

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

–世界初のラジウムXAFS実験と理論計算による
環境動態解明への第一歩–

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

山口瑛子

本研究が目指すゴール

Raが生体中で
どのように動くのか？

ラジウム
Ra

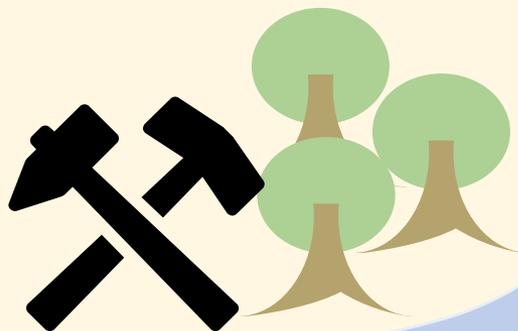
Raが環境中で
どのように動くのか？



がん治療薬の
メカニズム解明



新薬開発

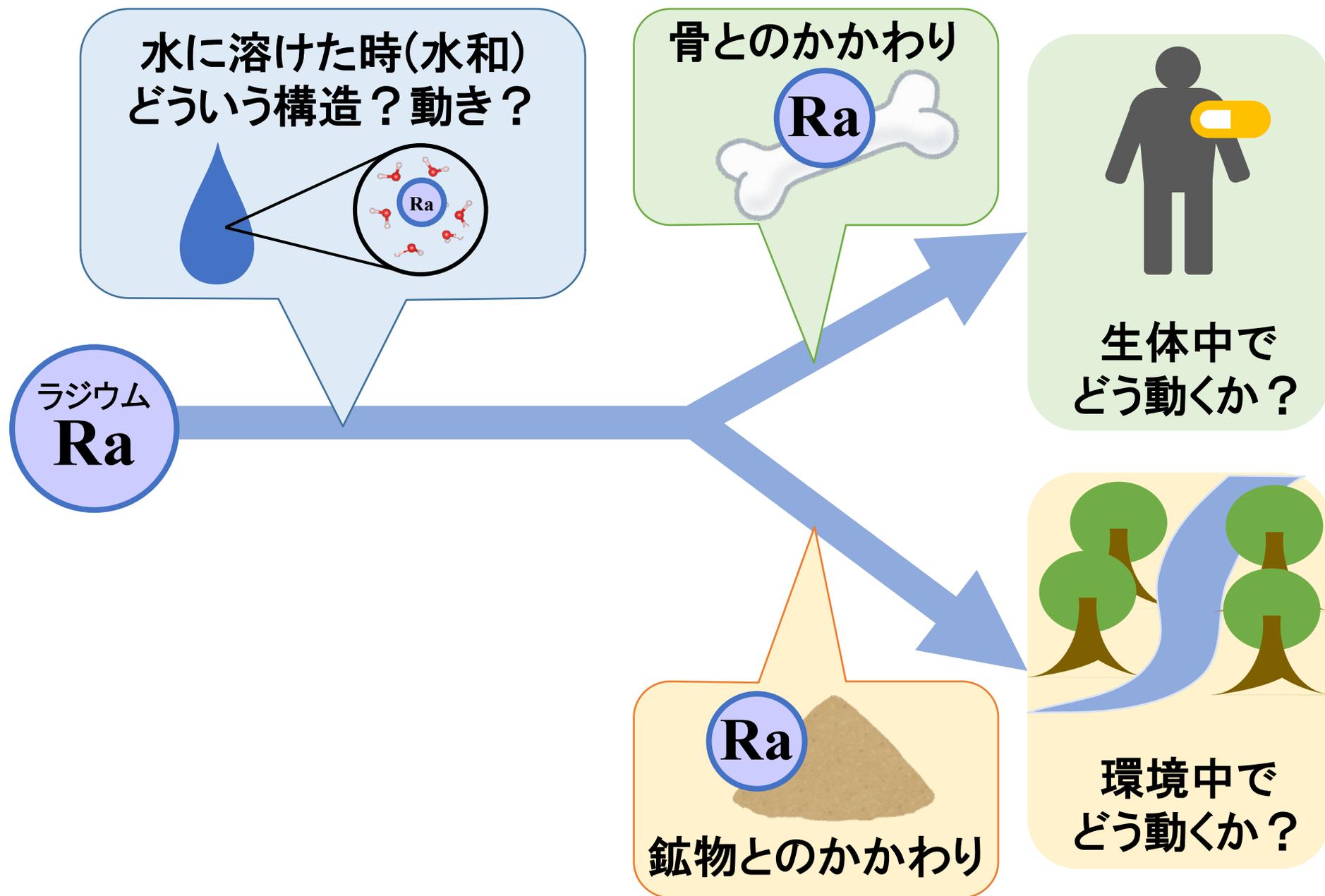


