

Sn(IV) のベントナイト・岩石への吸着実験  
およびベントナイト中の拡散実験  
(研究報告)

1999年11月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33  
核燃料サイクル開発機構 東海事業所  
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Information Section,  
Administration Division,  
Tokai Works,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
1999

## Sn(IV)のペントナイト・岩石への吸着実験およびペントナイト中の拡散実験 (研究報告)

小田治恵\*, 池田孝夫\*\*, 柴田雅博\*

### 要 旨

ニアフィールドにおける核種移行評価において、ペントナイト中の核種の拡散挙動と、ペントナイト中および周辺岩盤中の吸着挙動に関するメカニズムを理解し、処分環境条件での分配係数・拡散係数を適切に設定する必要がある。本報告書では、地層処分システムの安全評価上、重要核種のひとつである Sn について、低酸素濃度条件下におけるペントナイト・岩石へのバッチ式吸着実験、ペントナイト中の拡散実験（乾燥密度：0.4, 1.0, 1.6 [g/cm<sup>3</sup>]）を行った。また、スメクタイトへの吸着実験およびスメクタイト・ペントナイトへ吸着した Sn の脱着試験を行い、ペントナイトへの吸着形態について考察を行った。

求められた分配係数は、ペントナイト 103~106 [ml/g]、凝灰岩 104~105 [ml/g]、花崗閃緑岩 103~105 [ml/g] であった。これらの実験結果に基づき、ペントナイトへの Sn の吸着挙動は、スメクタイトと黄鉄鉱への吸着反応が支配的なメカニズムであること、吸着挙動へ与える支配的な影響因子は pH であること、また、ペントナイトへ吸着した Sn は、固相内部へ取り込まれるなどの非可逆的な化学形態をとることを推定した。

ペントナイト中のみかけの拡散係数は乾燥密度 0.4, 1.0 [g/cm<sup>3</sup>] でそれぞれ  $10^{-13}$ ,  $10^{-14}$  [m<sup>2</sup>/sec] 程度と求まった。1.6 [g/cm<sup>3</sup>] ではより長期の実験が必要とされた。さらに、拡散プロファイルより、圧縮ペントナイト中の分配係数および間隙水中の溶解度を算出し、バッチ系での実測値との比較を行った。圧縮系での分配係数算出値はバッチ系での実測値よりも数桁低いことを確認した。一方、バッチ系での溶解度実測値と圧縮系で推定された溶解度とはほぼ一致した。

本研究は、圧縮ペントナイト中の Sn の吸着挙動がバッチ系とは異なる可能性を示すとともに、圧縮ペントナイト中の吸着・拡散のメカニズム解明にはまだ多くの課題が残されていることを指摘する。

\* 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 処分研究部

\*\* 日揮 株式会社

## **Experimental Studies for Sorption behavior of Tin on Bentonite and Rocks, and Diffusion behavior of Tin in Compacted Bentonite**

Chie Oda\* Takao Ikeda\*\* Masahiro Shibata\*

### **Abstract**

In the safety assessment for geological disposal of high-level radioactive wastes (HLW), distribution coefficients ( $K_d$ ) and diffusion coefficients of radionuclides are used to estimate the migration of radionuclides in a near-field of repository.  $^{126}\text{Sn}$  is one of the important nuclides for the safty assessment in Japan and its behavior under reopsitory conditions has not been understood.

This report provides the experimental informations for the sorption of Sn on bentonite, tuff and granodiorite, and the diffusion of Sn in a compacted bentonite. The  $K_d$  values of Sn on bentonite, tuff and granodiorite were determined by the batch-type sorption experiments as  $10^3 \sim 10^6$  [ml/g],  $10^4 \sim 10^5$  [ml/g] and  $10^3 \sim 10^5$  [ml/g], respectively. The sequential extraction experiments for adsorbed Sn on bentonite were also performed to investigate its desorption behavior. These experimental results indicated that the mechanisms of sorprion onto bentonite were dominated by the sorption reactions on smectite and pyrite and consisted of reversible and irreversible sorption on solid and stable fixation in solid. On the other hands, the apparent diffusion coefficients ( $D_a$ ) in compacted bentonite were measured by the diffusion experiments as  $10^{-13}$  [m<sup>2</sup>/sec] and  $10^{-14}$  [m<sup>2</sup>/sec] for dry densities of 0.4 [g/cm<sup>3</sup>] and 1.0 [g/cm<sup>3</sup>], respectively. Moreover, the  $K_d$  values in compacted bentonite were calculated according to the relationship with the measured  $D_a$  values, and the solubilities in the porewaters of compacted bentonite were calculated by use of the calculated  $K_d$  and the obtained diffusion plofiles. It is found that the derived solubilities almost agreed with the solubilities of amorphis  $\text{SnO}_2$ , reported by Amaya et al. (1997), however, the derived  $K_d$  values were lower than that measured from the batch-type sorption experiments.

---

\* Waste Isolation Research Division, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

\*\* JGC Corporation

## 目 次

<b>1. 本研究の背景.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ベントナイトへの収着実験.....</b>	<b>2</b>
2.1 実験条件 .....	2
2.2 実験方法 .....	2
2.2.1 試料調製.....	2
2.2.2 収着実験操作 .....	3
2.3 放射能の計測条件.....	3
2.3.1 計測方法 .....	3
2.3.2 計数誤差の取扱い.....	3
2.4 分配係数値の算出法 .....	4
2.5 結果とまとめ .....	5
2.5.1 収着実験結果と分配係数.....	5
2.5.2 容器壁への収着について .....	5
2.5.3 まとめ .....	5
2項の図表 .....	6-14
<b>3. 凝灰岩への収着実験.....</b>	<b>15</b>
3.1 実験条件 .....	15
3.2 実験方法 .....	15
3.2.1 試料調製.....	15
3.2.2 収着実験操作 .....	16
3.3 結果とまとめ .....	16
3.3.1 収着実験結果と分配係数.....	16
3.3.2 ブランク試験結果と容器壁への収着について .....	16
3.3.3 まとめ .....	16
3項の図表 .....	17-24
<b>4. 花崗閃緑岩への収着実験 .....</b>	<b>25</b>
4.1 実験条件 .....	25
4.2 実験方法 .....	25

4.2.1 試料調製 .....	25
4.2.2 収着実験操作 .....	25
4.3 結果とまとめ .....	26
4.3.1 収着実験結果と分配係数 .....	26
4.3.2 容器壁への収着について .....	26
4.3.3 まとめ .....	26
4項の図表 .....	27-33
5. ベントナイトへの収着挙動についての考察 .....	34
5.1 ベントナイト, 凝灰岩, 花崗閃緑岩への分配係数の比較 .....	34
5.2 スメクタイトへの収着挙動 .....	34
5.3 段階的抽出法 .....	35
5.5 まとめ .....	36
5項の図表 .....	37-47
6. 圧縮ベントナイト中の拡散実験 .....	48
6.1 実験条件 .....	48
6.2 実験方法 .....	48
6.2.1 塗布溶液の調製 .....	48
6.2.2 拡散実験操作 .....	49
6.2.3 拡散濃度プロファイルの作成 .....	49
6.3 見かけの拡散係数の導出 .....	50
6.4 実験結果 .....	51
6.4.1 検出下限値 .....	51
6.4.2 乾燥密度 0.4 [g/cm <sup>3</sup> ]での拡散 .....	51
6.4.3 乾燥密度 1.0 [g/cm <sup>3</sup> ]での拡散 .....	52
6.4.4 乾燥密度 1.6 [g/cm <sup>3</sup> ]での拡散（還元条件） .....	53
6.4.5 まとめ .....	53
6項の図表 .....	55-96
7. 拡散実験より考察される圧縮ベントナイト中の収着挙動について .....	97
7.1 拡散実験より推定される分配係数と溶解度 .....	97
7.2 分配係数, 溶解度の圧縮系とバッチ系との比較 .....	98
7項の図表 .....	100-101

8. 本研究のまとめと結論 .....	102
9. 謝辞 .....	103
10. 参考文献.....	104

Appendix-1 Sn, Zr の化学形態について .....	105
Appendix-2 Chiba et al.,(1998)の概要 .....	106

## 1. 本研究の背景

$^{126}\text{Sn}$  は半減期  $1 \times 10^5 [\text{y}]$  の  $\beta^-$  放出核種であり、高レベル放射性廃棄物の地層処分性能評価研究において重要となる核種の一つである（核燃料サイクル開発機構、1999）。ニアフィールドにおける核種移行解析評価には、信頼性の高い分配係数、拡散係数を設定する必要がある。しかしながら、処分環境条件における Sn の挙動を把握する上で重要な収着・拡散に関する知見・実験データは殆どなかった。このため核燃料サイクル開発機構では、1993 年から 1998 年にかけての日揮株式会社への委託業務および役務業務を通して、Sn の溶解度、収着、拡散に関する以下の研究を進めてきた。

- ・還元条件下での Sn の溶解度データ、熱力学データの取得
- ・処分環境下での Sn の溶解度および溶存化学種に関する研究
- ・緩衝材材料であるペントナイト、母岩の代表としての凝灰岩および花崗閃綠岩を処分環境要素として考慮し、これら 3 つの固相に対する Sn の収着データ取得
- ・ペントナイトへの Sn の収着挙動のメカニズム解明に関する研究
- ・緩衝材の仕様として考えられている圧縮ペントナイト中の拡散データ取得

これらの研究には、検出下限値の観点から RI  $^{113}\text{Sn}$  を用いた実験が必要であり、また、処分環境を模擬した条件設定という観点から低酸素濃度条件での実験が必要であり、さらに的確な実験データを得るための条件設定に多くの予備実験が必要であった。このため、関連する実験データは膨大な数におよぶと同時に、地層処分研究開発において非常に価値のあるものである。

本報告書では、1995 年～1998 年に実施された委託業務の研究成果（池田ほか、1995, 1996, 1997；池田・雨夜、1998）の一部および 1998 年度に新たに得られた実験成果を取りまとめ、データの透明性を図り、それを基に処分環境での Sn の収着・拡散挙動に関する知見を整理する。

## 2. ベントナイトへの吸着実験

ベントナイトへの吸着実験は、イオン強度、酸化還元電位、pH の影響を調べ、幅広い条件の下での分配係数の取得と、吸着機構の解明を目的として行った。また、実験条件の設定にあたっては、予察試験により有意な分配係数が取得される条件を検討した上で行った。予察試験結果については、池田ほか（1995, 1997）に記されている。

### 2.1 実験条件

表 2-1 に実験条件を示す。実験操作は Ar (99.999%) ベースの雰囲気制御下で行つた（O<sub>2</sub>濃度:<1ppm, CO<sub>2</sub>濃度:<1ppm）。固相はベントナイト（山形県月布鉱山産、クニゲル V1：クニミネ工業株）を用いた。固相の粒度は調整せずに用いた。ベントナイトの鉱物組成、化学分析値および比表面積を表 2-2 に示す。

液相はイオン強度をパラメータとし、ベントナイトと 0.1M-NaCl 水溶液あるいは 0.01M-NaCl 水溶液の平衡液を用いた。また、還元条件と非還元条件（ここでは、低酸素濃度条件下ではあるが還元剤による Eh 調整を行わない条件を意味する）の影響をみるために、還元条件の実験には還元剤として 1M-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（亜ニチオン酸ナトリウム）水溶液を用い、酸化還元電位、Eh を -300 [mV vs.SHE] 以下となるように調整した。非還元条件では Eh 調整を行わなかった。また、HCl, NaOH 水溶液を用いて pH を 6, 9, 11 に調整した。

液固比は 10,000 [ml/g] とし、実験期間は 1 ヶ月間あるいは 2 ヶ月、温度は 25°C 前後の室温とした。

Sn の初期濃度は、溶解度未満であることを前提に、pH 6, 9 の試験では  $1 \times 10^{-3}$  [M] 以下、pH 11 では  $1 \times 10^{-6}$  [M] 以下とした。吸着試験の再現性は 2 回とした。

### 2.2 実験方法

全体の実験フローを図 2-1, 図 2-2 に示す。なお、Eh 測定は表 2-3 の操作に従つた。

#### 2.2.1 試料調製

##### (1) 試験溶液作成

脱気蒸留水で調整した 0.1 M-NaCl 水溶液あるいは 0.01M-NaCl 水溶液とベントナイトを、液固比 10,000 [ml/g] で 1~3 ヶ月間浸漬させた。還元条件の試料については、1M-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を添加して酸化還元電位、Eh を -300 [mV vs.SHE] 以下に調整した。この時、還元剤の 1 回の添加量が 0.001M 以下に相当するようにした。浸漬期間中は、所期の Eh, pH を維持するために、一定期間毎に Eh 調整（還元条件のみ）と HCl, NaOH 水溶液を用いた pH 調整を行つた。

固液分離には分画分子量 10,000 での限外ろ過を行い、そのろ液を試験溶液とした。試験溶液の化学組成を ICP, AAS, IC, TOC 分析によって分析した。試験溶液の化学分析結果を表 2-4 に示す。

液固比は 10,000 [ml/g]とし、実験期間は 1 ヶ月間あるいは 2 ヶ月、温度は 25°C 前後の室温とした。Sn の初期濃度は、溶解度未満であることを前提に、pH6, 9 の試験では  $1 \times 10^{-8}$  [M]以下、pH 11 では  $1 \times 10^{-6}$  [M]以下とした。

## (2) ストック溶液、pH 調整液の作成

使用した Sn の RI 原液の仕様を表 2-5 に、作成したストック溶液の仕様を表 2-6 示す。

ストック溶液は、6M-HCl を用いて RI 原液より調製した。ストック溶液の放射能計測は 2-3 項に従った。また、実験に用いる NaOH 水溶液は、二酸化炭素の混入を防ぐため雰囲気制御下にて金属ナトリウムから調製した。

### 2.2.2 収着実験操作

固相は雰囲気制御グローブボックス内で 1 ヶ月以上放置したものを用いた。

テフロン(PFA)容器 (100 [ml]容量) に試験溶液 100 [ml]とベントナイト 10 [mg]を入れ混合し、試験溶液作成時と同様に Eh, pH 調整を行いながら 1 ヶ月間放置した。混合液に、<sup>113</sup>Sn を含む Sn のストック溶液を所期の濃度になるように添加し、また所期の pH (6, 9, 11), Eh (還元条件の試料のみ:-300 [mV vs.SHE]以下)を維持すべく必要に応じて pH, Eh 調整を行った。この時、還元剤の 1 回の添加量が 0.001M 以下に相当するようにした。添加試薬の量については、池田ほか (1995, 1997) に記されている。試験期間中は週 2 回の頻度で試料を手で振とうした。

1~2 ヶ月間経過後の試料を 2 [ml]づつ 3 回分取りし、分画分子量 10,000 のフィルタによる限外ろ過を行った。このとき、はじめの 2 回のろ液でフィルターを洗浄ろ過し、3 回目のろ液について放射能測定した。放射能測定に係わる操作は 2.3 項に従った。ろ液の放射能測定値から液相中の Sn 濃度を求め、2.4 項に従って分配係数(Kd)を算出した。

## 2.3 放射能の計測条件

### 2.3.1 計測方法

表 2-7 に放射能計測条件を示す。放射能の計測は、<sup>113</sup>Sn—<sup>113m</sup>In の放射平衡状態になる 1 日以上 (<sup>113m</sup>In の半減期 1.7 時間の 10 倍以上) 放置した後、井戸型 Na I (Tl) シンチレーションカウンタ(Aloka 製、ARC-300)を用いて <sup>113m</sup>In ( $\gamma$  線エネルギー: 0.392 [Mev], 放出率: 64%) を最大 90 分間測定した。

### 2.3.2 計数誤差の取り扱い

R I 試験では、試料中の放射能量が少ないため、計数誤差の取り扱いが必要である。誤差の取り扱いは下式に従った。

$$\sigma = N^{-1/2}$$

N : 放射能の全計数値

$N^{-1/2}$  : 計数誤差 $\sigma$  : 標準偏差

したがって、測定時間  $t$  分の計数率は次のような誤差を伴う。

$$N/t \pm N^{-1/2}/t$$

また、濃度等の算出では誤差を伴う四則計算が必要となる。その誤差計算は次の一般的な統計的取扱い法に従った。

$$(A \pm \sigma_A) + (B \pm \sigma_B) = (A+B) \pm (\sigma_A^2 + \sigma_B^2)^{1/2}$$

$$(A \pm \sigma_A) - (B \pm \sigma_B) = (A-B) \pm (\sigma_A^2 + \sigma_B^2)^{1/2}$$

$$(A \pm \sigma_A) \times (B \pm \sigma_B) = (A \times B) \pm (A \times B) \{ (\sigma_A/A)^2 + (\sigma_B/B)^2 \}^{1/2}$$

$$(A \pm \sigma_A) / (B \pm \sigma_B) = (A/B) \pm (A/B) \{ (\sigma_A/A)^2 + (\sigma_B/B)^2 \}^{1/2}$$

$\sigma_A, \sigma_B$  : 量 A, B の標準偏差

また、検出限界の計数率  $n_{DL}$  [cpm]は、次式から求めた。

$$n_{DL} = 3/2 \{ 3/t_s + \{ (3/t_s)^2 + 4n_b (1/t_s + 1/t_b) \}^{1/2} \}$$

ただし、 $n_b$  はバックグラウンド計数率 [cpm],  $t_s, t_b$  はそれぞれ試料とバックグラウンドの測定時間 [分]である。

## 2.4 分配係数値の算出法

分配係数 ( $K_d$ ) を次式より求めた。

$$K_d = \frac{(C_0 - C_1)}{C_1} \times \frac{V}{M}$$

$K_d$  : 分配係数 [ml/g]

M : 固相乾燥重量 [g]

V : 試験溶液液量 [ml]

$C_0$  : 初期液相中放射能濃 [Bq/ml]

$C_1$  : 固相分離後の液相中放射能濃度 [Bq/ml]

なお、試験期間中の放射能の減衰が無視できないので、全ての液相中放射能濃度をある基準日に減衰補正した値を用いて計算をした。

## 2.5 結果とまとめ

### 2.5.1 収着実験結果と分配係数

表 2-8 にペントナイトへの収着実験結果と求められた分配係数を記す。イオン強度の算出には、操作中の S 試薬添加量を考慮した。さらに、分配係数のイオン強度、pH 依存性などについて図 2-3 にまとめた。分配係数は、pH9, pH11 においては酸化還元条件、イオン強度、初期濃度の条件に依存せず pH 每にほぼ同じ値を示し、pH9 での分配係数は pH11 での値よりも 1~2 衍高かった。pH6 においては、最終的な pH 測定値にばらつきがみられるため分配係数への酸化還元電位やイオン強度の影響を断定することはできないが、それらへの分配係数の依存性は 1 衍以内であった。全体的にみると、分配係数は還元電位やイオン強度よりも pH への依存性が大きく、 $10^6 \sim 10^3$  [ml/g] の範囲で中性領域からアルカリ領域にかけて低下することが判った。

### 2.5.2 容器壁への収着について

液相濃度の損失は、初期の Sn 濃度が溶解度未満であることより、ペントナイトおよび容器壁などへの収着によるものと考えられる。しかし、ペントナイトが共存する場合には容器壁への収着分がないことが収着実験後の容器の洗浄によって確認された（池田ほか、1997）。

### 2.5.3 まとめ

ペントナイトへの分配係数は、pH が上昇するにつれて減少し、この pH 依存性が酸化還元電位やイオン強度の影響よりも支配的であった。

表2-1 霧囲気制御下におけるペントナイトへのSnの吸着実験条件

固相	ペントナイト (ケネルW1)		
液相	0.1M-NaCl/ ペントナイト平衡液	0.01M-NaCl/ ペントナイト平衡液	
液固比	10,000[mL/g]		
初期Sn濃度	9E-09 [M]	7E-09 [M]	1E-06 [M]
pH	6, 9, 11		11
酸化還元条件	還元条件*	非還元条件	
実験期間	1ヶ月		2ヶ月
再現性	2回		

\* 還元剤(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-0.01[M]) の添加量を0.001[M]以下/1回とする。

表 2-2 ベントナイト, 岩石の産地, 鉱物組成, 化学分析値

固相の種類	ベントナイト	凝灰岩	花崗閃綠岩	
産 地	山形県月布鉱山 クニゲルV1 (クニミネ工業)	岐阜県東濃鉱山	群馬県沢入産	
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	10	57	0.7	
主な鉱物組成	スメクタイト46-49% 石英 0.5-0.7% 玉隨 37-38% 斜長石 2.7-5.5% 方解石 2.1-2.6% ドロマイト 2.0-3.8% 方沸石 3.0-3.5% 黄鉄鉱 0.5-0.7%	斜長石 スメクタイト クリフチライト ヒューランタイト 石英 カオリナイト 黒雲母 石膏 黄鉄鉱 カリウム長石 イライト 絹雲母 緑泥岩 角閃石 方解石	石英 30.8% 斜長石 39.2% カリウム長石 24.5% 黒雲母 4.32% 緑泥岩 0.3% リン灰石 0.1%	
化 学 組 成	SiO <sub>2</sub> (%) TiO <sub>2</sub> (%) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) FeO (%) MnO (%) MgO (%) CaO (%) Na <sub>2</sub> O (%) K <sub>2</sub> O (%) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%) H <sub>2</sub> O(-) (%) H <sub>2</sub> O(+) (ppm) S (ppm) C (ppm) CO <sub>2</sub> (ppm)	70.7 0.20 13.8 1.49 0.62 0.22 2.26 2.30 2.56 0.33 0.05 — — 2900 — 22000	70.10 0.45 11.30 2.55 2.00 0.03 1.11 1.09 1.14 1.63 0.06 0.07 7.04 7300 5700 <100	73.92 0.31 12.21 0.16 2.38 0.07 0.89 1.66 2.89 3.90 0.10 0.02 0.83 80 270 500
出 典	(1), (2)	(2), (3)	(2), (3)	

(1)伊藤ら：「ベントナイトの鉱物組成」、原子力学会誌, 36(11), p63-66(1994)

(2)動燃事業団, PNC TN8410 94-395

(3)動燃事業団, PNC PN8410 92-198

表 2-3 酸化還元電位(E h)の測定方法

項目	測定方法
電極の正常確認	<p>①純水で作成したORP標準液（中性リン酸塩にキンヒドロンを加えたもの）に30分間電極を差し込んでおく。</p> <p>②ORP値が<math>89.0 \pm 20\text{mV}</math>（温度<math>25^\circ\text{C}</math>の時）であれば電極は正常に機能しているといえる。もし前述の値を超える場合は、電極の洗浄を行い、再度ORP標準液でORP値の確認を行う。</p>
測定器の安定確認	<p>③金属（ORP）電極を、1回につき約<math>20\text{ml}</math>の純水（脱気水）で10回位洗浄する。</p> <p>④よく洗浄したプラスチック容器等に純水（脱気水）約<math>20\text{ml}</math>を入れ、30分間電極を差し込んでE h 値を測定する。純水の測定値が<math>190 \pm 100\text{mV}</math>（水温<math>20^\circ\text{C}</math>のとき：対S. H. Eで<math>295 \pm 100\text{mV}</math>位）であれば、測定器は安定していると思われる所以、測定したい試料の測定を行う。測定値が上記の値でなかった場合、測定器をしばらく静置した後、③からの操作を繰り返す。</p>
試料測定	<p>⑤上記により安定していることを確認した後、あらかじめろ過しておいた試料を攪拌後30分間静置し、E h 値を測定する。</p> <p>⑥測定後、電極を1回につき約<math>20\text{ml}</math>の純水（脱気水）で10回位洗浄する。</p> <p>⑦他の試料も⑤、⑥の操作を繰り返して測定を行う。</p> <p>⑧測定が終了したら電極を純水（脱気水）でよく洗浄し、保護キャップをつけて保管しておく。</p>

表 2-4 ベントナイトの平衡液化学組成分析値

実験条件	ベントナイト+0.1M-NaCl 液固比：10,000[mL/g]			ベントナイト+0.1M-NaCl 液固比：10,000[mL/g]			ベントナイト+0.01M-NaCl 液固比：10,000[mL/g]			
	還元条件			非還元条件			非還元条件			
	添加Sn濃度：9E-09[M] pH 6 pH 9 pH11			添加Sn濃度：9E-09[M] pH 6 pH 9 pH11			添加Sn濃度：7E-09[M] pH 6 pH 9 pH11		1E-06[M] pH11	
	Fe	0.47	0.64	0.29	0.19	0.14	0.18	0.1	0.15	<0.1
測定元素 単位：ppm										
Si	3.3	6.5	2.5	2.3	1.3	0.6	1.48	3.39	0.37	3.6
Al	1	2.3	1.3	0.6	0.4	0.6	0.44	1.24	<0.1	1.8
Mg	0.5	0.7	0.3	0.4	0.4	0.1	0.53	0.54	0.1	0.3
Ca	1.1	1.1	0.9	1.2	1	1	1.87	1.62	1.45	0.6
K	3.5	2.7	1.5	1.5	1.3	1.6	0.37	0.41	0.36	<0.1
SO <sub>4</sub> 2-	10.9	16.9	27	<0.1	<0.1	<0.1	0.23	0.31	0.34	<0.1
無機炭素(as C)*	-	-	-	-	-	-	0.13	0.86	0.79	-
pH	6.3	9.3	10.9	5.8	9.1	10.9	6.1	8.9	10.9	10.9
Eh [mV vs. SHE ]	-335	-536	-589	217	214	203	312	315	240	195

\* グローブボックスより搬出後、30分以内に測定

表2-5 使用したRI原液の仕様

試験条件	0.01M-NaCl, Sn濃度<1E-08 [M]	その他
販売会社	セティカンハ <sup>®</sup> ニーリミテッド <sup>®</sup> (LMRI製)	
品番	SN113-ELSL50	
化学形	SnCl4	
溶液	6M-HCl	
検定日（基準日）	1994/9/5	1996/11/18
放射能濃度	6.1E+06 [Bq/ml]	9.0E+06 [Bq/ml]
Sn濃度	2.9E-04 [M]	1.1E-03 [M]
比放射能	2.1E+13 [Bq/mol]	8.2E+12 [Bq/mol]

表2-6 Snストック溶液の仕様

試験条件	0.01M-NaCl, Sn濃度<1E-08 [M]	0.01M-NaCl, Sn濃度 1E-06 [M]	0.1M-NaCl
測定日（基準日）	1994/9/28	1996/12/1	1996/12/1
放射能濃度	1.6E+05 [Bq/ml]	5.1E+06 [Bq/ml]	3.7E+04 [Bq/ml]
Sn濃度	7.3E-06 [M]	1.1E-03 [M]	8.0E-06 [M]
比放射能	2.2E+13 [Bq/mol]	4.7E+12 [Bq/mol]	4.7E+12 [Bq/mol]

表2-7 放射能計測条件

検出器	井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンタ Aloka製 ARC-300
測定時間	最大120分間
バックグラウンド	14.2cpm (測定時間90分)
検出限界係数率	1.7cpm/2ml (0.25Bq/2ml)

表 2-8 ベントナイトへの吸着試験結果

試験溶液	還元剤	液固比 (ml/g)	反応期間	初期Sn濃度 (M)	測定結果				
					Sn濃度 (M)	イオン 強度	pH	Eh * (mV)	分配係数 (ml/g)
0.1M-NaCl	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0.002~ 0.004(mol/l)	9,900- 10,000	1ヶ月	9E-09	1.3E-10	0.12	5.9	-338	6.6E+05
					6.9E-11		5.8	-346	1.1E+06
					8.2E-11		8.7	-507	1.0E+06
					1.1E-09		9.2	-516	1.3E+05
					5.1E-09		11.0	-577	6.7E+03
					3.7E-09		11.2	-605	1.3E+04
0.1M-NaCl	非還元条件	8,900- 10,000	1ヶ月	9E-09	3.2E-11	0.11	6.4	217	2.3E+06
					3.1E-11		6.4	250	2.7E+06
					3.2E-10		8.7	229	2.3E+05
					3.0E-10		9.2	228	2.7E+05
					4.5E-09		11.1	220	9.0E+03
					5.3E-09		11.2	210	5.7E+03
0.01M-NaCl	非還元条件	9,100- 10,000	2ヶ月	7E-09	1.6E-10	0.03	5.3	未測定	4.0E+05
					2.2E-10		5.4	未測定	2.9E+05
					3.8E-10		8.8	未測定	1.8E+05
					5.6E-10		8.9	未測定	1.1E+05
					1.2E-10		9.0	未測定	5.6E+05
					1.8E-09		10.8	未測定	3.0E+04
					2.0E-09		10.8	未測定	2.5E+04
0.01M-NaCl	非還元条件	10,000	1ヶ月	1E-06	6.4E-07	0.03	10.9	219	6.8E+03
					6.1E-07		11.0	219	7.3E+03

\* Eh vs. SHE

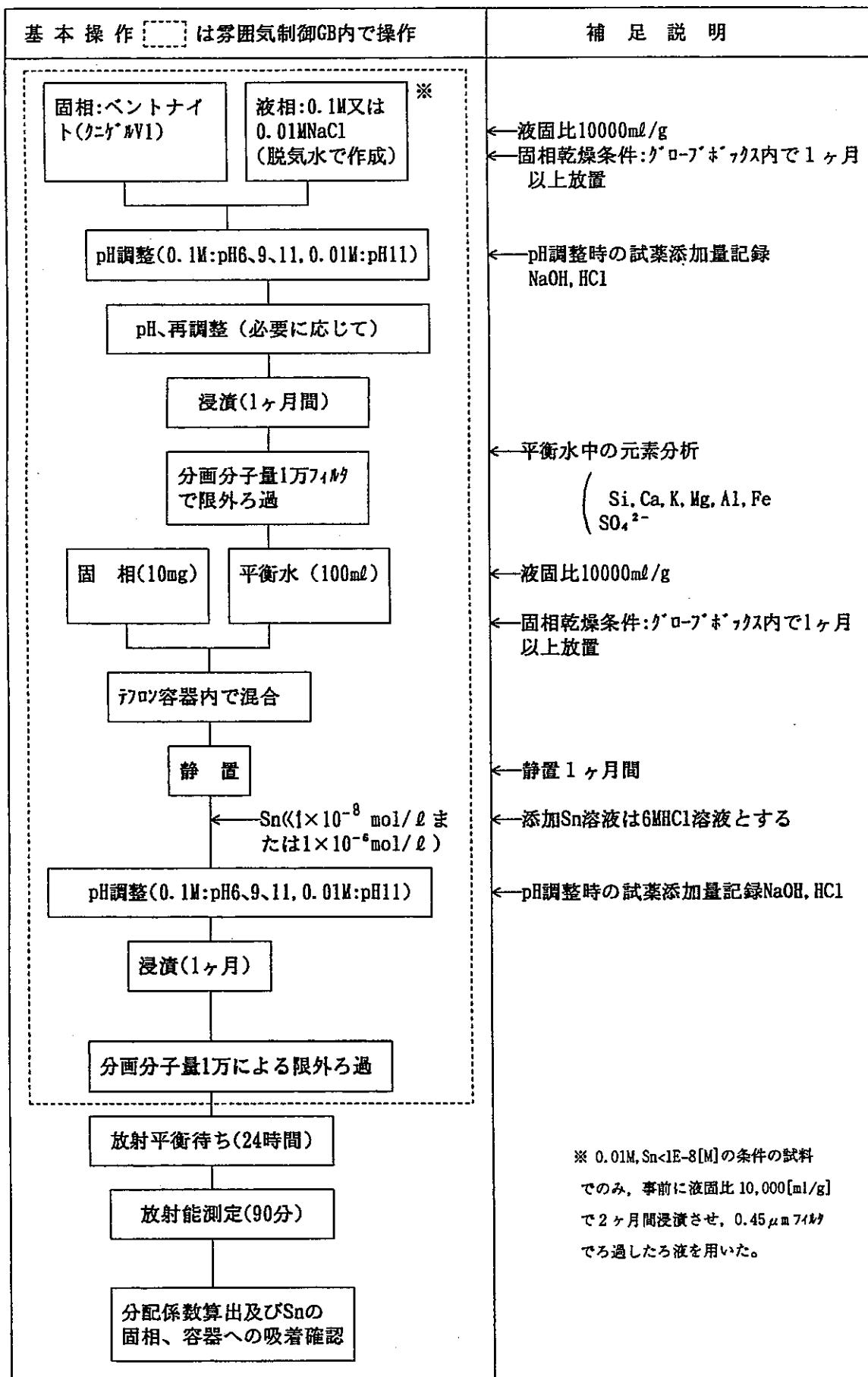


図2-1 ベントナイトへのSnの吸着実験操作(非還元条件)

基本操作	補足説明
<p>固相:ベントナイト(クニゲルV1)</p> <p>液相:0.1MNaCl (脱気水で作成)</p> <p>pH調整(0.1M:pH6、9、11, 0.01M:pH11) Eh調整(-300±100mV)</p> <p>pH、Eh再調整(必要に応じて)</p> <p>浸漬(1ヶ月間)</p> <p>分画分子量1万フィルタ で限外ろ過</p> <p>固 相(10mg) 平衡水 (100ml)</p> <p>テフロン容器内で混合</p> <p>静 置</p> <p>Sn(<math>9 \times 10^{-9}</math> mol/l)</p> <p>pH調整(0.1M:pH6、9、11, 0.01M:pH11) Eh調整(-300±100mV)</p> <p>浸漬(1ヶ月)</p> <p>分画分子量1万による限外ろ過</p> <p>放射平衡待ち(24時間)</p> <p>放射能測定(90分)</p> <p>分配係数算出、pH及びEh測定、Snの 固相、容器への吸着確認</p>	<p>←液固比1000ml/g</p> <p>←固相乾燥条件:グローブボックス内で1ヶ月以上放置</p> <p>←Eh調整 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (条件:-300±100mV、1回の添加量0.001M)</p> <p>←pH調整時の試薬添加量記録 NaOH、HCl</p> <p>←平衡水中の元素分析 (Si, Ca, K, Mg, Al, Fe SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</p> <p>←液固比1000ml/g</p> <p>←固相乾燥条件:グローブボックス内で1ヶ月以上放置</p> <p>←静置 1ヶ月間</p> <p>←添加Sn溶液は6MHCl溶液とする</p> <p>←Eh調整 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (条件:-300±100mV、1回の添加量0.001M)</p> <p>←pH調整時の試薬添加量記録 NaOH、HCl</p>

図 2-2 ベントナイトへの Sn の吸着実験操作 (還元条件)

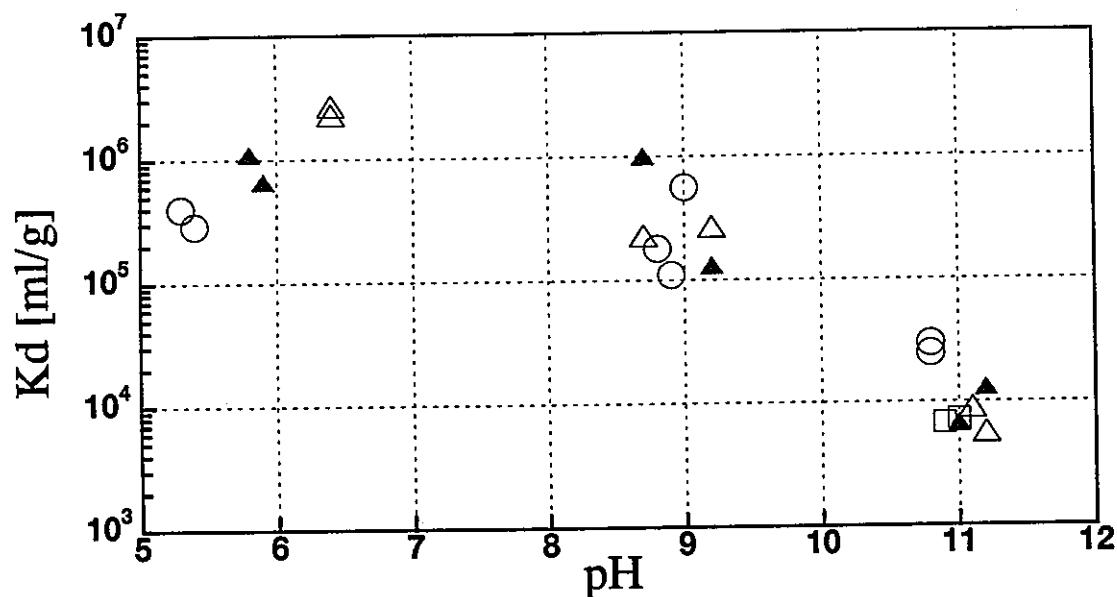


図 2-3 ベントナイトへのSnの分配係数測定値

- BENTONITE-0.01M-NonReducing
- BENTONITE-0.01M-NonReducing-10-06M
- △ BENTONITE-0.1M-NonReducing
- ▲ BENTONITE-0.1M-Reducing

