

## 中性子小角散乱による天然有機物の凝集構造評価

Aggregation structures of natural organic matters studied by  
small-angle neutron scattering

齊藤 拓巳<sup>1)</sup> 戸田賀奈子<sup>1)</sup> 元川 竜平<sup>2)</sup> 熊田 高之<sup>2)</sup>  
Takumi SAITO Kanako TODA Ryuhei MOTOKAWA Takayuki KUMADA

<sup>1)</sup> 東京大学 <sup>2)</sup> 原子力機構

### (概要)

本研究は、環境中において、放射性核種や重金属イオンの移行キャリアになりうる天然有機物の凝集構造を、中性子小角散乱を用いて明らかにする。起源の異なる複数の天然有機物に異なる多価金属イオンを添加した試料の小角散乱プロファイルの比較から、金属イオンの結合や高 pH(D)、高イオン強度といった極端な溶液条件が天然有機物の凝集構造へ与える影響を評価した。

**キーワード**：天然有機物質，腐植物質，凝集，錯生成

(1行あける)

### 1. 目的

天然有機物 (NOM) は、動植物、微生物の遺骸が分解縮合する過程で生成する安定な有機物の総称であり、その炭素骨格上に複数の活性な官能基を有していることから、環境中において、放射性核種や重金属イオンのキャリアになることが知られている [1]。近年、NOM が比較的低分子量の有機物や生体高分子を含む多様な有機物の集合体からなっていることが指摘されているが [2]、その凝集構造は不明である。特に、放射性廃棄物の地層処分の対象となる深部地下環境中の NOM については、その物理・化学的性質を含め、未解明の点が多い。

本研究では、中性子小角散乱を用いて、深部地下環境を含む、多様な環境から抽出された NOM の凝集構造を調べ、元素組成や分光学的データとの相関から、NOM の凝集構造のメカニズムを明らかにすることを目的とする。NOM の凝集構造は、金属イオンに対する活性な官能基の利用しやすさを決めるとともに、NOM の自体のキャリアとしての移行特性を決める。したがって、NOM の凝集メカニズムを明らかにすることで、放射性核種等の有害元素の環境動態の解明、及び、放射性廃棄物処分の安全評価の信頼性向上に貢献することが出来る。特に、2021 年度は、海水や高 pH といった極端な環境を対象にすると共に、放射性廃棄物処分場で建設材料、あるいは、バリア材料として多用されるセメントと NOM の相互作用によるナノ～メゾスケール構造の変化を評価した。後者は、近年、セメント系材料への有機物影響として着目されており [3]、SANS の適用は世界的に見ても画期的なものである。

NOM は、水溶液中で、サブ nm から  $\mu\text{m}$  に渡る階層的な凝集構造を示すことが想定され、また、その多分散性からも、中性子小角散乱 (SANS) の利用が不可欠である。また、本研究では、試料の濃度を大きくとれないため、非干渉性散乱の影響を低減させた低バックグラウンドの測定が必要であり、偏極中性子の利用が不可欠である。

### 2. 方法

SANS 測定は、JRR3 集光型偏極中性子超小角散乱装置 SANS-J-II において、室温で、2 mm 厚さの液体用石英セルを用いて行った。NOM 濃度は 2 g/L とし、試料の調整には  $\text{D}_2\text{O}$  溶媒を用い、異なる pH、支持電解質濃度の試料を作成することで、NOM の電荷量の変化が凝集構造に与える影響を調べた。試料の pH 調整は HCl と NaOH 溶液を用いて行い、支持電解質としては、NaCl 溶液 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) を用いた。海水や高 pH といった極端な環境下における NOM の凝集構造も明らかにするため、NOM として精製したアルドリッチフミン酸 (PAHA) を用いて、NaCl 濃度 500 mM の高イオン強度下、また pH 4, 6, 9, 13 における凝集構造の変化を調べた。なお、放射性廃棄物処分場の建設材料に用いられるセ

メント系材料は NOM と相互作用し、放射性核種の保持能力に影響を与える可能性がある。本実験では、セメント系材料の主なバインダーとして知られるカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の合成実験に、PAHA を添加し、C-S-H と共存する PAHA や、C-S-H の出発物質と共存する PAHA の凝集構造を明らかにするための予備試験も含めた。なお、本実験では C-S-H の合成時に重水を用いたため、以降 C-S-D と呼ぶ。水酸化カルシウムと非晶質シリカを出発物質とし、それらの重量に対し、0, 4, 15, 30% の比で PAHA を添加し、液固比 1:20 において、50°C、100 rpm で 10 日振盪させて生成物を得た。0, 4, 15% の PAHA 添加量においては C-S-D が生成した試料であり、30% においては水酸化カルシウムが残存している試料であった。

### 3. 結果及び考察

イオン強度 500mM における PAHA 溶液は、pD4, 6, において凝集・沈降したため測定対象から外した。pD 9, 13 に調整した PAHA 溶液の SANS プロファイルを図 1 に示す。高イオン強度である場合は、弱・高アルカリ環境における PAHA の凝集構造は低  $q$  領域にて若干の違いが認められた。一方、低イオン強度の条件において比較した酸性・中性領域の凝集構造と比較してその違いは僅少であり、比較的高い pD(H) 条件では、イオン強度の増加による PAHA の負電荷の遮蔽の効果が、海水と同程度のイオン強度においても、あまり大きくないことが示唆された。