シェールガス開発
などによる環境汚染

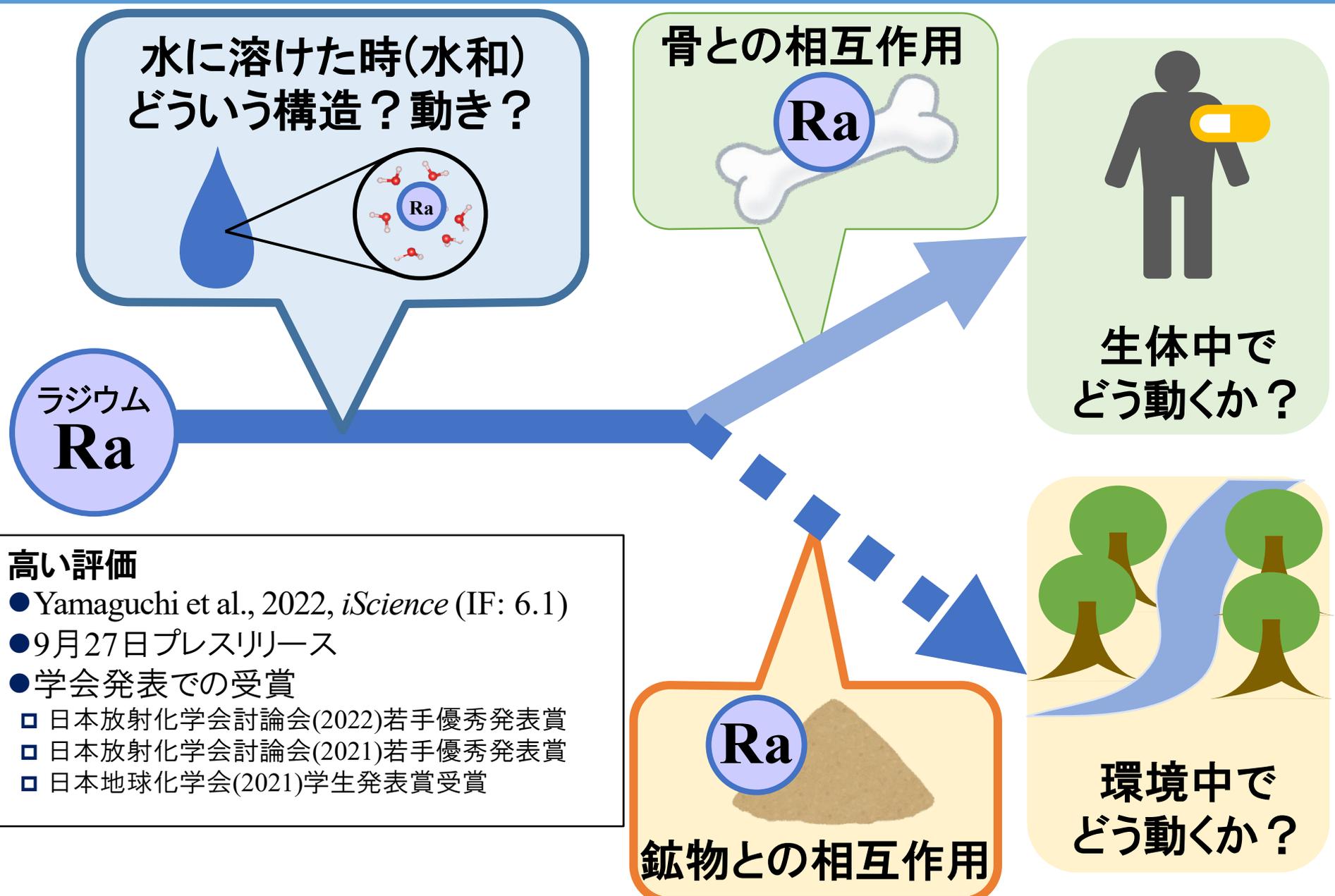


環境中鉍物などの
年代測定の高精度化

本研究が目指すゴール

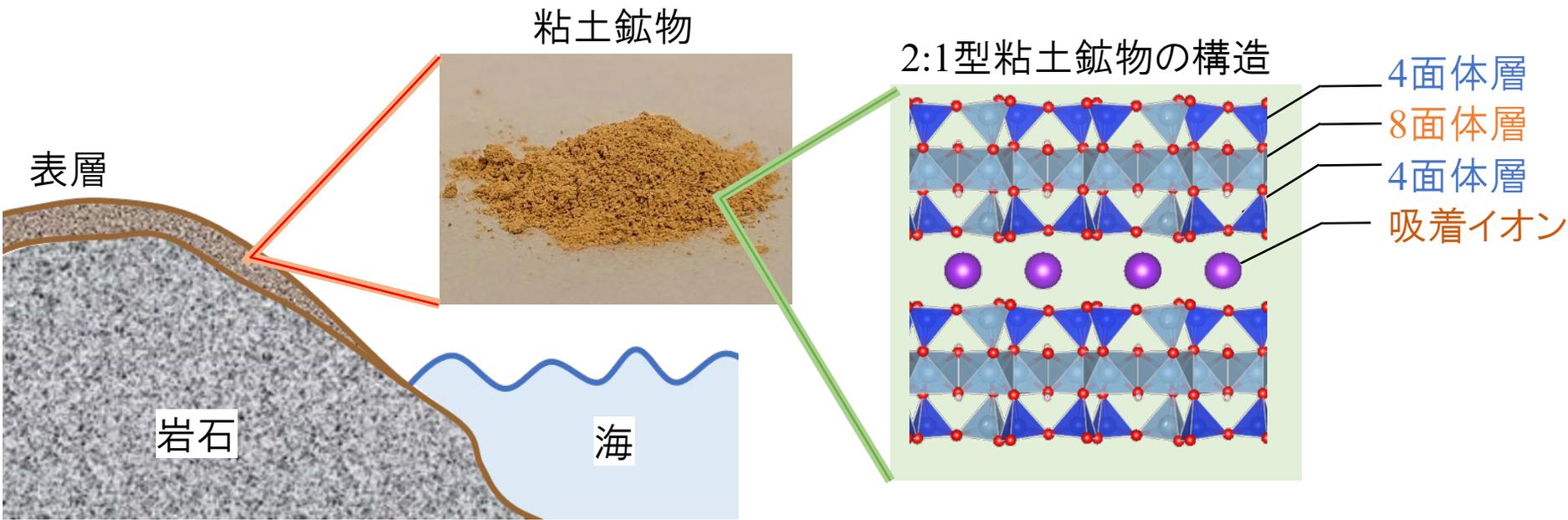


本研究が目指すゴール



- 高い評価**
- Yamaguchi et al., 2022, *iScience* (IF: 6.1)
 - 9月27日プレスリリース
 - 学会発表での受賞
 - 日本放射化学会討論会(2022)若手優秀発表賞
 - 日本放射化学会討論会(2021)若手優秀発表賞
