

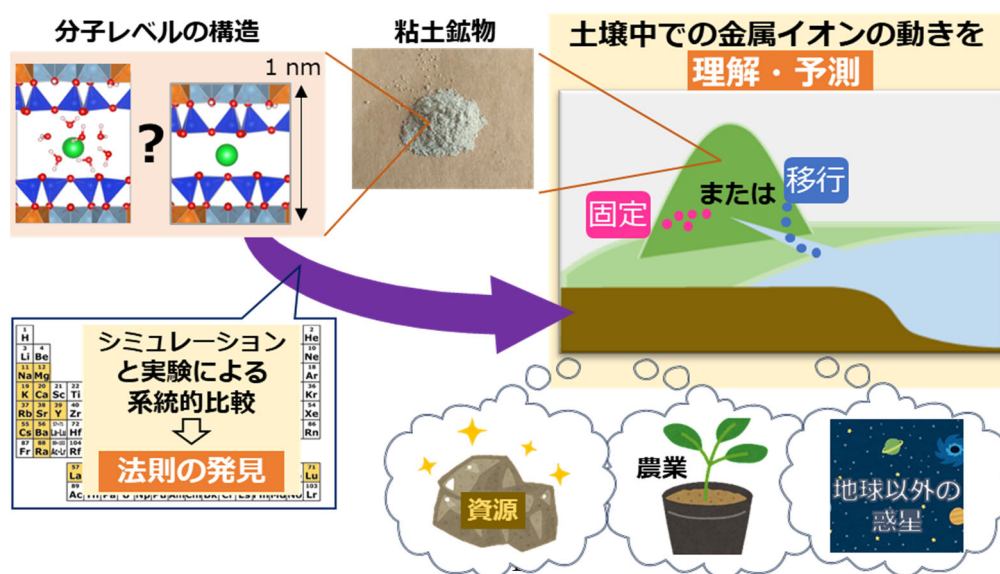
令和 6 年 2 月 13 日

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
 国立大学法人 東京大学 大学院理学系研究科
 国立大学法人 大阪大学放射線科学基盤機構
 国立大学法人 東京大学 アイソトープ総合センター

大地の謎に迫る！土中に含まれる金属の秘密とは？ —分子スケールのシミュレーションと観測が解き明かす土の性質—

【発表のポイント】

- 放射性廃棄物については、保管のリスクを低減するため、地中深くに埋設することが検討されています。そのため、放射性元素と土の主成分である粘土鉱物との関係性を科学的に理解することが求められています。特に、放射性元素の多くは、土の中で金属イオンとなるため、金属イオンと粘土鉱物の吸着反応の理解を進めることが最も重要となっています。
- これまで、粘土鉱物への金属イオンの吸着については、元素ごとに個別に研究され、系統的理解が不足していました。そこで、本研究では、分子レベルの実験とスーパーコンピューターによるシミュレーションを組み合わせ金属イオンの吸着挙動を解析し、「水への溶けにくさ」と「イオン半径」の二つの因子に着目することで、吸着挙動を系統的に理解できることを明らかにしました。つまり、水に溶けにくく、イオン半径が大きい金属イオンほど、粘土鉱物に強く吸着される傾向を突き止めました。
- この発見に従い、イオン半径の大きなラジウムが粘土鉱物に強く吸着することを予測し、さらに天然の土壌試料を分析することでこの予測が裏付けられました。今回の発見は、土の中の放射性元素の挙動を理解する手助けとなるだけでなく、資源探査や地球以外の太陽系惑星(火星など)や小惑星(リュウグウなど)の理解、さらには土を扱う農業の効率向上にも寄与することが期待されます。



【概要】

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(理事長:小口正範、以下「原子力機構」という。)システム計算科学センター シミュレーション技術開発室の山口瑛子研究員、奥村雅彦研究主幹、先端基礎研究センターの田中万也マネージャー、物質科学研究センターの矢板毅研究専門官、大阪大学放射線科学基盤機構の吉村崇教授、及び東京大学大学院理学系研究科/アイソトープ総合センター長の高橋嘉夫教授らの研究グループは、粘土鉱物が金属イオンを吸着する分子レベルのはたらきにおいて、水に溶けにくく、イオン半径が大きいイオンが粘土鉱物に強く吸着するという傾向を見出し、この傾向が天然環境の土壌中でも成り立つことを示しました。