### 3. 凝灰岩への吸着実験

#### 3.1 実験条件

表 3-1 に実験条件を示す。操作は Ar (99.999%) ベースの雰囲気制御下 (O<sub>2</sub>濃度:< 1 ppm, CO<sub>2</sub>濃度:< 1 ppm) で行った。

固相は凝灰岩(岐阜県東濃鉱山産)を用いた。固相の粒度を 75~335 [ $\mu\text{m}$ ]に調整した。凝灰岩の鉱物組成、化学分析値および比表面積を表 2-2 (2 項) に示す。

液相は凝灰岩と 0.1M-NaCl 水溶液の平衡液を用いた。還元剤として 1M-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (亜ニチオン酸ナトリウム) 水溶液を用い、酸化還元電位、Eh を-300 [mV vs.SHE]以下となるように調整した。また、HCl, NaOH 水溶液を用いて pH を 6, 9, 11 に調整した。

液固比は 10,000 [ml/g]とし、実験期間は 1 ヶ月間、温度は 25°C 前後の室温とした。

Sn の初期濃度は、溶解度未満である  $1 \times 10^{-8}$  [M]とした。

上記の実験条件は予察試験により決定した (池田ほか, 1996)。

なお、プランク試験を上記の凝灰岩平衡水を用いて実施した。吸着試験及びプランク試験の再現性は 2 回とした。

#### 3.2 実験方法

全体の実験フローを図 3-1 に示す。なお、Eh 測定は表 2-3 の操作に従った。

##### 3.2.1 試料調製

###### (1) 試験溶液作成

雰囲気制御下(Ar ガス雰囲気)で脱気蒸留水で調整した 0.1 M-NaCl 水溶液と凝灰岩を、液固比 10,000 [ml/g]で 1 ヶ月間浸漬させた。1M-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, HCl, NaOH 水溶液を用いた pH, Eh 調整を 1 週間に 1 回の頻度で行った。固液分離には分画分子量 10,000 での限外ろ過を行った。試験溶液の化学組成を ICP, AAS, IC, TOC 分析によって分析した。試験溶液の化学分析結果を表 3-2 に示す。固液分離までの操作を全て雰囲気制御下にて行った。

###### (2) ストック溶液、pH 調整液の作成

使用した Sn の RI 原液の仕様を表 3-3 に、作成したストック溶液の仕様を表 3-4 示す。

ストック溶液の作成方法を図 3-2 に示す。ここでは、原液に含まれる塩化物を取り除くための操作を経ている。またストック溶液は、①溶液の酸濃度が高いことによる添加時に生じる液相の pH 変化、②Sn の溶解度を考慮した元素濃度、③実験終始の濃度変化を考慮した上で分配係数が確定できるよう核種濃度を検討し調製した。放射能計測は 2.3 項に従った。

また、実験に用いる NaOH 水溶液は、二酸化炭素の混入を防ぐため雰囲気制御下にて金属ナトリウムから調製した。

### 3.2.2 収着実験操作

テフロン(PFA)容器（100 [ml]容量）に試験溶液 100 [ml]と固相 10 [mg]を入れ混合し、試験溶液作成時と同様に Eh, pH 調整を行いながら、1ヶ月間放置した。混合液に、<sup>113</sup>Sn を含む Sn のストック溶液を所期の濃度になるように添加し、また所期の pH (6, 9, 11), Eh (-300 [mV vs.SHE] 以下)を維持すべく必要に応じて pH, Eh 調整を行った。この時、還元剤の 1 回の添加量が 0.001M 以下に相当するようにした。添加試薬の量やそれによる主要イオンの濃度変化については、池田ほか (1996) に記されている。プランク試験操作についても収着実験と同様の操作を経た。試験期間中は週 2 回の頻度で試料を手で振とうした。

1 ヶ月間経過後の試料を 1 [ml]づつ 3 回分取り、分画分子量 10,000 のフィルタによる限外ろ過を行った。このとき、はじめの 2 回のろ液でフィルターを洗浄ろ過し、3 回目のろ液について放射能測定した。放射能測定に係わる操作は 2.3 項に従った。

プランク試験についても同様に行なった。それぞれのろ液の放射能測定値から液相中の Sn 濃度を求め、2.4 項に従って分配係数(Kd)を算出した。

なお、固液分離までのすべての操作を雰囲気制御下にて行った。

## 3.3 結果とまとめ

### 3.3.1 収着実験結果と分配係数

表 3-5 に凝灰岩への収着実験結果と求められた分配係数を記す。分配係数は、pH6 から pH11 へと高くなるにつれて低下する傾向を示した。これら分配係数値はベントナイトへの分配係数測定値とほぼ同じ程度であった。凝灰岩とベントナイトの鉱物組成が類似していることから、両固相への Sn の収着挙動が同様の反応によって支配されている可能性が示唆される。

### 3.3.2 プランク試験結果と容器壁への収着について

表 3-6 にプランク試験結果を示す。液相濃度の損失は、初期の Sn 濃度が溶解度未満であることより、容器壁などへの収着によるものと考えられる。従って、容器壁などへの収着割合は、pH6 で 90% 程度、pH9 で 60~70%, pH11 では 79~87% であった。一方、2 項での考察と同様に、凝灰岩が共存している場合には容器壁への収着は認められないことが、収着実験後の容器の洗浄によって確認された (池田ほか, 1996)。

### 3.3.3 まとめ

凝灰岩への分配係数は、pH が上昇するにつれて減少し、ベントナイトへの場合とほぼ同様な値であった。求まった分配係数は以下のとおりである。

表 3-7 凝灰岩への Sn の分配係数測定結果

	pH 6	pH 9	pH 11
分配係数 [ml/g]	(5.3~9.4) × 10 <sup>3</sup>	(1.4~1.7) × 10 <sup>3</sup>	2.3 × 10 <sup>4</sup>

表 3-1 岩石への Sn の吸着試験試験条件

固 相	凝灰岩	ブ ラン ク
液 相	0.1M NaCl 溶液 + 凝灰岩の平衡水 (液固比:10000ml/g)	
液 固 比	1 0 0 0 0 ml/g	
イオン強度	1 点 (0.1M NaCl)	1 点 (0.1M NaCl)
p H調整	3 点 (pH 6、9、11)	
E h調整	0.01M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 以下 (1回の添加量は0.001Mとする)	
添加 Sn 濃度	溶解度以下(<1×10 <sup>-8</sup> mol/l)	
浸漬期間	1 ヶ月	
再現性	2 回	
試料数	6 個	6 個

\*添加 Sn は、アルカリ溶液 (Cl<sup>-</sup>フリー) とする。

表3-2 凝灰岩の平衡水の化学組成

測定元素	F e	S i	A l	M g	C a	K	S O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H C O <sub>3</sub> <sup>-</sup> 換算 (ppm) as C	p H	導電率 (mS/cm)	E h (SHEmV)	
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)				
0.1M NaCl +凝灰岩 平衡水	pH6	0.3	0.7	0.3	<0.1	3.2	7.3	15.3	<0.5 <0.1	6.2	11.1	-412
	pH9	0.1	0.4	0.3	<0.1	3.6	5.9	15.3	<0.5 <0.1	8.8	11.0	-530
	pH11	0.1	0.6	0.4	<0.1	2.4	14.4	52.0	1.5 0.3	11.1	11.0	-570
*3 分析機器名	I C P (セイコー電子工業(株)製SPS1100)						炎光分析 日立製作 所製Z-6000	イオンクロマトグラ フ 74- 横川北辰 電気製 IC500	T O C *2 島津製作 所製 TOC5000			

\*1. &lt;:検出限界値以下

\*2 クローブボックスより搬出後30分以内に測定した値

\*3 カッコ内は製品名を示す

\*4 測定器仕様範囲外値

表3-3 購入したR I 原液の仕様

販売会社	セティカンパニーリミテッド (LMRI製)
品 番	SN113-ELSL50
化 学 形	$^{113}\text{SnCl}_4$
検定日 (基準日)	95/11/7
放射能濃度 (Bq/ml)	$9.0 \times 10^6$
Sn元素濃度 (mol/l)	$9.0 \times 10^{-5}$
比放射能 (Bq/mol)	$1.0 \times 10^{14}$
溶 液	6M HCl

表3-4 Snストック溶液

測定日 (基準日)	96/3/1
放射能濃度 (Bq/ml)	$9.7 \times 10^5$
Sn元素濃度 (mol/l)	$9.9 \times 10^{-6}$
比放射能 (Bq/mol)	$9.8 \times 10^{13}$
基準日における検出限界計数率 (0.24Bq/ml)	1.7cpm/ml
基準日におけるSn元素濃度 <sup>*1</sup> の検出限界(mol/l)	$2.4 \times 10^{-12}$

\*1 Sn元素濃度(mol/l) = (検出限界計数率(Bq/ml) × 1000(ml)) / 比放射能(Bq/mol))

表3-5 収着試験結果

試験条件										試験結果			
pH	再現性	浸漬期間 (日)	初期Sn濃度 (mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)	固相 重量 M (mg)	液相 重量 V (ml)	液固比 V/M	調整 pH	調整 Eh (対 SHE)	後期 pH	後期 Eh (対 SHE)	液中Sn濃度 (mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)	Kd値 (ml/g)	
6	1	30	9.7E-9 (6756±53)	10	100	10000	6.0	-380	6.0	-337	1.78±0.04E-10 (125±2)	5.3E5	
			9.9E-9 (6914±54)	11	100	9090	6.0	-378	6.0	-324	9.52±0.03E-11 (66±2)	9.4E5	
9	1	30	1.0E-8 (7001±55)	11	99	9000	8.9	-523	8.9	-551	5.96±0.07E-10 (416±4)	1.4E5	
			1.0E-8 (7000±55)	12	99	8250	8.6	-515	8.6	-525	4.55±0.06E-10 (314±3)	1.7E5	
11	1	30	1.0E-8 (7003±55)	11	99	9000	11.1	-607	11.0	-646	2.82±0.03E-9 (1972±18)	2.3E4	
			9.7E-9 (6835±54)	11	99	9000	10.8	-608	10.8	-661	2.73±0.03E-9 (1869±17)	2.3E4	

\*1 放射能濃度:1996年3月1日での減衰補正値.

\*2 溫度条件25±3°C

表3-6 ブランク試験結果

試験条件							試験結果					Sn存在率	
試料名	再現性	浸漬期間(日)	初期Sn濃度 (mol/l)A (放射能濃度 cpm/ml)	液相重量 (ml)	調整pH	調整Eh (対SHE)	後期pH	後期Eh (対SHE)	液中Sn濃度 (mol/l)B (放射能濃度 cpm/ml)	液中C=(B/A) ×100 (%)	容器吸着D=100-C (%)		
B-6	1	30	9.9E-9 (6985±55)	100	6.0	-371	6.0	-362	(6.97±0.08) E-10 (505±4)	7.0±0.1	93.0		
B-6	2		9.9E-9 (7069±55)	100	6.3	-409	6.0	-411	(1.17±0.01) E-9 (831±5)	11.8±0.1	88.2		
B-9	1	30	9.9E-9 (6997±55)	100	8.8	-574	8.6	-533	(3.79±0.04) E-9 (2644±20)	30.8±0.4	69.2		
B-9	2		9.9E-9 (7009±55)	100	8.6	-585	8.6	-542	(4.07±0.04) E-9 (2852±21)	40.7±0.4	59.3		
B-11	1	30	1.0E-8 (7021±55)	100	10.9	-656	10.9	-670	(8.77±0.08) E-9 (6159±31)	87.8±0.8	12.2		
B-11	2		1.0E-8 (7068±55)	100	10.8	-654	10.8	-674	(7.98±0.08) E-9 (5623±30)	79.4±0.8	20.6		

\*1 放射能濃度:1996年3月1日での減衰補正值.

\*2 溫度条件25±3°C

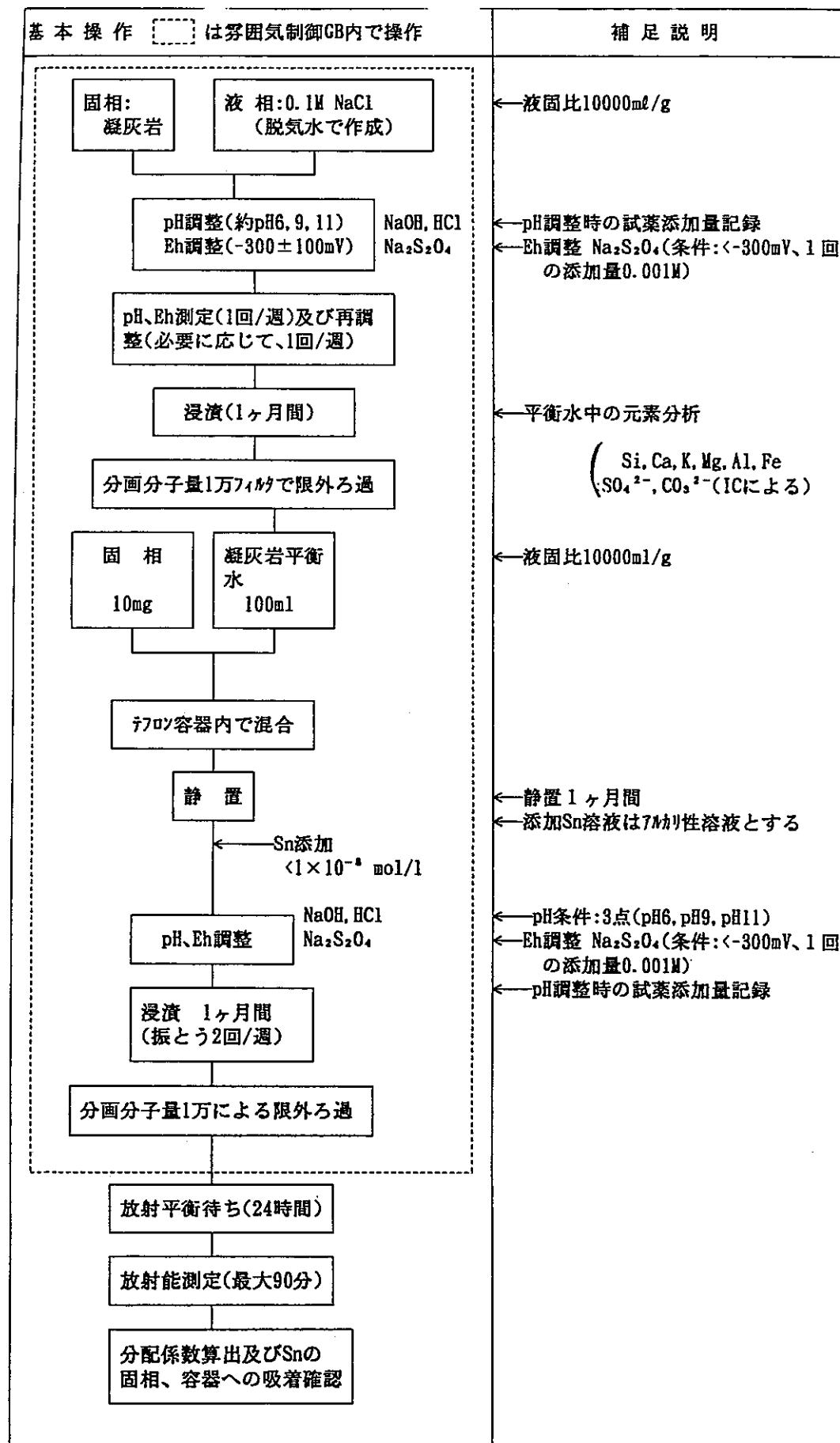


図3-1 岩石へのSnの吸着試験操作

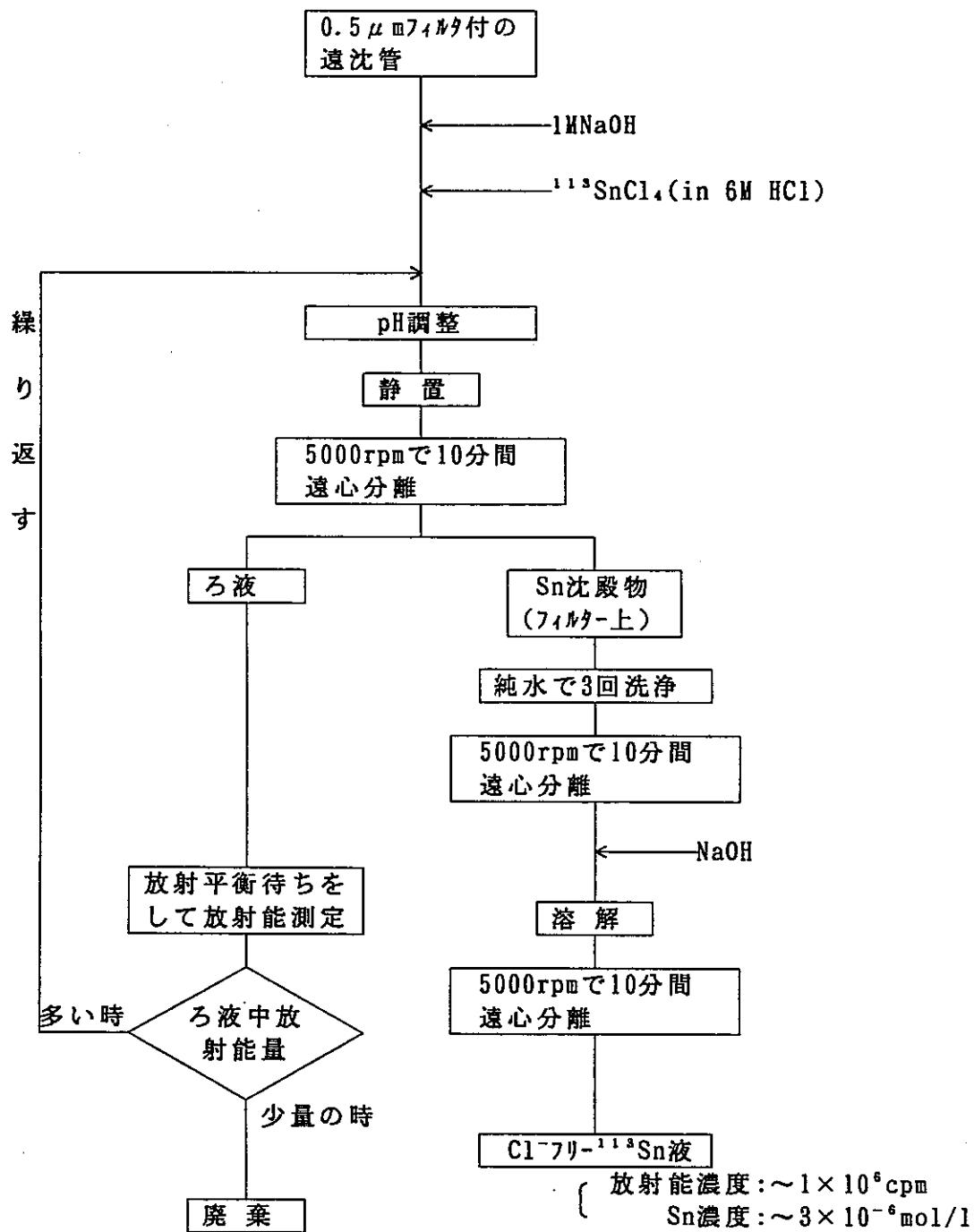


図9-2 Cl⁻フリーコンデンサ液作成方法（岩石による吸着試験）

## 4. 花崗閃緑岩への吸着実験

### 4.1 実験条件

表 4-1 に実験条件を示す。操作は Ar (99.999%) ベースの雰囲気制御下 (O<sub>2</sub> 濃度:< 1 ppm, CO<sub>2</sub> 濃度:< 1 ppm) で行った。

固相は花崗閃緑岩(群馬県沢入産)を用いた。固相の粒度を 75~335 [μm] に調整した。花崗閃緑岩の鉱物組成、化学分析値および比表面積を表 1-2 に示す。

液相は花崗閃緑岩と 0.1M-NaCl 水溶液の平衡液を用いた。還元剤として 1M-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (亜ニチオン酸ナトリウム) 水溶液を用い、酸化還元電位、Eh を -300 [mV vs.SHE] 以下となるように調整した。また、HCl, NaOH 水溶液を用いて pH を 6, 9, 11 に調整した。

液固比は 10,000 [ml/g] とし、実験期間は 1 ヶ月間、温度は 25°C 前後の室温とした。

Sn の初期濃度は、溶解度未満である  $1 \times 10^{-8}$  [M] 以下とした。

上記の実験条件は予察試験により決定した (池田ほか, 1997)。

なお、吸着試験の再現性は 2 回とした。

### 4.2 実験方法

全体の実験フローを 図 4-1 に示す。なお、Eh 測定は表 2-3 の操作に従った。

#### 4.2.1 試料調製

##### (1) 試験溶液作成

雰囲気制御下で脱気蒸留水で調整した 0.1 M-NaCl 水溶液と花崗閃緑岩を、液固比 10,000 [ml/g] で 1 ヶ月間浸漬させた。1M-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, HCl, NaOH 水溶液を用いた pH, Eh 調整を 1 週間に 1 回の頻度で行った。固液分離には分画分子量 10,000 での限外ろ過を行った。試験溶液の化学組成を ICP, AAS, IC によって分析した。試験溶液の化学分析結果を表 4-2 に示す。固液分離までの操作を全て雰囲気制御下にて行った。

##### (2) ストック溶液、pH 調整液の作成

使用した Sn の RI 原液の仕様を表 4-3 に、作成したストック溶液の仕様を表 4-4 示す。

ストック溶液の作成方法を 図 4-2 に示す。ここでは、原液に含まれる塩化物を取り除くための操作を経ている。ストック溶液の放射能計測は 2.3 に従った。

また、実験に用いる NaOH 水溶液は、二酸化炭素の混入を防ぐため雰囲気制御下にて金属ナトリウムから調製した。

#### 4.2.2 吸着実験操作

テフロン(PFA)容器 (100 [ml] 容量) に試験溶液 100 [ml] と固相 10 [mg] を入れ混合し、試験溶液作成時と同様に Eh, pH 調整を行いながら、1 ヶ月間放置した。混合液に、<sup>113</sup>Sn を含む Sn の

ストック溶液を所期の濃度になるように添加し、また所期の pH (6, 9, 11), Eh (-300 [mV vs.SHE] 以下)を維持すべく必要に応じて pH, Eh 調整を行った。この時、還元剤の 1 回の添加量が 0.001M 以下に相当するようにした。添加試薬の量やそれによる主要イオンの濃度変化については、池田ほか (1997) に記されている。試験期間中は週 2 回の頻度で試料を手で振とうした。

1 ヶ月間経過後の試料を 1 [ml]づつ 3 回分取し、分画分子量 10,000 のフィルタによる限外ろ過を行った。このとき、はじめの 2 回のろ液でフィルターを洗浄ろ過し、3 回目のろ液について放射能測定した。放射能測定に係わる操作は 2.3 に従った。ろ液の放射能測定値から液相中の Sn 濃度を求め、2.4 に従って分配係数(Kd)を算出した。

なお、固液分離までのすべての操作を雰囲気制御下にて行った。

#### 4.3 結果とまとめ

##### 4.3.1 収着実験結果と分配係数

表 4-5 に花崗閃緑岩への収着実験結果と求められた分配係数を記す。分配係数は、ペントナイトや凝灰岩への収着挙動と同様に、pH6 から pH11 へと高くなるにつれて低下する傾向を示した。pH6 での分配係数値はペントナイトや凝灰岩への分配係数測定値とほぼ同じ程度であったが、pH9 および 11 ではそれらに比べて一桁低い値であった。花崗閃緑岩にはペントナイトや凝灰岩に多く含まれるスメクタイト成分が殆どないことが本実験結果の原因のひとつと考えられる。2~4 項の結果について次項にて考察を行う。

##### 4.3.2 容器壁への収着について

2 項および 3 項での考察と同様に、花崗閃緑岩が共存している場合には容器壁への収着は認められないことが、収着実験後の容器の洗浄によって確認された (池田ほか, 1997)。

##### 4.3.3 まとめ

花崗閃緑岩への分配係数は、pH が上昇するにつれて減少した。中性領域でペントナイトや凝灰岩とほぼ同様な値であり、アルカリ領域ではそれよりも一桁低い値であった。求まった分配係数は以下の通りである。

表 4-6 花崗閃緑岩への Sn の分配係数測定結果

	pH 6	pH 9	pH 11
分配係数 [ml/g]	$(3 \sim 4) \times 10^5$	$1 \times 10^6$	$(1 \sim 2) \times 10^3$

表4-1 岩石へのSnの吸着試験条件

項目	試験条件
固相	花崗閃緑岩
液相	0.1M NaCl溶液の平衡水
液固比	10000ml/g
添加Sn濃度	溶解度以下( $7\sim 9 \times 10^{-8}$ mol/l) <sup>*1</sup>
pH	3点(6、9、11)
雰囲気	還元雰囲気 <sup>*2</sup>
浸漬期間	1ヶ月
再現性	2回
試料数	6点

\*1 添加Snはアルカリ溶液(Cl<sup>-</sup>フリー)とした。

\*2 還元剤(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):0.01mol/l(1回の添加量は0.001mol/lとする)  
以下とする。

表4-2 花崗閃綠岩の平衡水の化学組成

測定元素	F e (ppm)	S i (ppm)	A l (ppm)	M g (ppm)	C a (ppm)	K (ppm)	S O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	p H	導電率 (mS/cm)	E h (SHEmV)	
0.1M NaCl +花崗岩 平衡水	pH6	0.14	<0.1* <sup>1</sup>	<0.1	<0.1	<0.1	2.5	13.1	5.9	14.8	-410
	pH9	0.12	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.6	12.4	9.1	14.3	-587
	pH11	0.10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.5	46.0	10.9	14.8	-633
* <sup>2</sup> 分析機器名	I C P 発光分析 (セイコ-電子工業製SPS1100)					炎光分析 〔日立製作 所製Z-6000〕	イオンクロマトグラ フ〔横川北辰 電気製 IC500〕				

\*1 &lt; : 検出限界値以下

\*2 カッコ内は製品名を示す

表4-3 購入したR I 原液の仕様

販売会社	セティカンパニーリミテッド (LMR I 製)
品 番	SN113-ELSL50
化 学 形	$^{113}\text{SnCl}_4$
検定日 (基準日)	'95/11/7
放射能濃度 (Bq/ml)	$9.0 \times 10^6$
Sn元素濃度 (mol/l)	$9.0 \times 10^{-6}$
比放射能 (Bq/mol)	$1.0 \times 10^{14}$
溶 液	6M HCl

表4-4 Snストック溶液

項目	ストック3
基準日	'96/3/1
基準日における放射能濃度 (Bq/ml)	$7.1 \times 10^5$
基準日におけるSn元素濃度 (mol/l)	$7.3 \times 10^{-6}$
基準日における比放射能 (Bq/mol)	$9.7 \times 10^{13}$
測定時における検出限界計数率 (0.24Bq/2ml)	1.7cpm/2ml
基準日におけるSn元素濃度 <sup>*1</sup> の検出限界(mol/l)	$2.4 \times 10^{-12}$

\*1. Sn元素濃度(mol/l)= (検出限界計数率(Bq/2ml)×1000(ml)/測定日の比放射能(Bq/mol))

表4-5 収着試験結果

試験条件										試験結果			
pH	再現性	浸漬期間(日)	初期Sn濃度 (mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)	固相 重量 M (mg)	液相 重量 V (ml)	液固比 V/M	調整 pH	調整 Eh (対 SHE)	後期 pH	後期 Eh (対 SHE)	液中Sn濃度 (mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)	Kd値 (ml/g)	
6	1	35	$9.2 \times 10^{-9}$ (6375±27)	11	99	9000	6.0	-400	6.3	-413	$(3.03 \pm 0.07) \times 10^{-10}$ (211±5)	$2.6 \times 10^5$	
			$9.1 \times 10^{-9}$ (6324±27)	11	99	9000	6.0	-343	6.3	-387	$(1.83 \pm 0.06) \times 10^{-10}$ (127±4)	$4.4 \times 10^5$	
9	1	35	$9.2 \times 10^{-9}$ (6375±27)	11	99	9000	9.0	-533	9.2	-499	$(4.49 \pm 0.05) \times 10^{-9}$ (3127±29)	$9.3 \times 10^3$	
			$8.6 \times 10^{-9}$ (6018±26)	10	99	9900	9.3	-492	9.3	-535	$(4.07 \pm 0.05) \times 10^{-9}$ (2834±28)	$1.1 \times 10^4$	
11	1	35	$8.3 \times 10^{-9}$ (5763±24)	10	99	9900	11.0	-585	11.3	-600	$(7.26 \pm 0.07) \times 10^{-9}$ (5054±43)	$1.4 \times 10^3$	
			$7.5 \times 10^{-9}$ (5202±22)	10	99	9900	11.0	-605	11.2	-632	$(6.20 \pm 0.07) \times 10^{-9}$ (4312±39)	$2.0 \times 10^3$	

\*1 放射能濃度:1996年3月1日での減衰補正値。

\*2 溫度条件25±3°C

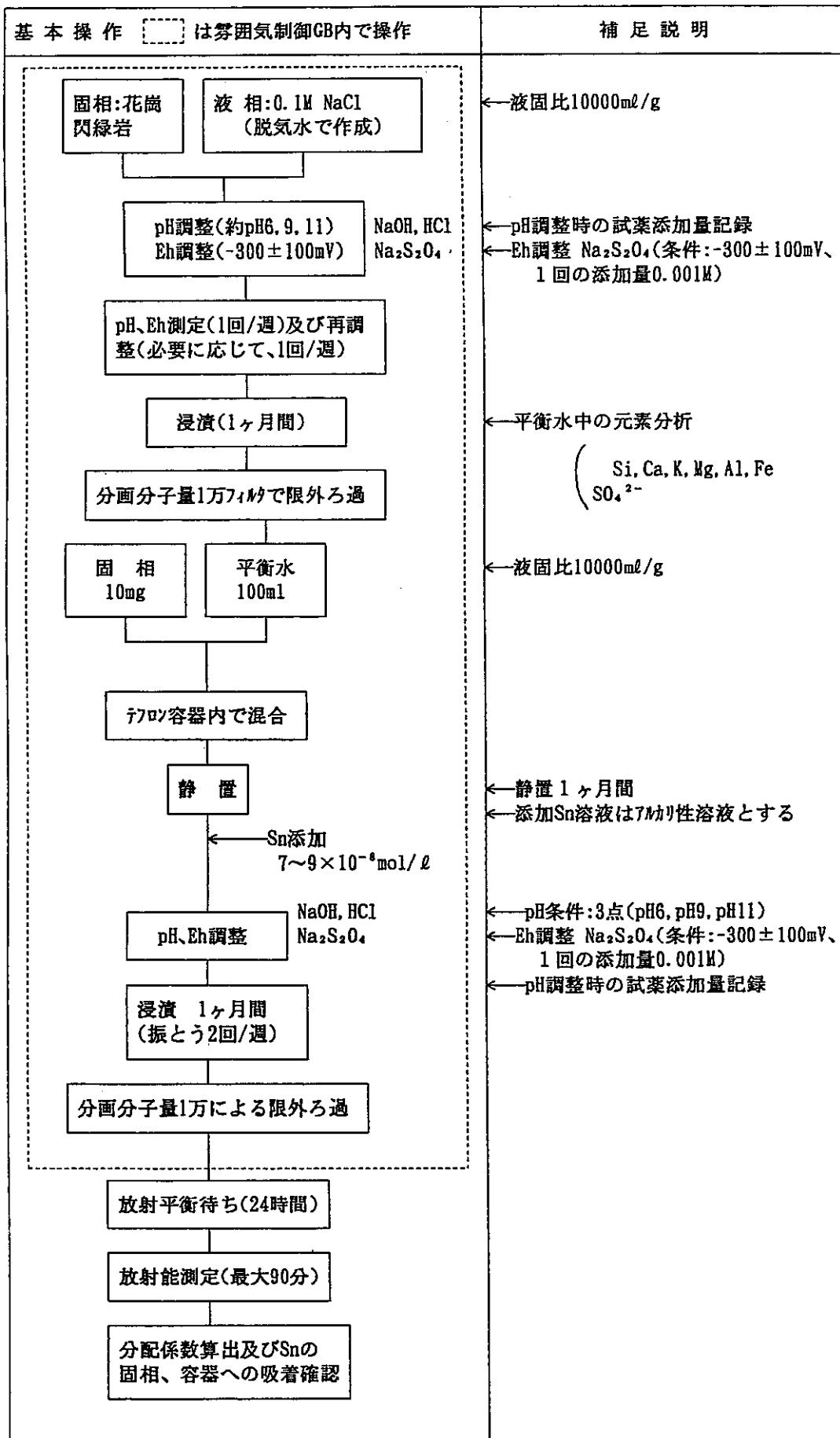
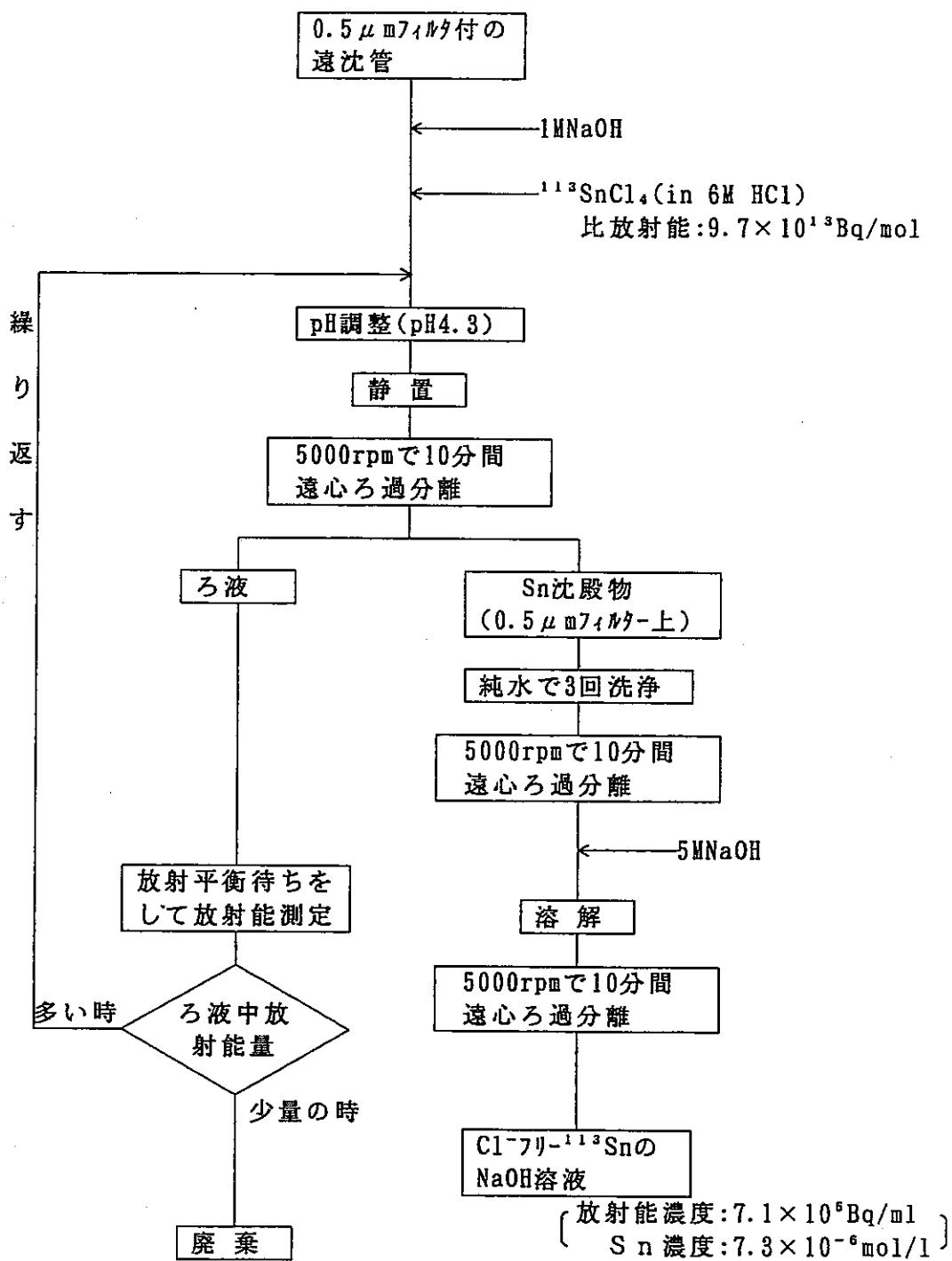