 - 日本地球化学会(2021)学生発表賞受賞

粘土鉱物とは？



粘土鉱物の特徴

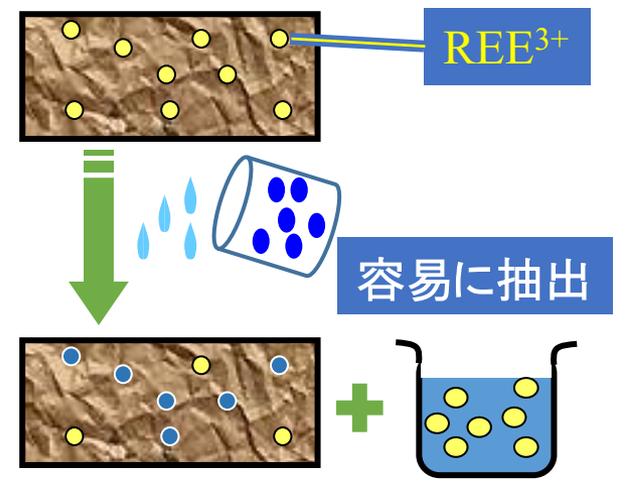
- 風化などで生成 (黒雲母 → バーマキュライト) ... 地球表層に広く存在
- 層状・細粒 ... 表面積が大きい
- 層が負に帯電 ... 陽イオンを多く吸着(くっつける)

粘土鉱物への吸着反応は
地球表層における多くの元素の挙動に関与

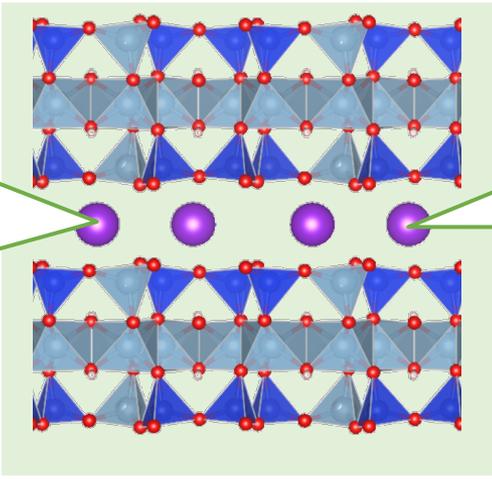
粘土鉱物への吸着による環境中の現象の例

資源 レアース (REE) の鉱床

イオン吸着型鉱床 (風化花崗岩)

