

深部地下水有機物と金属イオンの錯生成挙動 Complexation of metal ions by natural organic matters in deep groundwater

斉藤 拓巳¹, 青柳 登^{1,*}

¹(独)日本原子力研究開発機構, 〒319-1195 那珂郡東海村白方白根 2-4

Takumi Saito¹ and Noboru Aoyagi^{1,*}

¹Japan Atomic Energy Agency, Shirakatashirane 2-4, Tokai-mura, Naka-gun, 319-1195, Japan

1 はじめに

腐植物質 (HS) に代表される天然有機物 (NOM) は天然水, 土壤中に一般的に含まれ, 放射性核種を始めとする金属イオンや有機汚染物質と結合することで, それらの反応性や利用能・毒性, 移行挙動に大きな影響を与える^{1,2}. HS への金属イオンの結合に関しては幅広い環境条件下で結合反応を再現可能なモデルも提案されており^{3,4}, 特に, 表層水 (河川水, 湖水) や土壌から抽出・精製された HS に対しては, 複数の異なる金属イオンに対するモデルパラメータセットが報告されている^{5,6}. 一方, 放射性廃棄物地層処分において対象となる深部地下水中の HS に関しては, 抽出・精製の困難さから, その物理化学的性質や金属イオンとの反応性など, 未だ解明されていない点が多い. 表層の HS と比べて, 深部地下水における HS は, 起源や生成メカニズム, そして, その物理化学的性質や反応性の点で異なることが想定される. 放射性廃棄物地層処分において重要となる核種輸送キャリアとしての HS の役割を明確にするためにも, 今後, 深部地下水中の HS を用いた研究が望まれる.

本研究では, 日本原子力研究開発機構 (JAEA) 幌延地下研究所において深度-250 m の研究ステージ内に掘削された水平坑道より採水された地下水から分離・精製した HA (以下, HHA250) に Cu²⁺ を添加した試料の X 線吸収分光測定を行い, X 線吸収端近傍構造 (X-ray near edge structure, XANES) より, 結合した Cu の価数を評価することを目的とした.

2 実験

JAEA 幌延深地層研究センターにおいて深度-250 m の研究ステージ内に掘削された水平坑道より採水された地下水から DAX-8 法で分離・精製された幌延フミン酸 (HHA250)^{7,8} を用いた⁹. 凍結乾燥された HHA250 粉末を NaOH 溶液にを 1 g/L, pH 9 となるように添加し, 一晩攪拌することで, 完全に溶解させた¹⁰. 塩濃度 0.1 M NaClO₄ 存在下で, 上記のように調整した 1 g/L の HHA250 に, 0.5 mM, あるいは, 0.1 mM となるように Cu(NO₃)₂ 溶液添加し, pH を 6, 8 に調整したものを測定試料に供した. 作成した試料をポリプロピレン製容器に移し, 先端を半田ごてで熱することで溶解させ, 封入した. なお, 試

料の調整と封入を Ar ガス置換したグローブボックス内で行った.

XANES 測定を高エネルギー加速器研究機構のシンクロトロン施設 (フォトンファクトリー) の BL27B で, 透過法にて実施した. ビームラインからの入射 X 線強度の測定には N₂ ガスを流した電離箱を, 試料を透過した X 線強度の測定には N₂ + Ar ガスを流した電離箱を使用した. なお, Si(111)面の 2 結晶分光器における高次光の混入を避けるために, 結晶を回転させ, 入射 X 線強度が最大値の 50 % となるようデチューンを行った.

得られた結果の解析 (プリエッジ, ポストエッジの除去, 吸収端の規格化, 平滑化) には Athena を用いた.

3 結果および考察

図 1 に, HHA250 存在下での Cu²⁺ の XANES スペクトルを, 図 2 に微分スペクトルを示す. 全ての XANES スペクトルに Jahn-Teller 歪みを持った 4 + 2 配位の O/N 環境に特有な吸収の最大値 (white line, 1s から連続帯への遷移) が 8996 eV に見られた¹¹.

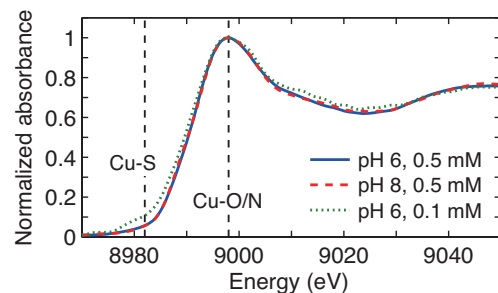


図 1. Cu²⁺/HHA250 試料の XANES スペクトル.

