較したところ整合的であった。以上のことから、vermiculite に吸着した Ra<sup>2+</sup>は、図 3a のように層間に存在しており、層間が閉まった状態であると考えられる。

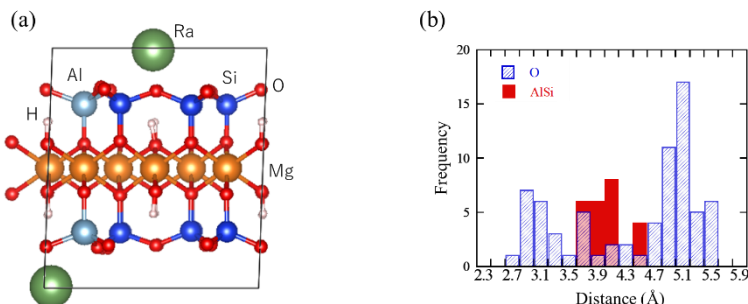


図 3. 粘土鉱物吸着 Ra<sup>2+</sup>の (a) 計算モデル及び (b) Ra<sup>2+</sup>との距離のヒストグラム..

以上の結果は、Ra が粘土鉱物に対し内圏錯体として吸着し強く固定されることを示している。Ra はアルカリ土類金属のため水相へ移行しやすいと考えられており、今回の結果は Ra の環境挙動解明だけでなく、Ra の除去手法開発等にも資する結果である。今後は montmorillonite と vermiculite の挙動の違いの原因などに着目し、吸着メカニズムをより詳細に解明していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nagasawa Makoto, Qin Hai-Bo, Yamaguchi Akiko, Takahashi Yoshio	4. 巻 49
2. 論文標題 Local Structure of Rare Earth Elements (REE) in Marine Ferromanganese Oxides by Extended X-ray Absorption Fine Structure and Its Comparison with REE in Ion-adsorption Type Deposits	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 909 ~ 911
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200257	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Akiko, Kobayashi Keita, Takahashi Yoshio, Machida Masahiko, Okumura Masahiko	4. 巻 780
2. 論文標題 Hydration structures of barium ions: Ab initio molecular dynamics simulations using the SCAN meta-GGA density functional and EXAFS spectroscopy studies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 138945 ~ 138945
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2021.138945	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 山口 瑛子, 永田 光知郎, 田中 万也, 小林 恵太, 奥村 雅彦, 小林 徹, 下条 晃司郎, 谷田 肇, 関口 哲弘, 金田 結依, 松田 晶平, 横山 啓一, 矢板 毅, 吉村 崇, 高橋 嘉夫	4. 巻 45
2. 論文標題 EXAFSによるRaの水和状態と粘土鉱物への吸着状態の解明	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 放射化学	6. 最初と最後の頁 28-30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Yamaguchi Akiko, Okumura Masahiko, Takahashi Yoshio
2. 発表標題 Effect of ionic radius on the adsorption structure of various
3. 学会等名 30th Goldschmidt Conference (Goldschmidt 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yamaguchi Akiko, Okumura Masahiko, Takahashi Yoshio
2. 発表標題 Effects of ionic radius on adsorption structures of hard cations on clay minerals
3. 学会等名 57th Annual Meeting of the Clay Minerals Society (CMS 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口 瑛子, 高橋 嘉夫, 奥村 雅彦
2. 発表標題 陽イオンの粘土鉱物への吸着構造の解明; 水の効果を含めた第一原理計算とXAFS法の相補的利用
3. 学会等名 2020年度日本地球化学会第67回オンライン年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口 瑛子, 栗原 雄一, 桧垣 正吾, 奥村 雅彦, 高橋 嘉夫
2. 発表標題 環境中ラジウムの粘土鉱物への吸着と固定
3. 学会等名 日本放射化学会第64回討論会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Akiko Yamaguchi, Yuichi Kurihara, Masahiko Okumura, Yoshio Takahashi
2. 発表標題 FIXATION OF RADIUM BY ADSORPTION ON CLAY MINERALS BASED ON ANALYSES OF CORE SAMPLES AROUND NINGYOTOGU URANIUM MINE
3. 学会等名 17th International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口 瑛子, 永田 光知郎, 田中 万也, 小林 恵太, 奥村 雅彦, 小林 徹, 下条 晃司郎, 谷田 肇, 関口 哲弘, 金田 結依, 松田 晶平, 横山 啓一, 矢板 毅, 吉村 崇, 高橋 嘉夫
2. 発表標題 EXAFSによるRaの水和状態と粘土鉱物への吸着状態の解明
3. 学会等名 日本放射化学会第65回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口 瑛子, 永田 光知郎, 田中 万也, 小林 恵太, 奥村 雅彦, 小林 徹, 下条 晃司郎, 谷田 肇, 関口 哲弘, 金田 結依, 松田 晶平, 横山 啓一, 矢板 毅, 吉村 崇, 高橋 嘉夫
2. 発表標題 ラジウムの水和構造及び粘土鉱物への吸着構造の解明
3. 学会等名 2021年度日本地球化学会第68回年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	奥村 雅彦  (Okumura Masahiko)		
研究協力者	田中 万也  (Tanaka Kazuya)		
研究協力者	高橋 嘉夫  (Takahashi Yoshio)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------