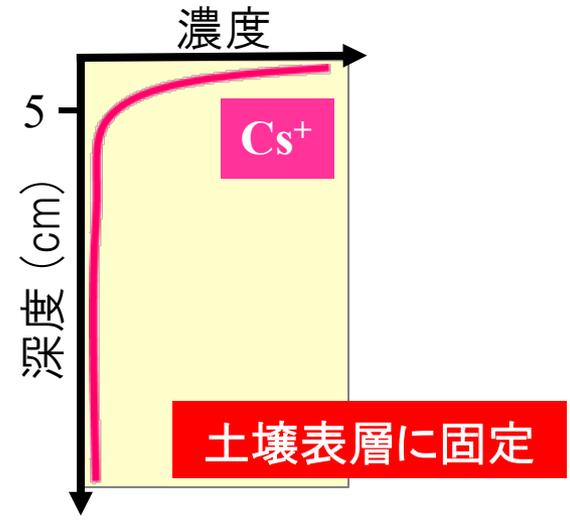


粘土鉱物



環境 セシウム (Cs) の挙動

土壤濃度深度プロファイル

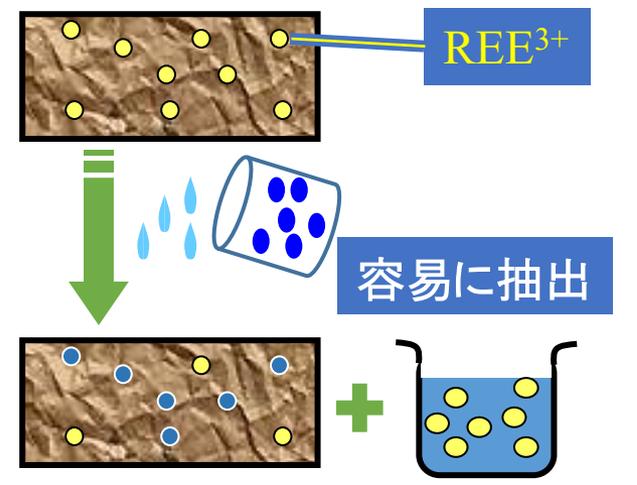


同じ粘土鉱物に対し、元素によって正反対の挙動
→なぜ？

粘土鉱物への吸着による環境中の現象の例

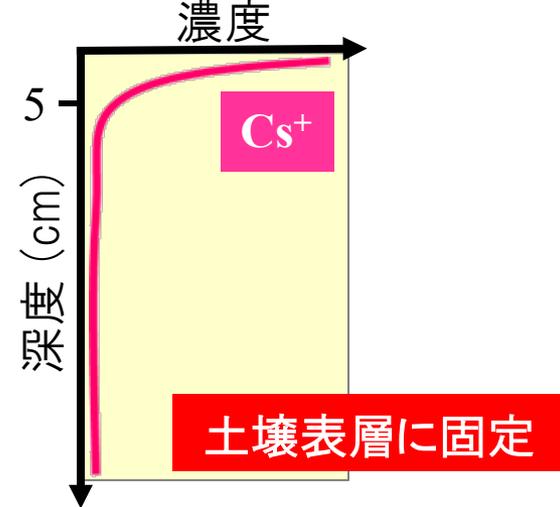
資源 レアース (REE) の鉱床

イオン吸着型鉱床 (風化花崗岩)

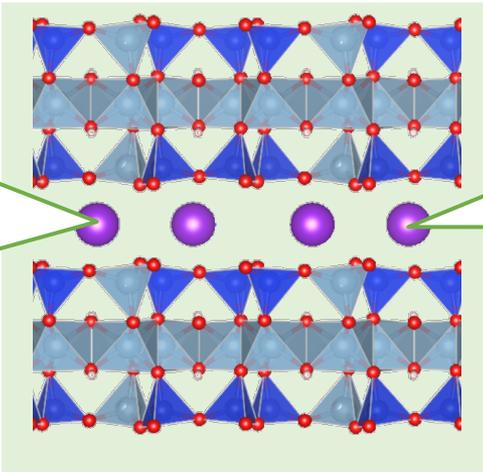


環境 セシウム (Cs) の挙動

土壤濃度深度プロファイル



粘土鉱物

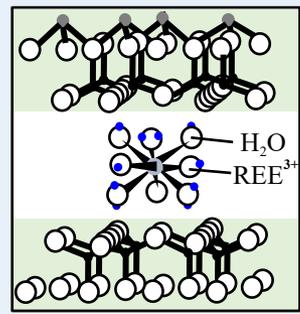


同じ粘土鉱物に対し正反対の挙動
→ 分子レベルで調べた結果、イオンによって吸着構造が異なるため (外圏/内圏錯体)

外圏錯体 (REEなど)

水和した状態で吸着
→ 脱着しやすい

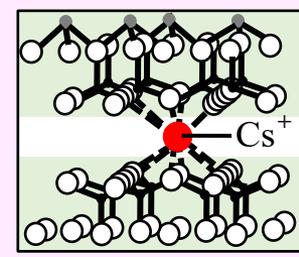
(Yamaguchi et al., 2018b;
Takahashi et al., 1998)



内圏錯体 (Csなど)

SiO₂層と相互作用
→ 脱着しにくい

(Yamaguchi et al., 2018a;
Qin et al., 2012)