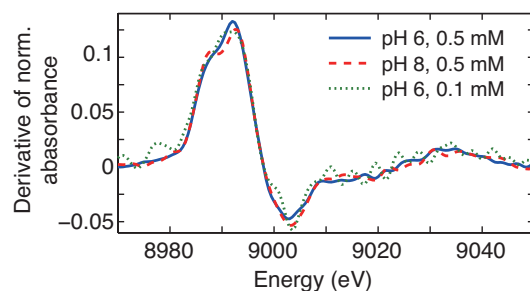


図 2. Cu²⁺/HHA250 試料の XANES 微分スペクトル.

一方、pH 6, 0.1 mM Cu²⁺の試料では、チオール等の S に結合した Cu⁺に特有のショルダーが 8982 eV に見られた¹¹。この点は、この試料の XANES 微分スペクトル (図 2) において、8980 eV 付近にピークが見られたことから明らかである。したがって、比較的低い pH, 低い Cu 濃度条件で、還元形 S を含むサイトが Cu²⁺の還元と結合に関与するものと考えられる。

Manceau と Matynia¹¹は、天然有機物、および、モデル配位子に結合した Cu の EXAFS と XANES 測定から、天然有機物中の配位環境を調べており、一部の天然有機物で還元形 S 配位環境として作用するが、それは、高強度 X 線による光還元起因すると結論付けている。本実験では、比較的検出限界の高い透過法で予察的な測定を行った。今後は、固体検出器を用いた蛍光法で、より低 Cu²⁺濃度、低 pH での測定を行うと共に、X 線照射の時間を変化させ、光還元の可能性を調べていく必要がある。

4 まとめ

放射光における X 線吸収分光測定より、世界に先駆けて深部地下水有機物による金属イオンの還元の可能性を示唆した。今後、X 線吸収微細構造測定を行っていくことで、詳細な配位環境の評価を進め、地下環境中での元素の動態理解に繋げていく。

謝辞

本研究の一部は、平成 25 年度経済産業省委託事業「処分システム化学影響評価高度化開発、科研費若手研究(B) 研究課題番号 25820446「超深地層中の天然有機物の構造特性と錯生成能、そして、起源」、および、科研費基盤研究(C) 研究課題番号 24561046「有機ウラン骨格形成を利用したイオン液晶の合成」の助成を受けて行なわれた。

また、XAS 測定に際し、JAEA 岡本芳浩氏、和泉寿範氏に大変お世話になった。この場を借りてお礼申し上げる。

参考文献

1. McCarthy, J. F.; Zachara, J. M., Subsurface Transport of Contaminants - Mobile Colloids in the Subsurface Environment May Alter the Transport of Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, (5), 496-502.
2. Tipping, E., *Cation binding by humic substances*. Cambridge University Press: Cambridge, 2002.
3. Tipping, E., Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* **1998**, *4*, (1), 3-48.
4. Kinniburgh, D. G.; van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K.; Borkovec, M.; Benedetti, M. F.; Avena, M. J., Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surf. A* **1999**, *151*, (1-2), 147-166.

5. Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; Tipping, E., Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, (10), 2049-2059.
6. Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; van Riemsdijk, W. H.; Tipping, E., Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, (5), 958-971.
7. Terashima, M.; Nagao, S.; Iwatsuki, K.; Sasaki, Y.; Seida, Y.; Yoshikawa, H. In *Structural Characteristics of Deep Groundwater Humic Substances in Horonobe Area, Hokkaido, Japan*, 15th IHSS conference, Tenerife, Spain, 2010.6; Tenerife, Spain, 2010.6.
8. Thurman, E. M.; Malcolm, R. L., Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **1981**, *15*, (4), 463-466.
9. Saito, T.; Koopal, L. K.; van Riemsdijk, W. H.; Nagasaki, S.; Tanaka, S., Adsorption of humic acid on goethite: Isotherms, charge adjustments, and potential profiles. *Langmuir* **2004**, *20*, (3), 689-700.
10. Milne, C. J.; Kinniburgh, D. G.; de Wit, J. C. M.; van Riemsdijk, W. H.; Koopal, L. K., Analysis of Proton Binding by a Peat Humic-Acid Using a Simple Electrostatic Model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, (6), 1101-1112.
11. Manceau, A.; Matynia, A., The nature of Cu bonding to natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, (9), 2556-2580.

成果

1. 齊藤拓巳, 寺島元基, 「深部地下水中の腐植物質の錯生成能と化学構造」, 日本原子力学会 2013 年春の年会, 近畿大学, 2013.3.
2. 高瀬麻由, 齊藤拓巳, 田中 知, 「深部地下水由来の腐植物質の酸化還元特性と金属イオンの結合」, 日本原子力学会 2014 年春の大会, 東京都市大学, 2014.3.

* aoyagi.noboru@jaea.go.jp