放射性廃棄物の地層処分や放射性物質の除染のためには、金属イオンとして土の中に存在する放射性元素の振る舞いを解明する必要があります。金属イオンは、土の中に豊富に存在する粘土鉱物に吸着することが多いため、その動きを理解し予測するためには、金属イオンの粘土鉱物への吸着反応を理解する必要があります。原子力以外の分野でも、レアアース(希土類元素)をはじめとした多くの金属イオンが粘土鉱物に吸着することから、この現象は資源採掘や環境化学、農業、さらには宇宙化学においても重要です。

しかし、金属イオンと粘土鉱物の吸着反応は複雑です。例えば、レアアースを含む一部の金属イオンは粘土鉱物に吸着後、簡単に脱離する一方で、セシウムなどの金属イオンは粘土鉱物に一度吸着すると簡単には脱離しません。なぜこのように金属イオンの種類によって異なる現象が見られるのかは未解明でした。

この原因を解明するため、本研究では、放射光施設を用いた分子レベルの実験とスーパーコンピュータを用いた高精度なシミュレーションを組み合わせ、粘土鉱物に吸着した金属イオンの構造を分子レベルで解明しました。これらの結果、水に溶けにくく、イオン半径が大きいイオンを粘土鉱物が強く吸着するという傾向が明らかになりました。さらに、ボーリングにより採取した土壌試料を分析したところ、さまざまな金属イオンが、実験とシミュレーションから得られた傾向に沿って分布していることを確認しました。このことから、本研究で得られた傾向は、環境土壌中の金属イオンの動きの理解や推定に適用できます。

本研究により、放射性元素を含めた金属イオンの土の中での振る舞いを解明しました。また、地球上や、さらには地球以外の惑星における金属イオンの動きを理解するための重要な知見を得ました。特に本研究では、取り扱いが難しいために発見後 100 年以上も化学的性質が不明であった放射性元素のラジウムについても解明しました。ラジウムは、がん治療に有効なアクチニウムの原料として、近年世界中で着目されています。今回の発見により、イオン半径の大きなラジウムが粘土鉱物に強く吸着することがわかったため、今後、ラジウムを回収するための研究に役に立つと期待されます。さらに、放射性元素以外にもレアアースの効率的な鉱床探査、農業の効率化、太陽系惑星(火星やリュウグウなど)の環境の推定など、社会的に重要な課題の解決へ繋がることが期待されます。

本研究成果は、2月1日付(日本時間)で米国Elsevier社「Journal of Colloid and Interface Science 誌」に掲載されました。

【これまでの背景・経緯】

粘土鉱物は土の中に普遍的に存在し、隕石や小惑星サンプルなど地球外物質からも見つかっています。人類は、紀元前の太古から粘土鉱物を「土」として利用し、土器の作製や植物の育成、金属の精錬など、さまざまな用途に活用してきました。現代でも、環境放射線、資源、農業、医療、宇宙化学など、粘土鉱物は多くの分野で重要な鉱物です。なぜこれほど重要なのでしょうか？それは、粘土鉱物が、金属イオンを多く吸着するという特徴を持つからです。この特徴によって、粘土鉱物は環境中のさまざまな金属イオンの動きを制御しています。

例えば、原子力発電所の事故から放出された放射性セシウムの挙動には、粘土鉱物が大きく影響しています。セシウムイオンは土壌表層部に豊富に含まれる粘土鉱物に強く吸着し、地下深部への移行を妨げられました。そのために、土壌の表層 5 cm にセシウムが濃集したと考えられています。森林土壌の研究において、事故後 10 年が経過してもセシウムが表層に留まっていることが報告されており、この原因は粘土鉱物の高い固定能力にあると考えられます。また、放射性廃棄物の地層処分においては、廃棄物を格納した容器の周囲を粘土鉱物で囲い、各種の放射性元素を吸着し閉じ込める方法が用いられます。

レアアース(希土類元素)のイオン吸着型鉱床と呼ばれる鉱床は、レアアースが粘土鉱物に濃集することで形成されます。このイオン吸着型鉱床の特徴の一つとして、レアアースを容易に抽出できます。有害性の高い酸やアルカリの溶液ではなく、害の少ないナトリウムイオンやアンモニウムイオンを多く含む溶液を、鉱床の土と一緒に振とうするだけで、イオン交換反応により、レアアースイオンを溶液中に溶かし出すことができます。