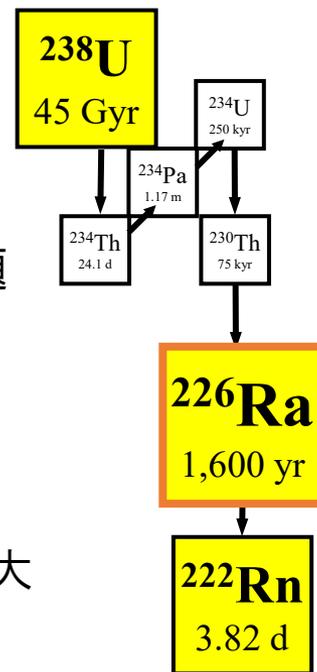


ラジウム (Ra) はどちらを形成？

ラジウム (Ra) とは？

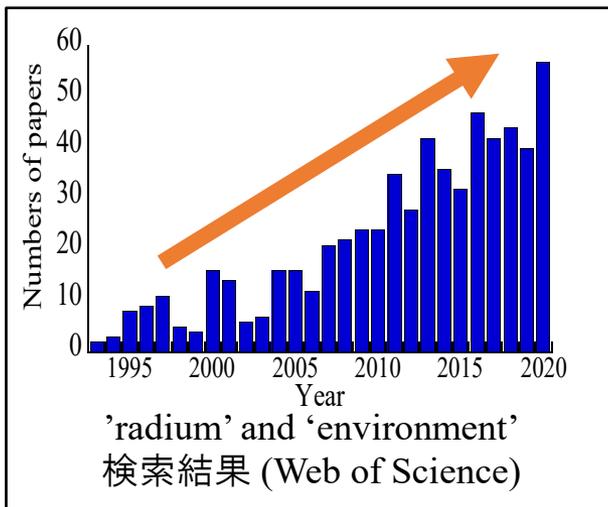
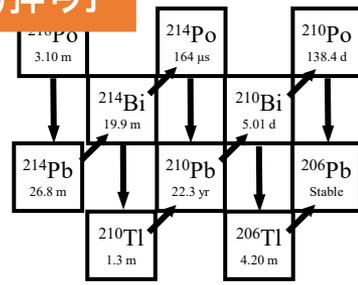
ラジウム(Ra)

- アルカリ土類金属のひとつ
- 安定同位体がない**放射性元素**
 - 一番半減期が長い同位体: ^{226}Ra (半減期1600年)
 - ^{226}Ra はウラン系列→放射性廃棄物、ウラン鉱山の環境問題
 - ^{223}Ra はα線薬品によるがん治療に利用
 - ^{226}Ra がん治療薬である ^{225}Ac の原料
- 取り扱いが難しいため分光法の適用が困難
 - α崩壊→厳しい規制
 - 壊変して希ガスのラドン (Rn) を生成→内部被ばくの危険性大
 - 子孫核種がγ線を強く放出する→線量が上がりやすい



環境化学や核医学の観点から重要な元素だが、水和構造ですら未解明

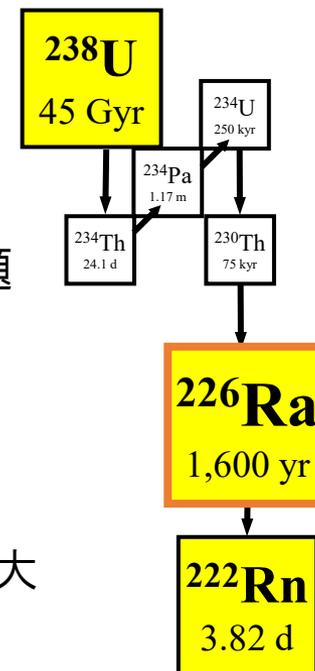
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 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						



本研究の目的

ラジウム(Ra)

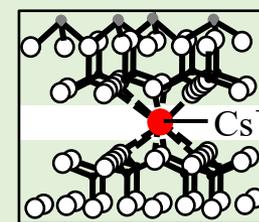
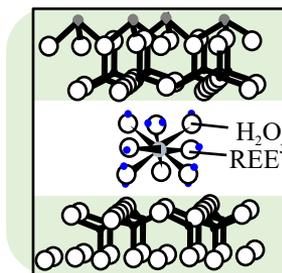
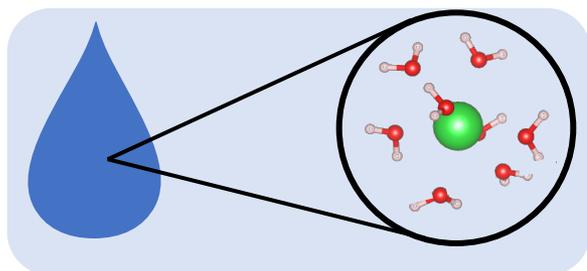
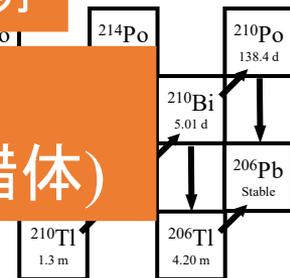
- アルカリ土類金属のひとつ
- 安定同位体がない**放射性元素**
 - 一番半減期が長い同位体: ^{226}Ra (半減期1600年)
 - ^{226}Ra はウラン系列→放射性廃棄物、ウラン鉱山の環境問題
 - ^{223}Ra はα線薬品によるがん治療に利用
 - ^{226}Ra がん治療薬である ^{225}Ac の原料
- **取り扱いが難しいため分光法の適用が困難**
 - α崩壊→厳しい規制
 - 壊変して希ガスのラドン (Rn) を生成→内部被ばくの危険性大
 - 子孫核種がγ線を強く放出する→線量が上がりやすい