図4-1 岩石へのSnの吸着試験操作

図4-2  $C_{17}Li-Sn$  ストック液調製方法（岩石による吸着試験）

## 5. ベントナイトへの吸着挙動についての考察

### 5.1 ベントナイト、凝灰岩、花崗閃緑岩への分配係数の比較

表 5-1、図 5-1 に 3 つの固相への分配係数の pH 依存性を示す。3 つの固相への Sn の吸着挙動には、pH が上昇するにつれて減少するという共通点と、中性領域では 3 固相ともほぼ同様な値であり、アルカリ領域ではベントナイトと凝灰岩がほぼ同じ、そして花崗閃緑岩がそれよりも低い値であった。Sn は中性～アルカリ領域の溶液中で  $\text{Sn}(\text{OH})_4^0$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$  といった化学形態を呈する (Appendix-1 参照)。

表 2-2 に示すように、3 固相とも、黄鉄鉱あるいは黒雲母といった高い吸着性を示す固相が含まれている。一般的な知見として、花崗岩中の黒雲母へ U が選択的に吸着することや、黄鉄鉱への Se の吸着性が酸性～中性領域で高く、アルカリ領域で極端に低くなることなどが知られている。遊離鉄酸化物である針鉄鉱や水酸化第一鉄などには可変電荷サイトと呼ばれる表面水酸基が存在しており、酸性～中性領域では陰イオンが、アルカリ領域では陽イオンがそのサイトへ吸着する性質が認められている (Dzonbak and Morel, 1990)。従って、鉄含有量に富む黒雲母や黄鉄鉱の表面にも同様の性質をもつ表面水酸基が存在し、吸着サイトとして U や Se の吸着に寄与している可能性が考えられる。Amaya et.al. (1997) は、遊離鉄酸化物である針鉄鉱への Sn の吸着実験を行い、その吸着挙動が本実験と同様な pH 依存性を示すことを報告している。よって、3 つの固相への Sn の吸着性がアルカリ側で低下する原因として、黄鉄鉱や黒雲母への吸着反応が寄与していることが考えられる。

一方、ベントナイトと凝灰岩にはスメクタイトが含まれ、花崗閃緑岩には含まれない。花崗閃緑岩だけが、他の 2 つの固相よりも低い分配係数を示したことは、ベントナイトや凝灰岩への吸着挙動にはスメクタイトへの吸着反応が寄与していることが示唆される。スメクタイトは陽イオン交換反応による高い吸着特性を特徴とすると同時に、遊離鉄酸化物と同様の表面水酸基による吸着特性も備えている (例えば、Bradbury and Baeyens, 1995)。

これより、ベントナイトへの Sn の吸着挙動には、ベントナイトに含まれる黄鉄鉱とスメクタイトへの吸着反応が大きく寄与しているものと考えられる。

### 5.2 スメクタイトへの吸着挙動

スメクタイトへの Sn の吸着挙動を調べるために、ベントナイト (ケニゲル VI) より精製されたスメクタイト (伊藤ほか, 1994) への Sn の吸着実験を雰囲気制御下にて行った (池田ほか, 1995)。液固比は 9,100 ~ 10,000 [ml/g], 試験溶液は 0.01M-NaCl とし、pH を 6, 9, 11 に調整した。Eh 調整は行わなかった。試験期間を 2 ヶ月とし、その他の実験条件および操作手法はベントナイトへの吸着実験と同様である。得られた分配係数をベントナイトへの分配係数 (2 項) と併せて表 5-2、図 5-2 に示す。さらに、針鉄鉱への Sn の分配係数 (Amaya et.al., 1997) も図 5-2 と一緒に示した。

スメクタイトへの分配係数にも、ベントナイトや針鉄鉱への分配係数と同様に pH が高くな

るにつれ低くなる傾向が確認され、また3つの固相への分配係数には以下の傾向がみられた。

- pH6 ベントナイト < スメクタイト ≈ 針鉄鉱
- pH9 スメクタイト < ベントナイト < 針鉄鉱
- pH11 スメクタイト ≈ ベントナイト < 針鉄鉱

ベントナイト中に含まれる黄鉄鉱へのSnの収着挙動が、針鉄鉱への収着挙動に類似すると仮定すると、これより、ベントナイトへのSnに対する収着挙動は、中性領域ではスメクタイトと黄鉄鉱への、アルカリ領域では黄鉄鉱への収着反応が支配的要因であると推定される。

### 5.3 段階的抽出法

段階的抽出法により、ベントナイト、スメクタイトへのSnの収着形態を評価し、ベントナイトへの収着反応のメカニズムに対する考察を行った。

Amaya et.al. (1997) では段階的抽出法を用いて針鉄鉱へのSnの収着形態を推定している。段階的抽出法では、収着に与かったSnについて、主に

- 1) イオン交換などによる可逆的な収着,
- 2) 水和などによってルーズな状態にある固相表面（アモルファス性固相分）への強い収着,
- 3) 固相の結晶質部分への強い収着,
- 4) 抽出実験の残さ（固相内部への拡散による取り込みなどが考えられる）

といった収着形態別の存在割合を評価している。それによると、針鉄鉱に収着したSnの多くは固相表面に強く結合した、あるいは固相内部へ取り込まれたなどの非可逆的な収着形態であり、さらに、可逆性あるいは弱い結合状態にあったSnも時間と共に非可逆的収着形態へと変化していくことが考察されている。

ここでは、雰囲気制御下においてベントナイト、スメクタイトへの段階的抽出実験を行った。固相は収着実験と同じものを用いた。また、抽出試薬とその試薬に期待する効果を表5-3にまとめる。実験操作を図5-3、図5-4に示す。実験および結果の詳細については池田ほか(1995)に記されている。

実験結果を表5-4、表5-5に示す。また、表5-6、図5-5にはAmaya et al. (1997)の結果と併せて3つの固相に対する実験結果を比較した。これより、3つの固相への収着形態は以下のように推定される。

表 5-7 段階的抽出法による Sn の収着形態の推定結果

収着形態	針鉄鉱	ペントナイト	スメクタイト
可逆性：イオン交換性、水酸化ナトリウム溶解性	10%	30%	65%
強い収着：アモルファス性表面への収着	60%	50%	20%
強い収着：結晶性部分、固相内部への収着	30%	20%	15%

下 2 段を非可逆的と定義すると、針鉄鉱への収着形態が非可逆的であるのに対し、スメクタイトへの収着形態は可逆的な部分が多く、そしてペントナイトへの収着形態はそれらの中間的な性質を示すと評価できる。黄鉄鉱への Sn の収着反応が針鉄鉱と同様の性質であると仮定すると、これより、ペントナイトへの Sn の収着挙動はスメクタイトと黄鉄鉱への収着反応によって支配されていると推定される。

### 5.5 まとめ

- (1) ペントナイト、凝灰岩、花崗閃緑岩への収着実験結果の比較により、ペントナイトへの Sn の収着挙動は、スメクタイトおよび黄鉄鉱への収着反応の寄与が大きいと推定された。
- (2) ペントナイト、スメクタイトへの収着実験結果および針鉄鉱への収着実験データとの比較により、同収着挙動は、スメクタイトおよび黄鉄鉱への収着反応に支配されている可能性を示した。
- (3) ペントナイト、スメクタイトへの段階的抽出実験結果および針鉄鉱への段階的抽出実験データとの比較により、さらに総合的な考察により、同収着挙動が、スメクタイトおよび黄鉄鉱への収着反応によって支配されていると推定した。

なお、収着実験および段階的抽出実験結果のデータを基に、国際学会にて発表が行われている (Chiba et al., 1998)。発表内容の概要をまとめたものを Appendix-2 に記す。

表 5-1 還元条件下でのベントナイト、凝灰岩、花崗閃緑岩の平衡液化学組成分析値と分配係数測定値の比較

実験条件	ベントナイト+0.1M-NaCl 液固比：10,000[mL/g]			凝灰岩+0.1M-NaCl 液固比：10,000[mL/g]			花崗閃緑岩+0.1M-NaCl 液固比：10,000[mL/g]		
	pH 6	pH 9	pH11	pH 6	pH 9	pH11	pH 6	pH 9	pH11
測定元素 単位：ppm									
Fe	0.47	0.64	0.29	0.3	0.1	0.1	0.14	0.12	0.1
Si	3.3	6.5	2.5	0.7	0.4	0.6	<0.1	<0.1	<0.1
Al	1	2.3	1.3	0.3	0.3	0.4	<0.1	<0.1	<0.1
Mg	0.5	0.7	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ca	1.1	1.1	0.9	3.2	3.6	2.4	<0.1	<0.1	<0.1
K	3.5	2.7	1.5	7.3	5.9	14.4	2.5	3.6	2.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.9	16.9	27	15.3	15.3	52	13.1	12.4	46
無機炭素(as C)*	-	-	-	<0.1	<0.1	0.3	-	-	-
pH	6.3	9.3	10.9	6.2	8.8	11.1	5.9	9.1	10.9
Eh [mV vs. SHE]	-335	-536	-589	-412	-500	-570	-410	-587	-633
分配係数 [mL/g]	(0.7-1)E+6	1E+6	(0.7-1)E+4	(5-9)E+5	(1-2)E+5	2E+4	(3-4)E+6	(0.9-1)E+4	(1-2)E+3

\* グローブボックスより搬出後、30分以内に測定

表 5-2 Kd 値のまとめ

pH 条件	$\alpha-\text{FeO(OH)}^*$		ベントナイト		スメクタイト	
	後期pH	Kd 値 (ml/g)	後期pH	Kd 値 (ml/g)	後期pH	Kd 值 (ml/g)
6	5.8	>2.0E7	5.3	$4.0 \pm 0.4) \times 10^5$	6.2	$(3.8 \pm 0.2) \times 10^6$
	5.8	$(2.4 \pm 0.7) \times 10^7$	5.4	$(2.9 \pm 0.2) \times 10^5$	5.8	$>4.6 \times 10^6$
7	6.5	$(2.5 \pm 0.7) \times 10^7$	—	—	7.3	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^5$
9	9.0	$(9.7 \pm 2.0) \times 10^6$	8.8	$(1.8 \pm 0.09) \times 10^5$	8.7	$(1.4 \pm 0.03) \times 10^4$
			8.9	$(1.1 \pm 0.04) \times 10^5$		
	9.0	>1.6E7	9.0	$(5.6 \pm 0.2) \times 10^5$ *	8.9	$(1.3 \pm 0.03) \times 10^4$
11	11.0	$(9.4 \pm 0.1) \times 10^5$	10.8	$(3.0 \pm 0.06) \times 10^4$	10.8	$(3.1 \pm 0.2) \times 10^3$
	10.9	$(7.0 \pm 0.2) \times 10^5$	10.8	$(2.5 \pm 0.05) \times 10^4$	10.8	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^3$

\* Amaya et.al., 1997

表5-3 段階的抽出試験の抽出条件及び抽出効果

フラクションNo.	抽出方法	固液比	抽出温度	抽出時間及び回数	期待される抽出効果
1	1M NaCl	1/20	室温	1時間 ×3	固相表面のイオン交換性による吸着Sn
2	0.1M NaOH	"	"	1時間 ×3	NaCl抽出後沈殿したSn
3	TAO試薬 at pH3 in dark 0.2M (COONH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 0.2M (COOH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	"	"	2時間 ×3	アモルファス性固相分に吸着したSnのうち易溶解性のSnの抽出
4	Coffin試薬 0.175M クエン酸ナトリウム(Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O) 0.025M クエン酸 5%(V/V)亜ニチオン酸ナトリウム(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	"	"	3時間 ×3	結晶質性固相分に吸着したSnのうち易溶解性のSnの抽出
5	上記1～4抽出処理の残固相	—	—	—	結晶質性固相分に吸着したSnのうち遅溶解性のSn、またはフラクション3、4、で抽出後沈殿したSn

表5-4 ベントナイトの段階的抽出試験結果（各フラクションの放射能量及びSn存在率）

抽出前放射能量 1回目:20279±152

(cpm) 2回目:21513±157

## (1) 各フラクションの放射能量

(cpm)

再現性	pH	抽出回数	交換性種 (P1)	水酸化Mg溶解分 (P2)	アモニア性酸化物吸着分 (P3)	結晶性酸化物吸着分 (P4)	残渣 (R5)	合計 (P1+P2+P3+P4+R5)
1	10	1回目	41±4	2557±13	7292±22	46±4		
		2回目	32±4	2106±12	1104±9	75±4		
		3回目	27±4	1902±12	461±7	44±4		
		洗液	1回目	53±4	207±5	353±6		
		2回目	54±4	81±4	39±4	32±2		
		3回目	42±4	71±4	9±4	15±2		
		合計	248±9	6924±23	9256±26	282±8	3547±58	20257±149
		1回目	31±4	1989±12	8271±16	74±4		
		2回目	30±4	1945±12	1882±24	58±4		
2	10	3回目	21±4	1442±10	293±12	38±4		
		洗液	1回目	69±4	270±6	253±6		
		2回目	82±4	200±5	52±5	49±4		
		3回目	99±4	196±5	14±4	24±4		
		合計	331±9	6042±21	10766±28	300±10	4189±63	21628±152

放射能は1994年9月28日に減衰補正した値である。

## (2) 各フラクションのSnの存在率 (%)

再現性	pH	抽出回数	交換性種 (P1)	水酸化Mg溶解分 (P2)	アモニア性酸化物吸着分 (P3)	結晶性酸化物吸着分 (P4)	残渣 (R5)	合計 (P1+P2+P3+P4+R5)
1	10	1回目	0.2±0.0	12.6±0.1	36.0±0.3	0.4±0.0		
		2回目	0.2±0.0	10.4±0.1	5.4±0.1	0.4±0.0		
		3回目	0.1±0.0	9.4±0.1	2.3±0.0	0.2±0.0		
		洗液	1回目	0.3±0.0	1.0±0.0	1.7±0.0	0.2±0.0	
		2回目	0.3±0.0	0.4±0.0	0.2±0.0	0.2±0.0		
		3回目	0.2±0.0	0.4±0.0	0.04±0.02	0.1±0.0		
		合計	1.2±0.5	34.1±0.2	45.6±0.3	1.4±0.0	17.5±1.0	99.9±1.0
		1回目	0.2±0.0	9.3±0.1	38.5±0.3	0.3±0.0		
		2回目	0.1±0.0	9.0±0.1	8.8±0.1	0.3±0.0		
2	10	3回目	0.1±0.0	6.7±0.1	1.4±0.0	0.2±0.0		
		洗液	1回目	0.3±0.0	1.3±0.0	1.2±0.0	0.3±0.0	
		2回目	0.4±0.0	0.9±0.0	0.2±0.0	0.2±0.0		
		3回目	0.5±0.0	0.9±0.0	0.1±0.0	0.1±0.0		
		合計	1.5±0.7	28.1±0.2	50.0±0.3	1.4±0.1	19.5±0.9	100.5±1.0

表5-5 スメクタイトの段階的抽出試験結果(各フラクションの放射能量及びSn存在率)

初期放射能量 1回目:4022±40

2回目:4059±40

## (1) 各フラクションの放射能量

(c p m)

再限性	pH	抽出回数	交換性種吸着分 (P1)	水酸化物溶解分 (P2)	アモニア性酸化物 吸着分 (P3)	結晶性酸化物吸 着分 (P4)	残渣 (R5)	合計 (P1+P2+P3+P4+ R5)
1	10	1回目	0	998±9	457±7	13±4		
		2回目	0	848±8	103±4	0		
		3回目	0	666±7	56±4	0		
		洗液	1回目	15±3	59±2	29±4		
		2回目	0	12±2	12±4	0		
		3回目	0	7±2	7±3	0		
		合 計	15±3	2591±11	663±11	13±4	583±25	3865±32
		1回目	0	1014±9	653±7	10±4		
		2回目	0	711±8	99±4	0		
2	10	3回目	0	676±8	76±4	0		
		洗液	1回目	18±3	89±4	32±4		
		2回目	9±3	20±4	6±3	0		
		3回目	0	21±4	7±3	0		
		合 計	27±4	2532±15	872±11	19±4	728±27	4178±35

放射能は1994年9月28日に減衰補正した値である。

## (2) 各フラクションのSnの存在率 (%)

再限性	pH	抽出回数	交換性種吸着分 (P1)	水酸化物溶解分 (P2)	アモニア性酸化物 吸着分 (P3)	結晶性酸化物吸 着分 (P4)	残渣 (R5)	合計 (P1+P2+P3+P4+ R5)
1	10	1回目	0.0	24.8±0.2	11.4±0.2	0.3±0.1		
		2回目	0.0	21.1±0.2	2.6±0.1	0.0		
		3回目	0.0	16.6±0.2	1.4±0.1	0.0		
		洗液	1回目	0.4±0.1	1.5±0.1	0.7±0.1		
		2回目	0.0	0.3±0.1	0.3±0.1	0.0		
		3回目	0.0	0.2±0.1	0.2±0.1	0.0		
		合 計	0.4±0.1	64.4±0.4	16.5±0.3	0.3±0.1	14.5±1.0	96.1±1.2
		1回目	0.0	25.0±0.3	16.1±0.2	0.3±0.1		
		2回目	0.0	17.5±0.3	2.4±0.1	0.0		
2	10	3回目	0.0	16.7±0.3	1.9±0.1	0.0		
		洗液	1回目	0.4±0.1	2.2±0.1	0.8±0.1		
		2回目	0.2±0.1	0.5±0.1	0.2±0.1	0.0		
		3回目	0.0	0.5±0.1	0.2±0.1	0.0		
		合 計	0.7±0.1	62.4±0.5	21.5±0.3	0.5±0.1	17.9±1.3	103.0±1.3

表5-6 各固相の段階的抽出試験結果のまとめ

試験条件				試験結果					
固相の種類	再現性	固相重量(g)	放射能量(cpm) (Sn量 mol)	交換性種の割合 (P1)%	水酸化物が溶解分の割合 (P2)%	アモニア性酸化物の割合 (P3)%	結晶性酸化物の割合 (P4)%	残渣の割合 (R5)%	合計 P1+P2+P3 +R3
ゲーサイト <sup>*1</sup>	1	0.096	4753±28 (4.9×10 <sup>-11</sup> )	— **	13.0±0.1	62.5±0.4	2.8±0.1	24.9±0.2	103.2±0.5
	2	0.100	4680±27 (4.9×10 <sup>-11</sup> )	—	12.8±0.1	60.9±0.3	3.0±0.1	26.9±0.2	103.6±0.4
ペントナイト	1	0.040	20279±152 (1.5×10 <sup>-10</sup> )	1.2±0.5	34.1±0.2	45.6±0.3	1.4±0.0	17.5±1.0	99.9±1.0
	2	0.042	21513±156 (1.5×10 <sup>-10</sup> )	1.5±0.7	28.1±0.2	50.0±0.3	1.4±0.1	19.5±0.9	100.5±1.0
スマクタイト	1	0.010	4022±40 (3.5×10 <sup>-11</sup> )	0.4±0.1	64.4±0.4	16.5±0.3	0.3±0.2	14.5±1.0	96.1±1.2
	2	0.010	4059±40 (3.5×10 <sup>-11</sup> )	0.7±0.1	62.4±0.5	21.5±0.3	0.5±0.1	17.9±1.3	103.0±1.3

\* 1 : Amaya et al. (1997) 及び (PNC ZJ1281 94-002 p.84) より抜粋

\* 2 : データ未取得

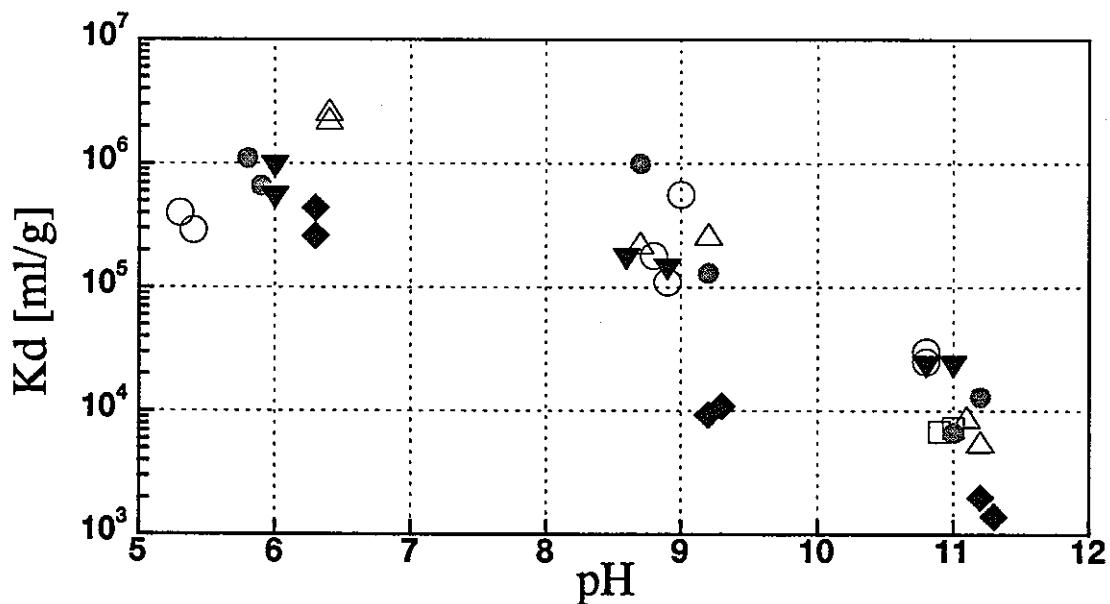


図 5-1 ベントナイト、凝灰岩、花崗閃緑岩  
へのSnの分配係数測定値

- |   |                                    |
|---|------------------------------------|
| ○ | BENTONITE-0.01M-NonReducing        |
| □ | BENTONITE-0.01M-NonReducing-10-06M |
| △ | BENTONITE-0.1M-NonReducing         |
| ● | BENTONITE-0.1M-Reducing            |
| ▼ | TUFF-0.1M-Reducing                 |
| ◆ | GRANODIORITE-0.1M-Reducing         |

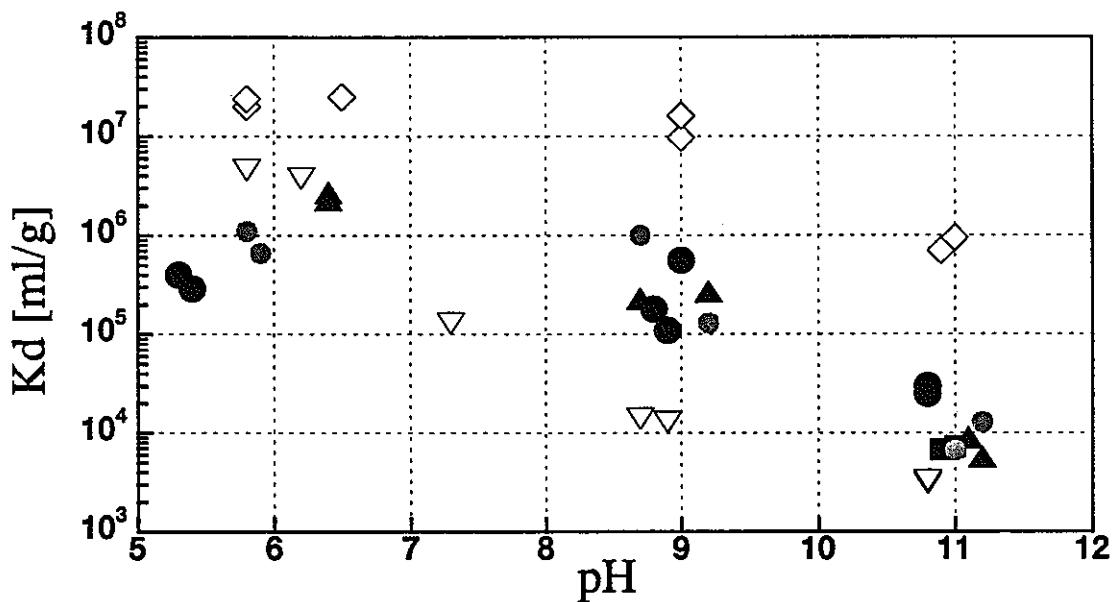


図 5-2 ベントナイト, スメクタイト, 針鉄鉱  
へのSnの分配係数測定値  
(針鉄鉱への分配係数: Amaya et al., 1997)

- BENTONITE-0.01M-NonReducing
- BENTONITE-0.01M-NonReducing-10-06M
- ▲ BENTONITE-0.1M-NonReducing
- BENTONITE-0.1M-Reducing
- ▽ PURIFIED SMECTITE-0.01M-NonReducing
- ◇ GOETHITE-0.01M-NonReducing

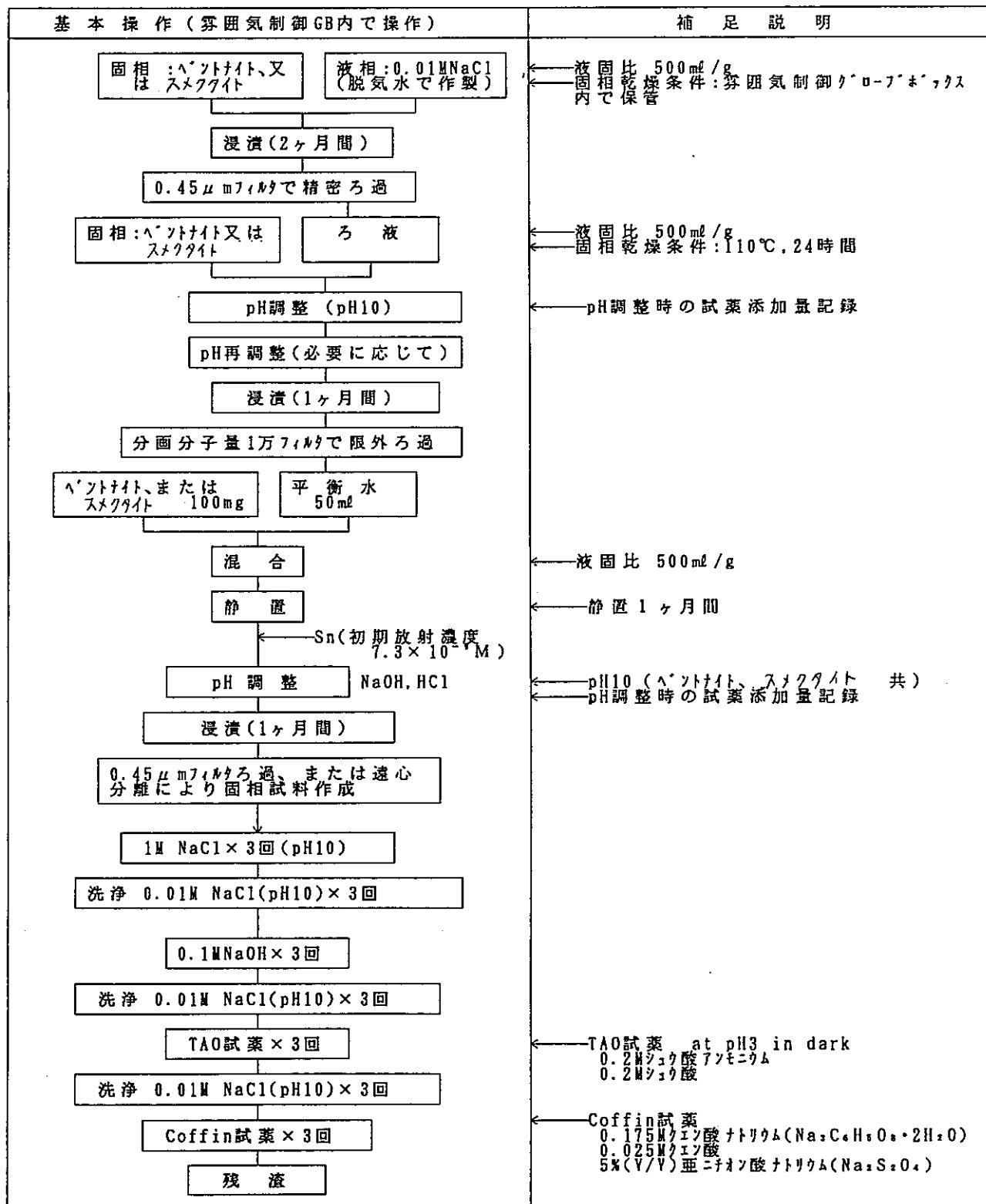
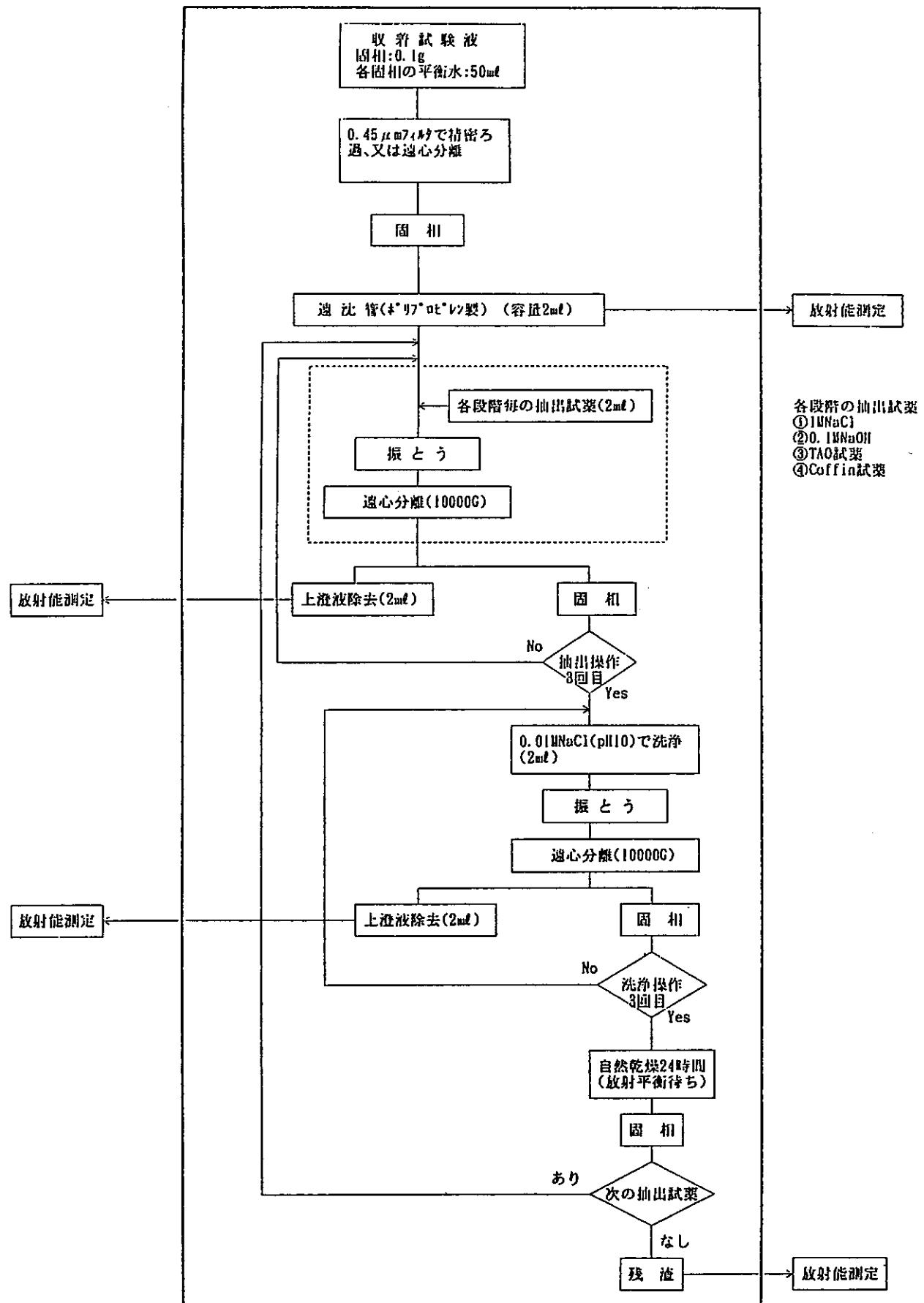


図 5-3 段階的抽出試験の試験操作 (I)



—— 構内は密閉気制御グローブボックス内の実験操作を示す。  
 ..... 構内は暗所内作業（段階抽出試薬がTAO試薬の場合）

図5-4 段階的抽出試験の試験操作（II）

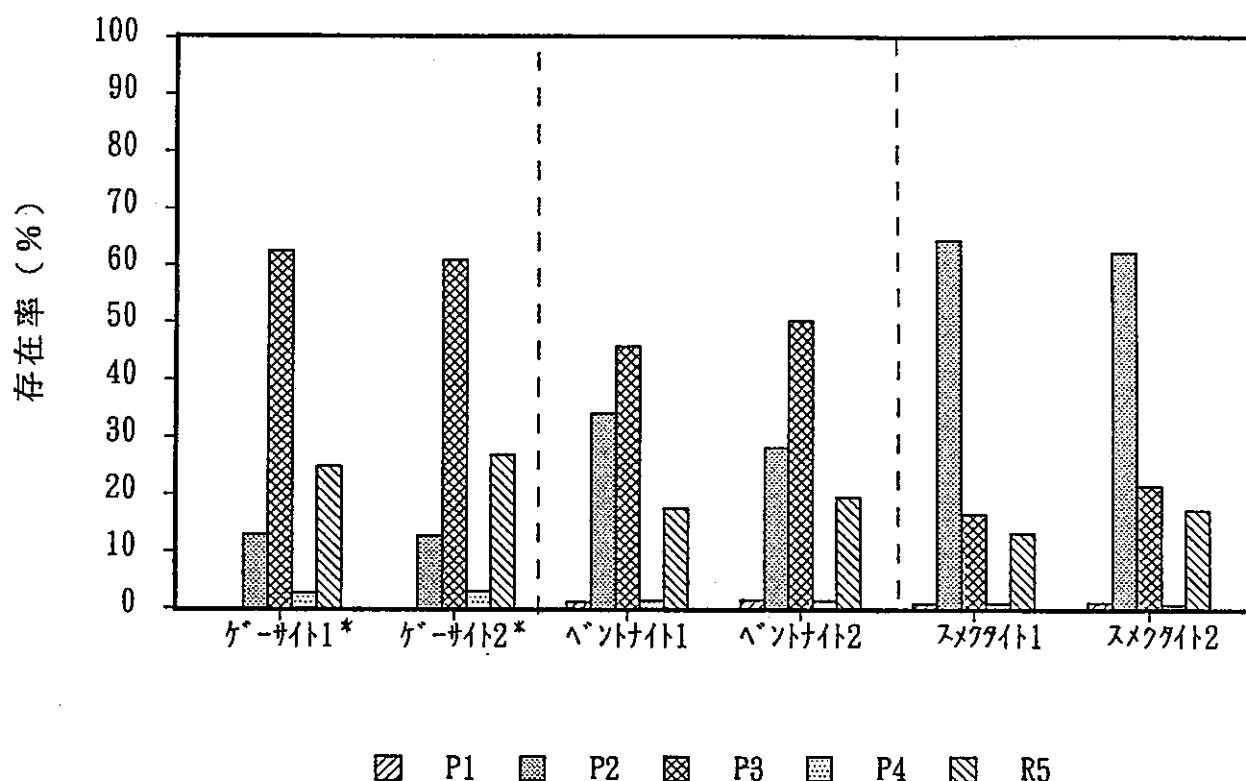


図5-5 段階的抽出試験におけるフラクション別Snの存在率

凡例：

- P1: 1M NaCl 抽出 (交換性種可溶解分 (ケーサイトは未実施))
- P2: 0.1M NaOH 抽出 (水酸化アルカリ溶解分)
- P3: TAO 試薬抽出 (アモルファス性酸化物吸着分)
- P4: Coffin 試薬抽出 (結晶性酸化物吸着分)
- R5: 残渣

\* Amaya et al., (1997)

## 6. 圧縮ペントナイト中の拡散実験

圧縮ペントナイト中の Sn の拡散実験は、乾燥密度と試験期間をパラメータとした見かけの拡散係数取得を目的とした。また、拡散実験結果からベントナイト中の分配係数の密度依存性を推定し、バッチ式吸着実験結果との比較検討を行った。なお、拡散実験条件の設定にあたっては、化学種の電荷と乾燥密度をパラメータとした予察解析を行い、有意な見かけの拡散係数が取得される条件を検討した上で行った。予察解析からは、乾燥密度 1.8 [g/cm<sup>3</sup>]での拡散係数については、限られた時間内ではデータ取得が困難と判断されたため、本実験条件に含めなかった。予察解析結果については池田ほか（1995, 1997）に記されている。