この二つの環境中の挙動は、いずれも粘土鉱物の吸着反応によるものですが、セシウムは強く固定される一方でレアアースは簡単に抽出できるという正反対の挙動となっています。このように、粘土鉱物の吸着反応においては、吸着する金属イオンの種類によって、挙動が異なることが知られています。

どうしてこのような違いが生まれるのでしょうか？最近の研究から、原因は分子レベルの構造にあるということがわかってきました。セシウムは粘土鉱物に吸着する際に、水分子を伴わずに吸着する「内圏錯体」を形成します。一方、レアアースは水分子を伴ったまま吸着する「外圏錯体」を形成します(図1)。この分子レベルの違いが、マクロレベルの現象の違いを引き起こしたと考えられます。

それでは、なぜ、元素によって内圏錯体を形成したり外圏錯体を形成した

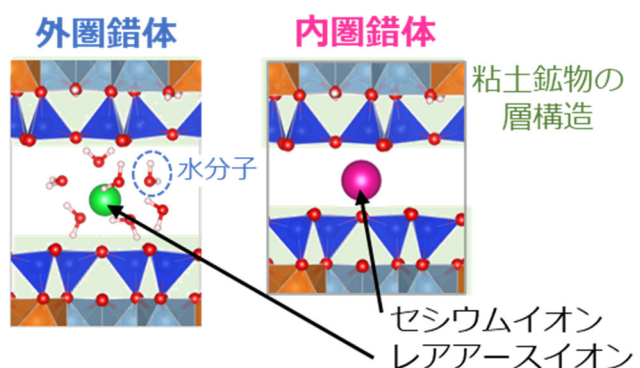


図1. 外圏錯体と内圏錯体の様子。

粘土鉱物に吸着したレアアースイオンは水分子に囲まれ外圏錯体を形成していますが、セシウムイオンは水分子を伴わない内圏錯体を形成しています。

りするのでしょうか？この疑問については、金属イオンの水への溶けやすさや、金属イオンのイオン性/共有結合性など、さまざまな要因が可能性として挙げられてきました。特に近年では、水への溶けやすさが重要で、溶けにくい金属イオンが内圏錯体を、水に溶けやすい金属イオンが外圏錯体を形成する、という説が有力でした。しかし、これらを主張する研究では対象とする金属イオンが限られていました。

【今回の成果】

本研究では、世界最高性能の放射光実験施設の一つである SPring-8 において、さまざまな金属イオンに対し、粘土鉱物に吸着した時の構造を分子レベルで系統的に調べました(図2)。なお、構造解析には、物質に X 線を照射することで、X 線の吸収の仕方の違いによって原子配置などの構造を測定する「広域 X 線吸収微細構造法(Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS[イグザフス])」を用いました。

これらの結果を比較したところ、イオン半径が大きいイオンが粘土鉱物に内圏錯体を形成して強く吸着する一方で、小さいイオンは外圏錯体を形成して弱く吸着することがわかりました。特に、これまで情報が得られなかったラジウムについても実験を行い、内圏錯体を形成できることがわかりました。ラジウムはアルカリ土類金属の一つで

1 H																	2 He						
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne						
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar						
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	57 La-Lu	58 Hf	59 Ta	60 W	61 Re	62 Os	63 Ir	64 Pt	65 Au	66 Hg	67 Tl	68 Pb	69 Bi	70 Po	71 At	72 Rn						
87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn												
																		113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu									
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr									

カリウム

希土類元素(レアアース)

セシウム

ラジウム

図2. 周期表と本研究で着目した元素.