環境化学や核医学の観点から重要な元素だが、水和構造ですら未解明

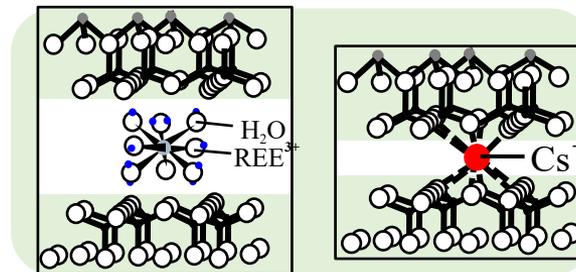
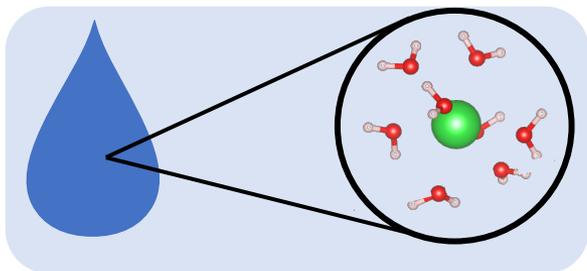
目的① Raの水和構造解明

目的② Raの粘土鉱物への吸着構造の解明 (内圏or外圏錯体)



目的① Raの水和構造解明

目的② Raの粘土鉱物への吸着構造の解明 (内圏or外圏錯体)

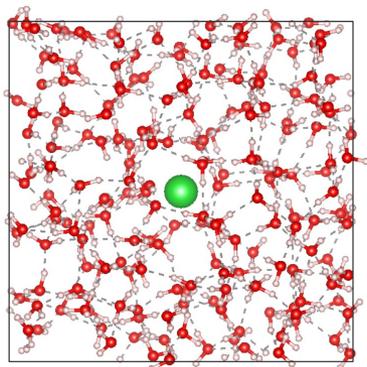


RaのEXAFS測定 (水和 + 粘土吸着)

- SPring-8 BL22XUにて、許認可に沿って測定

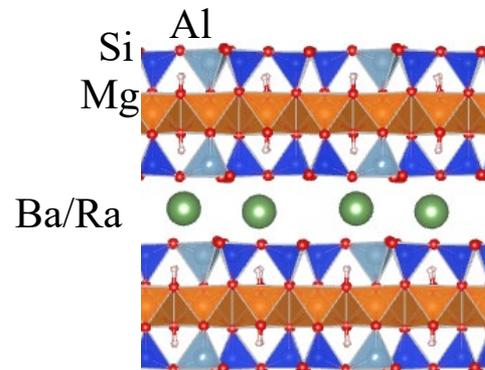
第一原理分子動力学シミュレーション (水和)

- ソフトウェア: Vienna Ab initio Simulation Package
- シミュレーション時間: 60 ps



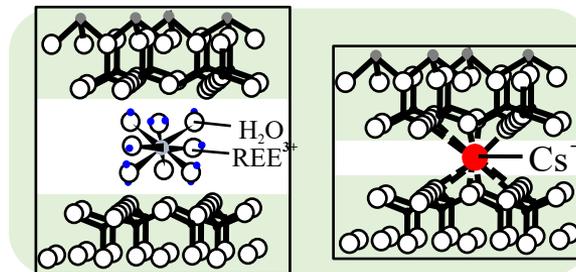
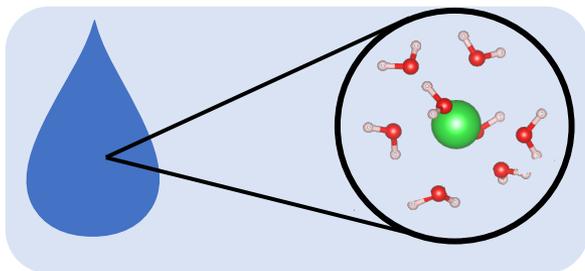
第一原理シミュレーション (粘土)

- ソフトウェア: VASP
- 周期境界条件有、構造最適化を実施



目的① Raの水和構造解明

目的② Raの粘土鉱物への吸着構造の解明 (内圏or外圏錯体)



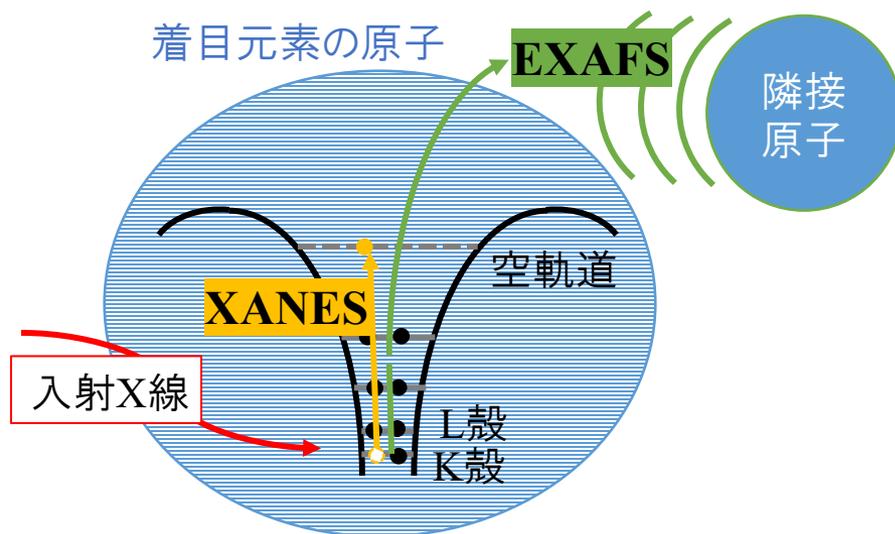
RaのEXAFS測定 (水和 + 粘土吸着)