### 6.1 実験条件

表 6-1 に実験条件を示す。操作は Ar (99.999%) ベースの雰囲気制御下制御下 ( $O_2$  濃度:< 1 ppm,  $CO_2$  濃度:< 1 ppm) で行った。

固相はベントナイト（山形県月布鉱山産、クニゲル VI：クニミネ工業株）を用いた。固相の粒度は調整せずに用いた。ベントナイトの鉱物組成、化学分析値および比表面積を表 2-2 に示す。乾燥密度を 0.4, 1.0, 1.6 [g/cm<sup>3</sup>]とした。

液相は脱気蒸留水（非還元条件）、あるいは脱気蒸留水に還元剤として 1M-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（亜ニチオン酸ナトリウム）水溶液を用い、酸化還元電位、Eh を -100 [mV vs.SHE] 以下となるように調整したもの（還元条件）を用いた。

ステンレス製カラムを用いた In-Diffusion 法とし、両側一次元拡散あるいは片側位置次元拡散（乾燥密度 1.6 [g/cm<sup>3</sup>]のみ）とした。拡散源として固相を沈殿させ、溶解度制限による拡散開始位置での Sn 濃度が一定となる条件を設定した。塗布溶液には <sup>113</sup>Sn および担体 Sn を溶解させた pH13 の NaOH 水溶液、あるいは <sup>113</sup>Sn および担体 Sn の沈殿物をベントナイトカラム浸漬液に混合させた懸濁液とした。拡散期間を 20 時間～12 ヶ月とし、温度は 25°C 前後の室温とした。なお、拡散プロファイルの再現性は 2 回とした。

### 6.2 実験方法

実験フローを図 6-1～図 6-3 に示す。なお、Eh 測定は表 2-3 の操作に従った。

#### 6.2.1 塗布溶液の調製

使用した Sn の RI 原液の仕様を表 6-2 に、作成した塗布溶液の仕様を表 6-3 示す。

塗布溶液の作成方法を図 6-4～図 6-6 に示す。ここでは、原液に含まれる塩化物を取り除くための操作を経ている。また、図 6-4 および図 6-5 では高アルカリ性の Sn 溶液を塗布溶液としているのに対して、図 6-6 では高アルカリ性を避けるために、中性～pH9 の領域で生成した Sn の沈殿物をベントナイトカラム浸漬液 (pH7～9) に懸濁させたものを塗布溶液としている。塗布溶液の放射能計測は 2.3 に従った。

### 6.2.2 拡散実験操作

ペントナイトを所期の乾燥密度になるようにステンレス容器に充填し(図6-7), 脱気水(非還元条件)あるいは1M-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>水溶液を添加した脱気蒸留水(還元条件)で1ヶ月間以上含水させた。還元条件の試料に対しては所期のEh(-100[mV vs.SHE]以下)を維持すべく必要に応じてEh調整を行った。

含水飽和したペントナイトカラムの端面に塗布溶液を面に対して均一になるように塗布した。このとき、塗布溶液の量は10~34[μl], 総Sn量は(1.5~3.6)×10<sup>-6</sup>[moles]とした。塗布されたSn量は、圧縮ペントナイトの間隙水中では溶解度過飽和となり沈殿すると予想される。

乾燥密度0.4および1.0[g/cm<sup>3</sup>]の試料については、2つのカラムの塗布面どうしを合わせるように接合し組み立て、一対の拡散装置として拡散を開始した(図6-7)。このとき、還元条件で実施した試料の両端はフィルターを介してカラム浸漬液と接している。非還元条件でのそれ以外の試料については塗布後、一対の拡散装置の両端を蓋をし密閉した。還元条件での乾燥密度1.6[g/cm<sup>3</sup>]の試料については、塗布後、ペントナイトカラムの塗布面側に蓋をし、反対側の端面をフィルターを介してペントナイトカラム浸漬液と接しそしめ、拡散を開始した(図6-7)。

所期の拡散期間を経た後、拡散距離に応じて0.2[mm], 0.5[mm]あるいは1.0[mm]厚さにスライス片切り出しを行い、スライス片の重量測定と最大120分間のγ線放射能測定を行った。

なお、切り出しの方向について図6-8に示す。乾燥密度1.0[g/cm<sup>3</sup>]の20時間および1ヶ月の試料についてのみ、一対の拡散装置を解体することなく、2つのペントナイトカラムを接合したまま端面より押し出し切り出した。他の試料については、一対のものは解体し、1つのペントナイトカラムの塗布面と反対の端面より押して、塗布面より切り出した。

放射能測定に係わる操作は2.3に従った。

### 6.2.3 拡散濃度プロファイルの作成

乾燥密度をρd[g/cm<sup>3</sup>], ペントナイトカラム断面積をS[cm<sup>2</sup>], ペントナイトカラムの全体積をVb[cm<sup>3</sup>], 含水飽和したペントナイトカラム重量をWb[g], n番目のスライス片の重量を△Wn[g], 放射能測定値を△Rn[Bq], 計測日時の比放射能(減衰補正後)Y[Bq/mol]とするとき, n番目のスライス片単位重量(固相+液相)当たりのSn濃度△Cn(S+L)[mol/g], スライス片の厚さ△Hn[cm]は次式のように求まる。

$$\Delta C_{n(S+L)} = (\Delta R_n / Y) / \Delta W_n \quad (6-1)$$

$$\Delta H_n = \Delta W_n / (W_b / V_b) / S \quad (6-2)$$

各スライス片の中央をその代表位置Xとし、拡散源位置X=0とすると、n番目のスライス片の代表位置Xn[cm]は次式のように求まり、Xn方向の△Cn(S+L)分布図を作成する。

$$X_n = \sum_{n=1}^{n-1} \Delta H_n + 0.5 \Delta H_n \quad (6-3)$$

### 6.3 見かけの拡散係数の導出

1次元の非定常状態における拡散方程式は、一般的に次のように表わされる。

$$\frac{\partial C(t, \chi)}{\partial t} = Da \cdot \frac{\partial^2 C(t, \chi)}{\partial \chi^2} \quad (6-4)$$

$$Da = \frac{De}{\epsilon \cdot Rf} = \frac{De}{\epsilon + (1-\epsilon) \cdot \rho_{th} \cdot Kd} \quad (6-5)$$

$$= De / (\epsilon + \rho_d \cdot Kd) \quad (6-6)$$

Da : 見かけの拡散係数 [m<sup>2</sup>/sec]

De : 実効拡散係数 [m<sup>2</sup>/sec]

C(t, \chi) : 任意の時間 t [sec], 任意の位置 \chi [m]における

固相や間隙を含む単位体積当たりの濃度 [mol/m<sup>3</sup>]

Rf : 遅延係数, Rf = 1 + (1-\epsilon) / \epsilon + \rho\_{th} \cdot Kd

Kd : 分配係数 [m<sup>3</sup>/g]

\rho\_{th} : 固相の真密度 [g/m<sup>3</sup>]

\rho\_d : かさ密度 (試料の乾燥密度) [g/m<sup>3</sup>], \rho\_d = (1-\epsilon) \cdot \rho\_{th}

このとき、見かけの拡散係数が拡散距離および濃度の関数ではなく一定であるとしている。また、拡散源における境界濃度が一定に保たれる場合、式の解は次ぎのように導かれる (Crank, 1975)。

初期条件: C(t, \chi) = 0, t = 0, \chi \neq 0

境界条件: C(t, \chi) = C<sub>0</sub>, t > 0, \chi = 0

$$\text{解析解: } \frac{C(t, \chi)}{C_0} = erfc \left\{ \chi / \sqrt{2(Da \cdot t)^{0.5}} \right\} \quad (6-7)$$

$$erfc(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta = 1 - erf(z) \quad (6-8)$$

また、固相と間隙中の液相を含めた単位重量当たりの濃度 C<sub>(s+L)</sub>(t, \chi) [mol/g], 液相中の濃度 C<sub>p</sub>(t, \chi) [mol/m<sup>3</sup>]は、以下の式のように C(t, \chi) と線形の関係にある。

$$C_{(s+L)}(t, \chi) = C(t, \chi) / (\rho_d + \epsilon) \quad (6-9)$$

$$C_p(t, \chi) = \frac{C(t, \chi)}{\epsilon + \rho_d \cdot Kd} \quad (6-10)$$

これより、(6-4)~(6-7)式は、濃度の変数を単位重量当たりの濃度 C<sub>(s+L)</sub>(t, \chi) でも、液相中の濃度 C<sub>p</sub>(t, \chi) でも同様に表わすことができる。ただし、境界条件にも以下の関係が成り立つも

のとする。

$$C_{(S+L)} (t > 0, \chi = 0) = C_{(S+L)0} = C_0 / (\rho d + \epsilon) \quad (6-11)$$

$$C_p (t > 0, \chi = 0) = C_{p0} = \frac{C_0}{\epsilon + \rho d \cdot Kd} \quad (6-12)$$

以上の式に従って、測定された濃度と距離の関係から見かけの拡散係数をフィッティングによって求める。なお、沈殿物が含まれると考えられる実験データについてはフィッティングより除外する必要がある。

#### 6.4 実験結果

実験結果を表 6-4～表 6-21 にまとめた。また、各拡散プロファイルについての見かけの拡散係数のフィッティング結果を図 6-9～図 6-21 に示す。

##### 6.4.1 検出下限値

各拡散プロファイル取得時の検出下限値 [mol/g]（単位重量当たりの Sn 濃度に換算）は以下であった。幅が与えられるのはスライス片重量、測定時間が異なるためである。

乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>] : 9.3E-11 (6 ヶ月), 1.6E-10 (9 ヶ月), 2.5E-10 (12 ヶ月)

乾燥密度 1.0 [g/cm<sup>3</sup>] : 5E-11～1E-10 (20 時間), 2E-11～8E-11 (1 ヶ月),  
6E-12 (2 ヶ月), 7.9E-12 (3.5 ヶ月)

乾燥密度 1.6 [g/cm<sup>3</sup>] : 2E-11～5E-11 (1 ヶ月), 2E-11～6E-11 (1 ヶ月)

##### 6.4.2 乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>]での拡散

拡散期間 6～12 ヶ月の拡散プロファイルを図 6-22 に合わせて示す。乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>]での拡散プロファイルには、以下の 3 つの特徴がみられた。

- ①塗布面近傍～0.2 [cm]程度までに、Sn 濃度が  $(0.5 \sim 1) \times 10^{-5}$  [mol/g] から  $3 \times 10^{-7}$  [mol/g] へ急激に低下する部分があった。
- ② 0.2 [cm]付近～1.6 [cm]付近の間での Sn 濃度が拡散距離に伴い低下する部分があった。
- ③ 1.6 [cm]以降から終端までの間に、Sn 濃度が拡散距離に伴い上昇したり、あるいは不規則なばらつきをみせる部分があった。

これらの特徴は全拡散期間にみられた。また、拡散期間によるプロファイルの変化は殆どみられず、塗布面近傍における①の部分の変動も、拡散期間に対する傾向は見出せない。①については塗布溶液が pH13 であったために高い Sn 濃度の溶液のまましみ込み、あるいは陰イオン  $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$  (Appendix-1 参照) として拡散し、固相が沈殿する条件が実現するまでに 0.2 [cm] 程度の移動を要したことなどが考えられる。また、③の部分については、スライス片切り出しの

方向が塗布面側からであったことによる試料のコンタミなどの原因も考えられる。

そこで、塗布面から 0.2 [cm]の面を拡散開始位置 ( $\chi = 0$ ) とし、Da をパラメータとしてフィッティングを行った（図 6-9～図 6-14）。境界条件  $C_{(Sn)}|_0$  には、0.2 [cm]付近で得られた Sn 濃度の最大値、 $(2.1 \sim 3.3) \times 10^{-7}$  [mol/g] を採用した。求められた Da [m<sup>2</sup>/sec] を以下に示す。

表 6-22 乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>]での見かけの拡散係数測定結果

拡散期間	再現性 1	再現性 2
6 ヶ月	$(4 \sim 5) \times 10^{-13}$	$(4 \sim 5) \times 10^{-13}$
9 ヶ月	$3 \times 10^{-13}$	$3 \times 10^{-13}$
12 ヶ月	$(2 \sim 3) \times 10^{-13}$	$(2 \sim 3) \times 10^{-13}$

以上のように、乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>]での見かけの拡散係数は、拡散期間によらず  $(2 \sim 5) \times 10^{-13}$  [m<sup>2</sup>/sec] と求まった。しかしながら、拡散プロファイルが時間に依存しなかったこと、拡散の終端側で濃度が不規則にばらついたことなど実験データの不確実性が大きく、原因が究明できないことから、求められた拡散係数の信頼性は低い。

#### 6.4.3 乾燥密度 1.0[g/cm<sup>3</sup>]での拡散

##### (1) 20 時間、1 ヶ月（還元条件）

還元条件での pH, Eh 測定結果を表 6-23 に示す。

ここでは、スライス片切り出し時に生じる可能性のある、塗布面から拡散方向への試料のコンタミについて検証を行うべく、塗布面を中心位置とした一対のペントナイトカラムを接合したまま押し出し、切り出しを行っている。図 6-23, 図 6-24 に 20 時間での拡散プロファイルを示す。また、図 6-15～図 6-17 に 20 時間および 1 ヶ月の拡散プロファイルへの Da フィッティング結果を示す。拡散プロファイルは明らかに塗布面の両側で非対称となり、切り出し時のスライス片へのコンタミがみられた。コンタミの影響がないと思われるデータについてのみ Da フィッティングを行った結果を以下に示す。フィッティング時には沈殿物を含むと思われる最大濃度のデータを除外した。

表 6-24 乾燥密度 1.0 [g/cm<sup>3</sup>]のプロファイルへの Da フィッティング結果（単位：[m<sup>2</sup>/sec]）

拡散期間	再現性 1	再現性 2
20 時間	$8 \times 10^{-14}$	フィッティング不可
1 ヶ月	$1.5 \times 10^{-15}$	$1.5 \times 10^{-15}$

なお、ここでは塗布溶液を pH7～9 としているため、前項の①にみられたようなしみ込みや沈殿フロントの広がりのような部分はみられていない。

##### (2) 2 ヶ月、3.5 ヶ月

拡散期間 2, 3.5 ヶ月の拡散プロファイルには、以下の 3 つの特徴がみられた。

- ①塗布面近傍～0.05 [cm]程度までに、Sn 濃度が $(0.5\sim 4)\times 10^{-5}$  [mol/g]から $(2\sim 3)\times 10^{-6}$  [mol/g]へ急激に低下する部分があった。
- ② 0.05 [cm]付近～0.5 [cm]付近の間での Sn 濃度が拡散距離に伴い低下する部分があった。
- ③ 0.5 [cm]以降から終端までの間に、Sn 濃度が $(1\sim 2)\times 10^{-9}$  [mol/g]とほぼ一定を示す部分があった。なお、③での濃度は検出下限値を有意に上回っている値ある。

これらの特徴は両方の拡散期間にみられた。また、乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>]と同様に、拡散期間によるプロファイルの変化は殆どみられず、塗布面近傍における①の部分の変動も、拡散期間に対する傾向は見出せない。①については、やはり塗布溶液が pH13 であったために乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>]と同様に、高い Sn 濃度の溶液のまましみ込み、あるいは陰イオン ( $\text{Sn(OH)}_6^{4-}$ ) として拡散し、固相が沈殿する条件が実現するまでに 0.2 [cm]程度の移動を要したことなどの原因が考えられる。③については、前項の考察により、切り出し時のコンタミによるものと判断できる<sup>1)</sup>。

そこで、塗布面から 0.2 [cm]の面を拡散開始位置 ( $\chi = 0$ ) と仮定し、②の部分、0.2～0.5 [cm]付近での実験データに対して Da をパラメータとしてフィッティングを行った（図 6-18～図 6-21）。境界条件  $C_{(s+u)0}$  には、0.05～0.23 [cm]付近での Sn 濃度、 $(0.9\sim 1.6)\times 10^{-6}$  [mol/g]を採用した。求められた Da [m<sup>2</sup>/sec]を以下に示す。

表 6-25 乾燥密度 1.0 [g/cm<sup>3</sup>]での見かけの拡散係数測定結果

拡散期間	再現性 1	再現性 2
2 ヶ月	$7.7\times 10^{-14}$	$9.8\times 10^{-14}$
3.5 ヶ月	$2.6\times 10^{-14}$	$3.2\times 10^{-14}$

乾燥密度 1.0 [g/cm<sup>3</sup>]での見かけの拡散係数は、拡散期間によらず $(2.6\sim 9.8)\times 10^{-14}$  [m<sup>2</sup>/sec]と求まった。求まる Da の変動幅は、拡散プロファイルが時間に依存していないことによる。

#### 6.4.4 乾燥密度 1.6[g/cm<sup>3</sup>]での拡散（還元条件）

表 6-23 に還元条件での pH, Eh 測定結果を示す。図 6-26～図 6-29 に乾燥密度 1.6 [g/cm<sup>3</sup>]での 1 ヶ月および 6 ヶ月の拡散プロファイルを示す。図のように、6 ヶ月までには殆ど拡散しておらず、見かけの拡散係数は取得できなかった。前項の③部分のような試料のコンタミもみられなかった。

#### 6.4.5 まとめ

乾燥密度 0.4, 1.0 [g/cm<sup>3</sup>]ではスライス片切り出し時の試料のコンタミがみられた。求められ

<sup>1)</sup> ちなみに、③の部分に対してフィッティングを行うと、求まるパラメータ Da は $3\times 10^{-11}\sim 5\times 10^{-10}$  となる。 $3\times 10^{-11}$  [m<sup>2</sup>/sec]を見かけの拡散係数であるとして 20 時間での拡散プロファイルを計算すると、図 6-25 になり、20 時間での実験データと大きく矛盾する。これより、③部分に相当するような速い拡散は生じておらず、③部分はコンタミが原因であると判断できる。

た見かけの拡散係数は、乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>]で  $10^{-13}$  [m<sup>2</sup>/sec]、1.0 [g/cm<sup>3</sup>]では  $10^{-15} \sim 10^{-14}$  [m<sup>2</sup>/sec]と密度が高いほど小さくなる傾向をみせた。乾燥密度 1.6 [g/cm<sup>3</sup>]以上に対する拡散係数取得にはより長期の実験を必要とすることがわかった。また、高 pH の塗布溶液を用いた実験では、塗布面よりのしみ込みや沈殿フロントの広がりと思われる現象がみられた。

圧縮ペントナイト中の拡散実験より Sn の見かけの拡散係数が下記のように求まった。

表 6-26 見かけの拡散係数測定結果 (単位: [m<sup>2</sup>/sec])

拡散期間	乾燥密度 [g/cm <sup>3</sup> ]		
	0.4	1.0	1.6
20 時間	-	$8 \times 10^{-14}$	-
1 ヶ月	-	$1.5 \times 10^{-15}$	測定不可
2 ヶ月	-	$(7.7 \sim 9.8) \times 10^{-14}$	-
3.5 ヶ月	-	$(2.6 \sim 3.2) \times 10^{-14}$	-
6 ヶ月	$(4 \sim 5) \times 10^{-13}$	-	測定不可
9 ヶ月	$3 \times 10^{-13}$	-	-
12 ヶ月	$(2 \sim 3) \times 10^{-13}$	-	-

なお、本実験により求められた見かけの拡散係数の密度依存性について、他の核種の拡散係数（動燃事業団、1993）と比較した（図 6-30）。Sn の見かけの拡散係数は、絶対値、密度依存性について Zr とほぼ同じであった。考察を次項で述べる。

表6-1 雰囲気制御下におけるベントナイト中のSnの拡散実験条件

固相	ベントナイト (ケネルV1)			
液相	脱気蒸留水 (非還元条件)		0.001M-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 水溶液* (還元条件)	
乾燥密度	0.4 [g/cm <sup>3</sup> ]	1.0 [g/cm <sup>3</sup> ]	1.0 [g/cm <sup>3</sup> ]	1.6 [g/cm <sup>3</sup> ]
温度	室温			
塗布条件	1対のカラムに塗布面を挟み込む	1対のカラムに塗布面を挟み込む	カラムの片側端面に塗布する	
接液条件	両端を密閉		フィルターを介して両端を開放	塗布面を密閉し、反対側端面をフィルターを介して開放
拡散期間	6, 9, 12ヶ月	2, 3.5ヶ月	20時間, 1ヶ月	1, 6ヶ月
再現性	2回			

\* 拡散期間中は適宜1M-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を添加し, -100[mV]になるように調整した。

表6-2 使用したRI原液の仕様

試験条件	乾燥密度 0.4 [g/cm <sup>3</sup> ]	乾燥密度 1.0 [g/cm <sup>3</sup> ] (拡散期間20時間 & 1ヶ月) および1.6 [g/cm <sup>3</sup> ]	乾燥密度 1.0 [g/cm <sup>3</sup> ] (拡散期間2ヶ月 & 3.5ヶ月)
販売会社	セティカンパニーリミテッド <sup>*</sup> (LMRI製)		
品番	SN113-ELSL50		
化学形	SnCl <sub>4</sub>		
溶液	6M-HCl		
検定日（基準日）	1994/9/5	1998/12/10	1996/11/18
放射能濃度	6.1E+06 [Bq/ml]	7.8E+06 [Bq/ml]	9.0E+06 [Bq/ml]
Sn濃度	2.9E-04 [M]	1.0E-03 [M]	1.1E-03 [M]
比放射能	2.1E+13 [Bq/mol]	7.1E+12 [Bq/mol]	8.2E+12 [Bq/mol]

表6-3 Snストック溶液の仕様

試験条件	乾燥密度 0.4 [g/cm <sup>3</sup> ]	乾燥密度 1.0 [g/cm <sup>3</sup> ] (拡散期間20時間 & 1ヶ月) および1.6 [g/cm <sup>3</sup> ]	乾燥密度 1.0 [g/cm <sup>3</sup> ] (拡散期間2ヶ月 & 3.5ヶ月)
Sn濃度	5.0E-02 [M]	2.6E-01 [M]	2.1E-02 [M]
比放射能	1.5E+11 [Bq/mol]	2.2E+10 [Bq/mol]	4.3E+10 [Bq/mol]
液性	pH 13 (NaOH溶液)	中性～pH9 (Sn沈殿物をのペントナイト浸漬液に懸濁させたもの)	pH 13 (NaOH溶液)
1試料当たりの塗布量Sn濃度			
Sn濃度	1.5E-06 [mol]	2.6E-06 [mol]*	3.6E-06 [mol]
放射能量	2.3E+05 [Bq]	5.8E+04 [Bq]*	1.6E+05 [Bq]
容量	31 [ $\mu$ l]	10 [ $\mu$ l]	17, 32, 34 [ $\mu$ l]

\*塗布面において、0.2[mm]あたりの試料 約0.09[g]に対するSn濃度が1E-06[mol/g]、放射能が約2000[Bq]になるように設定した。

表 6-4 拡散実験結果 (乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>], 拡散期間 6 ヶ月, 再現性①)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面から の距離* (cm)	切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 *(cm)
1	0.066	1.8E6	1.2E-5	0.009	3 6	0.060	5.1E3	3.4E-8	0.687
2	0.054	8.1E5	5.4E-6	0.026	3 7	0.068	4.5E3	3.0E-8	0.705
3	0.065	2.5E5	1.7E-6	0.043	3 8	0.071	3.8E3	2.6E-8	0.725
4	0.067	1.2E5	8.3E-7	0.062	3 9	0.069	3.7E3	2.5E-8	0.745
5	0.033	5.2E4	3.6E-7	0.076	4 0	0.072	3.2E3	2.2E-8	0.765
6	0.100	4.7E4	3.1E-7	0.095	4 1	0.070	3.1E3	2.1E-8	0.785
7	0.057	4.4E4	3.0E-7	0.117	4 2	0.068	2.8E3	1.9E-8	0.805
8	0.073	4.5E4	3.0E-7	0.135	4 3	0.072	2.8E3	1.9E-8	0.825
9	0.068	4.8E4	3.2E-7	0.155	4 4	0.061	2.1E3	1.4E-8	0.844
10	0.065	4.8E4	3.2E-7	0.174	4 5	0.078	2.1E3	1.4E-8	0.863
11	0.074	4.3E4	2.9E-7	0.194	4 6	0.099	1.7E3	1.1E-8	0.888
12	0.067	4.1E4	2.7E-7	0.214	4 7	0.082	1.3E3	9.0E-9	0.914
13	0.079	3.9E4	2.6E-7	0.233	4 8	0.067	1.3E3	8.8E-9	0.935
14	0.062	3.4E4	2.3E-7	0.252	4 9	0.078	1.1E3	7.6E-9	0.956
15	0.072	3.4E4	2.3E-7	0.271	5 0	0.072	1.9E3	1.3E-8	0.977
16	0.069	3.0E4	2.0E-7	0.291	5 1	0.175	8.1E2	5.4E-9	1.012
17	0.067	2.7E4	1.9E-7	0.310	5 2	0.188	5.6E2	3.8E-9	1.064
18	0.074	2.5E4	1.7E-7	0.330	5 3	0.182	4.1E2	2.8E-9	1.116
19	0.071	2.3E4	1.5E-7	0.351	5 4	0.181	3.0E2	2.0E-9	1.168
20	0.078	2.0E4	1.4E-7	0.371	5 5	0.185	2.4E2	1.6E-9	1.220
21	0.072	1.8E4	1.2E-7	0.391	5 6	0.182	1.6E2	1.1E-9	1.272
22	0.077	1.6E4	1.1E-7	0.412	5 7	0.172	1.1E2	7.7E-10	1.322
23	0.060	1.5E4	1.0E-7	0.431	5 8	0.185	9.0E1	6.0E-10	1.373
24	0.072	1.3E4	9.0E-8	0.450	5 9	0.185	6.1E1	4.1E-10	1.425
25	0.068	1.3E4	8.5E-8	0.470	6 0	0.177	5.1E1	3.4E-10	1.477
26	0.067	1.2E4	8.1E-8	0.489	6 1	0.183	4.0E1	2.7E-10	1.528
27	0.075	1.1E4	7.1E-8	0.509	6 2	0.188	3.8E1	2.6E-10	1.580
28	0.069	9.4E3	6.3E-8	0.530	6 3	0.181	3.5E1	2.3E-10	1.633
29	0.069	9.1E3	6.1E-8	0.549	6 4	0.181	2.8E1	1.9E-10	1.684
30	0.068	8.0E3	5.4E-8	0.569	6 5	0.173	1.5E1	1.0E-10	1.734
31	0.069	8.5E3	5.7E-8	0.588	6 6	0.174	2.3E1	1.5E-10	1.784
32	0.079	7.7E3	5.2E-8	0.609	6 7	0.184	3.6E1	2.4E-10	1.834
33	0.058	6.6E3	4.4E-8	0.629	6 8	0.175	4.5E1	3.0E-10	1.885
34	0.074	6.0E3	4.1E-8	0.647	6 9	0.255	2.9E2	2.0E-9	1.946
35	0.074	5.5E3	3.7E-8	0.668	7 0	0.056	2.4E2	1.6E-9	1.991

\* 塗布面からの距離とは、Sn塗布面からn番目のスライス試料の中央までの距離を示しており(3-3)式で求めた。  
ここで、

$$\rho' : \text{含水後のベントナイト密度} (= \sum W_n / V (\text{g/cm}^3)) = 1.12 (\text{g/cm}^3)$$

$$\sum W_n : \text{スライス試料全重量} (= 7.04 \text{g})$$

表 6-5 拡散実験結果 (乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>], 拡散期間 6 ヶ月, 再現性②)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)	切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)
1	0.119	9.9E5	6.6E-6	0.017	3 6	0.057	3.5E3	2.4E-8	0.768
2	0.064	3.4E5	2.3E-6	0.044	3 7	0.079	3.1E3	2.1E-8	0.788
3	0.075	1.0E5	6.9E-7	0.064	3 8	0.064	2.6E3	1.8E-8	0.809
4	0.076	6.1E4	4.1E-7	0.086	3 9	0.086	2.6E3	1.7E-8	0.831
5	0.056	5.3E4	3.5E-7	0.105	4 0	0.063	2.3E3	1.5E-8	0.853
6	0.076	4.6E4	3.1E-7	0.125	4 1	0.072	2.1E3	1.4E-8	0.873
7	0.079	4.9E4	3.3E-7	0.147	4 2	0.090	1.7E3	1.1E-8	0.897
8	0.069	4.9E4	3.3E-7	0.169	4 3	0.062	1.6E3	1.0E-8	0.919
9	0.066	4.8E4	3.2E-7	0.189	4 4	0.073	1.5E3	1.0E-8	0.939
10	0.074	4.3E4	2.9E-7	0.209	4 5	0.072	1.4E3	9.9E-9	0.960
11	0.077	3.9E4	2.6E-7	0.231	4 6	0.086	1.0E3	7.3E-9	0.983
12	0.079	3.6E4	2.4E-7	0.254	4 7	0.077	9.7E2	6.5E-9	1.007
13	0.059	3.5E4	2.3E-7	0.274	4 8	0.059	9.1E2	6.1E-9	1.027
14	0.069	3.2E4	2.2E-7	0.293	4 9	0.049	8.9E2	6.0E-9	1.043
15	0.082	3.0E4	2.0E-7	0.315	5 0	0.084	7.3E2	4.9E-9	1.062
16	0.076	2.7E4	1.8E-7	0.338	5 1	0.175	5.6E2	3.8E-9	1.100
17	0.082	2.4E4	1.6E-7	0.362	5 2	0.223	3.8E2	2.5E-9	1.158
18	0.063	2.1E4	1.4E-7	0.383	5 3	0.186	2.9E2	1.9E-9	1.218
19	0.070	2.0E4	1.3E-7	0.402	5 4	0.178	2.1E2	1.4E-9	1.272
20	0.063	1.8E4	1.2E-7	0.422	5 5	0.190	1.9E2	1.2E-9	1.325
21	0.069	1.5E4	1.0E-7	0.441	5 6	0.496	1.7E2	1.2E-9	1.426
22	0.077	1.5E4	1.0E-7	0.462	5 7	0.774	9.5E2	6.4E-9	1.612
23	0.087	1.3E4	8.9E-8	0.486	5 8	0.056	8.7E2	5.8E-9	1.733
24	0.058	1.1E4	7.9E-8	0.508	5 9	0.308	2.2E2	1.4E-9	1.786
25	0.066	1.0E4	6.9E-8	0.526	6 0	0.033	2.0E3	1.3E-8	1.836
26	0.094	8.7E3	5.9E-8	0.549	6 1	0.127	6.3E1	4.2E-10	1.860
27	0.061	8.2E3	5.5E-8	0.572	6 2	0.029	1.5E2	1.0E-9	1.882
28	0.077	7.3E3	4.9E-8	0.592	6 3	0.037	1.7E2	1.1E-9	1.892
29	0.072	6.3E3	4.2E-8	0.614	6 4	0.045	1.2E2	8.6E-10	1.904
30	0.068	5.7E3	3.8E-8	0.634	6 5	0.030	1.3E2	9.1E-10	1.915
31	0.077	5.5E3	3.7E-8	0.656	6 6	0.049	7.5E1	5.0E-10	1.927
32	0.079	5.2E3	3.5E-8	0.678	6 7	0.226	7.7E1	5.1E-10	1.967
33	0.079	4.5E3	3.0E-8	0.701	6 8				
34	0.074	4.0E3	2.7E-8	0.724	6 9				
35	0.087	3.3E3	2.2E-8	0.747	7 0				

\* 塗布面からの距離とは、Sn塗布面からn番目のスライス試料の中央までの距離を示しており(3-3)式で求めた。  
ここで、

$$\rho' : \text{含水後のアソナイト密度} (= \sum W_n / V (\text{g/cm}^3)) = 1.09 (\text{g/cm}^3)$$

$$\sum W_n : \text{スライス試料全重量} (= 6.83 \text{g})$$

表 6-6 拡散実験結果 (乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>], 拡散期間 9 ヶ月, 再現性①)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面から の距離* (cm)	切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 *(cm)
1	0.088	1.0E6	7.1E-6	0.013	3 6	0.075	6.3E3	4.2E-8	0.755
2	0.063	4.5E5	3.1E-6	0.036	3 7	0.076	4.4E3	3.0E-8	0.778
3	0.074	3.5E5	2.4E-6	0.057	3 8	0.060	3.8E3	2.6E-8	0.799
4	0.073	2.5E5	1.7E-6	0.079	3 9	0.079	3.7E3	2.5E-8	0.820
5	0.086	1.5E5	9.9E-7	0.104	4 0	0.055	2.7E3	1.8E-8	0.840
6	0.078	7.0E4	4.7E-7	0.129	4 1	0.084	2.2E3	1.5E-8	0.861
7	0.038	5.4E4	3.6E-7	0.146	4 2	0.060	1.8E3	1.2E-8	0.883
8	0.091	4.5E4	3.0E-7	0.166	4 3	0.071	1.7E3	1.1E-8	0.903
9	0.049	4.4E4	3.0E-7	0.187	4 4	0.062	1.6E3	1.1E-8	0.923
10	0.084	3.8E4	2.5E-7	0.207	4 5	0.070	1.3E3	8.8E-9	0.943
11	0.071	3.7E4	2.5E-7	0.231	4 6	0.086	1.4E3	9.1E-9	0.967
12	0.060	3.3E4	2.2E-7	0.251	4 7	0.073	1.4E3	9.3E-9	0.991
13	0.070	3.1E4	2.1E-7	0.271	4 8	0.061	9.2E2	6.2E-9	1.012
14	0.059	3.0E4	2.0E-7	0.290	4 9	0.070	9.8E2	6.7E-9	1.032
15	0.064	2.8E4	1.9E-7	0.309	5 0	0.066	7.1E2	4.8E-9	1.052
16	0.084	2.6E4	1.7E-7	0.331	5 1	0.189	5.4E2	3.6E-9	1.091
17	0.078	2.3E4	1.6E-7	0.356	5 2	0.194	3.8E2	2.6E-9	1.149
18	0.082	2.1E4	1.4E-7	0.380	5 3	0.152	2.8E2	1.9E-9	1.202
19	0.059	2.1E4	1.4E-7	0.402	5 4	0.172	2.0E2	1.4E-9	1.251
20	0.071	1.9E4	1.3E-7	0.421	5 5	0.274	4.2E2	2.8E-9	1.319
21	0.080	1.7E4	1.1E-7	0.444	5 6	0.539	3.5E2	2.3E-9	1.442
22	0.066	1.7E4	1.2E-7	0.467	5 7	0.153	7.5E1	5.1E-10	1.548
23	0.049	1.6E4	1.1E-7	0.484	5 8	0.482	1.7E2	1.2E-9	1.644
24	0.068	1.5E4	9.9E-8	0.502	5 9	0.489	7.6E2	5.1E-9	1.792
25	0.078	2.8E4	1.9E-7	0.524	6 0	0.018	1.1E3	7.6E-9	1.869
26	0.077	1.5E4	1.0E-7	0.548	6 1	0.031	3.0E2	2.0E-9	1.876
27	0.068	1.0E4	7.0E-8	0.570	6 2	0.044	8.2E1	5.5E-10	1.888
28	0.074	9.7E3	6.5E-8	0.591	6 3	0.174	3.6E1	2.4E-10	1.921
29	0.054	9.3E3	6.3E-8	0.611	6 4	0.031	4.6E1	3.1E-10	1.952
30	0.069	8.1E3	5.5E-8	0.629	6 5	0.117	2.6E2	1.7E-9	1.974
31	0.075	7.2E3	4.9E-8	0.651	6 6	0.030	2.0E2	1.3E-9	1.997
32	0.071	6.5E3	4.4E-8	0.673	6 7				
33	0.056	6.2E3	4.1E-8	0.693	6 8				
34	0.075	5.5E3	3.7E-8	0.713	6 9				
35	0.065	5.7E3	3.8E-8	0.734	7 0				