黄色くハイライトされた元素が、本研究の実験やシミュレーションの対象とした元素です。赤文字で示された元素は内圏錯体を形成し、青文字で示された元素は外圏錯体を形成することがわかりました。

比較的水に溶けやすく、外圏錯体と予想されていたため、ラジウムの内圏錯体の形成は驚きの結果でした。ラジウムはアルカリ土類金属で最大のイオン半径を持つため、イオン半径の重要性を示唆しています。

では、なぜイオン半径が重要なのでしょうか？これを明らかにするために、スーパーコンピュータを用いた高精度な分子シミュレーションを実施し、金属イオンの配置によって粘土鉱物の安定性がどう変化するかを調べました(図3)。その結果、元素によって安定な配置が異なることがわかりました。粘土鉱物の構造中には、6つの原子で囲まれた空洞があり、吸着した金属イオンはその空洞の中に位置します。ラジウムイオンなどイオン半径が大きい場合は、空洞の中心部分が最も安定でした。一方で、カルシウムイオンなどイオン半径

が小さい場合は、空洞の中心からずれた部分が最も安定でした。さらに、粘土鉱物に吸着したイオンの安定性について評価したところ、イオン半径が大きい場合の方が、小さい場合に比べて、エネルギー的に安定していることもわかりました。これらの元素による違いは、吸着イオンと隣り合う酸素原子との相互作用が、吸着イオンの大きさに応じて変化することによって説明ができ、イオン半径が重要となる理由がわかりました。

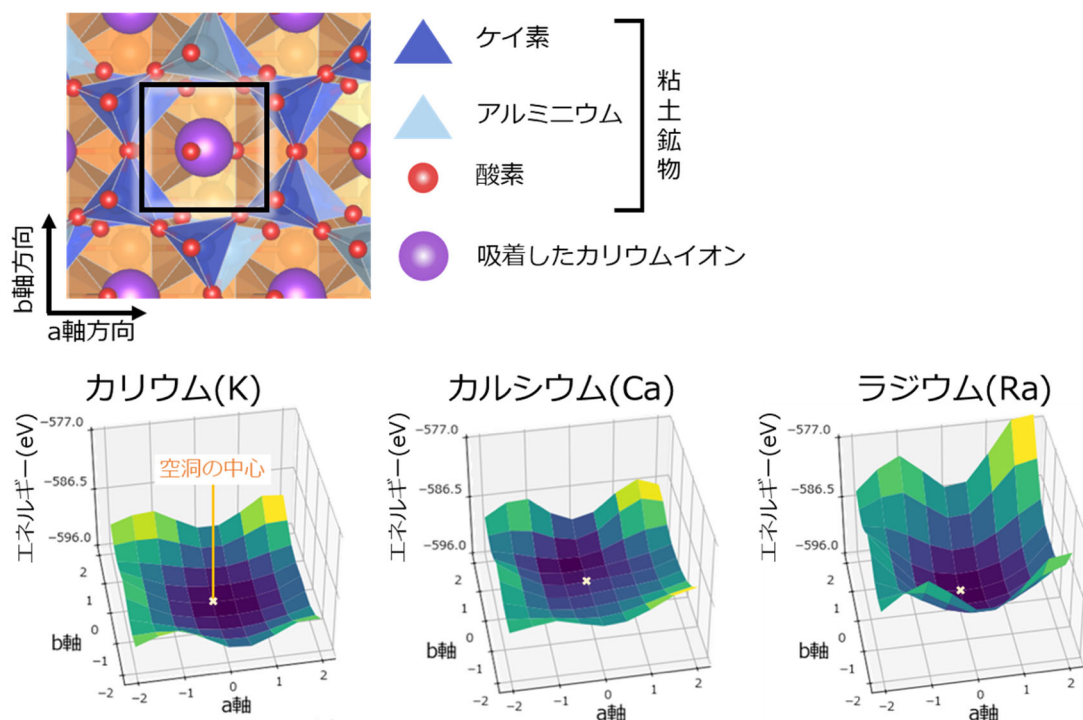


図3. シミュレーションの結果.

シミュレーションを行った構造のスナップショットと、その黒枠部分について計算したエネルギーの計算結果。スナップショットでは、ケイ素を青色、アルミニウムを水色、酸素を赤色、吸着したカリウムイオンを紫で示しています。エネルギーの計算結果では、吸着イオンがカリウム(K)、カルシウム(Ca)、ラジウム(Ra)の場合を示しています。