C-S-D の合成試験から得られた生成物の SANS プロファイルを図 2 に示す。C-S-D が生成した PAHA 添加量 0, 4, 15% の試料においては、プロファイルの傾きや形状に大きな違いはなかった。C-S-D\_30PAHA は C-S-D が生成しておらず、C-S-D が生成した資料と比較してもプロファイルの形状に違いがあり、凝集構造が異なることが示唆された。なお、水酸化カルシウムと非晶質シリカの中性子散乱だけではないことが先行研究との比較から示唆され、PAHA とセメント材料の相互作用において現行では未確認の凝集構造を持つ生成物が存在することが本研究における SANS 測定から初めて明らかになった。

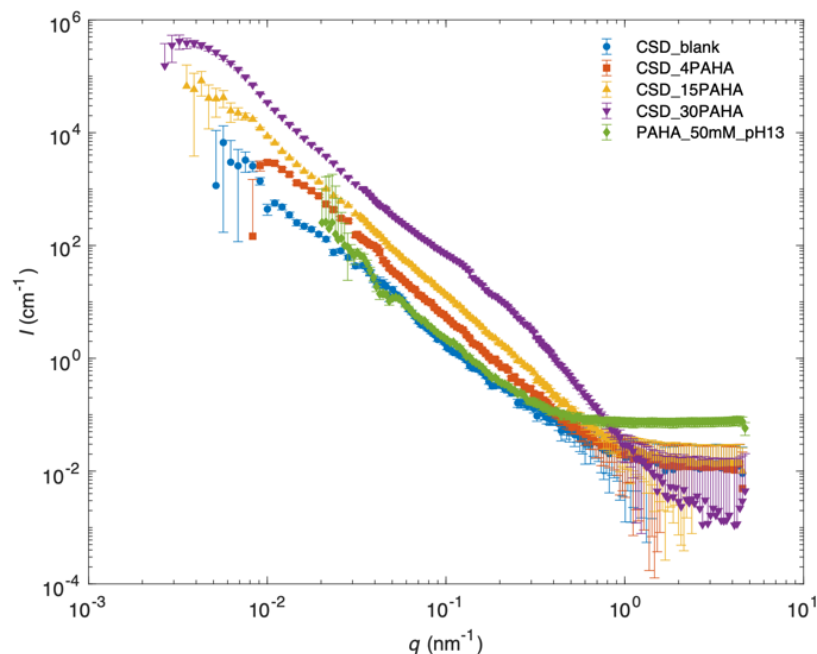


図 1. C-S-H の合成試験から得られた試料の SANS プロファイル。CSD\_blank, CSD\_4PAHA, CSD\_15PAHA, CSD\_30PAHA は、それぞれ、0, 4, 15, 30% PAHA を添加した CSD 合成試験の生成物を指す。

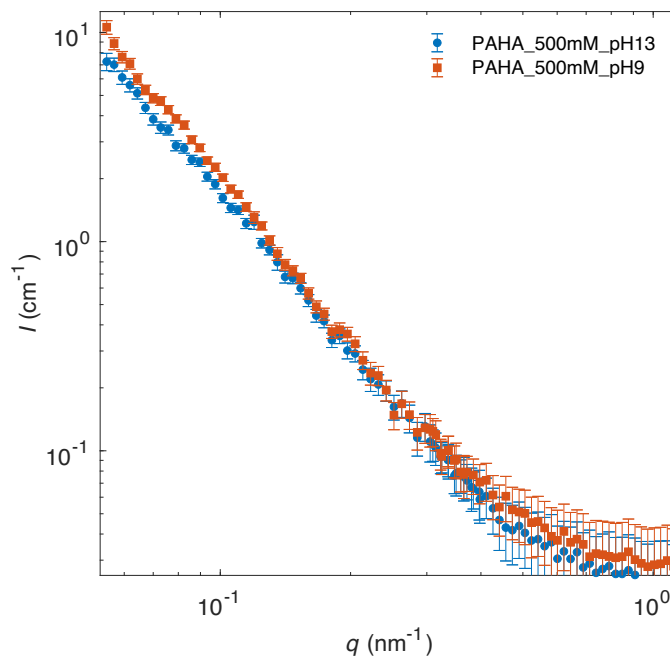


図2. 高イオン強度における,異なるpDのPAHAのSANSプロファイル. pD9とpD13の比較から,凝集形状の変化が示唆された.

#### 4. 引用(参照)文献等

- [1] J.F. Mccarthy, J.M. Zachara, Subsurface Transport of Contaminants - Mobile Colloids in the Subsurface Environment May Alter the Transport of Contaminants, Environ. Sci. Technol. 23(5) (1989) 496-502.
- [2] R. Sutton, G. Sposito, Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View, Environ. Sci. Technol. 39(23) (2005) 9009-9015.
- [3] L. Bouzouaid, B. Lothenbach, A. Fernandez-Martinez, C. Labbez, Portlandite solubility and  $\text{Ca}^{2+}$  activity in presence of gluconate and hexitols, Cem. Concr. Res. 149 (2021).