\* 塗布面からの距離とは、Sn塗布面からn番目のスライス試料の中央までの距離を示しており(3-3)式で求めた。  
ここで、

$$\rho' : \text{含水後のソルトナイト密度} (= \sum W_n / V (\text{g/cm}^3)) = 1.05 (\text{g/cm}^3)$$

$$\sum W_n : \text{スライス試料全重量} (= 6.58 \text{g})$$

表 6-7 拡散実験結果 (乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>], 拡散期間 9 ヶ月, 再現性②)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)	切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)
1	0.116	7.8E5	5.2E-6	0.016	3 6	0.067	4.8E3	3.2E-8	0.719
2	0.070	5.0E5	3.4E-6	0.043	3 7	0.080	4.4E3	3.0E-8	0.740
3	0.068	3.4E5	2.3E-6	0.062	3 8	0.069	4.1E3	2.8E-8	0.761
4	0.071	2.3E5	1.5E-6	0.082	3 9	0.074	3.6E3	2.4E-8	0.781
5	0.072	1.4E5	9.6E-7	0.102	4 0	0.064	3.4E3	2.3E-8	0.801
6	0.068	6.9E4	4.6E-7	0.122	4 1	0.062	2.7E3	1.8E-8	0.819
7	0.066	4.6E4	3.1E-7	0.141	4 2	0.068	2.4E3	1.6E-8	0.837
8	0.070	4.0E4	2.7E-7	0.160	4 3	0.068	2.1E3	1.4E-8	0.856
9	0.078	3.9E4	2.6E-7	0.181	4 4	0.074	1.8E3	1.2E-8	0.877
10	0.060	3.7E4	2.5E-7	0.201	4 5	0.065	1.8E3	1.2E-8	0.896
11	0.069	3.4E4	2.3E-7	0.219	4 6	0.074	1.6E3	1.1E-8	0.916
12	0.071	3.1E4	2.1E-7	0.239	4 7	0.068	1.3E3	9.1E-9	0.936
13	0.073	2.9E4	2.0E-7	0.259	4 8	0.065	1.2E3	8.1E-9	0.955
14	0.080	2.8E4	1.9E-7	0.281	4 9	0.075	1.1E3	7.2E-9	0.975
15	0.060	2.5E4	1.7E-7	0.300	5 0	0.066	8.8E2	5.9E-9	0.995
16	0.073	2.3E4	1.6E-7	0.320	5 1	0.174	7.1E2	4.8E-9	1.029
17	0.067	2.3E4	1.5E-7	0.340	5 2	0.195	5.1E2	3.4E-9	1.081
18	0.073	2.0E4	1.3E-7	0.359	5 3	0.184	3.5E2	2.4E-9	1.135
19	0.070	1.9E4	1.3E-7	0.380	5 4	0.174	2.6E2	1.7E-9	1.185
20	0.071	1.8E4	1.2E-7	0.400	5 5	0.188	1.9E2	1.3E-9	1.237
21	0.070	1.8E4	1.2E-7	0.420	5 6	0.167	1.5E2	9.8E-10	1.287
22	0.067	1.6E4	1.1E-7	0.439	5 7	0.179	1.0E2	6.8E-10	1.336
23	0.072	1.4E4	9.7E-8	0.459	5 8	0.187	7.3E1	4.9E-10	1.388
24	0.068	1.4E4	9.1E-8	0.479	5 9	0.184	5.4E1	3.6E-10	1.440
25	0.075	1.2E4	8.4E-8	0.499	6 0	0.174	4.1E1	2.8E-10	1.491
26	0.069	1.1E4	7.4E-8	0.519	6 1	0.174	3.2E1	2.1E-10	1.540
27	0.075	1.0E4	6.9E-8	0.540	6 2	0.185	9.8E1	6.6E-10	1.591
28	0.074	9.2E3	6.2E-8	0.561	6 3	0.172	2.3E1	1.6E-10	1.642
29	0.070	8.4E3	5.6E-8	0.581	6 4	0.169	1.5E1	1.0E-10	1.690
30	0.068	7.7E3	5.2E-8	0.600	6 5	0.181	2.4E1	1.6E-10	1.740
31	0.066	7.1E3	4.8E-8	0.620	6 6	0.158	1.4E1	9.5E-11	1.788
32	0.073	6.6E3	4.4E-8	0.639	6 7	0.172	3.4E1	2.3E-10	1.835
33	0.075	6.4E3	4.3E-8	0.660	6 8	0.182	7.2E1	4.8E-10	1.885
34	0.070	5.5E3	3.7E-8	0.681	6 9	0.237	7.0E1	4.7E-10	1.944
35	0.067	5.5E3	3.7E-8	0.700	7 0	0.079	2.1E2	1.4E-9	1.989

\* 塗布面からの距離とは、Sn塗布面からn番目のスライス試料の中央までの距離を示しており(3-3)式で求めた。  
ここで、

$$\rho' : \text{含水後のベントナイト密度} (= \sum W_n / V (\text{g/cm}^3)) = 1.12 (\text{g/cm}^3)$$

$$\sum W_n : \text{スライス試料全重量} (= 7.06 \text{g})$$

表 6-8 拡散実験結果（乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>]，拡散期間 12 ヶ月，再現性①）

切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面から の距離* (cm)	切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)
1	0.146	9.4E5	6.4E-6	0.020	3 6	0.065	3.8E3	2.6E-8	0.739
2	0.060	4.4E5	2.9E-6	0.049	3 7	0.076	3.3E3	2.2E-8	0.759
3	0.075	2.1E5	1.4E-6	0.068	3 8	0.089	3.2E3	2.1E-8	0.782
4	0.070	7.6E4	5.1E-7	0.088	3 9	0.067	2.8E3	1.9E-8	0.804
5	0.088	5.2E4	3.5E-7	0.110	4 0	0.071	2.4E3	1.6E-8	0.823
6	0.065	4.0E4	2.7E-7	0.132	4 1	0.072	2.2E3	1.5E-8	0.843
7	0.066	4.0E4	2.7E-7	0.150	4 2	0.072	1.9E3	1.3E-8	0.863
8	0.067	3.8E4	2.5E-7	0.168	4 3	0.080	1.7E3	1.1E-8	0.884
9	0.069	3.6E4	2.4E-7	0.187	4 4	0.075	1.5E3	1.0E-8	0.906
10	0.084	3.4E4	2.3E-7	0.209	4 5	0.067	1.4E3	9.3E-9	0.926
11	0.055	3.2E4	2.1E-7	0.228	4 6	0.076	1.1E3	7.7E-9	0.946
12	0.074	3.0E4	2.0E-7	0.246	4 7	0.070	1.1E3	7.1E-9	0.966
13	0.075	2.6E4	1.8E-7	0.267	4 8	0.080	9.5E2	6.4E-9	0.987
14	0.077	2.5E4	1.7E-7	0.288	4 9	0.075	8.2E2	5.5E-9	1.009
15	0.073	2.3E4	1.6E-7	0.309	5 0	0.059	7.2E2	4.9E-9	1.027
16	0.068	2.0E4	1.4E-7	0.329	5 1	0.197	5.7E2	3.8E-9	1.063
17	0.076	1.9E4	1.3E-7	0.349	5 2	0.177	5.3E2	3.5E-9	1.115
18	0.068	1.8E4	1.2E-7	0.369	5 3	0.182	3.1E2	2.1E-9	1.166
19	0.076	1.7E4	1.2E-7	0.389	5 4	0.187	2.0E2	1.4E-9	1.217
20	0.068	1.5E4	1.0E-7	0.409	5 5	0.188	1.5E2	1.0E-9	1.269
21	0.086	1.4E4	9.5E-8	0.431	5 6	0.177	1.2E2	7.9E-9	1.320
22	0.055	1.2E4	8.2E-8	0.450	5 7	0.186	8.0E1	5.4E-10	1.371
23	0.087	1.1E4	7.6E-8	0.470	5 8	0.180	4.8E1	3.3E-10	1.422
24	0.077	1.1E4	7.2E-8	0.493	5 9	0.190	4.9E1	3.3E-10	1.474
25	0.072	9.9E3	6.7E-8	0.514	6 0	0.178	3.4E1	2.3E-10	1.525
26	0.069	9.0E3	6.1E-8	0.534	6 1	0.186	3.7E1	2.5E-10	1.576
27	0.076	7.3E3	4.9E-8	0.554	6 2	0.178	3.8E1	2.6E-10	1.627
28	0.078	6.1E3	4.1E-8	0.575	6 3	0.184	9.7E1	6.5E-10	1.677
29	0.077	4.9E3	3.3E-8	0.597	6 4	0.184	1.8E2	1.2E-9	1.729
30	0.072	5.8E3	3.9E-8	0.618	6 5	0.179	3.1E2	2.1E-9	1.779
31	0.062	6.6E3	4.4E-8	0.637	6 6	0.166	3.4E2	2.3E-9	1.827
32	0.078	1.0E4	6.8E-8	0.656	6 7	0.180	1.8E2	1.2E-9	1.876
33	0.084	9.4E3	6.3E-8	0.679	6 8	0.162	2.5E2	1.7E-9	1.924
34	0.067	4.7E3	3.1E-8	0.700	6 9	0.171	3.7E2	2.5E-9	1.970
35	0.076	4.1E3	2.8E-8	0.720	7 0	0.022	6.7E1	4.5E-10	1.997

\* 塗布面からの距離とは、Sn塗布面からn番目のスライス試料の中央までの距離を示しており(3-3)式で求めた。  
ここで、

$$\rho' : \text{含水後のパルナイト密度} (= \sum W_n / V (\text{g/cm}^3)) = 1.14 (\text{g/cm}^3)$$

$$\sum W_n : \text{スライス試料全重量} (= 7.164 \text{g})$$

表 6-9 拡散実験結果 (乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>], 拡散期間 12 ヶ月, 再現性②)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)	切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)
1	0.213	7.4E5	5.0E-6	0.030	3 6	0.077	3.8E3	2.6E-8	0.748
2	0.071	3.0E5	2.0E-6	0.070	3 7	0.055	3.6E3	2.5E-8	0.766
3	0.071	1.0E5	7.2E-7	0.089	3 8	0.091	3.2E3	2.2E-8	0.787
4	0.069	5.3E4	3.6E-7	0.109	3 9	0.067	2.9E3	2.0E-8	0.809
5	0.071	3.6E4	2.4E-7	0.129	4 0	0.067	2.7E3	1.8E-8	0.828
6	0.073	3.3E4	2.2E-7	0.149	4 1	0.077	2.5E3	1.7E-8	0.848
7	0.064	3.1E4	2.1E-7	0.168	4 2	0.068	2.1E3	1.4E-8	0.868
8	0.067	2.8E4	1.9E-7	0.186	4 3	0.070	1.9E3	1.3E-8	0.887
9	0.072	2.8E4	1.9E-7	0.206	4 4	0.072	1.7E3	1.2E-8	0.907
10	0.070	2.6E4	1.7E-7	0.226	4 5	0.067	1.5E3	1.0E-8	0.927
11	0.060	2.5E4	1.7E-7	0.244	4 6	0.074	1.3E3	8.8E-9	0.946
12	0.082	2.4E4	1.6E-7	0.264	4 7	0.072	1.2E3	8.0E-9	0.967
13	0.070	2.2E4	1.5E-7	0.285	4 8	0.073	1.1E3	7.2E-9	0.987
14	0.081	2.1E4	1.4E-7	0.306	4 9	0.072	9.3E2	6.2E-9	1.007
15	0.059	2.0E4	1.3E-7	0.326	5 0	0.067	8.6E2	5.8E-9	1.027
16	0.071	1.8E4	1.2E-7	0.344	5 1	0.196	6.3E2	4.2E-9	1.064
17	0.074	1.7E4	1.2E-7	0.364	5 2	0.178	4.5E2	3.0E-9	1.116
18	0.064	1.6E4	1.1E-7	0.383	5 3	0.175	3.2E2	2.2E-9	1.165
19	0.078	1.4E4	9.6E-8	0.403	5 4	0.198	2.3E2	1.6E-9	1.217
20	0.073	1.3E4	9.1E-8	0.424	5 5	0.195	2.5E2	1.7E-9	1.272
21	0.071	1.2E4	7.8E-8	0.444	5 6	0.182	1.7E2	1.1E-9	1.325
22	0.077	1.1E4	7.5E-8	0.465	5 7	0.194	9.1E1	6.1E-9	1.378
23	0.071	1.0E4	7.0E-8	0.486	5 8	0.174	6.3E1	4.2E-10	1.429
24	0.077	9.9E3	6.6E-8	0.507	5 9	0.200	5.4E1	3.6E-10	1.482
25	0.066	9.2E3	6.2E-8	0.527	6 0	0.171	4.7E1	3.2E-10	1.533
26	0.075	8.3E3	5.6E-8	0.546	6 1	0.210	1.2E1	8.3E-10	1.587
27	0.080	7.6E3	5.1E-8	0.568	6 2	0.171	1.7E2	1.2E-9	1.640
28	0.066	7.4E3	5.0E-8	0.588	6 3	0.173	1.0E2	6.9E-10	1.688
29	0.070	6.7E3	4.5E-8	0.607	6 4	0.142	2.3E2	1.6E-9	1.732
30	0.069	6.3E3	4.2E-8	0.627	6 5	0.207	2.6E2	1.7E-9	1.781
31	0.077	5.7E3	3.9E-8	0.647	6 6	0.146	1.3E2	9.0E-10	1.830
32	0.072	5.4E3	3.6E-8	0.668	6 7	0.183	1.5E2	9.9E-10	1.876
33	0.067	4.8E3	3.3E-8	0.688	6 8	0.182	2.8E2	1.9E-9	1.928
34	0.076	4.5E3	3.0E-8	0.708	6 9	0.150	2.9E1	2.0E-10	1.974
35	0.067	4.3E3	2.9E-8	0.728	7 0	0.018	2.3E3	1.6E-8	1.997

\* 塗布面からの距離とは、Sn塗布面からn番目のスライス試料の中央までの距離を示しており(3-3)式で求めた。  
ここで、

$$\rho' : \text{含水後のバントン密度} (= \sum W_n / V(\text{g}/\text{cm}^3)) = 1.14(\text{g}/\text{cm}^3)$$

$$\sum W_n : \text{スライス試料全重量} (= 7.148\text{g})$$

表 6-10 乾燥密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ の拡散試験結果  
(拡散期間20時間:再現性①)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面から の距離 (m)
1	0.216	1.1E+00	5.8E-11	-1.9E-02
2	0.238	9.5E-01	5.3E-11	-1.6E-02
3	0.246	9.2E-01	5.1E-11	-1.3E-02
4	0.256	8.9E-01	4.9E-11	-9.7E-03
5	0.246	9.2E-01	5.1E-11	-6.6E-03
6	0.237	9.6E-01	5.3E-11	-3.6E-03
7	0.084	2.7E+00	1.5E-10	-2.0E-03
8	0.077	2.9E+00	1.6E-10	-9.3E-04
9	0.095	2.4E+00	1.3E-10	-3.9E-04
10	0.097	2.3E+00	1.3E-10	-1.9E-04
11	0.068	1.7E+03	9.3E-08	-1.1E-05
12	0.062	1.2E+04	6.4E-07	1.3E-04
13	0.081	1.2E+05	6.5E-06	2.8E-04
14	0.093	2.7E+03	1.5E-07	4.6E-04
15	0.076	3.0E+02	1.7E-08	6.4E-04
16	0.077	2.9E+01	1.6E-09	8.0E-04
17	0.082	1.6E+01	8.8E-10	9.7E-04
18	0.106	1.5E+01	8.2E-10	1.3E-03
19	0.163	1.8E+00	1.0E-10	1.8E-03
20	0.082	6.1E+00	3.4E-10	3.0E-03
21	0.09	1.5E+01	8.6E-10	4.1E-03
22	0.098	4.1E+00	2.3E-10	5.3E-03
23	0.249	2.5E+00	1.4E-10	8.2E-03
24	0.673	3.6E-01	2.0E-11	1.2E-02
25	0.802	2.5E-01	1.4E-11	1.5E-02
26	0.753	3.0E-01	1.7E-11	1.8E-02

分画試料の総重量:18.965g

表 6-11 乾燥密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ の拡散試験結果  
(拡散期間20時間:再現性②)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面から の距離 (m)
1	0.151	1.5E+00	8.5E-11	-2.0E-02
2	0.268	8.6E-01	4.8E-11	-1.8E-02
3	0.222	1.0E+00	5.8E-11	-1.6E-02
4	0.268	8.6E-01	4.8E-11	-1.3E-02
5	0.234	9.8E-01	5.5E-11	-1.1E-02
6	0.251	9.2E-01	5.1E-11	-8.0E-03
7	0.232	9.9E-01	5.5E-11	-5.5E-03
8	0.094	2.4E+00	1.4E-10	-4.4E-03
9	0.093	2.5E+00	1.4E-10	-3.5E-03
10	0.098	2.3E+00	1.3E-10	-2.6E-03
11	0.096	2.4E+00	1.3E-10	-1.7E-03
12	0.092	2.5E+00	1.4E-10	-7.8E-04
13	0.073	3.2E+00	1.7E-10	-6.1E-04
14	0.086	2.7E+00	1.5E-10	-4.5E-04
15	0.083	2.8E+00	1.5E-10	-2.7E-04
16	0.102	4.3E+04	2.4E-06	-7.7E-05
17	0.061	3.4E+03	1.9E-07	9.3E-05
18	0.05	3.3E+03	1.8E-07	2.1E-04
19	0.079	3.0E+02	1.6E-08	3.4E-04
20	0.108	1.1E+02	5.8E-09	5.4E-04
21	0.096	4.1E+01	2.3E-09	7.5E-04
22	0.062	3.2E+01	1.8E-09	9.2E-04
23	0.066	1.9E+01	1.0E-09	1.0E-03
24	0.078	1.7E+01	9.2E-10	1.2E-03
25	0.113	1.5E+01	8.1E-10	1.4E-03
26	0.09	1.5E+01	8.3E-10	1.6E-03
27	0.072	9.8E+00	5.4E-10	1.8E-03
28	0.097	2.4E+00	1.3E-10	2.7E-03
29	0.257	3.6E+00	2.0E-10	4.1E-03
30	0.224	1.6E+00	9.0E-11	6.7E-03
31	0.241	9.6E-01	5.3E-11	9.1E-03
32	0.251	9.2E-01	5.1E-11	1.1E-02
33	0.292	7.9E-01	4.4E-11	1.3E-02
34	0.201	1.1E+00	6.4E-11	1.6E-02
35	0.54	4.3E-01	2.4E-11	1.8E-02

分画試料の総重量:19.180g

表 6-12 乾燥密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ の拡散試験結果  
(拡散期間1ヶ月:再現性①)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面から の距離 (m)
1	0.705	3.2E-01	2.3E-11	-1.8E-02
2	0.744	3.0E-01	2.2E-11	-1.0E-02
3	0.713	3.2E-01	2.3E-11	-5.1E-03
4	0.255	8.8E-01	6.5E-11	-2.8E-03
5	0.278	8.1E-01	6.0E-11	-2.2E-03
6	0.359	6.3E-01	4.6E-11	-1.5E-03
7	0.208	1.1E+00	8.0E-11	-9.2E-04
8	0.346	1.4E+00	1.1E-10	-3.4E-04
9	0.084	4.8E+01	3.6E-09	1.1E-04
10	0.069	3.0E+05	2.2E-05	2.7E-04
11	0.109	8.2E+04	6.0E-06	4.6E-04
12	0.17	1.5E+01	1.1E-09	7.5E-04
13	0.119	6.2E+00	4.6E-10	1.1E-03
14	0.177	2.9E+00	2.2E-10	1.4E-03
15	0.287	7.8E-01	5.8E-11	1.9E-03
16	0.218	1.0E+00	7.6E-11	2.4E-03
17	0.285	7.9E-01	5.8E-11	2.9E-03
18	0.439	5.1E-01	3.8E-11	5.8E-03
19	0.703	3.2E-01	2.4E-11	1.1E-02
20	0.827	2.7E-01	2.0E-11	1.6E-02
21	0.56	4.0E-01	3.0E-11	1.9E-02

分画試料の総重量:19.020g

表 6-13 乾燥密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ の拡散試験結果  
(拡散期間1ヶ月:再現性②)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面から の距離 (m)
1	0.759	3.0E-01	2.2E-11	-1.8E-02
2	0.738	3.1E-01	2.3E-11	-1.0E-02
3	0.719	3.2E-01	2.4E-11	-5.1E-03
4	0.249	9.2E-01	6.8E-11	-2.2E-03
5	0.346	6.7E-01	4.9E-11	-1.6E-03
6	0.244	9.4E-01	6.9E-11	-1.0E-03
7	0.235	9.8E-01	7.2E-11	-5.0E-04
8	0.172	1.3E+00	9.9E-11	-8.0E-05
9	0.085	4.6E+04	3.4E-06	1.9E-04
10	0.076	3.4E+05	2.5E-05	3.6E-04
11	0.073	3.4E+04	2.5E-06	5.1E-04
12	0.076	1.7E+02	1.2E-08	6.7E-04
13	0.081	3.3E+01	2.5E-09	8.3E-04
14	0.092	2.2E+01	1.6E-09	1.0E-03
15	0.229	1.6E+01	1.2E-09	1.3E-03
16	0.079	2.4E+01	1.8E-09	1.7E-03
17	0.342	7.1E+00	5.2E-10	2.1E-03
18	0.263	4.9E+00	3.6E-10	3.1E-03
19	0.076	3.4E+05	2.5E-05	3.6E-04
20	0.713	7.9E+00	5.8E-10	7.8E-03
21	0.73	4.2E+00	3.1E-10	9.9E-03
22	0.751	1.3E+00	9.6E-11	1.3E-02
23	0.78	1.6E+00	1.2E-10	1.5E-02
24	0.778	4.8E-01	3.5E-11	1.8E-02

分画試料の総重量:19.161g

表 6-14 乾燥密度1.0 [g/cm<sup>3</sup>]の拡散試験結果(2M-1)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)	切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)
1	0.018	1.6E+06	3.7E-05	0.002	26	0.101	7.8E+01	1.8E-09	0.505
2	0.086	5.3E+05	1.2E-05	0.013	27	0.087	8.9E+01	2.0E-09	0.525
3	0.079	1.3E+05	3.0E-06	0.030	28	0.09	8.0E+01	1.8E-09	0.544
4	0.098	1.1E+05	2.5E-06	0.049	29	0.246	8.2E+01	1.9E-09	0.579
5	0.085	1.0E+05	2.3E-06	0.068	30	0.212	7.1E+01	1.6E-09	0.627
6	0.089	9.6E+04	2.2E-06	0.086	31	0.264	9.9E+01	2.3E-09	0.677
7	0.089	8.3E+04	1.9E-06	0.105	32	0.242	1.5E+02	3.4E-09	0.832
8	0.088	7.7E+04	1.8E-06	0.123	33	0.248	6.6E+01	1.5E-09	0.883
9	0.094	7.2E+04	1.7E-06	0.142	34	0.243	6.0E+01	1.4E-09	0.935
10	0.086	6.2E+04	1.4E-06	0.161	35	0.243	5.5E+01	1.3E-09	0.985
11	0.097	5.3E+04	1.2E-06	0.180	36	0.248	6.7E+01	1.5E-09	1.037
12	0.1	4.0E+04	9.3E-07	0.201	37	0.499	5.5E+01	1.3E-09	1.115
13	0.078	3.5E+04	8.1E-07	0.219	38	0.509	5.2E+01	1.2E-09	1.221
14	0.074	2.8E+04	6.5E-07	0.235	39	0.511	5.0E+01	1.2E-09	1.327
15	0.105	2.6E+04	5.9E-07	0.254	40	0.497	3.0E+01	6.8E-10	1.433
16	0.088	2.6E+04	6.1E-07	0.274	41	0.514	4.7E+01	1.1E-09	1.539
17	0.097	1.2E+04	2.8E-07	0.294	42	0.507	4.3E+01	9.8E-10	1.646
18	0.078	1.0E+04	2.4E-07	0.312	43	0.499	4.1E+01	9.4E-10	1.751
19	0.08	7.6E+03	1.8E-07	0.329	44	0.496	4.6E+01	1.1E-09	1.855
20	0.094	3.7E+03	8.6E-08	0.347	45	0.439	1.6E+01	3.7E-10	1.953
21	0.104	2.2E+03	5.1E-08	0.367	46				
22	0.09	1.3E+03	2.9E-08	0.388	47				
23	0.096	7.9E+02	1.8E-08	0.407	48				
24	0.089	4.0E+02	9.2E-09	0.427	49				
25	0.105	2.9E+02	6.6E-09	0.447	50				

表 6-15 乾燥密度1.0 [g/cm<sup>3</sup>]の拡散試験結果(2M-2)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)	切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)
1	0.225	3.2E+05	7.3E-06	0.024	26	0.094	1.2E+02	2.7E-09	0.513
2	0.081	1.2E+05	2.8E-06	0.056	27	0.09	9.0E+01	2.1E-09	0.532
3	0.096	1.1E+05	2.4E-06	0.074	28	0.097	6.8E+01	1.6E-09	0.552
4	0.093	1.0E+05	2.3E-06	0.094	29	0.089	7.9E+01	1.8E-09	0.571
5	0.098	9.3E+04	2.1E-06	0.114	30	0.095	8.1E+01	1.9E-09	0.591
6	0.089	8.7E+04	2.0E-06	0.134	31	0.241	7.4E+01	1.7E-09	0.626
7	0.084	8.0E+04	1.8E-06	0.152	32	0.247	7.8E+01	1.8E-09	0.677
8	0.103	7.1E+04	1.6E-06	0.172	33	0.235	6.2E+01	1.4E-09	0.728
9	0.074	6.1E+04	1.4E-06	0.190	34	0.247	7.0E+01	1.6E-09	0.778
10	0.088	5.3E+04	1.2E-06	0.207	35	0.249	8.7E+01	2.0E-09	0.830
11	0.091	4.4E+04	1.0E-06	0.226	36	0.23	7.8E+01	1.8E-09	0.880
12	0.087	3.5E+04	8.0E-07	0.245	37	0.255	1.9E+02	4.3E-09	0.931
13	0.104	2.8E+04	6.6E-07	0.265	38	0.237	6.9E+01	1.6E-09	0.983
14	0.072	2.1E+04	4.8E-07	0.283	39	0.24	6.4E+01	1.5E-09	1.033
15	0.093	1.6E+04	3.6E-07	0.300	40	0.252	5.2E+01	1.2E-09	1.085
16	0.088	1.1E+04	2.6E-07	0.319	41	0.496	5.5E+01	1.3E-09	1.163
17	0.109	7.0E+03	1.6E-07	0.340	42	0.491	5.3E+01	1.2E-09	1.267
18	0.083	4.4E+03	1.0E-07	0.360	43	0.502	1.7E+02	3.9E-09	1.371
19	0.087	2.7E+03	6.2E-08	0.378	44	0.492	1.5E+02	3.4E-09	1.475
20	0.088	1.7E+03	3.9E-08	0.396	45	0.501	3.2E+02	7.4E-09	1.579
21	0.091	9.8E+02	2.3E-08	0.415	46	0.488	1.3E+02	3.0E-09	1.683
22	0.098	5.6E+02	1.3E-08	0.435	47	0.448	6.1E+01	1.4E-09	1.781
23	0.09	3.7E+02	8.6E-09	0.455	48	0.446	8.1E+01	1.9E-09	1.875
24	0.095	2.1E+02	4.7E-09	0.474	49	0.368	5.1E+01	1.2E-09	1.960
25	0.09	2.9E+02	6.6E-09	0.494	50				

表 6-16 乾燥密度1.0 [g/cm<sup>3</sup>]の拡散試験結果(3.5M-1)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)	切出 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)
1	0.147	2.2E+05	5.1E-06	0.016	26	0.232	9.4E+01	2.2E-09	0.510
2	0.081	1.1E+05	2.4E-06	0.040	27	0.232	6.8E+01	1.6E-09	0.560
3	0.077	7.9E+04	1.8E-06	0.057	28	0.24	6.0E+01	1.4E-09	0.611
4	0.091	7.0E+04	1.6E-06	0.075	29	0.24	9.7E+01	2.2E-09	0.662
5	0.085	6.5E+04	1.5E-06	0.094	30	0.237	5.7E+01	1.3E-09	0.713
6	0.088	5.6E+04	1.3E-06	0.112	31	0.243	6.8E+01	1.6E-09	0.765
7	0.088	4.9E+04	1.1E-06	0.131	32	0.233	5.3E+01	1.2E-09	0.816
8	0.088	4.1E+04	9.4E-07	0.150	33	0.247	4.9E+01	1.1E-09	0.868
9	0.088	3.4E+04	7.8E-07	0.169	34	0.237	4.4E+01	1.1E-09	0.920
10	0.088	2.6E+04	6.0E-07	0.188	35	0.237	7.8E+01	1.8E-09	0.971
11	0.089	1.9E+04	4.5E-07	0.207	36	0.49	5.5E+01	1.3E-09	1.049
12	0.085	1.3E+04	3.0E-07	0.226	37	0.494	4.2E+01	9.6E-10	1.155
13	0.092	8.6E+03	2.0E-07	0.245	38	0.483	3.5E+01	8.0E-10	1.260
14	0.095	5.6E+03	1.3E-07	0.265	39	0.484	5.8E+02	1.3E-08	1.364
15	0.096	3.3E+03	7.6E-08	0.285	40	0.483	3.9E+01	8.9E-10	1.468
16	0.059	1.6E+03	3.6E-08	0.302	41	0.48	3.3E+01	7.5E-10	1.571
17	0.107	1.5E+03	3.4E-08	0.320	42	0.494	1.1E+02	2.4E-09	1.676
18	0.091	3.8E+02	8.8E-09	0.341	43	0.466	3.3E+01	7.6E-10	1.779
19	0.085	2.4E+02	5.4E-09	0.360	44	0.504	3.9E+01	9.0E-10	1.883
20	0.082	1.9E+02	4.3E-09	0.378	45	0.283	3.3E+01	7.6E-10	1.968
21	0.098	1.1E+02	2.6E-09	0.397	46				
22	0.084	1.3E+02	2.9E-09	0.417	47				
23	0.086	9.0E+01	2.1E-09	0.435	48				
24	0.093	6.2E+01	1.4E-09	0.455	49				
25	0.095	8.7E+02	2.0E-08	0.475	50				

表 6-17 乾燥密度1.0 [g/cm<sup>3</sup>]の拡散試験結果(3.5M-2)

切 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)	切 No.	試料重量 (g)	放射能 濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面か らの距離 (cm)
1	0.111	4.1E+05	9.3E-06	0.012	26	0.243	7.2E+01	1.7E-09	0.495
2	0.061	2.8E+05	6.4E-06	0.031	27	0.229	6.0E+01	1.4E-09	0.546
3	0.09	1.2E+05	2.7E-06	0.048	28	0.23	8.3E+01	1.9E-09	0.597
4	0.066	1.1E+05	2.4E-06	0.065	29	0.23	5.3E+01	1.2E-09	0.647
5	0.089	9.9E+04	2.3E-06	0.082	30	0.243	5.9E+01	1.3E-09	0.699
6	0.081	9.9E+04	2.3E-06	0.100	31	0.23	6.1E+01	1.4E-09	0.751
7	0.087	9.3E+04	2.1E-06	0.119	32	0.233	5.3E+01	1.2E-09	0.801
8	0.084	8.1E+04	1.9E-06	0.137	33	0.235	5.3E+01	1.2E-09	0.853
9	0.08	8.0E+04	1.8E-06	0.155	34	0.239	5.3E+01	1.2E-09	0.904
10	0.09	7.0E+04	1.6E-06	0.174	35	0.241	5.1E+01	1.2E-09	0.957
11	0.084	5.7E+04	1.3E-06	0.193	36	0.483	4.5E+01	1.0E-09	1.036
12	0.088	5.0E+04	1.2E-06	0.212	37	0.477	4.8E+01	1.1E-09	1.141
13	0.077	4.2E+04	9.5E-07	0.230	38	0.478	4.4E+01	1.0E-09	1.246
14	0.084	3.2E+04	7.3E-07	0.247	39	0.475	4.2E+01	9.6E-10	1.350
15	0.094	2.3E+04	5.4E-07	0.267	40	0.485	4.0E+01	9.2E-10	1.455
16	0.09	1.6E+04	3.6E-07	0.287	41	0.461	4.0E+01	9.2E-10	1.559
17	0.078	1.1E+04	2.6E-07	0.305	42	0.467	3.4E+01	7.8E-10	1.660
18	0.088	7.1E+03	1.6E-07	0.324	43	0.448	5.7E+01	1.3E-09	1.760
19	0.108	3.9E+03	8.9E-08	0.345	44	0.48	3.3E+01	7.6E-10	1.862
20	0.069	2.3E+03	5.3E-08	0.364	45	0.386	7.2E+01	1.7E-09	1.957
21	0.088	1.3E+03	3.0E-08	0.382	46				
22	0.093	5.6E+02	1.3E-08	0.401	47				
23	0.083	2.9E+02	6.7E-09	0.421	48				
24	0.088	1.9E+02	4.4E-09	0.439	49				
25	0.088	1.3E+02	2.9E-09	0.459	50				

表 6-18 乾燥密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ の拡散試験結果  
(拡散期間1ヶ月:再現性①)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面から の距離 (m)
1	0.31	3.6E+04	2.7E-06	2.5E-04
2	0.352	1.7E+00	1.3E-10	7.9E-04
3	0.352	8.8E-01	6.5E-11	1.4E-03
4	0.361	6.2E-01	4.6E-11	1.9E-03
5	0.357	6.3E-01	4.6E-11	2.5E-03
6	0.371	6.1E-01	4.5E-11	3.1E-03
7	0.366	6.1E-01	4.5E-11	3.7E-03
8	0.357	6.3E-01	4.6E-11	4.3E-03
9	0.738	3.0E-01	2.2E-11	5.6E-03
10	0.927	2.4E-01	1.8E-11	8.4E-03
11	0.925	2.4E-01	1.8E-11	1.0E-02
12	0.944	2.4E-01	1.8E-11	1.3E-02
13	0.956	2.4E-01	1.7E-11	1.5E-02
14	0.817	2.8E-01	2.0E-11	1.8E-02
15	0.121	1.9E+00	1.4E-10	2.0E-02

分画試料の総重量:12.368g

表 6-19 乾燥密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ の拡散試験結果  
(拡散期間1ヶ月:再現性②)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面から の距離 (m)
1	0.29	4.9E+04	3.6E-06	2.4E-04
2	0.532	4.4E-01	3.2E-11	9.0E-04
3	0.377	9.6E-01	7.1E-11	1.6E-03
4	0.343	6.6E-01	4.9E-11	2.2E-03
5	0.262	8.6E-01	6.3E-11	2.7E-03
6	0.373	6.0E-01	4.4E-11	3.2E-03
7	0.374	6.0E-01	4.4E-11	3.8E-03
8	0.75	3.0E-01	2.2E-11	5.6E-03
9	0.971	2.3E-01	1.7E-11	8.4E-03
10	0.934	2.4E-01	1.8E-11	1.0E-02
11	0.964	2.3E-01	1.7E-11	1.4E-02
12	0.934	2.4E-01	1.8E-11	1.6E-02
13	0.815	2.8E-01	2.0E-11	1.9E-02

分画試料の総重量:12.321g

表 6-20 乾燥密度 $1.6\text{g/cm}^3$ の拡散試験結果  
(拡散期間6ヶ月:再現性①)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面から の距離 (m)
1	0.353	1.3E+04	2.4E-06	2.9E-04
2	0.466	6.2E-01	1.2E-10	9.6E-04
3	0.593	5.0E-01	9.4E-11	1.8E-03
4	0.597	4.5E-01	8.4E-11	2.8E-03
5	0.613	3.0E-01	5.7E-11	3.8E-03
6	0.597	3.1E-01	5.8E-11	4.8E-03
7	1.525	2.0E-01	3.8E-11	6.5E-03
8	1.537	1.3E-01	2.5E-11	9.0E-03
9	1.524	1.2E-01	2.3E-11	1.1E-02
10	1.544	1.4E-01	2.7E-11	1.4E-02
11	1.607	1.1E-01	2.2E-11	1.7E-02
12	1.294	1.4E-01	2.7E-11	1.9E-02

分画試料の総重量:12.250g

表 6-21 乾燥密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ の拡散試験結果  
(拡散期間6ヶ月:再現性②)

切出 No.	試料重量 (g)	放射能濃度 (Bq/g)	Sn濃度 (mol/g)	塗布面から の距離 (m)
1	0.178	2.6E+04	5.0E-06	1.5E-04
2	0.528	6.8E-01	1.3E-10	7.2E-04
3	0.612	4.6E-01	8.8E-11	1.7E-03
4	0.626	3.6E-01	6.9E-11	2.7E-03
5	0.600	3.1E-01	5.8E-11	3.7E-03
6	0.620	3.0E-01	5.6E-11	4.7E-03
7	1.554	1.3E-01	2.5E-11	6.5E-03
8	1.553	1.3E-01	2.4E-11	9.0E-03
9	1.613	1.1E-01	2.2E-11	1.2E-02
10	1.518	1.2E-01	2.3E-11	1.4E-02
11	1.594	1.2E-01	2.2E-11	1.7E-02
12	1.201	1.5E-01	2.9E-11	1.9E-02

