



# シンクロトロン放射光による粘土中に吸着された陽イオンの局所構造の解析：ストロンチウム（Sr）原子の吸着を例にして

中野，政詩  
内田，一徳

---

(Citation)

神戸大学農学部学術報告, 25:1-8

(Issue Date)

2001-02-25

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/00038946>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/00038946>



【総説】

シンクロトロン放射光による

粘土中に吸着された陽イオンの局所構造の解析

〜ストロンチウム (Sr) 原子の吸着を例にして〜

中野政詩\* 内田一徳\*\*

Local structure analysis around Sr adsorbed in clay by using synchrotron X-ray

Masashi NAKANO\* and Kazunori UCHIDA\*\*

Abstract

This report describes a method of local structure analysis around cation adsorbed in clay using synchrotron X-ray, Beam line 01, Spring8, taking strontium Sr as an example. Sr adsorbed is one in solution of 0.1N  $\text{SrCl}_2$  and an adsorbing agent is montmorillonite minerals in Bentonite. EXAFS measurement is carried out on K-edge of Sr in air-dried samples with a dry density  $2.0 \text{ g/cm}^3$  at pH4.7 and 9.6 in transmission mode. An analysis is performed on coordinate numbers of Oxygen atom and inter-atomic distances between Sr and O. The results are cited as followed. The inter-atomic distances nearly equal in both cases of pH. The coordinate number is larger at pH4.7 than at pH9.6. It is supposed that the difference is due to adsorption of cation on both flat surfaces and edges of minerals at pH9.6, while adsorption is performed only on flat surfaces of minerals at pH4.7 and Sr forms the Sr-octahedron with 6 oxygen at edges of minerals in compacted air-dried clays.

*Key words: EXAFS, Adsorption, Bentonite, Strontium and Synchrotron.*

1. はじめに

土壌は様々な陽イオンを吸着する。土壌のこの性質は、肥料の効率的・環境保全的使用、環境物質の蓄積と溶出ならびにその制御などに深くかかわるとともに、土構造物の適切な施工にも関係し、食料生産、地球環境保全、汚水浄化、地域

開発等にあたってまず始めに注目される特性である。土壌における陽イオンの吸着は、粘土鉱物と生物遺体から生まれる諸有機物質によって行われると考えられているが、それらのどの部位に吸着されるかについてはなお研究の余地が残さ

れている。

そこで、ここでは、吸着体として粘土鉱物、それも陽イオンの吸着能力がもっとも高いと言われているスメクタイトを取り上げ、それに吸着されたストロンチウム（以下Srと書く）原子を例にして、近年急速に進歩してきたシンクロトロ

ンから取り出される放射光（エネルギー的に連続な白色X線）を使う EXAFS（Extended X-ray Absorption Fine Structure）解析から粘土鉱物上の陽イオン吸着部位を明らかにすることが可能かどうか、これを検討した研究について述べてみたい。

## 2. 土壌におけるこれまでの EXAFS 研究

土壌にたいする EXAFS の適用についてのレビューは Fendrof et al (1994)によって丁寧になされている。また、粘土科学におけるシンクロトロンX線利用法については Schulze et al (1999)にまとめられている。また、EXAFS については宇田川康夫 (1993)らがその理論、測定、解析について丁寧にまとめている。とはいえ EXAFS が注目されはじめたのは古いことではなく、1971 年頃から物質科学における新手法として知られるようになった。地球科学の分野で使われ始めたのは 1979 年頃のものであり、1980 年以降になって土壌関連物質について盛んに適用されるようになった。その過程では、土壌そのものについての適用研究はいまだ見あたらないが、粘土鉱物におけるいくつかの原子の局所構造を探る EXAFS 研究や原子の吸着における局所構造に関する EXAFS 研究がいくつか報告されている。

例えば、Chisholm-Brause et al (1990)によるカオリナイトに吸着したコバルト (Co) の周りの近接酸素原子数は 6 個であるという報告、Corker et al (1991)によるベントナイトに吸着したクロム (Cr) の周りの近接酸素原子の数は 6 個であるという報告、Dent et al (1992)による酸性下にあるベ