イオン半径が重要であるという知見は今回初めて得られたものです。この知見を、従来の研究で考えられていた、金属イオンの水への溶けやすさが錯体の形成に影響するという知見と合わせることで、実験とシミュレーションの結果を説明することが可能になりました。すなわち、内圏および外圏錯体の形成には因子①「水への溶けにくさ」と、因子②「イオン半径」の二つの因子が重要であることがわかりました。「①水により溶けにくく②イオン半径がより大きいイオンが、内圏錯体を形成しやすく、粘土鉱物に強く吸着する」という傾向が見えてきたのです(図4)。

これらの実験とシミュレーションにおいて、本研究では、これまで情報が得られていなかったラジウムについても対象としました。ラジウムはキュリー夫妻が1898年に発見した元素で、この発見によりマリー=キュリーはノーベル賞を受賞しています。ラジウムは放射能が高く、さらに気体の放射性元素であるラドンを生成することから取り扱いが難しいため、発見後100年が経過しても、ラジウムの分子レベルの実験は行われていませんでした。そこで

我々の研究グループでは、ラジウムの構造を分子レベルで観測する手法を開発し、水に溶けたラジウムの構造を、2022 年に世界で初めて報告しました。本研究では、その手法を応用し、ラジウムが粘土鉱物に吸着した構造を世界で初めて解明し、ラジウムが内圏錯体を形成し強く吸着することを明らかにしました。

次に我々が考えたのは、「この傾向は、環境中の金属イオンの挙動にも当てはめることができるのか？」ということです。研究で難しいことの一つは、実験室で得られた結果が往々にして天然環境中では当てはまらないことなので、環境試料の分析はとても重要です。そこで、本研究では、ボーリングによって採取した土壌試料の分析も行いました。

土壌試料を分析し、ラジウムをはじめとするさまざまな元素の濃度を調べた結果、粘土鉱物が多く存在する層にラジウムが留まっていることが明らかになりました。また、実験とシミュレーションから明らかになった通り、イオン半径の大きなセシウムやルビジウムといった金属イオンも、土壌中に強く吸着されていることがわかりました。これらのことから、実験とシミュレーションから得た傾向(図4)が、環境土壌中でも成り立つことが確認できました。

【今後の展望】

本研究では、さまざまな金属イオンに対して EXAFS 測定とシミュレーションを行い、その結果を比較することで、粘土鉱物への吸着反応に関する一般的な傾向を見出すことに成功しました。さらに、環境中の土壌試料の分析も行い、発見した傾向がさまざまな金属イオンの環境土壌中の挙動にも応用できることがわかりました。

本研究では多くの元素を対象としましたが、その中でも特にラジウムは未解明な点が多い元素です。今回、ラジウムが粘土鉱物に対して強く吸着することを分子レベルの実験から明らかにしました。このことは、ラジウムの環境中での挙動を理解する上で重要な知見です。ラジウムはがん治療薬やその材料として近年着目されており、ラジウムの環境中での

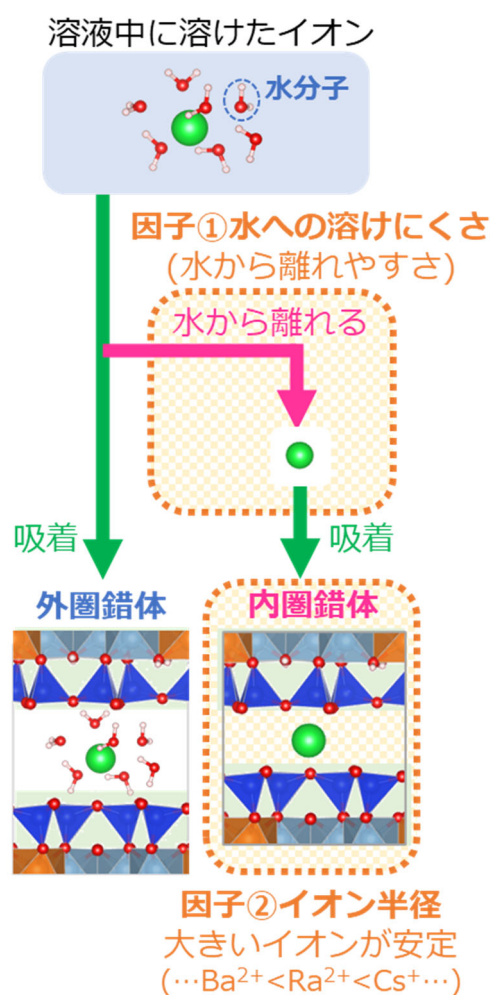


図4. 吸着構造を決める要因。

内圏錯体の形成には、「水への溶けにくさ」と「イオン半径」の二つの要因が重要であることがわかりました。

挙動を理解することで、ラジウムの回収、さらにはがん治療薬の開発や製造に役立つと期待されます。一方、ラジウムはシェールガスなどの地下資源の掘削時に環境を汚染する可能性が指摘されています。本研究で得られた知見を活用することで、ラジウムによる環境汚染の防止にも役立つと期待できます。