分画試料の総重量:12.197g

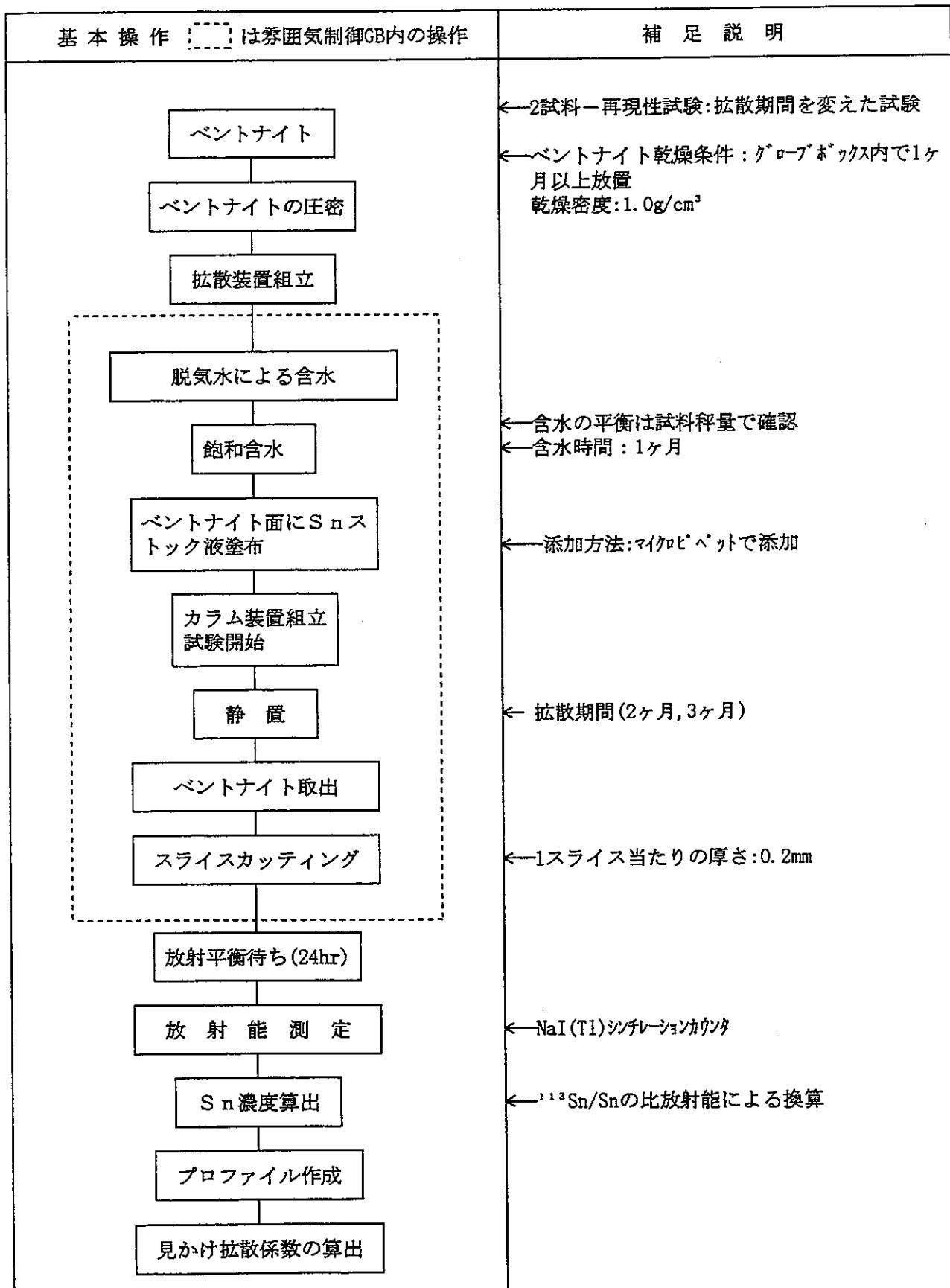
表6-23 ベントナイト含浸液のpHのEh

		乾燥密度 1.0 g/cm <sup>3</sup> (1.3L)			乾燥密度 1.6 g/cm <sup>3</sup> (1.3L)		
		pH	Eh(対SHE)(mV)	添加回数*	pH	Eh(対SHE)(mV)	添加回数*
飽和含水液	亜ニチオ酸ナトリウム添加前	9.1	+160		9.0	+177	
	亜ニチオ酸ナトリウム添加後	—	-476	1回	—	-438	1回
RI塗布中含浸液	カラムへのRI塗布直後	—	-412		—	-393	
	拡散期間20時間又は1ヶ月間終了時	8.0	-239	0回	7.0	-108	0回
	拡散期間6ヶ月間終了時				7.0	-448	2回

\*: 1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1.3mL の添加回数

基本操作	補足説明
<pre> graph TD     A[ベントナイト] --&gt; B[拡散装置組立]     B --&gt; C["脱気水による含水"]     C --&gt; D[飽和含水]     D --&gt; E["ベントナイト面にSnス Tokk液塗布"]     E --&gt; F["カラム装置組立 試験開始"]     F --&gt; G[静置]     G --&gt; H[ベントナイト取出]     H --&gt; I[スライスカッティング]     I --&gt; J[放射平衡待ち]     J --&gt; K[放射能測定]     K --&gt; L[Sn濃度算出]     L --&gt; M[プロファイル作成]     M --&gt; N[見かけ拡散係数の算出]   </pre>	<p>←3試料－再現性試験：拡散期間を変えた試験</p> <p>←ベントナイト乾燥条件：110°C, 24時間</p> <p>←含水の平衡は試料秤量で確認</p> <p>←含水時間：4ヶ月</p> <p>←添加方法：マイクロペットで添加</p> <p>←拡散期間(6ヶ月, 9ヶ月, 12ヶ月)</p>

図 6-1 拡散実験操作（非還元条件 -1）：乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>]

図 6-2 拡散実験操作（非還元条件 -2）：乾燥密度  $1.0\text{ [g/cm}^3]$ （拡散期間 2&3.5ヶ月）

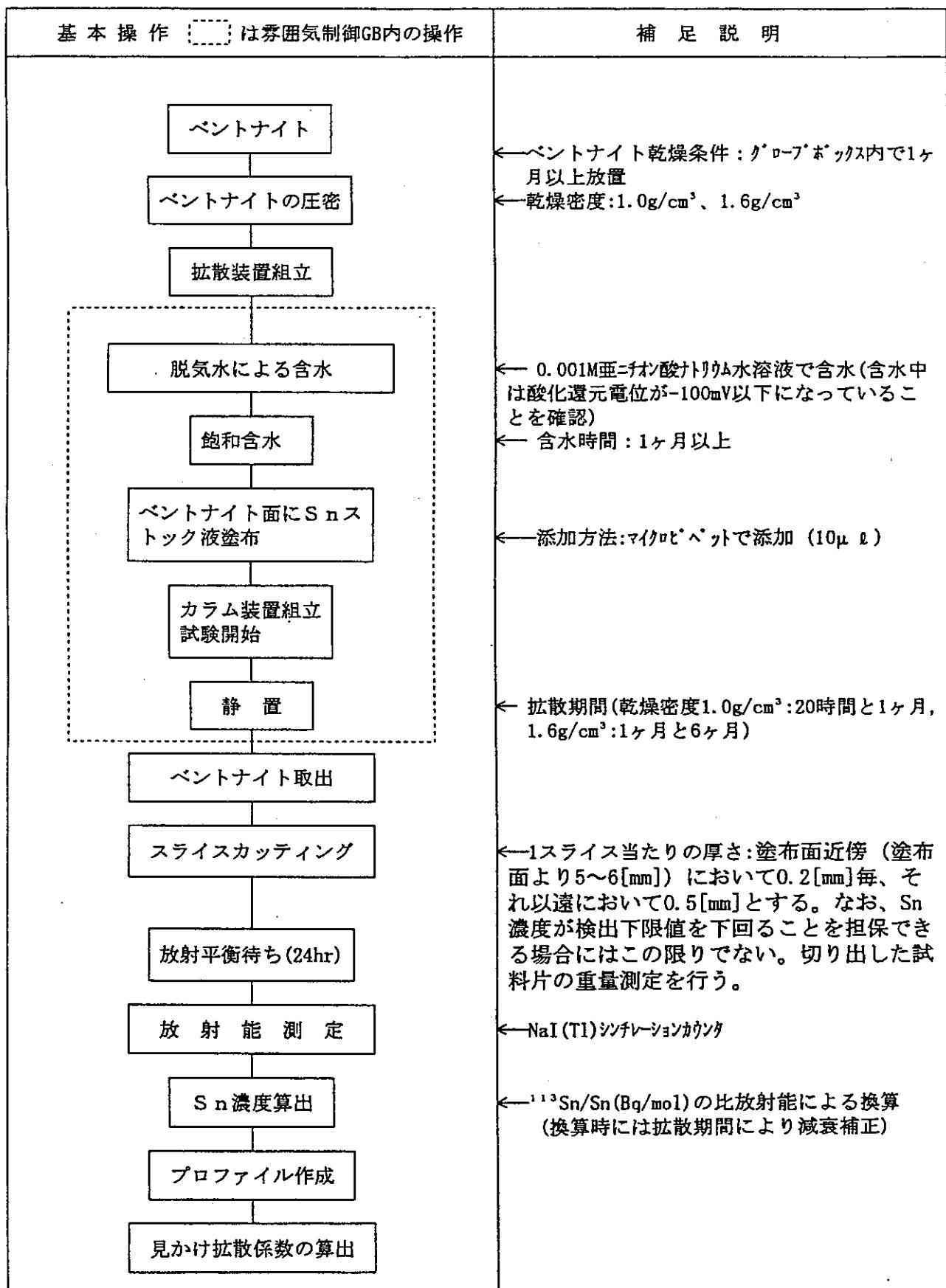


図 6-3 拡散実験操作（還元条件）：

乾燥密度 1.0 [g/cm<sup>3</sup>] (拡散期間 20 時間&1 ヶ月) および乾燥密度 1.6 [g/cm<sup>3</sup>]

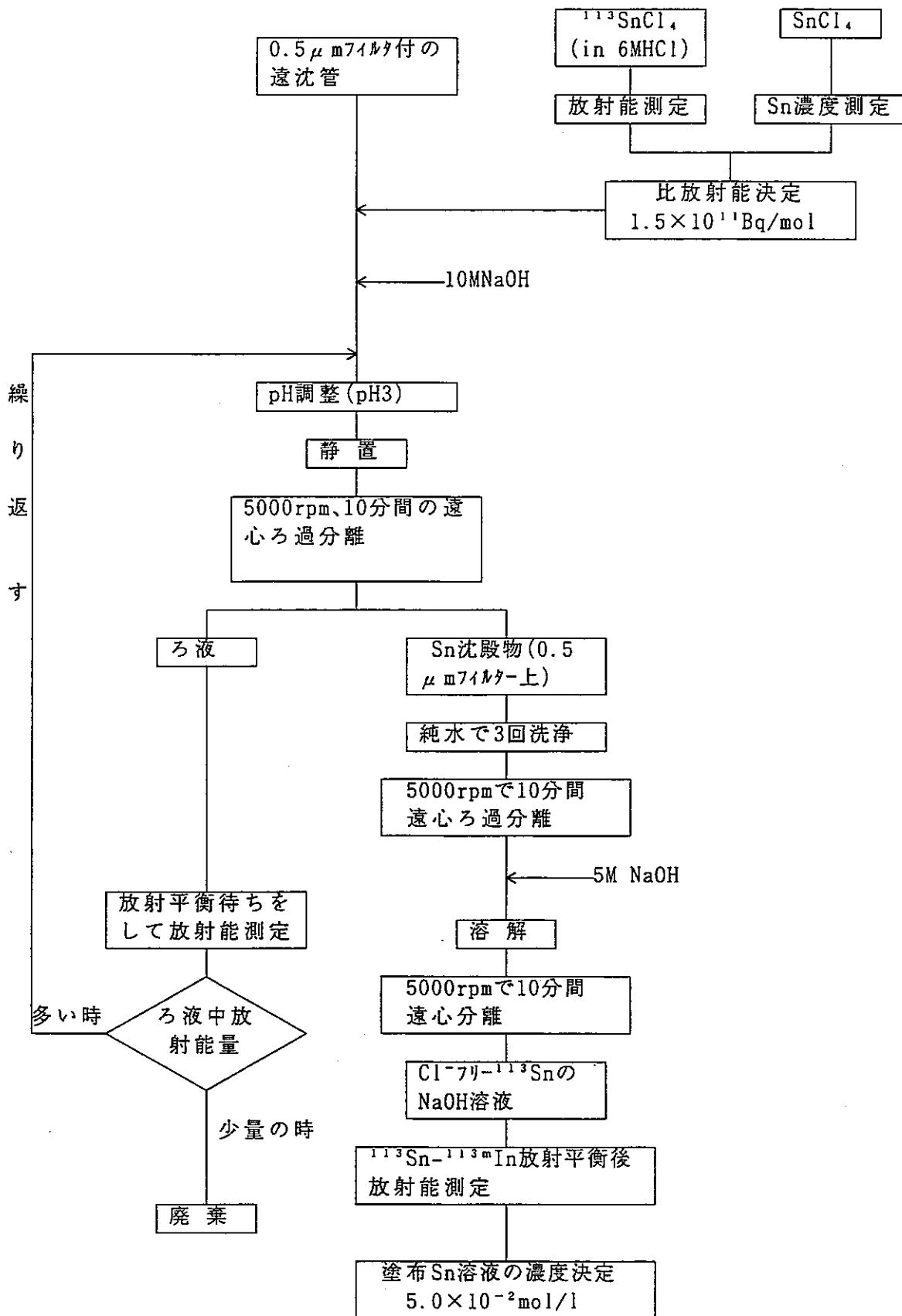
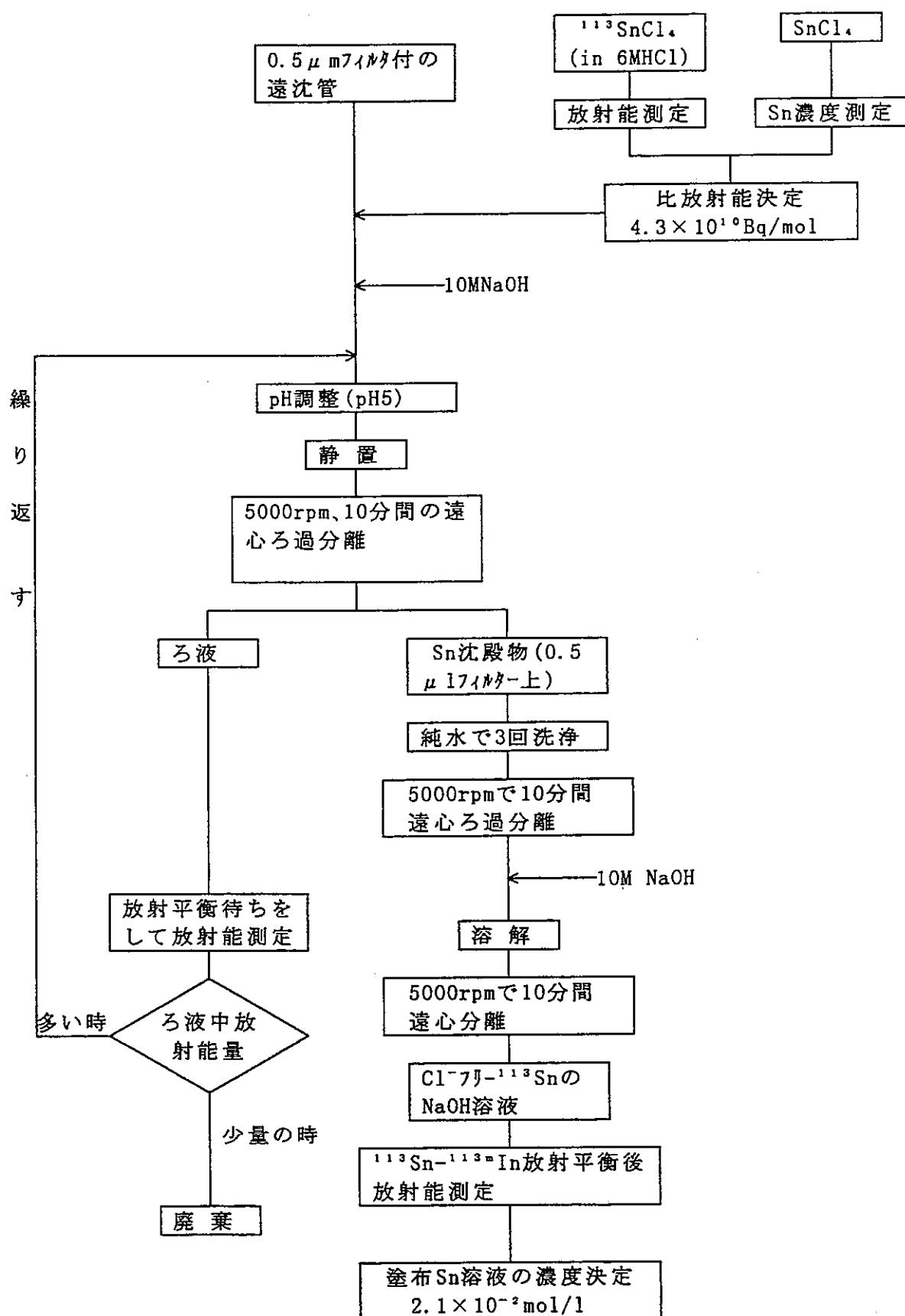
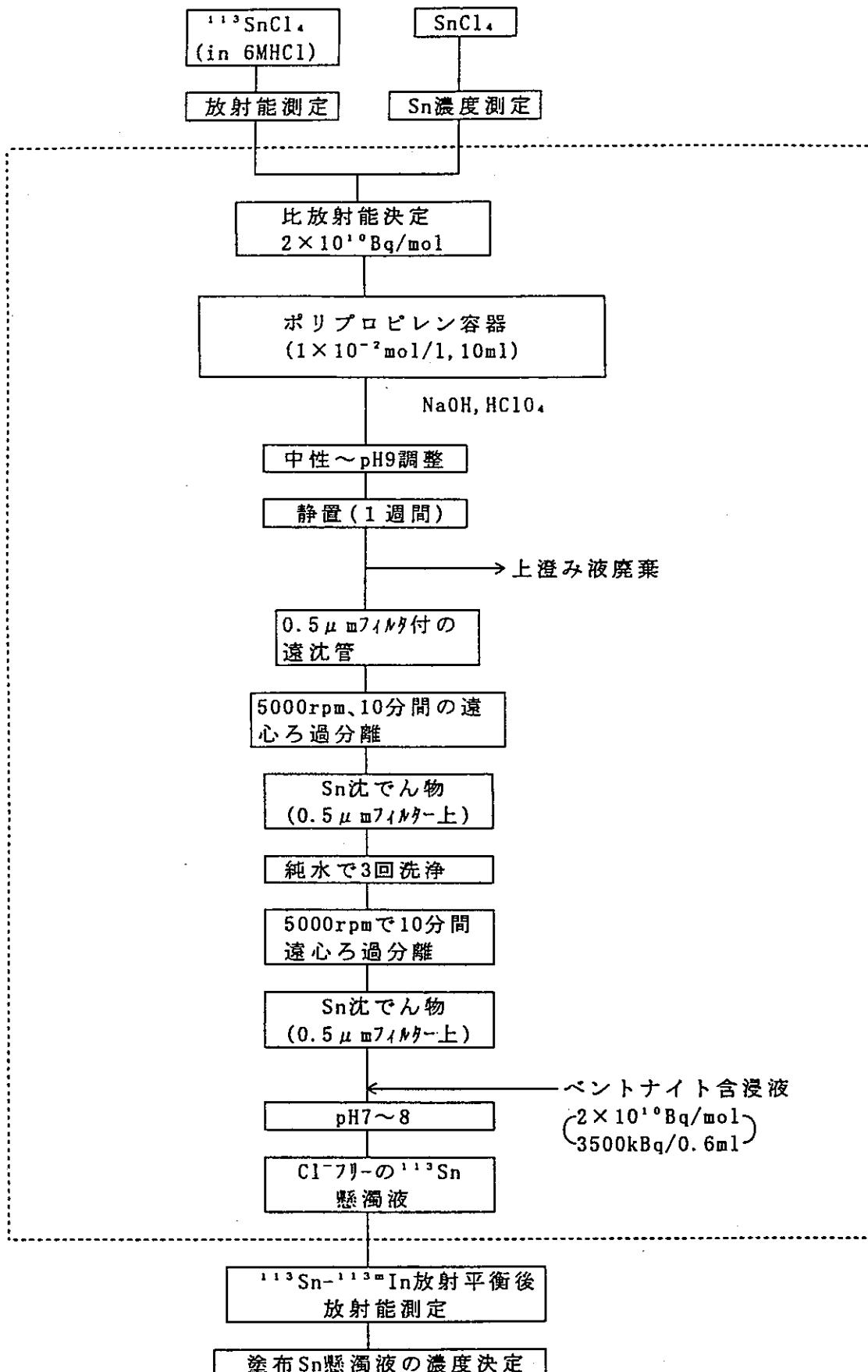


図 6-4 塗布溶液の調整方法（非還元条件 -1）：乾燥密度 0.4 [g/cm<sup>3</sup>]

図 6-5 塗布溶液の調整方法（非還元条件 -2）：乾燥密度 1.0 [g/cm<sup>3</sup>]（拡散期間 2&3.5 ヶ月）



(Cl<sup>-</sup>free)

(□で囲まれた部分は露開気制御G B内の操作)

乾燥密度 1.0 [g/cm<sup>3</sup>] (拡散期間 20 時間&1 ヶ月) および乾燥密度 1.6 [g/cm<sup>3</sup>]

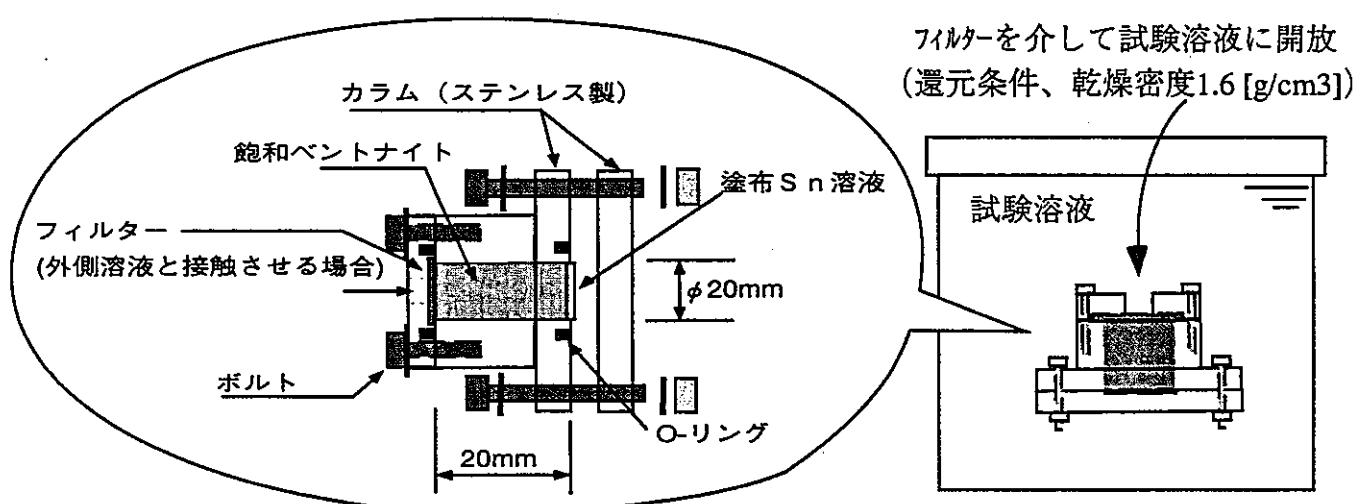
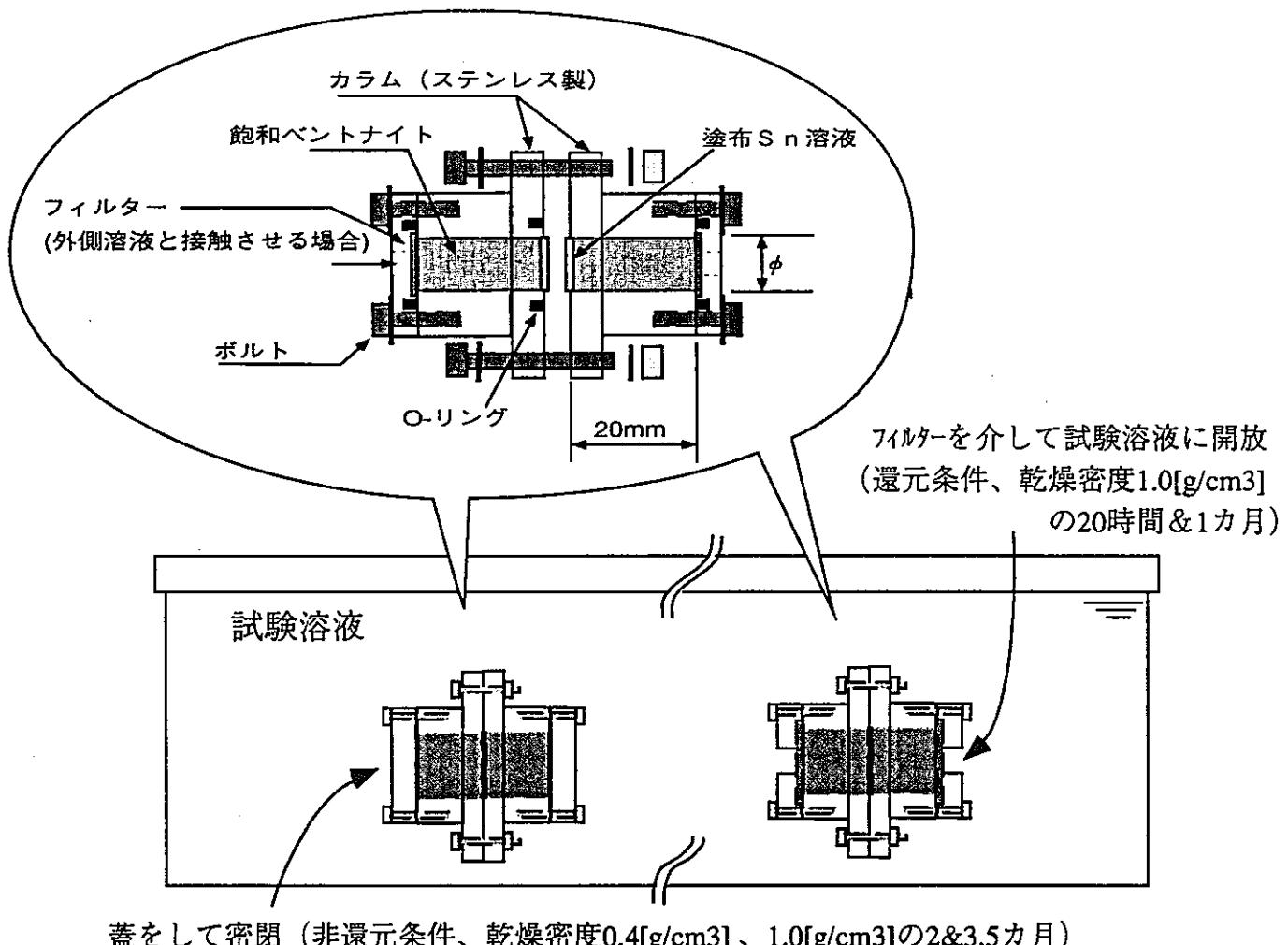
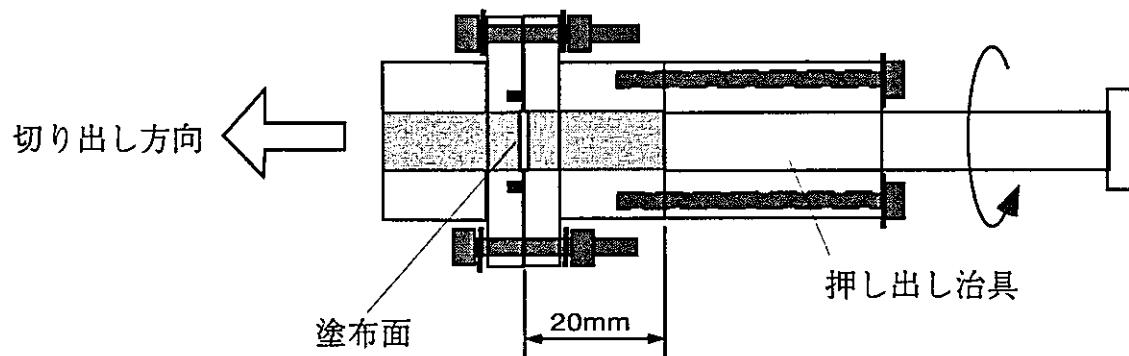


図6-7 拡散装置の概要図

(1) 乾燥密度 $1.0[\text{g}/\text{cm}^3]$ の20時間&1カ月の試料



(2) 乾燥密度 $0.4[\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 $1.0[\text{g}/\text{cm}^3]$ の2&3.5カ月、 $1.6[\text{g}/\text{cm}^3]$ の試料

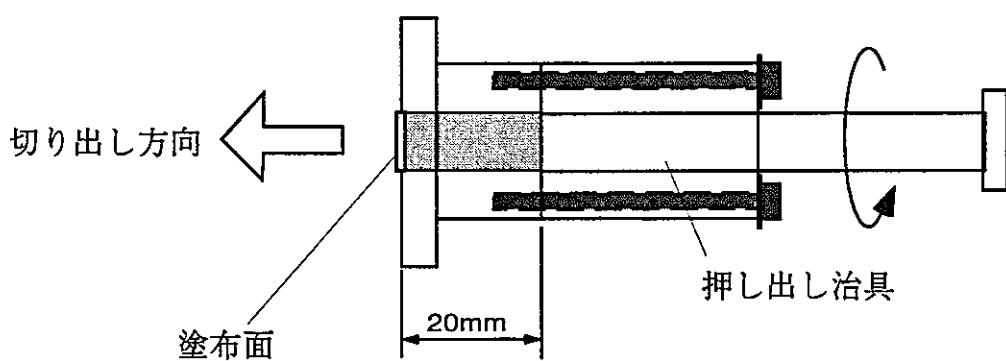


図6-8 試料の切り出し方向

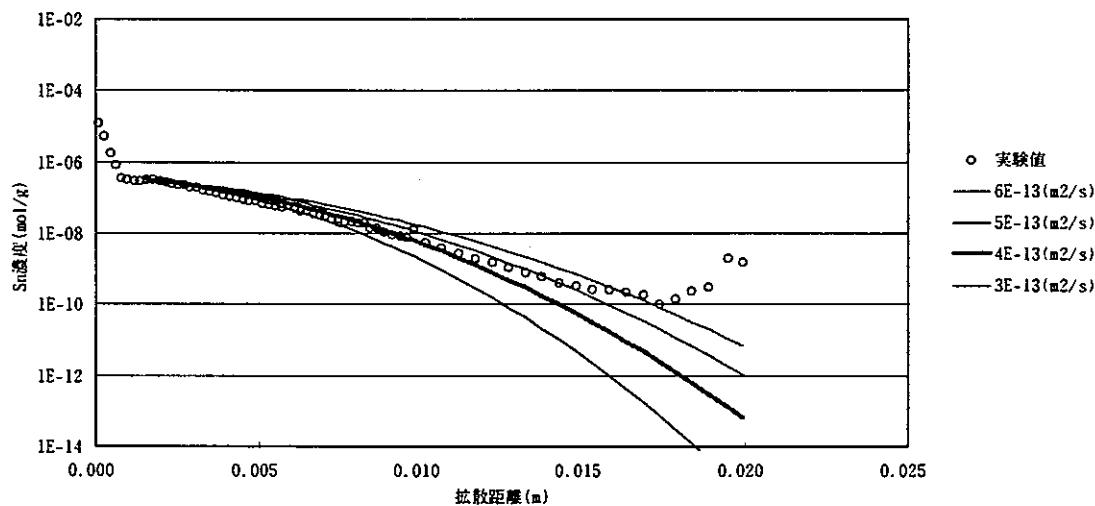


図 6-9 見かけの拡散係数のフィティング (拡散期間6ヶ月, 6 M-1)

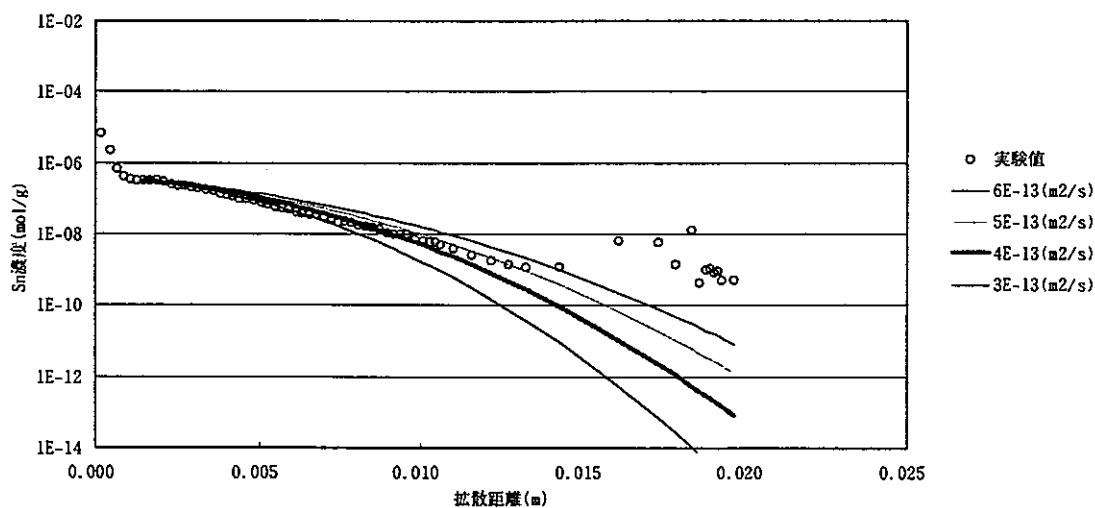


図 6-10 見かけの拡散係数のフィティング (拡散期間6ヶ月, 6 M-2)