ントナイトに吸着したウラン (U) の周りの近接酸素原子数が 8 個であるという報告が初期のものとしてある。

その後、O'day et al (1994a, 1994b)は、カオリナイトに吸着された Co の周りの近接酸素原子数が 6 個前後になるとし、さらに近接する Co やアルミニウム (Al) ないし珪素 (Si) について調べた上で、Co 周辺の局所構造を検討した。そして、Co はカオリナイトの端面（鉱物の破断面のことを言う）に吸着していると報告した。EXAFS 解析から粘土鉱物上のイオンの吸着部位を探る研究はこのあたりから始められたとみられる。そして、Scheidegger et al (1996, 1997)は、パイロフィライト（珪酸 4 面体中の珪素もアルミナ 8 面体中のアルミニウムも他の原子に置き換えられていない 2 : 1 型層状鉱物である）に吸着されたニッケル (Ni) について丁寧に調べ、吸着はその端面で行われ、Ni 周りの最近接酸素原子は約 2.03 Å の距離に 6 個存在し、Ni はアルミナ 8 面体中の Al から出ている 2 つの水酸基との結合を介して Al と結合すると結論した。筆者らの EXAFS 研究は、こうした中でベントナイトの陽イオン吸着構造を探る目的で 1997 年から始められている。

## 3. シンクロトロン放射光実験の方法

EXAFS の実験は、原理的には、注目する原

子を吸着した試料を作成し、シンクロトロンから

放射される白色X線である放射光を1~2 mmのビームに絞って試料に当て、入射光強度と透過光強度あるいは発生した蛍光X線を測定するというものである。O'Day et al (1994)によれば、透過光強度を用いても蛍光X線を測定しても解析結果には変わりがないとされている。しかし、近年の粘土におけるEXAFS研究では、発生した蛍光X線を測定する方法が主流となっている。筆者らが高輝度光科学研究センターのシンクロトロン Spring8 の BL01 ビームラインで行った Sr 吸着粘土の例では、透過光強度を測定している。用いた試料は、2 g の Na 型ベントナイト (クニピア F) に 0.1 mol の  $\text{SrCl}_2$  溶液を 4 ml 与えて Sr を吸着させ、pH を 4.7 と 9.6 に調整したものを気乾し、乾燥密度  $2.0 \text{ g/cm}^3$  で厚さ 1.5 mm、直径

10 mm に圧縮したものである。放射光は  $2 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  に絞り、試料透過前後の強度をそれぞれ  $\text{Ar/N}_2$  1 : 1 混合ガスおよび Ar ガスを封入したイオンチャンバで測定している。筆者らが測定した透過光測定のデータを Fig.1 に示す。

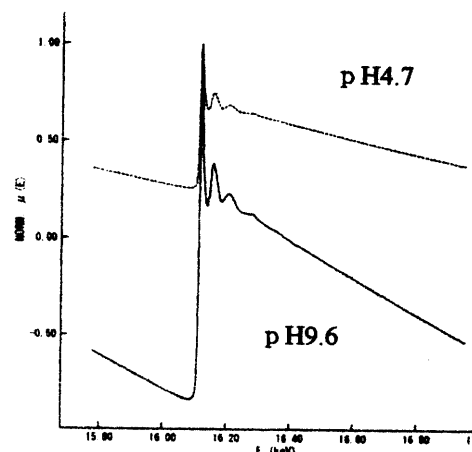


Fig.1. Normalized experimental curves of Sr in transmission mode

#### 4. EXAFS の解析方法と結果

##### 1) 解析方法

データ解析は、Fig.1 に見るような立ち上り部以降に現れる振動を解析し、注目する原子に近接する原子を想定して、その原子の数と両者の原子間距離とを求めるものである。まず、注目する原子を取り囲む隣接原子の殻がもたらす EXAFS 振動  $\chi(k)$  を  $k^3 \chi(k)$  として抽出し、次いでこれをフーリエ変換して動径構造関数を導く。ここで  $k$  は光電子の波数ベクトルである。この各ピークについて逆変換し、各殻からの EXAFS 振動をフィルターとして取り出す。その後このフィルターに原子間距離や近接原子数などのパラメータを仮定しながら理論曲線をフィッティングさせて、これらを決定するものである。その際、既存する類似の化合物における注目する原子間の原子間