- SPring-8 BL22XUにて、許認可に沿って測定

EXAFS: 広域X線吸収微細構造

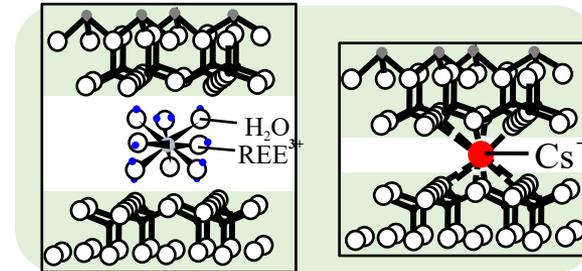
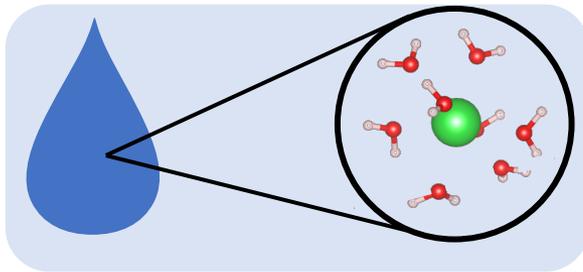
- 放射光施設(SPring-8など)にて測定
- 距離や配位数など、
着目元素の局所構造を直接的に解明

Raは放射性元素のため
RaのEXAFS測定例はこれまでなし



目的① Raの水和構造解明

目的② Raの粘土鉱物への吸着構造の解明 (内圏or外圏錯体)



RaのEXAFS測定 (水和 + 粘土吸着)

- SPring-8 BL22XUにて、許認可に沿って測定

RaのEXAFS測定のための環境整備

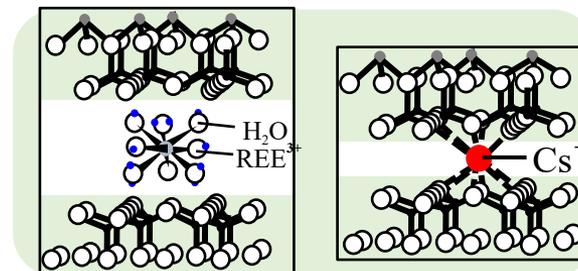
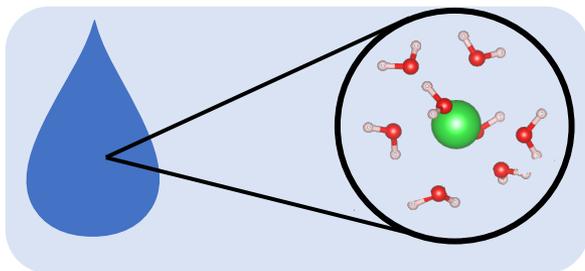
- 許認可の取得
- Ra試薬の調達 (アイソトープ協会Ra販売停止)
- **測定容器**等の開発 (希ガスRnの散逸防止、表面線量 $<5 \mu\text{Sv/h}$ 、マシンタイムとの関係)

試料作製～測定手順

- 大阪大学保管のRaを分離精製後、試料作製
- 日本原子力研究開発機構(JAEA)にて密封線源化
- SPring-8にて測定

目的① Raの水和構造解明

目的② Raの粘土鉱物への吸着構造の解明 (内圏or外圏錯体)

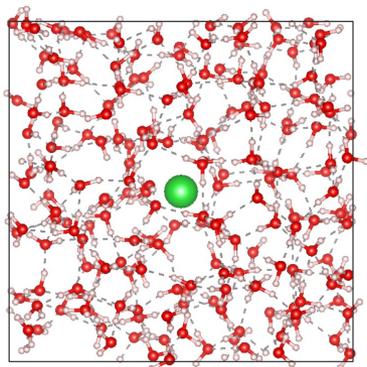


RaのEXAFS測定 (水和 + 粘土吸着)

- SPring-8 BL22XUにて、許認可に沿って測定

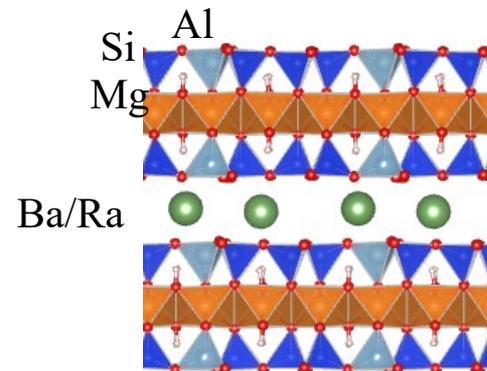
第一原理分子動力学シミュレーション (水和)