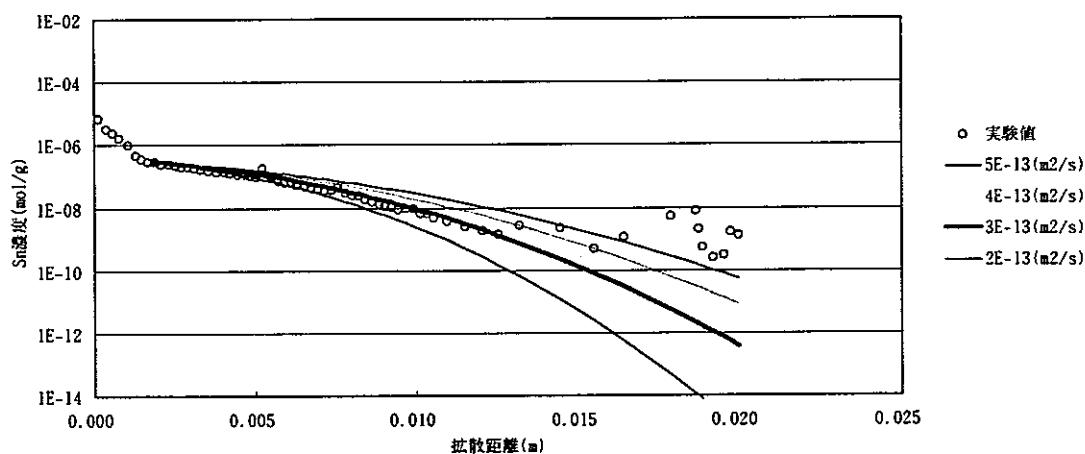


図 6-11 見かけの拡散係数のフィティング（拡散期間9ヶ月, 試料9M-1）

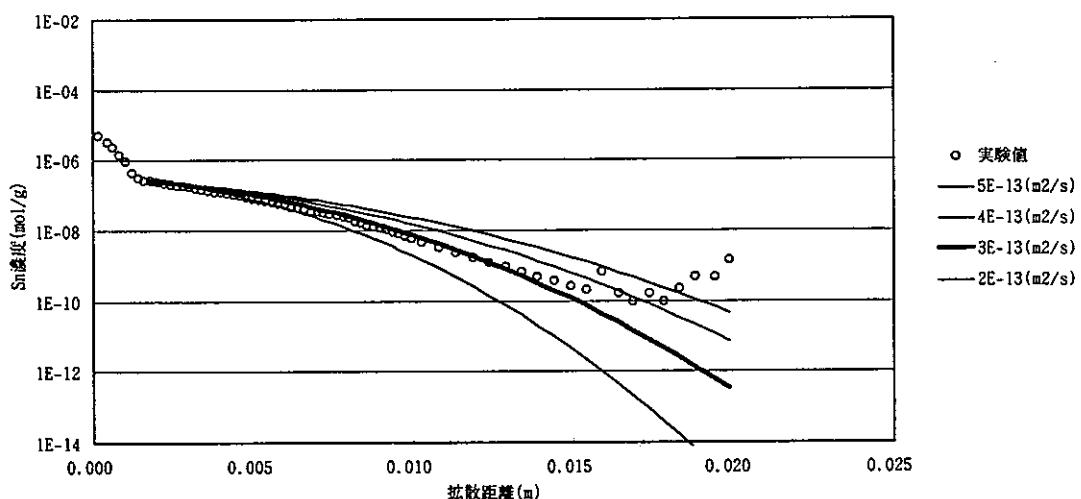


図 6-12 見かけの拡散係数のフィティング（拡散期間9ヶ月, 試料9M-2）

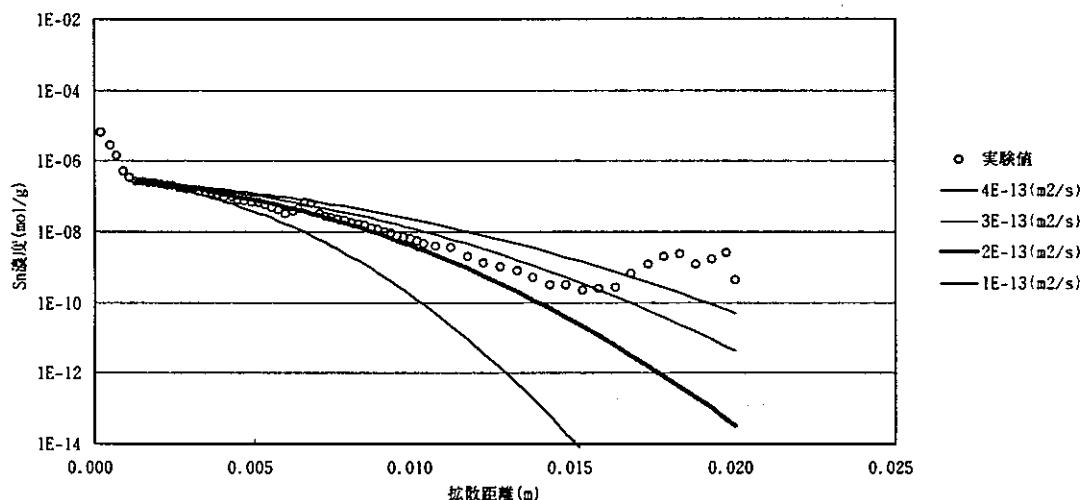


図 6-13 見かけの拡散係数のフィティング（拡散期間12ヶ月, 試料12M-1）

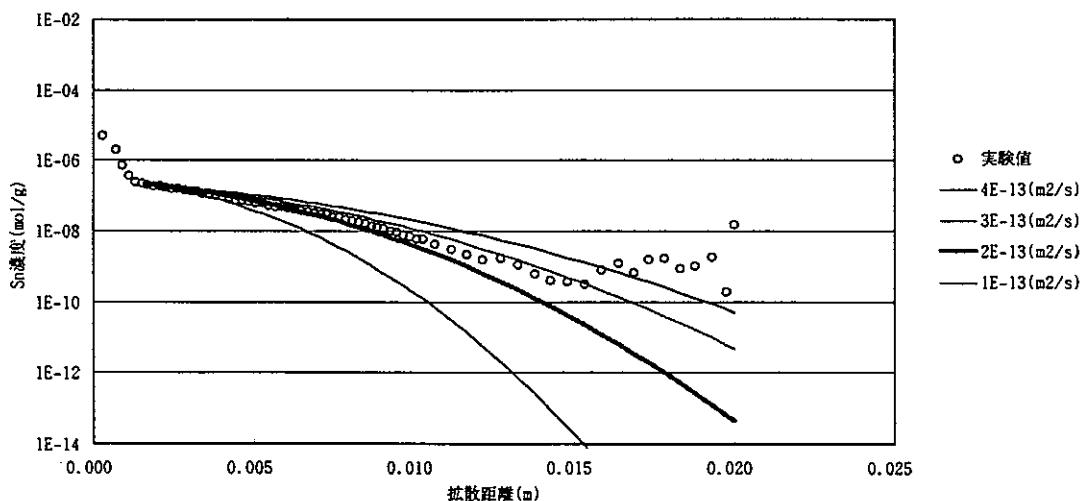


図 6-14 見かけの拡散係数のフィティング（拡散期間12ヶ月, 試料12M-2）

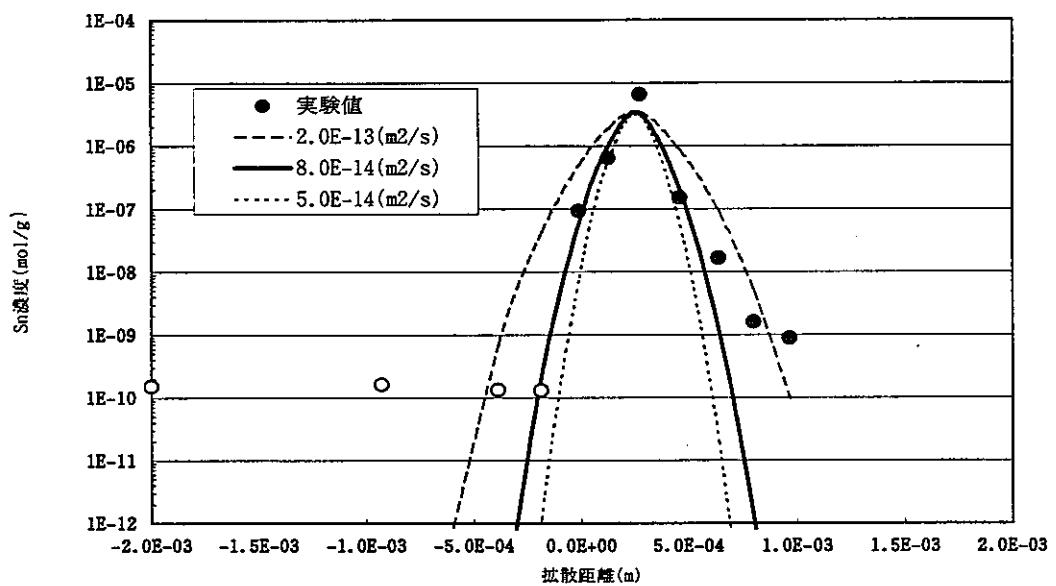


図 6-15 みかけの拡散係数のフィッティング  
(乾燥密度 $1.0\text{g/cm}^3$ , 拡散期間20時間, 再現性①)

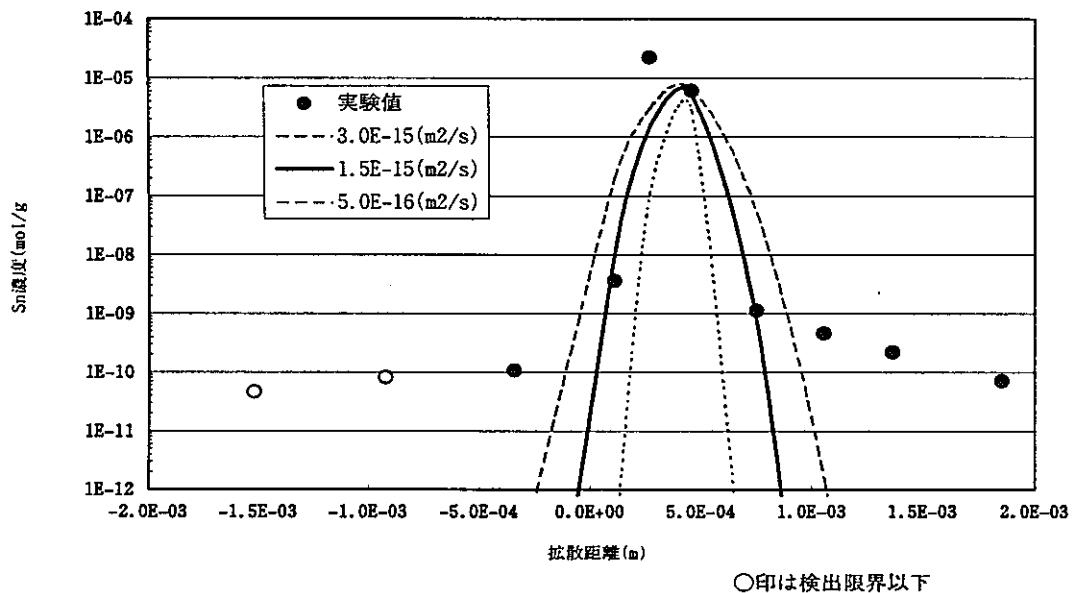


図 6-16 みかけの拡散係数のフィッティング  
(乾燥密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ , 拡散期間1ヶ月, 再現性①)

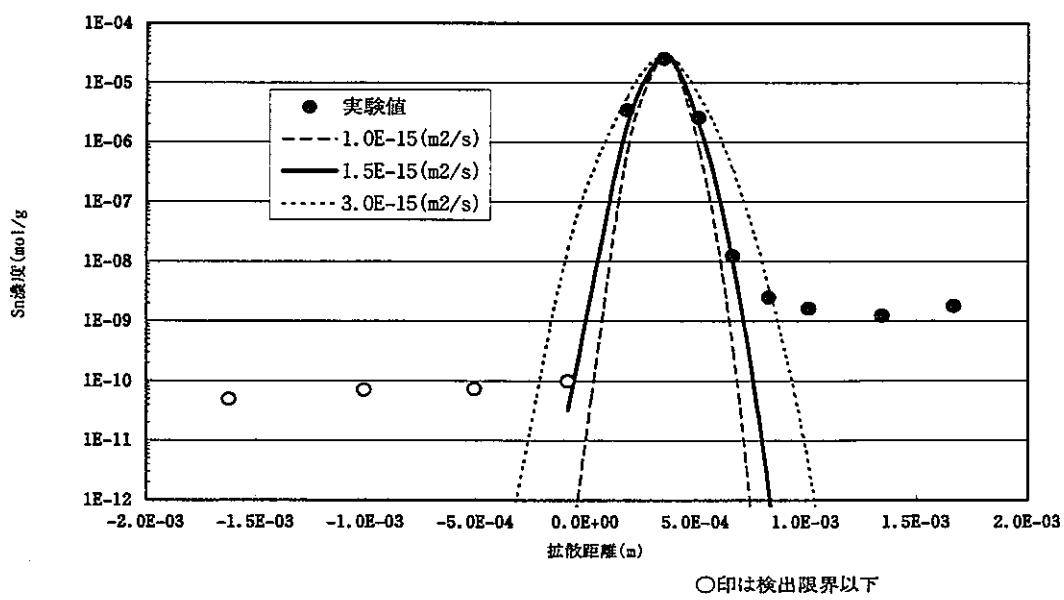


図 6-17 みかけの拡散係数のフィッティング  
(乾燥密度 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ , 拡散期間1ヶ月, 再現性②)

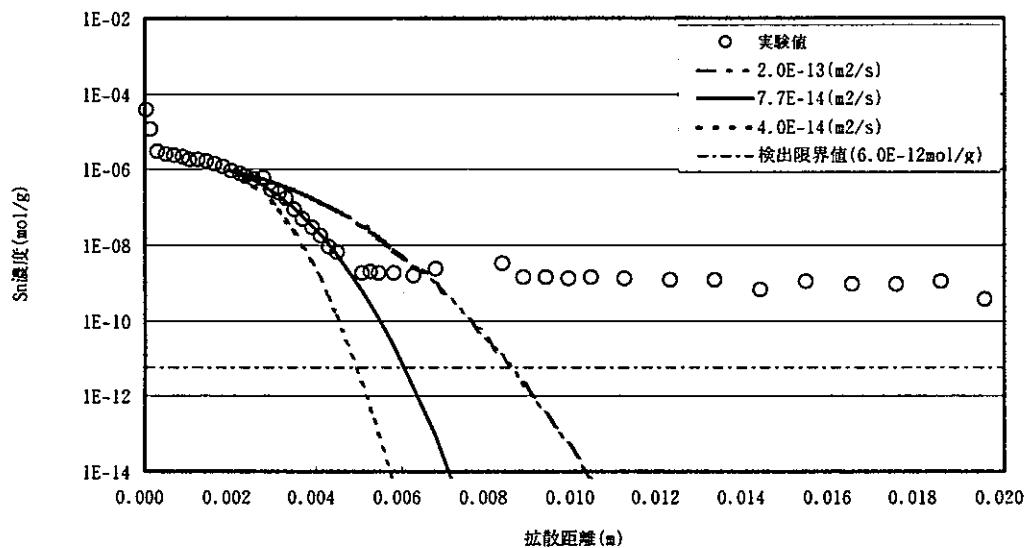


図 6-18 パターン 1 のみかけの拡散係数のフィッティング  
(拡散期間2ヶ月, 2M-1)

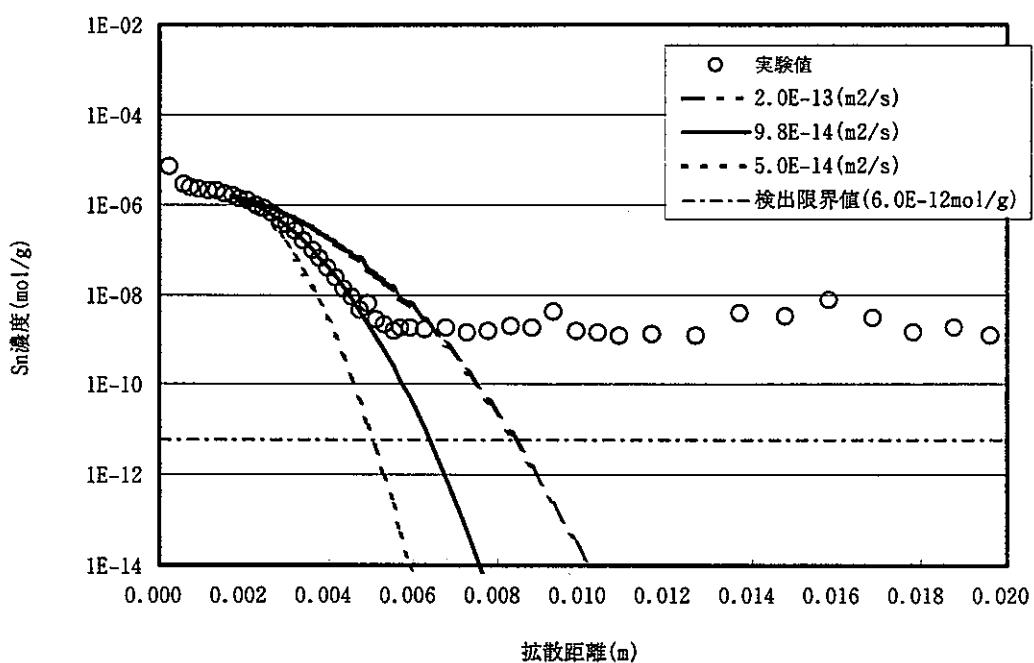


図 6-19 パターン 1 のみかけの拡散係数のフィッティング  
(拡散期間2ヶ月, 2M-2)

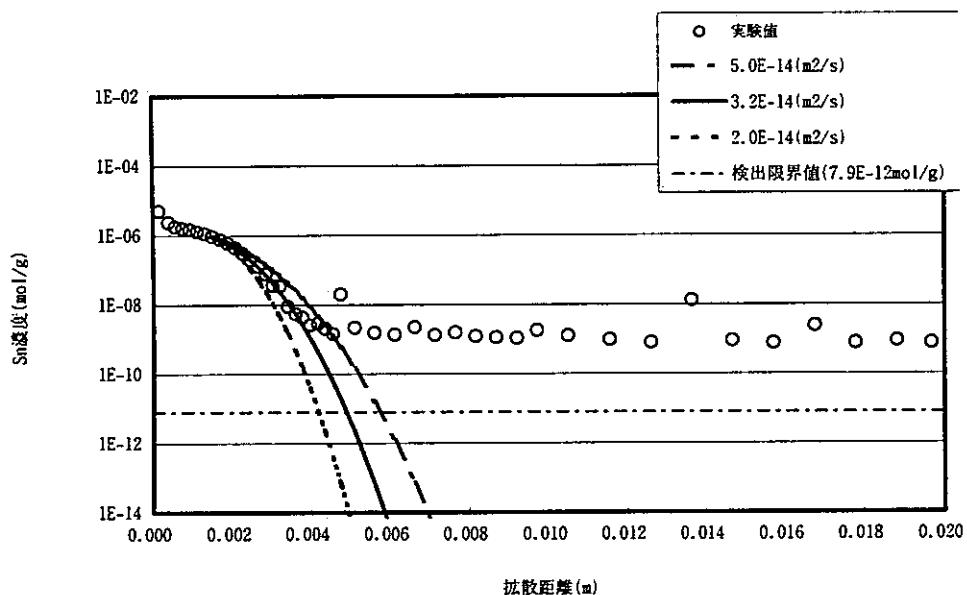


図 6-20 パターン 1 のみかけの拡散係数のフィッティング  
(拡散期間3.5ヶ月, 3M-1)

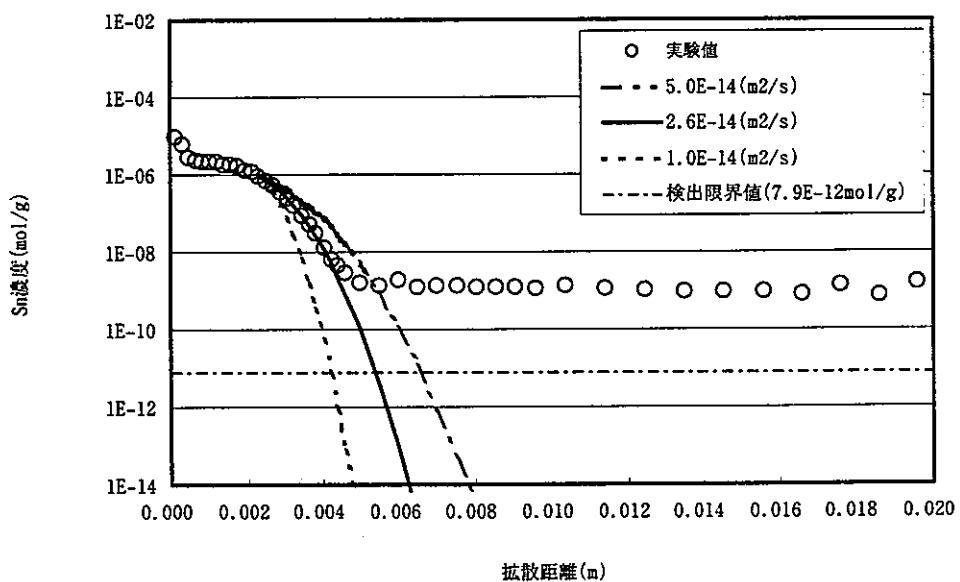


図 6-21 パターン 1 のみかけの拡散係数のフィッティング  
(拡散期間3.5ヶ月, 3M-2)

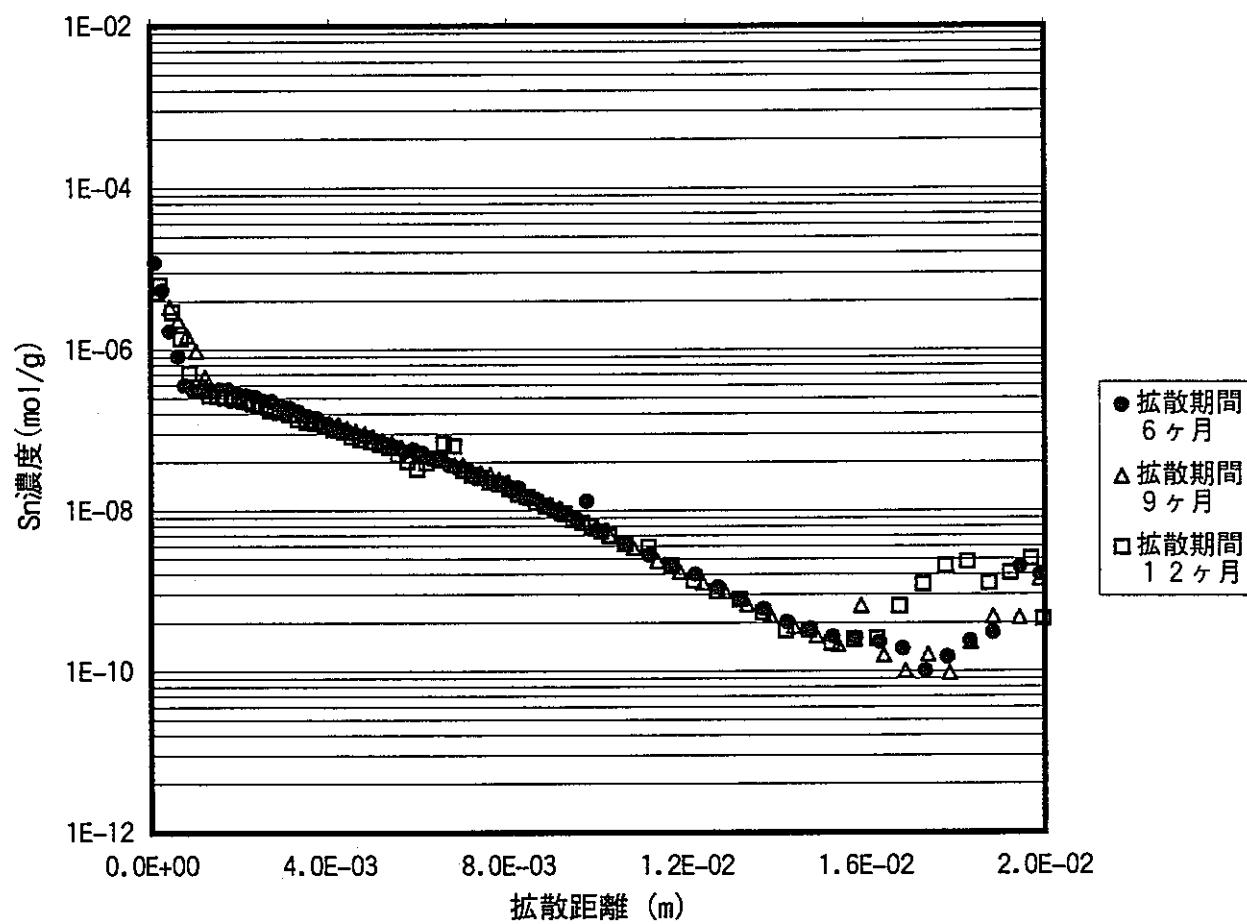


図6-22 拡散濃度プロファイルの拡散期間による比較

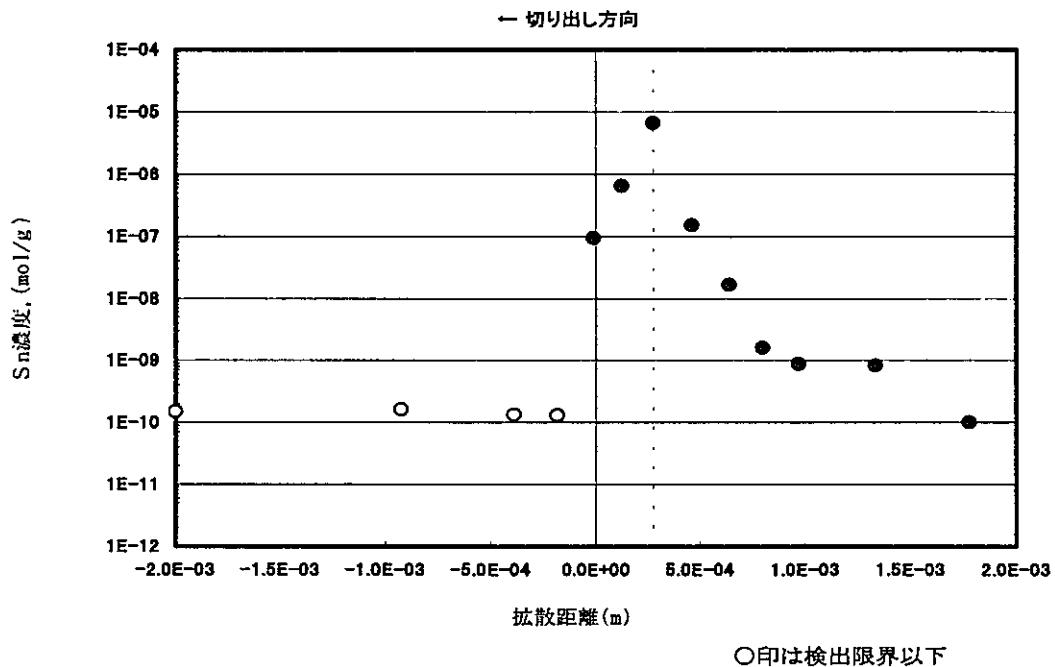


図 6-23 乾燥密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$  の Sn濃度プロファイル(塗布面近傍拡大図)  
(拡散期間:20時間, 再現性①)

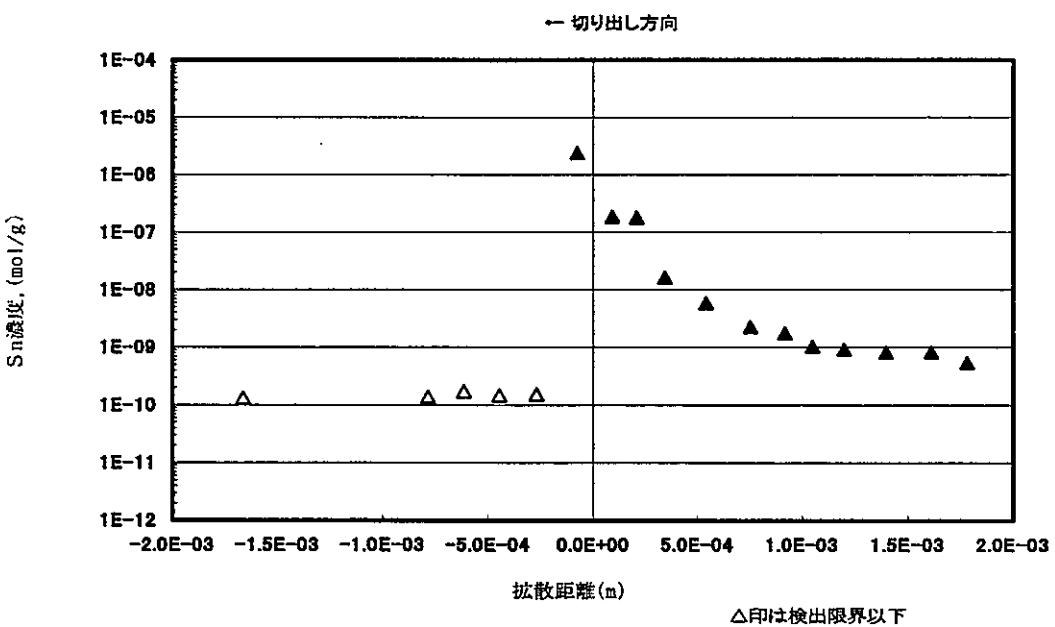


図 6-24 乾燥密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$  の Sn濃度プロファイル(塗布面近傍拡大図)  
(拡散期間:20時間, 再現性②)

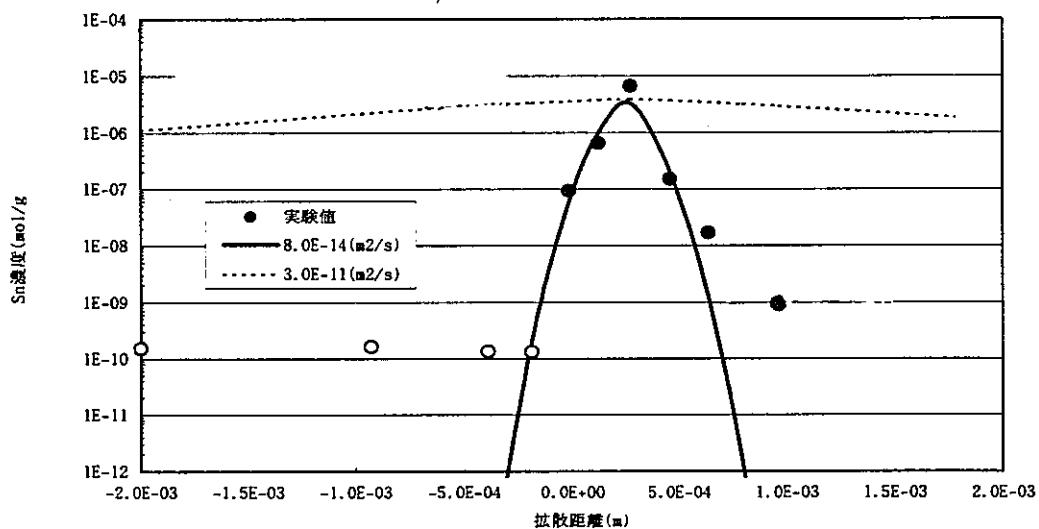


図 6-25 乾燥密度 1.0 [g/cm<sup>3</sup>] (拡散期間 20 時間) の拡散プロファイル (実測値) とそのフィッティング結果 (拡散係数: 8E-14[m<sup>2</sup>/sec]), および、架空の拡散係数 3E-11[m<sup>2</sup>/sec] (2-3.5 カ月のプロファイルでみられたコンミと考えられる部分へのフィッティングによって得られたパラメータ値) を用いたプロファイル (計算値) の比較

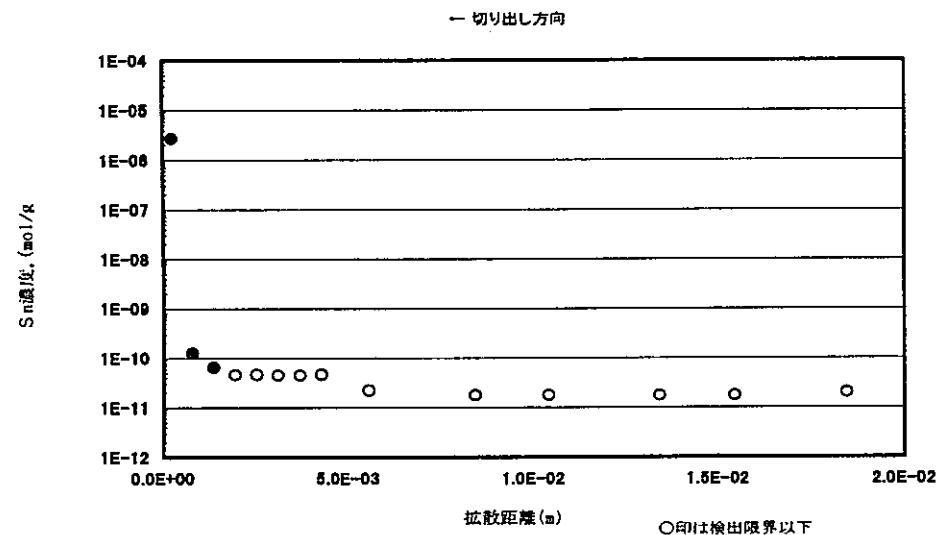


図 6-26 乾燥密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ の Sn濃度プロファイル  
(拡散期間: 1ヶ月間, 再現性①)

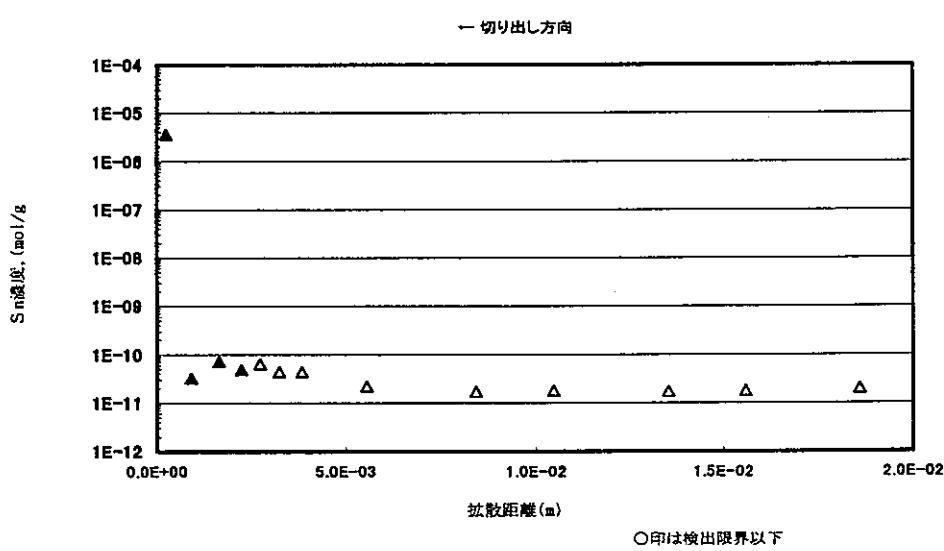


図 6-27 乾燥密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ の Sn濃度プロファイル  
(拡散期間: 1ヶ月間, 再現性②)

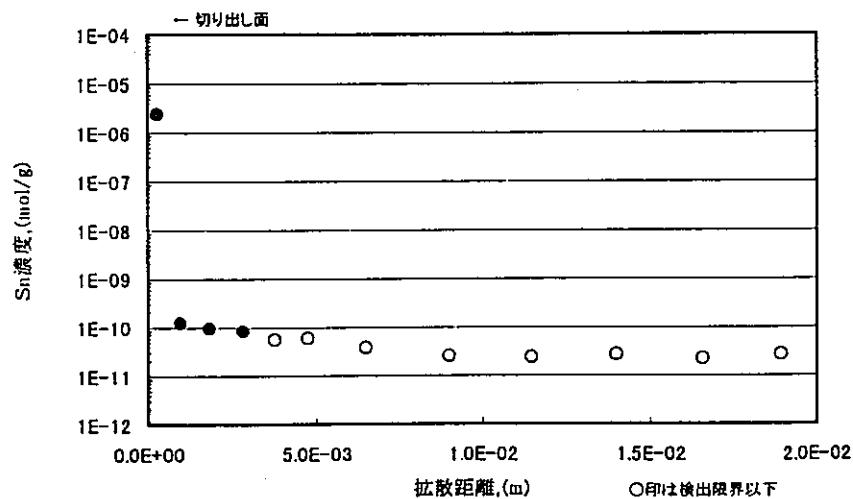


図 6-28 乾燥密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ のSn濃度プロファイル  
(拡散期間:6ヶ月間, 再現性①)

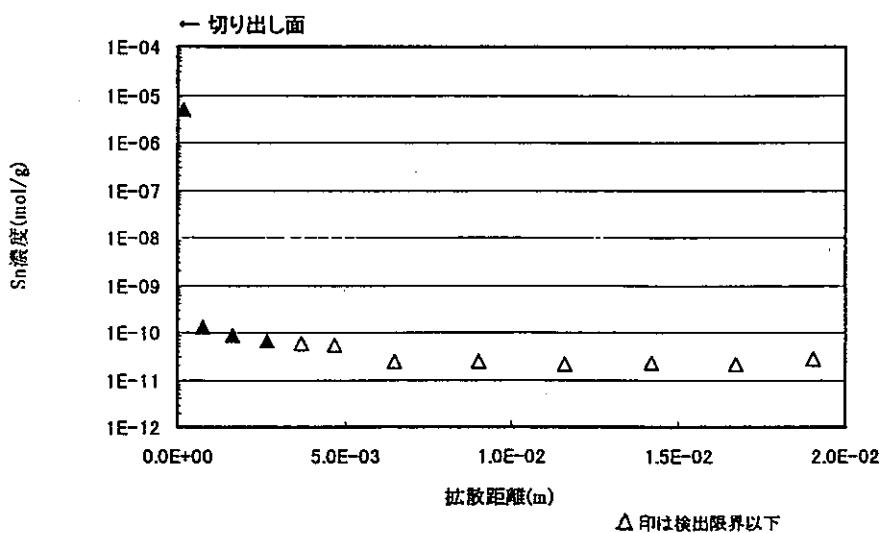


図 6-29 乾燥密度 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ のSn濃度プロファイル  
(拡散期間:6ヶ月間, 再現性②)

