

# 幌延深部地下水中のフミン酸のプロトン化反応機構について

○紀室辰伍<sup>1</sup>、桐島陽<sup>1</sup>、秋山大輔<sup>1</sup>、佐藤修彰<sup>1</sup>、水野崇<sup>2</sup>、天野由記<sup>2</sup>、南條功<sup>3</sup>

1)東北大・多元研、2)原子力機構、3)原子力機構(現所属:(株)ダイヤコンサルタント)

北海道幌延町の深部地下水中に溶存しているフミン酸を IHSS(国際腐食物質学会)の定める IHSS 法で抽出し、電位差滴定法と熱量滴定法を組み合わせることで、プロトン化反応熱力学量を決定した。この深部フミン酸と IHSS が頒布する表層フミン酸の比較から、深部フミン酸の反応機構を考察した。

キーワード：フミン酸、プロトン化、深部地下水、熱量滴定、熱力学量

## 1. 緒言

現在日本では、原子力発電により発生した高レベル放射性廃棄物は地下 300m 以深に地層処分される計画となっている。その際廃棄物から溶出した放射性核種が、地下水中の天然有機物の一種であるフミン物質と錯生成することで移行が促進される可能性が指摘されており、フミン物質と金属イオンの錯生成を定量的に記述する試みがなされてきた。フミン物質は組成不均質性をもつ高分子電解質であり、その性質は起源や履歴によって大きく異なる。しかしながら、研究対象としては Aldrich や IHSS が頒布しているフミン物質が一般的に用いられ、実際に深部地下水中に溶存しているフミン物質を用いた研究は限られている。そこで本研究では、北海道幌延町の深度 350m 地下水中に溶存しているフミン物質を抽出し、プロトン化反応における熱力学量を求めることから表層のフミン酸と反応機構の比較を行った。

## 2. 実験

JAEA 幌延深地層研究センター地下 350m 東連絡坑道ポンプ座にて採取した地下水からフミン酸を抽出した。5%HCl で pH 調整した地下水を DAX-8 樹脂が充てんされたカラムに流速 45~70ml/min で計 3370 L 通水した。その後樹脂に吸着された有機物を NaOH で溶出し、凍結乾燥することにより粉末状のフミン酸・フルボ酸を得た。抽出したフミン酸・フルボ酸と IHSS から購入したフミン酸(Elliot Soil、Waskish Peat)、及び比較のための混合弱酸(安息香酸とフェノールの混合物)に対して電位差滴定と熱量滴定を行った。この電位差滴定により、フミン酸のプロトン化反応を記述したモデル式のパラメータを決定し見かけの平衡定数を導出、熱量滴定の結果と組み合わせることで反応熱力学量を決定した。また、寺島らが同様の手法で幌延の深度 250m 地下水から抽出したフミン酸[1]に対して電位差滴定を行った。

## 3. 結果と考察

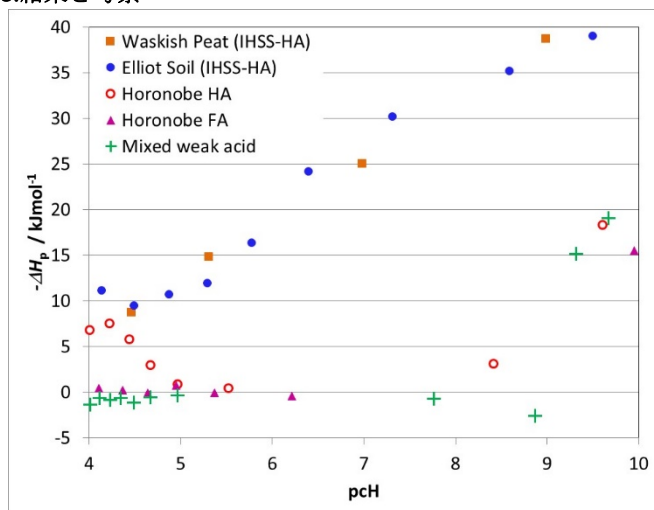


図 1 プロトン化エンタルピー比較

幌延の深度 350m 地下水から抽出したフミン酸・フルボ酸、IHSS の表層フミン酸 2 種及び混合弱酸の熱量滴定から決定したプロトン化反応エンタルピー( $\Delta H_p$ )を、溶液内のイオン強度を補正した真の水素イオン濃度の負の対数値(=pcH)に対してプロットした比較結果を図 1 に示す。この時、 $-\Delta H_p$ はプロトンと官能基の結合エネルギーを意味する。表層フミン酸 2 種の結合エネルギーは高分子電解質効果と組成不均質性によって、系内の pcH 上昇に伴い増加する。それに対して、幌延フミン酸は pcH<5 の領域では pcH の増加に伴い結合エネルギーが減少するが、pcH $\geq$ 5 の領域では幌延フミン酸・フルボ酸、混合弱酸の結合エネルギーがほぼ同等となった。この結果の解釈として、幌延フミン酸・フルボ酸と混合弱酸は概ね似た反応機構を有するが、pcH<5 では酸に不溶なフミン酸の凝集熱を反応エンタルピーとして評価してしまったことが考えられる。すなわち、酸解離反応においても IHSS の表層フミン酸と幌延フミン酸には反応機構に違いが存在し、幌延フミン酸は単

純有機酸に近い反応機構を有する。これは幌延フミン酸の起源による影響が強いためと考えられる。また、寺島らが深度 250m 地下水から抽出したフミン酸のプロトン化反応について見かけの平衡定数を記述するモデル式を適用したが、フェノール性水酸基のプロトン化をうまく記述することが出来なかった。地下 350m のフミン酸のプロトン化は同様のモデル式で問題なく記述できたため、地下水の深度がフミン酸の構造や反応機構に影響を与えている可能性が示唆された。今後は非水滴定法を用いて、フェノール性水酸基の容量を正確に決定することでプロトン化反応をより正確に記述することを目指す。

[1] 日本原子力研究開発機構<sup>1</sup> 平成 22 年度地層処分技術調査等委託費高レベル放射性廃棄物処分関連  
処分システム化学影響評価高度化開発報告書<sup>2</sup> (2011)