距離を同定してフィッティングする方法と仮想的に注目原子 1 個と近接原子 6 個とからなる化合物を考え、その化合物における両者の原子間距離を求めておいてフィッティングする方法とがあるが、後者の方法が一般的である。筆者らが行った Sr 原子の吸着の例では、スメクタイトの表面が酸素原子で覆われているために Sr 原子と O 原子との関係を知ること、Sr 原子のスメクタイト上の吸着部位を知ろうとしたため、既存の類似化合物として  $\text{SrSO}_4$  を取り上げ、仮想的な化合物としては  $\text{SrO}_6$  を考えて、解析を行っている。

##### 2) 解析結果の例

筆者らが行った Sr 吸着ベントナイトで求めた動径構造関数を Fig.2 に示す。吸着 Sr はベントナイトが含む水の酸素原子や鉱物結晶を構

成する酸素原子などの多数の酸素原子に取り囲まれていると考えられるので、大きなピークは近接酸素原子の殻からの寄与と見られる。それ以外のピークは大変に小さく、第2、第3の殻からの寄与を取り出すことは困難なようであった。この第1ピークを切り取って逆変換したフィルタリングの結果を Fig.3 に示す。両図にある点線は実験値であり、実線がそれぞれ独自にフィッティングした理論曲線である。

決定した Sr 周辺の近接酸素原子の距離と配位数といわれる近接酸素原子の数を Table.1 に

示した。

Sr 原子と近接酸素原子との原子間距離は、EXAFS 解析の誤差、だいたい  $\pm 0.02 \text{ \AA}$  を考えればアルカリ性下でも酸性下でもほとんど変わらない。その距離は、両原子のイオン半径の和として計算した Sr 原子が 7 配位を持つときの距離にほぼ相当している。近接酸素原子数は、アルカリ性下では 7.34 個、酸性下では 8.53 個となり、EXAFS 解析の誤差が 10-20% といわれるが、アルカリ性下では酸性下での数よりもやや小さくなっているように見えるという結果になっている。

