PR0036

粘土鉱物の吸着サイトに応じた吸着イオンの局所構造及び結合性の評価

○山口瑛子[1]、奥村雅彦[1]、高橋嘉夫[2]
（[1]JAEA、[2]東大院理）

【はじめに】粘土鉱物は地球表層に広く存在し多くの陽イオンを吸着することから、様々な元素の環境挙動を支配している。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 (Cs) は、粘土鉱物に強く吸着したために土壌表層に固定されたことが知られている。このように粘土鉱物への吸着反応は様々な元素の環境動態を解明する上で重要であるが、その吸着反応が複雑なためまだ完全には理解されていない。例えば、vermiculite に Cs^+が吸着する際、親和性や吸着容量が異なる複数のサイトが存在することが知られているが、吸着サイトが異なった場合の分子レベルの吸着構造や異なるサイトが生成するメカニズムは未解明である。そこで本研究では、広域X線吸収微細構造 (EXAFS) 法や高エネルギー分解能蛍光検出 X 線吸収端近傍構造 (HERFD-XANES) 法、第一原理計算を組み合わせることで、Cs の吸着濃度に依存した吸着サイトの変化やそれによる吸着イオンの局所構造の変化、さらに吸着イオンとその近接原子の相互作用などを詳細に明らかにすることを目指した。

【手法】異なる吸着サイトに Cs が吸着した vermiculite 試料を作製するため、Cs 添加溶液の濃度を 10^{-9} M から 10^{-1} M まで変化させて吸着実験を行った。そこで得られた固相試料について、X 線回折 (XRD) により底面間隔を測定し、分子レベルの情報を取得するため EXAFS と HERFD-XANES を SPring-8 にて測定した。さらに第一原理計算パッケージである Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) 及び化学結合性の評価のためのソフトウェア Local-Orbital Basis Suite Towards Electronic-Structure Reconstruction (LOBSTER) を用い、安定構造や化学結合性のシミュレーションを行った。

【結果と考察】等温吸着線の結果から 3 つの吸着サイトの存在が示唆され、XRD の結果から系統的に層間距離が変化する様子が確認された。EXAFS の解析結果から、吸着サイトの変化に応じて Cs^+と周辺原子の距離が系統的に変化することがわかった。これらの結果から、Cs の添加量が増加するにしたがって層間の Na^+が Cs^+に置換され、その際、Cs^+は層間の片側に偏って吸着するが、吸着濃度が一定以上になると層間を収縮させ層間の中心に存在するようになることがわかった。さらに、HERFD-XANES の結果から、吸着 Cs^+と粘土鉱物の相互作用は、吸着サイトに寄らず主にイオン結合的であることがわかり、この結果は第一原理計算による結合性評価の結果と整合的であった。

Evaluation of local structure and bonding state of the adsorbed cation on clay minerals with multi adsorption sites

*A. Yamaguchi[1], M. Okumura[1], Y. Takahashi[2] ([1]JAEA, [2]The Univ. of Tokyo)