粘土鉱物は地球上に多く分布しており、地球以外の太陽系の惑星(火星)や小惑星(リュウグウなど)でも見つかっています。そして、本研究ではさまざまな元素を対象としたため、今回得られた知見は、ラジウムにとどまらず、粘土鉱物が重要な役割を果たすレアアースなどの鉱床のより効率的な探査や、放射性セシウムなどの有害元素の挙動の理解や環境汚染の防止、農業におけるより効果的な肥料の開発や利用、太陽系惑星の環境の推定とそれに基づく地球の歴史の解明など、さまざまな社会的に重要な課題の解決に貢献することが期待されます。

【論文情報】

雑誌名: Journal of Colloid and Interface Science (2024/2/1)

論文タイトル: Molecular geochemistry of radium: a key to understanding cation adsorption reaction on clay minerals

著者名(所属): Akiko Yamaguchi^{1,2,3,4}, Yuichi Kurihara^{4,5}, Kojiro Nagata⁶, Kazuya Tanaka², Shogo Higaki⁷, Tohru Kobayashi³, Hajime Tanida³, Yoshiyuki Ohara⁸, Keiichi Yokoyama³, Tsuyoshi Yaita³, Takashi Yoshimura⁶, Masahiko Okumura¹, Yoshio Takahashi^{4,7} (¹原子力機構 システム計算科学センター、²原子力機構 先端基礎研究センター、³原子力機構 物質科学研究センター、⁴東京大学 大学院理学系研究科、⁵長岡技術科学大学 量子原子力系、⁶大阪大学 放射線科学基盤機構附属ラジオアイソトープ総合センター、⁷東京大学 アイソトープ総合センター、⁸株式会社 日本海水)

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.01.120>

【各機関の役割】

〈原子力機構 システム計算科学センター〉

山口瑛子(研究員): 実験、解析、理論計算、考察

奥村雅彦(研究主幹): 理論計算、考察

〈原子力機構 先端基礎研究センター〉

田中万也(マネージャー): 実験、考察

〈原子力機構 物質科学研究センター〉

小林徹(研究副主幹)、谷田肇(技術副主幹): 実験、考察

横山啓一(研究嘱託)、矢板毅(研究専門官): 指導監修

〈大阪大学放射線科学基盤機構〉

永田光知郎助教、吉村崇教授: 実験、指導監修

〈東京大学〉

桧垣正吾助教、高橋嘉夫教授: 指導監修

【助成金の情報】

本研究は科研費 スタート支援「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」(課題番号:19K23432)、基盤研究(A)「放射性セシウム担体物質の諸特性に基づくその定量法の開発と汚染土壌等への適用」(19H01145)、挑戦的研究(萌芽)「ルビジウムの分子地球化学:分子レベルの物理化学的普遍性が生む多様な地球惑星科学」(19K21893)、基盤研究(B)「元素組換え雲母を利用した放射性セシウム土壌-植物間移行制御機構の解明」(21H02090)、挑戦的研究(萌芽)「粘土鉱物により放射性核種は還元されるか? -放射性廃棄物地層処分と関連して-」(21K18917)、若手研究「XANES とシミュレーションによる風化黒雲母の吸着反応の原子スケールからの理解」(23K17034)、及び原子力機構 萌芽研究開発制度「ラジウムの電子状態評価による粘土鉱物への微視的吸着構造の精密決定」の助成を受けたものです。

【本件に関する問合せ先】

(研究内容について)

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

シミュレーション技術開発室

板倉 充洋

TEL:080-9668-6997、Mail: itakura.mitsuhiro@jaea.go.jp

(報道担当)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

広報部 報道課長 佐藤 章生

TEL:029-282-0749、Mail: sato.akio@jaea.go.jp