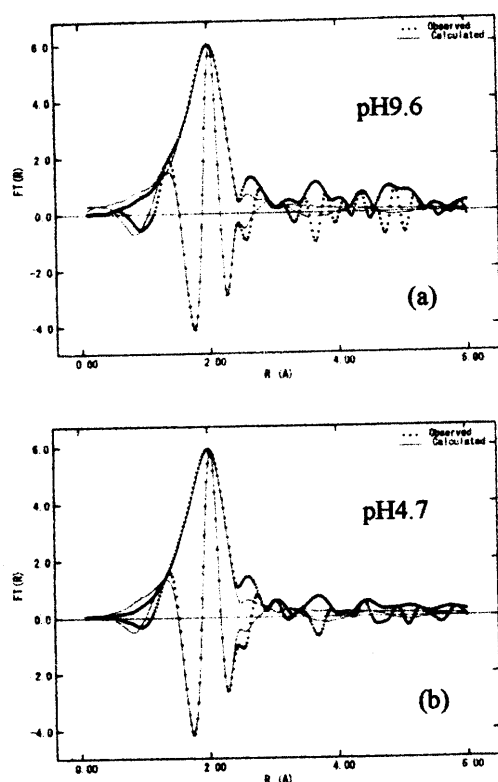


Fig.2. Radial structure function of Sr

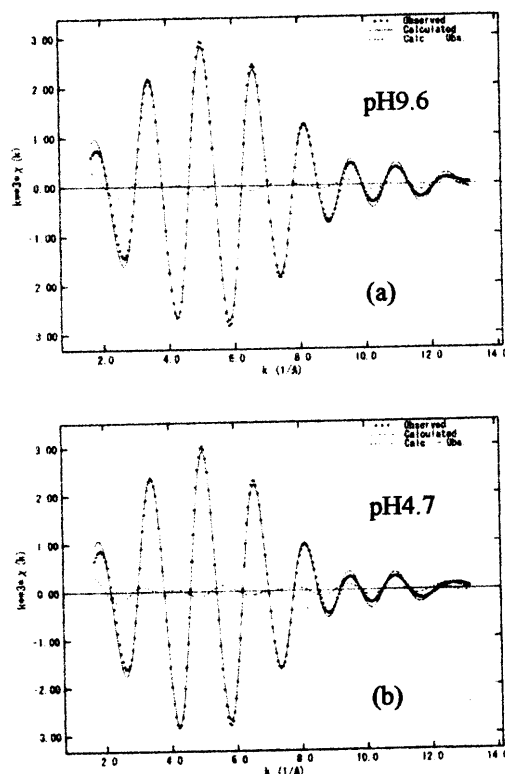


Fig.3. Fitting of back-transformed curve

Table.1. EXAFS analysis on Sr-O in Bentonite

| pH                                  | 4.7   | 9.6   |
|-------------------------------------|-------|-------|
| Inter-atomic distances $\text{\AA}$ | 2.582 | 2.572 |
| Coordinate numbers                  | 8.53  | 7.34  |
| Threshold energy eV                 | 1.340 | 0.885 |
| Debye-Waller factors $\sigma$       | 0.121 | 0.110 |
| Fit values %                        | 7.68  | 7.50  |

注) 動径構造関数とフィルタリング曲線との結果はほぼ同じ結果を与えたが、ここでは後者のフィッティングから得た結果を表記している。

## 5. 粘土鉱物上の陽イオン吸着の部位

### 1) 結晶構造から見た吸着部位

スメクタイトの鉱物は、1つの珪素原子を4つの酸素原子が取り囲む珪酸4面体が多数連結してできた珪酸四面体層の2枚がアルミニウム原子を包み込んでいるアルミナ8面体層をサンドイッチし、紙のような形状をとる2:1型層状体である。従って、その表面には珪酸4面体の正三角形の1面が並び、それが結合してできた6員環が並んでいる。通常、珪酸4面体中の珪素原子のいくつかがアルミニウム原子と置き換わり、アルミナ8面体層のアルミニウム原子のいくつかがマンガン原子やマグネシウム原子などと置き換わっている。

陽イオンの吸着は、原子間に作用するクーロン力による結合、ファン・デル・ワールス力による結合、そして共有結合によって行われると考えられる。この2番目や3番目の結合はどの原子間にも共通して発現可能であるが、クーロン力による結合は正荷電を持つ陽イオンにとってはスメクタイトに発現する負荷電の存在が不可欠である。言うまでもなく、スメクタイトのイオン吸着はすでに吸着しているNa原子との交換によって行われるものといわれている。従って、スメクタイト上の吸着部位はクーロン力の発生の有無によって決定できると考えられる。

スメクタイト表面では、珪酸4面体中の珪素原子がアルミニウム原子に置き換わったことにより発生する負荷電が永久荷電として存在する。また、アルミナ8面体中のアルミニウム原子がマンガン原子やマグネシウム原子と置き換わったことによる負荷電も永久荷電として存在する。さらに、アルミナ8面体中にあるアルミニウムと結合した水酸基はわずかではあるが負荷電をもっている。

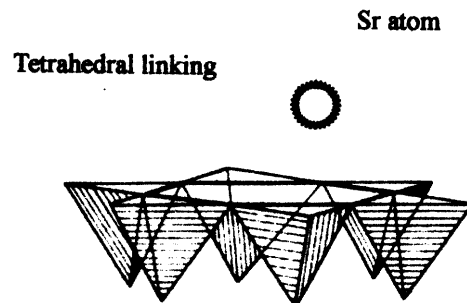


Fig.4. Location of Sr atom on surface of montmorillonite minerals.