- ソフトウェア: Vienna Ab initio Simulation Package
- シミュレーション時間: 60 ps



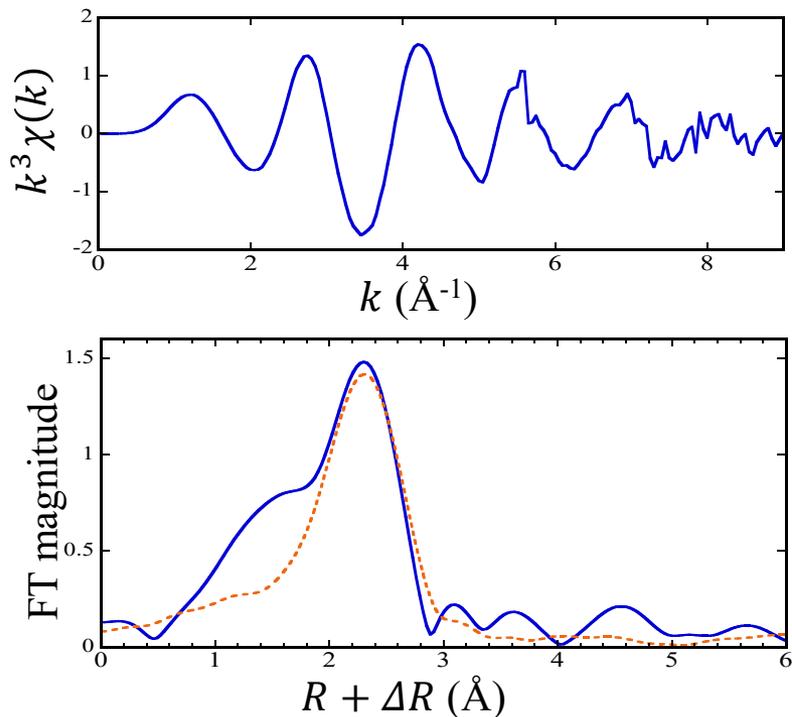
第一原理シミュレーション (粘土)

- ソフトウェア: VASP
- 周期境界条件有、構造最適化を実施

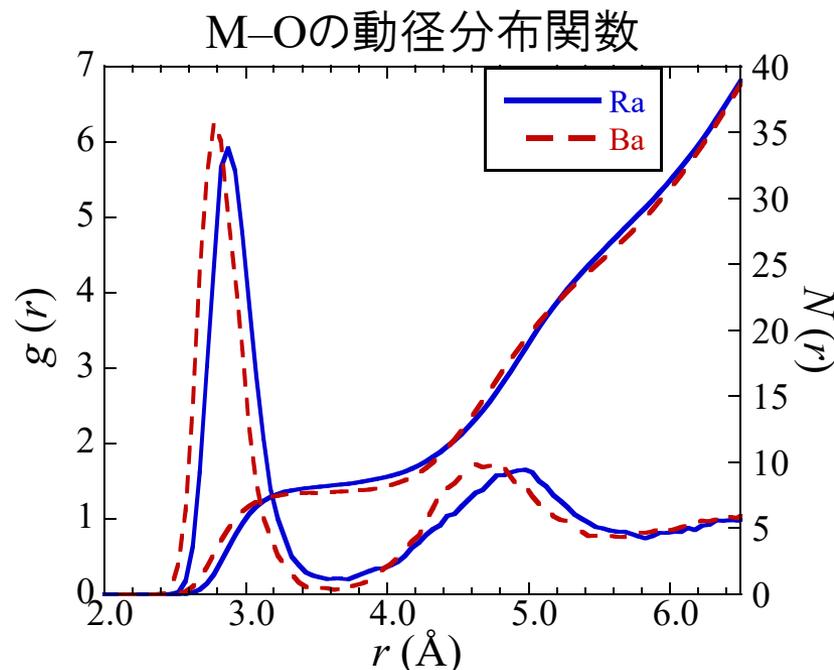


水とRaの世界初EXAFS測定+第一原理分子動力学(AIMD)→Raの水和構造を解明+Baと比較

EXAFS実験



AIMDシミュレーション



水分子の平均滞留時間

- Ba: 98 ps > Ra: 38 ps

→ Raに配位している水が早く交換する

	配位数	距離 (Å)
EXAFS	9.2 ± 1.9	2.87 ± 0.06
AIMD	8.4	2.88

EXAFSとAIMDの結果が一致

水と反応は様々な現象の基礎
→ 水と構造の解明は様々な分野に普及

まとめ

ラジウム(Ra): 安定同位体がない放射性元素

- ◆ ^{226}Ra はウラン系列→放射性廃棄物、ウラン鉱山の環境問題
- ◆ ^{223}Ra は α 線薬品によるがん治療に利用 (^{225}Ac の原料にも)

→ 取り扱いが難しいため分光法の適用が困難。

→ 水和構造すら十分に解明されていなかった。

Raの**世界初XAFS測定**とシミュレーションにより、

- ◆ 水和構造
- ◆ 粘土鉱物への吸着構造

を解明。本研究の結果は

- ◆ **がん治療薬のメカニズム解明**
- ◆ **新薬開発**
- ◆ Raの**環境挙動解明**
- ◆ 環境中Raの**回収**

等に役立つ。

