

金属有機錯体形成に関わる有機物特性の圧力依存性について

Study on the relationships between organic complexation and water pressure.

岩月 輝希 [1]; 吉田 治生 [1]; 加藤 修 [2]; 今北 毅 [3]; 栗本 宜孝 [3]; 濱 克宏 [1]

Teruki Iwatsuki[1]; Haruo Yoshida[1]; Osamu Kato[2]; Tsuyoshi Imakita[3]; Yoshitaka Kurimoto[3]; Katsuhiko Hama[1]

[1] 原子力機構; [2] 神鋼; [3] コベルコ科研

[1] JAEA; [2] Kobe Steel; [3] KRI

はじめに

地下水中に微量に存在する金属元素は、溶存有機物と錯体を形成することにより、地質環境中での移行挙動が変化すると考えられている。本研究では、地下水試料採取時の圧力減少が溶存有機物の特性（凝集状態や錯体の形成能力など）に与える影響を理解することを目的として、複数の圧力条件下で金属イオンと溶存有機物の錯体形成について室内試験を行った。

岩種などによって溶存有機物の種類や濃度は異なり、その特性は地下水の化学条件（pH や競合イオン濃度）に依存して変化するだけでなく、擬似コロイドとしての物理化学的挙動も伴うことから、溶存有機物が金属元素に与える影響には、非常に複雑なプロセスやメカニズムが伴うと考えられている。この溶存有機物と金属イオンの錯体形成に関わるこれまでの研究事例では、大気圧下の室内試験により普遍的な反応プロセスやメカニズムの研究が行われてきた。しかしながら、地下深部の地下水は高圧環境下にあり、試料採取時の圧力減圧やそれに伴う溶存ガスの脱ガス、化学条件の変化などにより、溶存有機物の錯体形成に関わる特性が変化し得る可能性が考えられる。このため、原位置での地下水の採取から分析、室内試験に至る過程での溶存有機物の特性変化について確認したうえで、有機錯体として存在している金属元素の割合や化学条件に対する依存性について把握する必要がある。

実施内容

圧力試験には、神戸製鋼(株)で開発された「高圧下 in-situ 溶解度測定装置^{*}」を10MPaまでの加圧条件下での蛍光スペクトル、pH、酸化還元電位、温度の測定と試験溶液の限外ろ過が可能となるように改良して用いた。試験では、一般的に地下水中に存在する溶存有機物としてフミン酸（Aldrich HA）と、分析が比較的容易にできる鉄イオンを、地下水環境を模擬した化学条件下（室温、フミン酸濃度:10~100ppmTOC、鉄イオン:0.1~10ppm、pH:中性付近）で反応させ蛍光分析を行った。さらに限外ろ過（分画分子量:3000MV, 20,000MV）により有機錯体と金属イオンを分離して蛍光分析を行うことにより、3段階の圧力条件（0.5, 3, 10MPa:深度50~1,000mの地下水圧に相当）における有機錯体の割合の変化を測定した。なお、フミン酸と鉄イオンの錯体形成試験に先立ち、フミン酸は酸・アルカリ洗浄により精製し不純物を除去した後、元素組成、分子量分布、紫外可視吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、プロトン交換容量を測定し、従来の研究で用いられているフミン酸と比較して特異なものでないことを確認した。また、フミン酸のみを溶解させた試験溶液で加圧試験を行い、限外ろ過によりそれぞれの圧力条件におけるフミン酸の分子量分布を測定した。

結果・考察

精製フミン酸を用いて作成したフミン酸溶液について、3段階の圧力条件で限外ろ過を行った後、ろ液のフミン酸濃度の分析を行ったところ、試験に用いた溶液中のフミン酸分子は20,000MV以上が最も多く、次いで3,000~20,000MV、3,000MV以下となる分子量分布であった。また、圧力条件と分子量分布の測定結果から、0.5~10MPaの圧力変化ではフミン酸分子の凝集状態の変化は小さいと考えられた。次に、フミン酸溶液（10ppm）に鉄イオン（0.1~1.0ppm）を加え、各圧力条件下で錯体形成試験を行い、錯体形成していない鉄イオンの割合を推定するために、3,000MVで限外ろ過を行い鉄-フミン酸錯体と鉄イオンを分離し、ろ液の鉄イオン濃度分析を行った。その結果、一部の試験条件において圧力の増加とともに、ろ液の鉄イオン濃度が増加する傾向が認められ、フミン酸と鉄イオンの錯体形成においては、圧力によって鉄イオンとフミン酸の結合状態が変化し得る可能性が示唆された。この理由として、圧力変化に伴うフミン酸の構造特性や官能基特性の変化などが考えられる。詳細については、高圧条件下で分光学的手法により確認する必要がある。

今後、0.1~0.5MPa（室内試験時の大気圧~深度50mの地下水圧に相当）の圧力変化に伴うフミン酸の分子量分布、錯体形成能の変化の有無を確認し、原位置地下水を圧力開放して室内試験で使用するうえでの問題点を確認する。また、鉄イオン以外の金属元素も用いて、複数の化学条件下で試験を行い、有機物特性の圧力依存性について詳細を確認していく予定である。

* 山口ほか, in situ レーザ誘起蛍光分析法による高圧下溶解度評価手法, 神戸製鋼所, 神戸製鋼技法, Vol.53 No.3 (2003)