(珪酸4面体が作る6員環上にあるSr原子)

端面では、pH依存荷電と言われるが、アルカリ性が高くなると、露出した珪酸4面体の酸素原子が負荷電を発現する。また、アルミナ8面体中のアルミニウムから出ている水酸基もアルカリ性の下で負荷電を強める。言うまでもないが、酸性下では、これらのpH依存荷電はすべて正荷電に変わる。スメクタイトでは、このpHに依存する負荷電はごくごく少なく、永久荷電が荷電のほとんどを占めている。

このようなスメクタイトの構造と荷電特性のモデルを踏まえ、クーロン力による陽イオン吸着の部位を探ると、次のような部位が仮に想定できる。

- (1) ケース1：珪素がアルミニウムと置き換わっている珪酸4面体の正三角形面の外周上部、
- (2) ケース2：アルミニウムがマンガンやマグネシウムと置き換わっているアルミナ8面体の上部で6員環の辺の周り、
- (3) ケース3：6員環の中でアルミナ8面体中の水酸基がみえる部分の上部、

(4) ケース 4 : アルカリ性下では、端面に出ている水酸基の横の部位。

ところで、クーロン力は正荷電同士の間では反発力として作用する。従って、正荷電を持つ珪素やアルミニウム、マンガンやマグネシウムなどの荷数が大きい原子の近くには吸着陽イオンは近づかないと考えられる。この条件の下で上記の 4 つのケースを整理すると、大胆な試論かもしれないが、吸着部位は (1) 表面上の 6 員環の上部で水酸基が見える位置の上部、(2) アルカリ性下では、それに加えて端面に露出する水酸基の横の位置、の 2 か所になろうと考えられる。

## 2) EXAFS 解析から見た吸着部位

EXAFS の結果はこれらの様相を実証するであろうか。筆者らが行った S r 吸着の例では、供試体の乾燥密度が極めて大きいので試料中の 2 枚の 2 : 1 型層状体の間隔は水分子の直径 (約 2.76 Å) 程度になっていると考えられ、S r 原子はその間隙内に押し込まれていると想定できる。そこで、Fig.4 に示したような位置に S r 原子を置いてみよう。そうすると、その S r 原子は、上下にある 2 : 1 型層状体中の 3 つの酸素原子、つまり合計 6 個の酸素原子によって囲まれていると考えて良い。2 枚の 2 : 1 型層状体の間には水分子が取り込まれているので、S r 原子は水分子中の酸素原子にも囲まれている。この酸素原子の数を 3 個と考えると、S r 原子の周りの近接酸素

原子は 9 個と計算され、端面における吸着を考えない酸性下の EXAFS 解析の結果に近い数になる。

端面ではどうなるのであろうか。端面がどのような原子配列構造を持って作られるかいささか不明なところがあつて、構造的な吸着部位の同定はまだ研究途上にある。ここでは、1 つのケースとして、供試体は圧縮されているので 2 : 1 型層状体のオリエンテーションが水平方向に進んでいると想定し、吸着 S r 原子は端面と端面との間に挟まれているような場合を想定してみよう。この場合、これまでの研究成果、特に上記の Scheidegger らによる酸素原子 6 配位という考察を参考にすれば、この S r 原子はやはり S r 8 面体といえるような局所構造をとって 6 個の近接酸素原子に取り囲まれていると考えることができる。そうすれば、端面に吸着する場合はアルカリ性下であるから、EXAFS 解析で得られたアルカリ性下での近接酸素原子数は、表面に吸着した場合の数にこのような端面吸着における数の少なさの影響が加わって酸性下よりも小さい数となって測定されたものであろうと解釈することができるのと述べるにとどめたい。

このように吸着体である結晶鉱物の構造モデルに基づいて検討してみると、粘土における EXAFS 解析は陽イオンが吸着する部位に関する考察をどうやら実証する事ができそうであると言えることができる。

## 6. おわりに

スメクタイトの鉱物表面の吸着部位は多様なものと予想できる。また、端面の構造も多様に発生すると想像するに難くない。ここでは特に典型的な部位を挙げて大胆に検討したにすぎない。EXAFS 解析による吸着陽イオン周りの近接酸素原子の数は、試料中に存在するものの平

均的なものを表しているとみられる。EXAFS 解析によって陽イオン吸着部位を同定するには、さらに (1) 吸着陽イオンと酸素原子との関係を見るだけではなく、鉱物中の珪素原子やアルミニウム原子、マンガン原子やマグネシウム原子との関係を解析したり、(2) 他の多くの吸着陽イオン

について解析を行い、それらの結果を総合的に検討して見なければ完成はおぼつかない考えられる。さらに、(3) スメクタイト以外の粘土鉱物における陽イオン吸着の EXAFS 解析の結果も必要かとも思われる。粘土における吸着陽イオンの所在やその周りの局所構造に関する EXAFS 研究は今スタートしたばかりのところである。上記のような視角から EXAFS 研究が今後精力的に進められ、土壌構造や土壌の吸着の実体がより明快になり、冒頭に記した土壌に関わる工学の展開に大きく貢献することを期待したいものである。

最後に、筆者らのベントナイトにおける S r

吸着に関する研究は東京工業大学河村雄行博士、大阪大学産業科学研究所江村修一博士、いわき明星大学中田芳幸博士、東京農工大学西村 拓博士をはじめとする大勢の方々のご協力があつて行われているものであることを付記すると共に、高輝度光科学研究センター宇留賀朋哉博士、谷田肇博士のご厚意とご協力のもとでなされたものであり、いまなお研究途中にあるものであることを付記しておく。

---

\*食料生産環境工学科環境情報学分野

\*\*食料生産環境工学科土地環境学分野

## 引用文献

- 岩田進午 (1991)、土のはたらき、家の光協会。
- 宇田川康夫編 (1993)、X線吸収微細構造、XAFS の測定と解析、学会出版センター、日本分光学会測定法シリーズ 26。
- 中野政詩 (1998)、土の物質移動学、第3版、東京大学出版会。
- Chisholm-Brause, C.J., P.A. O'Day, G.E. Brown Jr, and G.A. Parks (1990), Evidence for multinuclear metal-ion complexes at solid/water interfaces from X-ray absorption spectroscopy, *Nature*, Vol.348(6): 528-531.
- Corker, J.M., J. Evans and J.M. Rummey (1991), EXAFS studies of pillared clay catalysts, *Material Chemistry and Physics*, 29: 201-209.
- Dent, A.J., J.D.F. Ramsay and S.W. Swanton (1992), An EXAFS study of Uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids, *J. Colloid and Interface Science*, 150(1): 45-60.
- Fendrof, S.E., D.L. Soarks, G.M. Lambie and M.J. Kelley (1994), Application of X-ray absorption fine structure spectroscopy to soil, 58(6): 1583-1595.
- O'day, P.A., G.E. Brown Jr. and G.A. Parks (1994a), X-ray absorption spectroscopy of Cobalt(II) multinuclear surface complexes and surface precipitates on kaolinite, *J. Colloid and Interface Science*, 165: 269-289.
- O'Day, P.A., G.A. Parks and G.E. Brown Jr.(1994b), Molecular structure and binding sites of Cobalt(II) complexes on kaolinite from X-ray absorption spectroscopy, *Clays and Clay minerals*, Vol.42(3): 337-355.
- O'Day, P.A., J.J. Rehr, S.I. Zabinsky and G.E. Brown Jr. (1994), Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis of disorder and multiple-scattering in complex crystalline, *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 2938-2949.
- Scheidegger, A.M., G.M. Lambie and D.L. Spinks (1996), Investigation of Ni sorption on



- pyrophyllite: An XAFS study, Environ. Sci. Technol., 30: 548-554.
- Scheidegger, A.M., G.M. Lamble and D.L. Sparks (1997), Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides, J. Colloid and Interface Science, 186: 118-128.
- Schulze, D.G., J.W. Stucki and P.M. Bertsch (1999), Synchrotron X-ray methods in clay science, The clay minerals society, cms workshop lectures Vol.9.