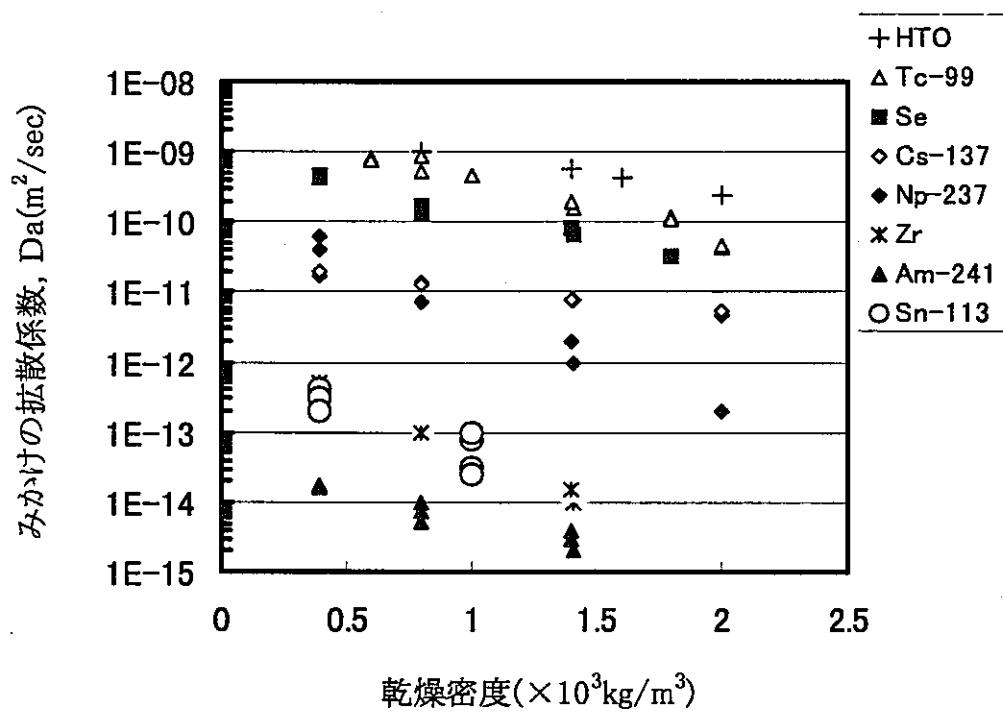


図6-30 みかけの拡散係数の密度依存性

出典:動燃「地層処分研究開発の現状」(平成5年度)

## 7. 拡散実験より考察される圧縮ペントナイト中の吸着挙動について

圧縮ペントナイト中の間隙水の pH は中性～弱アルカリ性の領域と推定されている（小田・柴田, 1999）。このとき Sn の支配的化学種は、熱力学データ (JNC-TDB : Yui et al., 1999) に基づくと  $\text{Sn}(\text{OH})_4^0$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$  と推定される (Appendix-1 参照)。また、Sn の見かけの拡散係数測定値は、絶対値、密度依存性について Zr とほぼ同じであり、Zr もこの pH 領域で  $(\text{Zr})(\text{OH})_{(4.5)}^{(0,-1)}$  を支配化学種とすると推定される (Appendix-1 参照) ことからも、Sn は中性化学種あるいは 1 価の陰イオンとして拡散しているものと考えられる。

また、図 6-30 に示したように、中性化学種であるトリチウム水 (HTO) や陰イオンである  $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{HSe}^-$  といった陰イオンの見かけの拡散係数と比べると、Sn や Zr の見かけの拡散係数は 3~4 衍低い値となっている。これは、中性化学種、陰イオンの中でも、Sn や Zr の圧縮ペントナイト中の分配係数がより高い、すなわち吸着による遅延が大きいことを示している。ペントナイトへの Sn のバッチ式吸着実験結果 (2 項) から得られた中性～弱アルカリ性の領域における分配係数も  $10^3 \sim 10^4 [\text{ml/g}]$  と比較的高く、拡散挙動にみられた遅延の効果を裏付けるものである<sup>2</sup>。

ここでは、実験で得られた拡散プロファイルおよび見かけの拡散係数から圧縮ペントナイト中の分配係数と間隙水中での溶解度を算出し、圧縮ペントナイト中の Sn の吸着挙動について考察を行った。

### 7.1 拡散実験より推定される分配係数と溶解度

見かけの拡散係数測定値と分配係数との間には、(6-6)式に従った関係がある。

$$\text{Da} = \text{De} / (\epsilon + \rho d \cdot Kd) \quad (6-6)$$

また、拡散プロファイルより求まる拡散開始位置での単位重量当たりの Sn 濃度  $C_{(S+L)0}$  測定値および(6-11)式と(6-12)式より、拡散開始位置での間隙水中の Sn 濃度、つまり、間隙水中での Sn の溶解度  $C_{p0}$  が(6-13)式のように求まる。

$$C_{p0} = \frac{C_{(S+L)0} \cdot (\rho d + \epsilon)}{\epsilon + \rho d \cdot Kd} \quad (6-13)$$

Sn の実効拡散係数は取得されていないため、HTO,  $\text{TcO}_4^-$  の De 実測値 (Sato, 1998) と乾燥密度との回帰式を求め（指数で表わした場合と線形で表わした場合との 2 通りについて回帰式を求めた。）、各乾燥密度での実効拡散係数算出値を代替して用いることとし、Sn の分配係数および間隙水中の溶解度を求めた。表 7-1 に結果を示す。

表 7-1 より、実効拡散係数値の与え方により算出される分配係数、間隙水中の溶解度が変動

<sup>2</sup> ちなみに、バッチ系での Zr のペントナイトへの分配係数は pH7~10 の条件で  $10^1 \sim 10^6 [\text{ml/g}]$  の広い範囲で報告されている（柴田ほか, 1999：ただし、Zr の値は複数種類のペントナイトや様々な溶液組成（地下水や海水など）に対する値）。

することが示された。また、以下の様な傾向がみられた。

- ・ 中性化学種を仮定した場合には、乾燥密度  $0.4 \text{ [g/cm}^3]$ での分配係数は  $10^3 \sim 10^4 \text{ [ml/g]}$ 程度であり、拡散期間への依存性は 2 倍未満の変動である。このとき間隙水中の溶解度は  $10^3 \sim 10^7 \text{ [M]}$ である。乾燥密度  $1.0 \text{ [g/cm}^3]$ での分配係数は  $10^3 \sim 10^5 \text{ [ml/g]}$ 程度であるが、信頼性が小さい 20 時間および 1 ヶ月のデータを除外すると  $10^3 \sim 10^4 \text{ [ml/g]}$ 程度と求まる。このとき間隙水中の溶解度は  $10^3 \sim 10^7 \text{ [M]}$ であり、分配係数、溶解度ともに、拡散実験条件に依らずほぼ一定の値が求まった。
- ・ 陰イオンを仮定した場合、乾燥密度  $0.4 \text{ [g/cm}^3]$ での分配係数は  $10^2 \sim 10^3 \text{ [ml/g]}$ 程度であり、拡散期間への依存性は 2 倍未満の変動である。このとき間隙水中の溶解度は  $10^7 \sim 10^8 \text{ [M]}$ である。乾燥密度  $1.0 \text{ [g/cm}^3]$ での分配係数は、上記と同様に信頼性が小さい 20 時間および 1 ヶ月のデータを除外すると  $10^2 \sim 10^3 \text{ [ml/g]}$ 程度と求まる。このとき間隙水中の溶解度は  $10^7 \sim 10^8 \text{ [M]}$ であり、分配係数、溶解度ともに、拡散実験条件に依らずほぼ一定の値が求まった。
- ・ 陰イオンを仮定した場合には、中性化学種を仮定した場合よりも求まる分配係数は一桁低く、間隙水中の溶解度は一桁高い。

## 7.2 分配係数、溶解度の圧縮系とバッチ系との比較

圧縮ペントナイト中の間隙水の pH として推定される領域、中性～弱アルカリ性において、バッチ系で測定された  $\text{SnO}_2(\text{am})$  の溶解度測定値はペントナイト非共存系で  $10^3 \sim 10^6 \text{ [M]}$ 、ペントナイト共存系ではおよそ  $10^6 \text{ [M]}$  である（図 7-1、図 7-2：Oda and Amaya, 1998）。7.1 項で求められた間隙水中の溶解度算出値  $10^3 \sim 10^6 \text{ [M]}$  はこれらの実測値と同じであり、間隙水の pH、溶解度の推定値として妥当である。

一方、中性～弱アルカリ性の領域においてバッチ系で測定された分配係数は  $10^5 \sim 10^6 \text{ [ml/g]}$  であり、7.1 項で求められた分配係数、 $10^2 \sim 10^4 \text{ [ml/g]}$  よりも数桁高かった。7.1 項での算出過程にはいくつかの仮定がなされており、算出値の不確実性が大きいことを考慮しても、圧縮系での分配係数が、バッチ系でのそれと異なりより低く算出されることが示された。この様な傾向は、Cs, Tc, Ra などの分配係数でも示されている（柴田ほか, 1999）。

圧縮ペントナイト中の吸着・拡散のメカニズムは、例えば下記のような事象に影響されることが考えられる。そのため、ペントナイト懸濁液を用いるバッチ系と、圧縮ペントナイトのような圧縮系とでは吸着挙動に違いが生じている可能性がある。

- ・ 圧縮ペントナイト中の間隙水の化学組成、粘性などがバッチ系の水と異なる
- ・ 圧縮系での間隙水の化学ポテンシャルは、バッチ系でのほとんどの水の状態である自由水よりも低い（Torikai et al., 1996）

- ・間隙水中の溶質の水和状態は、自由水中での状態よりも変化している可能性がある
- ・間隙水中での溶質の活量が、自由水中とは異なる可能性がある
- ・圧縮系では、固相との電気化学的相互作用を受ける溶質の割合（電気二重層に取り込まれる割合）が、バッチ系よりも多い
- ・圧縮系では、その構造により、溶質が吸着することのできない固相表面が存在する可能性がある

これらに関連する知見として、小田・柴田（1999）は、ペントナイト-水相互作用実験において、スメクタイト表面での酸・塩基的特性がバッチ系と圧縮系とでは異なることを考察している。そこでは、ペントナイト懸濁液や圧縮ペントナイトを用いて、ペントナイト反応溶液組成のペントナイト濃度依存性を調べている。実験結果からは、希薄な懸濁液から乾燥密度 1.6, 1.8 [g/cm<sup>3</sup>]といった圧縮系に近づくにつれ、スメクタイトの表面水酸基の酸解離定数が変化する可能性が示唆されており、その解釈としても上記事象の影響を挙げることができる。5 項で述べたように、Sn のペントナイトへの吸着メカニズムのひとつとしてスメクタイトへの吸着反応を考えられることから、従って、バッチ系と圧縮系との吸着挙動の違いは、このスメクタイトの表面水酸基との相互作用にかかわるものであると考えることができる。

一方、5 項において推定したように、Sn のペントナイトへの吸着形態には非可逆的な部分があることから、熱力学的な平衡状態を表わす分配係数の定義は Sn の吸着挙動には適用できないと考えることができる。Sn の固液間の分配比が線形ではないために、固液比の異なる圧縮系とバッチ系とでは、分配係数として換算された値が異なっているのかもしれない。さらに、これらの事象を鑑みると、固液間の溶質の分配を熱力学的状態量で表わす分配係数の概念自体が、圧縮ペントナイト中では不適当であるという可能性が示唆される。

以上のように、圧縮ペントナイト中の水の熱力学的性質や固液界面における電気化学的相互作用などについてはまだ理解できていない部分が多く、バッチ系での分配係数測定値よりも圧縮系での分配係数算出値が低くなる原因については現在のところ解明されていない。

表7-1 拡散実験から求まる圧縮ペントナイト中の分配係数と間隙水中の溶解度

## (1) 実効拡散係数の乾燥密度依存性を指数で表わした場合

乾燥密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	拡散期間	空隙率	Da [m <sup>2</sup> /sec]	De(HTO)* [m <sup>2</sup> /sec]	Kd (neutral)* [ml/g]	De(TcO <sub>4</sub> -) * [m <sup>2</sup> /sec]	Kd (anion)* [ml/g]	Cp <sub>0</sub> (neutral) *[M]	Cp <sub>0</sub> (anion) *[M]
0.4	6ヶ月	0.852	4.50E-13	1.83E-09	1.02E+04	2.52E-10	1.40E+03	9.85E-08	7.17E-07
0.4	6ヶ月	0.852	4.50E-13	1.83E-09	1.02E+04	2.52E-10	1.40E+03	1.02E-07	7.39E-07
0.4	9ヶ月	0.852	3.00E-13	1.83E-09	1.52E+04	2.52E-10	2.09E+03	6.16E-08	4.48E-07
0.4	9ヶ月	0.852	3.00E-13	1.83E-09	1.52E+04	2.52E-10	2.09E+03	5.34E-08	3.88E-07
0.4	12ヶ月	0.852	2.50E-13	1.83E-09	1.83E+04	2.52E-10	2.51E+03	4.62E-08	3.36E-07
0.4	12ヶ月	0.852	2.50E-13	1.83E-09	1.83E+04	2.52E-10	2.51E+03	3.59E-08	2.61E-07
1	2ヶ月	0.630	7.70E-14	4.68E-10	6.08E+03	4.88E-11	6.33E+02	2.49E-07	2.39E-06
1	2ヶ月	0.630	9.80E-14	4.68E-10	4.77E+03	4.88E-11	4.97E+02	5.46E-07	5.24E-06
1	3.5ヶ月	0.630	3.20E-14	4.68E-10	1.46E+04	4.88E-11	1.52E+03	1.05E-07	1.00E-06
1	3.5ヶ月	0.630	2.60E-14	4.68E-10	1.80E+04	4.88E-11	1.88E+03	8.60E-08	8.25E-07
1	20時間	0.630	8.00E-14	4.68E-10	5.85E+03	4.88E-11	6.09E+02	1.11E-06	1.07E-05
1	1ヶ月	0.630	1.50E-15	4.68E-10	3.12E+05	4.88E-11	3.25E+04	5.22E-08	5.01E-07
1	1ヶ月	0.630	1.50E-15	4.68E-10	3.12E+05	4.88E-11	3.25E+04	1.57E-07	1.50E-06

\*係数をDe(HTO), De(TcO<sub>4</sub>-)と表わし, De(HTO)を用いて求めた分配係数, 間隙水中の溶解度をそれぞれKd(neutral), Cp<sub>0</sub>(neutral), 一方De(TcO<sub>4</sub>-)を用いて求めたそれらをKd(anion), Cp<sub>0</sub>(anion)と表わした。

## (2) 実効拡散係数の乾燥密度依存性を線形で表わした場合

乾燥密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	拡散期間	空隙率	Da [m <sup>2</sup> /sec]	De(HTO) [m <sup>2</sup> /sec]	Kd (neutral) [ml/g]	De(TcO <sub>4</sub> -) [m <sup>2</sup> /sec]	Kd (anion) [ml/g]	Cp <sub>0</sub> (neutral) [M]	Cp <sub>0</sub> (anion) [M]
0.4	6ヶ月	0.852	4.50E-13	6.76E-10	3.75E+03	1.17E-10	6.45E+02	2.67E-07	1.55E-06
0.4	6ヶ月	0.852	4.50E-13	6.76E-10	3.75E+03	1.17E-10	6.45E+02	2.75E-07	1.60E-06
0.4	9ヶ月	0.852	3.00E-13	6.76E-10	5.63E+03	1.17E-10	9.69E+02	1.67E-07	9.67E-07
0.4	9ヶ月	0.852	3.00E-13	6.76E-10	5.63E+03	1.17E-10	9.69E+02	1.45E-07	8.38E-07
0.4	12ヶ月	0.852	2.50E-13	6.76E-10	6.75E+03	1.17E-10	1.16E+03	1.25E-07	7.25E-07
0.4	12ヶ月	0.852	2.50E-13	6.76E-10	6.75E+03	1.17E-10	1.16E+03	9.73E-08	5.64E-07
1	2ヶ月	0.630	7.70E-14	4.24E-10	5.51E+03	7.21E-11	9.36E+02	2.75E-07	1.62E-06
1	2ヶ月	0.630	9.80E-14	4.24E-10	4.33E+03	7.21E-11	7.35E+02	6.02E-07	3.54E-06
1	3.5ヶ月	0.630	3.20E-14	4.24E-10	1.33E+04	7.21E-11	2.25E+03	1.16E-07	6.80E-07
1	3.5ヶ月	0.630	2.60E-14	4.24E-10	1.63E+04	7.21E-11	2.77E+03	9.48E-08	5.58E-07
1	20時間	0.630	8.00E-14	4.24E-10	5.30E+03	7.21E-11	9.01E+02	1.23E-06	7.23E-06
1	1ヶ月	0.630	1.50E-15	4.24E-10	2.83E+05	7.21E-11	4.81E+04	5.76E-08	3.39E-07
1	1ヶ月	0.630	1.50E-15	4.24E-10	2.83E+05	7.21E-11	4.81E+04	1.73E-07	1.02E-06

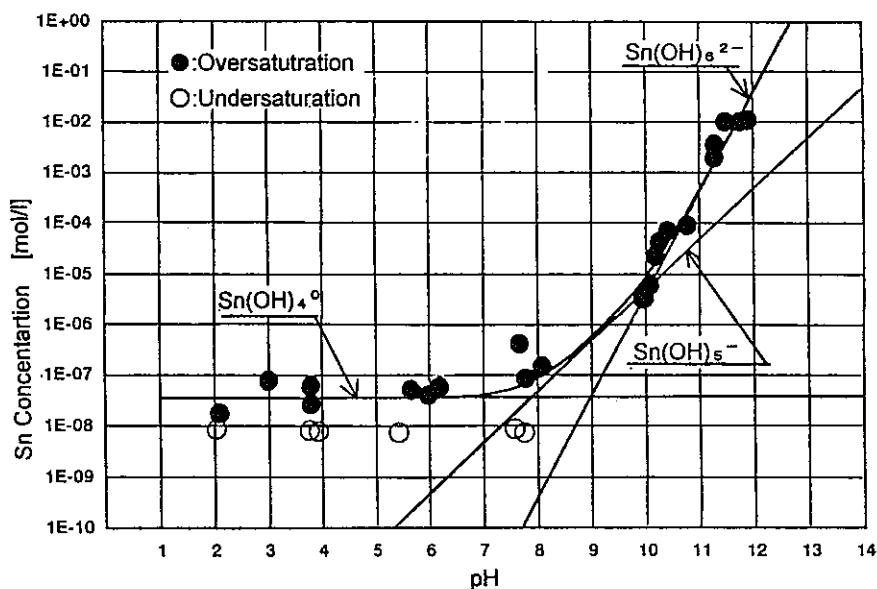
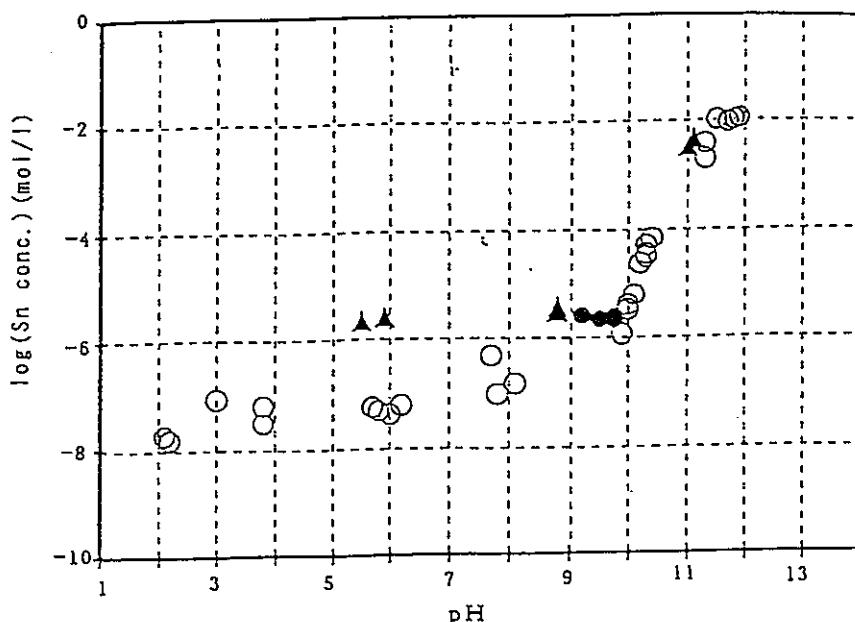


図 7-1  $\text{SnO}_2(\text{am})$  の溶解度の測定値と熱力学データを用いた計算値（ベントナイト非共存系）



- [data from table1: over-saturation experiment, 0.1M-NaClO<sub>4</sub>, 1 month and 6 months,  $\text{SnO}_2(\text{am})$  precipitated]
- ▲ [data from table3: over-saturation experiment, 0.01M-NaCl and bentonite equilibrated solution, 1 month]
- [data from table3: over-saturation experiment, ((0.1M-NaSO<sub>4</sub> or 0.4M-NaCl) and 0.003M-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) and bentonite equilibrated solution, strongly reducing condition, 3 months]

図 7-2  $\text{SnO}_2(\text{am})$  の溶解度測定値（ベントナイト共存系と非共存系との比較）

## 8. 本研究のまとめと結論

pH, イオン強度, 酸化還元電位などをパラメータとした, ベントナイト, 凝灰岩, 花崗岩への収着実験を行い, それぞれに対する Sn の分配係数を取得した。また, ベントナイト中の主要鉱物であるスメクタイトへの収着実験と段階的抽出実験を行った。さらに, 乾燥密度をパラメータとした圧縮ベントナイト中の拡散実験を行い見かけの拡散係数を取得した。また, 拡散プロファイルより, 圧縮ベントナイト中での分配係数および間隙水中の溶解度を算出し, バッチ系での実測値との比較を行った。これらの実験結果に基づき, 以下のことを明らかにした。

- ・ ベントナイトへの Sn の収着挙動は, スメクタイトと黄鉄鉱への収着反応が支配的なメカニズムである。
- ・ ベントナイトへの Sn の収着挙動へ与える支配的な影響因子は pH である。
- ・ 収着挙動の pH 依存性には, Sn の溶液中での化学形態が影響していると考えられる。
- ・ ベントナイトへ収着した Sn は, 固相内部へ取り込まれるなどの非可逆的な化学形態をとると推定される。
- ・ 圧縮ベントナイト中での Sn の見かけの拡散係数は, 密度依存性を示し, その値は化学形が類似する Zr と同じ程度である。
- ・ バッチ系での溶解度実測値と圧縮系で推定された間隙水中の溶解度とはほぼ一致する。
- ・ 圧縮ベントナイト中での分配係数算出値はバッチ系での実測値よりも数桁低い。

本研究より, 地層処分システムの安全評価のための緩衝材中での Sn の分配係数の設定においては, 本拡散実験から得られた圧縮系での分配係数算出値を用いることが, バッチ式収着実験による分配係数測定値を用いるよりも, 評価上保守的となることが示される。圧縮ベントナイト中に比べて大きな間隙孔が存在する岩盤への分配係数設定には, 本収着実験で得られた凝灰岩, 花崗閃緑岩への分配係数測定値を用いることができる。また, 圧縮ベントナイトの間隙水中の溶解度設定には, バッチ系での実験結果に基づく溶解度推定値を保守的な値として用いることができるることを示した。

今後の課題としては, 圧縮ベントナイト中での Sn の収着・拡散挙動のメカニズムの解明, そのための Sn の実効拡散係数や拡散の活性化エネルギーに関するデータ取得, さらに, 圧縮ベントナイト中の間隙水の熱力学・電気化学に関する知見の構築などが挙げられる。

## 9. 謝辞

平成4年度～平成10年度における委託研究・役務作業を通して、データ取得、データ解析、考察を完遂して下さった日揮株式会社の雨夜殿、東京ニュークリアサービス株式会社の田部井殿に、深く感謝致します。

## 10. 参考文献

- Amaya, T., Suzuki, K., Oda, C., Yoshikawa, H. and Yui, M. (1997) : Adsorption of Sn(IV) on Goethite in 0.01M NaCl Solution at Ambient Temperature, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.465, pp.819-826.
- Amaya, T., Chiba, T., Suzuki, K., Oda, C., Yoshikawa, H. and Yui, M. (1997) : Solubility of Sn(IV) Oxide in Dilute NaClO<sub>4</sub> Solution at Ambient Temperature, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.465, pp.751-758.
- Bradbury, M. H. and Baeyens B. (1995), A Quantitative Mechanistic Description of Ni, Zr and Ca Sorption on Na-Montmorillonite Part III: Modelling, PSI Bericht Nr. 95-12.
- Chiba, T., Amaya, T., Oda, C. and Yui, M. (1998) : Sixth International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere, MIGRATION '97.
- Crank, J. (1975) : Mathematics of diffusion, Oxford Science Publications.
- 動燃事業団(1994) : 地層処分研究開発の現状 (平成5年度), PNC TN1410 94-094.
- 池田孝夫, 雨夜隆之, 千葉保 (1995) : 深部地下環境における Sn の吸着メカニズムに関する研究(Ⅲ), PNC ZJ1281 95-009.
- 池田孝夫, 雨夜隆之, 千葉保 (1996) : 不均質媒体中の物質移動解析手法および FP 元素の移行挙動に関する研究, - 第Ⅱ分冊 FP 元素の移行挙動 -, PNC ZJ1281 96-002.
- 池田孝夫, 雨夜隆之, 千葉保 (1997) : 水理地球化学的不均質場における物質移行およびニアフィールドにおける FP 元素の移行挙動に関する研究, - 第Ⅱ分冊 ニアフィールドにおける FP 元素の移行挙動 -, PNC ZJ1281 97-002.
- 池田孝夫, 雨夜隆之 (1998) : 処分場の化学場の変化に関するモデル開発, - 第Ⅱ分冊 ニアフィールドにおける核種移行挙動に関するデータ取得 -, PNC ZJ1281 98-003(2/2).
- 伊藤雅和, 岡本真由美, 鈴木啓三, 柴田雅博, 佐々木康雄 (1994) : ベントナイトの鉱物組成分析, 原子力学会誌 Vol.36, No.11, pp.1055-1058 (63-66).
- 核燃料サイクル開発機構 (1999) : わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ-, 分冊3, JNC TN1400 99-023.
- 小田治恵, 柴田雅博 (1999) : ベントナイト-水相互作用の実験とモデル化, JNC TN8400 99-032
- Oda, C. and Amaya, T. (1998) : Effects of Ligands on The Solubility of Tin, JNC TN8400 98-001.
- Sato, H. (1998) : Data Setting for Effective Diffusion Coefficients of Nuclides in the Buffer for Reference Case in Performance Assessment of the Geological Disposal of HLW (I), PNC TN8410 98-097.
- 柴田雅博, 佐藤治夫, 小田治恵, 油井三和 (1999) : 地層処分研究開発第2次取りまとめにおける緩衝材への放射性核種の分配係数の設定, JNC TN8400 99-072.
- Torikai, Y., Sato, S. and Ohohashi, H. (1996) : Thermodynamic Properties of Water in Compacted Montmorillonite, Nuclear Technology, Vol.115, pp.73-80.
- Yui, M., Azuma, J., Shibata, M. (1999) : JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of HLW Disposal System, JNC TN8400 99-070.

**Appendix-1****Sn(IV), Zr(IV)の化学形態について**

Sn(IV)とZr(IV)の加水分解種の分配について、熱力学データに基づき計算した。

熱力学データ : JNC-TDB (Yui et al., 1999)  
酸化還元電位条件 : -240 [mV]と仮定

pH	6	9	11	13
Sn(IV)	$\text{Sn}(\text{OH})_4^0$ 98.9% $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ 1.1%	$\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ 88.5% $\text{Sn}(\text{OH})_4^0$ 8.2%	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ 80.1% $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ 19.9%	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ 99.9% $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ 0.1%
Zr(IV)*	$\text{Zr}(\text{OH})_4^0$ 100% $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ 0.01%	$\text{Zr}(\text{OH})_4^0$ 90.9% $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ 9.1%	$\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ 91.1% $\text{Zr}(\text{OH})_4^0$ 8.9%	$\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ 99.9% $\text{Zr}(\text{OH})_4^0$ 0.08%

\*ただし、JNC-TDBに  $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$  は取り入れられていない。

## 【参考文献】

Yui, M., Azuma, J. and Shibata, M. (1999):  
JNC Thermodynamic Database for Performance Assessment of HLW Disposal System, JNC TN8400 99-070

## Appendix-2

### THE SORPTION OF Sn(IV) ON MONTMORILLONITE AND BENTONITE

Tamotsu CHIBA<sup>1</sup>, Takayuki AMAYA<sup>2</sup>, Chie ODA<sup>3</sup> and Mikazu YUI<sup>3</sup>

<sup>1</sup>JGC Corporation, Yokohama Operations Center, 2-3-1, Minato Mirai, Nishi-ku, Yokohama, 220-60, Japan

<sup>2</sup>JGC Corporation, Nuclear Research Center, 2205, Naritacho Oaraimachi, Ibaraki Pref., 311-13, Japan

<sup>3</sup>PNC Tokai Works, Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki Pref., 319-11, Japan

#### ABSTRACT

The adsorption and desorption of Sn(IV) on montmorillonite and bentonite are studied at ambient temperature. In adsorption experiment, batch sorption methods are employed, while sequential extraction method in desorption experiment. It is emphasized that sorption behaviour of Sn(IV) on bentonite could not be explained by only montmorillonite, although it is major component of bentonite.

#### 1. INTRODUCTION

<sup>126</sup>Sn ( $\beta$  nuclide, fission yield = 0.06%) is regarded as one of the important radionuclides for performance assessment of HLW disposal [1] because of its long half life of  $10^5$  years. Therefore its behavior, such as dissolution, precipitation and sorption, in pore water of engineered barrier system (EBS) of repository should be well understood.

Our previous study [2] has shown that solubility of Sn(IV) oxide is higher than ever expected, especially in high pH solution. And adsorption and desorption of Sn(IV) on  $\alpha$ -FeOOH has been studied as well, employing both batch sorption test and sequential extraction method [3]. In this study, using the same methods, adsorption and desorption of Sn(IV) on montmorillonite and bentonite is studied to compare the case of  $\alpha$ -FeOOH.

FeOOH (goethite) could be a strong sorbent because of its tendency to be finely dispersed and to coat other particles [4]. It exists not only in nature but also in EBS of repository for HLW as a result of evolution of iron materials or minerals. Montmorillonite is a kind of pure smectite and is major component of bentonite which is

to be used for buffer materials for repository.

## 2. ADSORPTION EXPERIMENT

Batch sorption method are employed in order to observe adsorption behaviour of Sn(IV). The experiments were carried out in an inert gas glovebox, in which oxygen and carbon dioxide gas were kept less than 1 ppm, respectively. The standard solution of  $^{113}\text{Sn}$  (LMRI) and  $\text{SnCl}_2$  (Kanto Chemical Company) were used to prepare the stock solution with specific radioactivity of  $2.2 \times 10^{13} \text{ Bq/mol}$  and the chemical concentration of  $7.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ . All samples are duplicated.

Purified montmorillonite and bentonite (Kunigel V1, Kunimine Industries Co., Ltd.) were immersed in the solution to spike Sn(IV) chloride stock solution. After equilibrium in 0.01M NaCl solution, small aliquot of the solution was filtered through 10,000MW ultrafilter and the radioactivity of Sn in 1 ml samples was measured. All filter was washed and immersed in the same solution prior to use, in order to avoid any sorption on filter. The pH and Eh were measured by pH meter (Horiba B-112) and Eh meter (Horiba D-14), respectively. The concentration of Sn was calculated by equation (1) using the measured radioactivity of  $^{113}\text{Sn}$  ( $^{113}\text{Sn} \rightarrow {}^{113m}\text{In}$  : half life 115.1days) to correct an effect of decay during experiment.

$$C_{\text{Sn}} = \frac{1,000 \times C_{^{113}\text{Sn}}}{SA} \quad (1)$$

where  $C_{\text{Sn}}$  [mol/L] : Concentration of Sn  
 $C_{^{113}\text{Sn}}$  [Bq/mL] : Radioactivity of  $^{113}\text{Sn}$   
 $SA$  [Bq/mol] : Specific radioactivity of Sn

Distribution coefficient,  $Kd$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ], was calculated by the equation (2).

$$Kd = \frac{C_{\text{solid}}}{C_{\text{liquid,end}}} = \frac{(Rn - C_{\text{liquid,end}} \times V) / W}{C_{\text{liquid,end}}} \quad (2)$$

where  $C_{\text{solid}}$  [mol/kg] : Concentration of Sn on solid after equilibrium  
 $C_{\text{liquid,end}}$  [mol/ $\text{m}^3$ ] : Concentration of Sn in the solution after equilibrium  
 $Rn$  [mol] : moles of Sn by spiking  
 $V$  [ $\text{m}^3$ ] : Volume of the solution  
 $W$  [kg] : Weight of solid

As a result, the distribution coefficients are given in Table 1 and percents Sn(IV) sorbed are shown in Fig. 1, including the result of adsorption on FeOOH [3].

Table 1 Distribution coefficient of Sn(IV) onto FeOOH, montmorillonite and bentonite

[m<sup>3</sup>/kg]

	pH=6	pH=9	pH=11
FeOOH	2E+3	3-6E+3	5-7E+2
montmorillonite	more than 2E+4	1E+1	3E+0
bentonite	3-4E+2	1-2E+2	3E+1

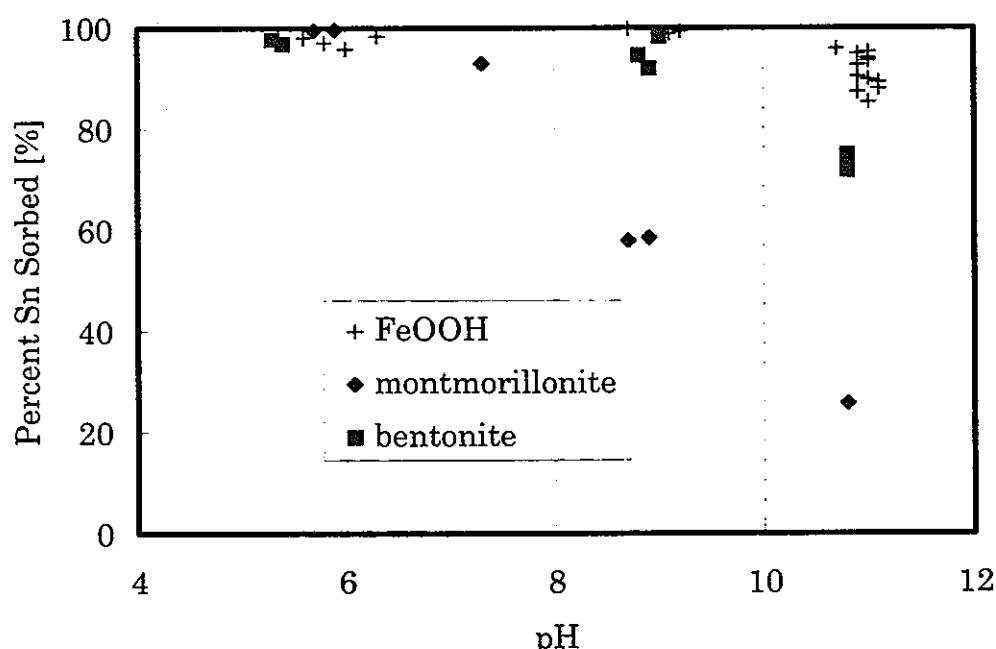


Fig.1 Sorption of Sn(IV) onto FeOOH, Montmorillonite and Bentonite

### 3. DESORPTION EXPERIMENT

Sequential extraction method are employed in order to observe desorption behaviour of Sn(IV). In this method, adsorbed Sn on each solids is extracted by different types of extractant. Details of experimental procedure are shown in our previous work [3].

Sn(IV) adsorbed montmorillonite and bentonite are prepared by Sn(IV) immersion

in 0.01M NaCl at pH 10 with each solids (liquid 50mL, solid 100mg). The concentration of spiked Sn is  $7.3 \times 10^{-9}$ M, which is sure to be below solubility limit at relevant pH. After one month, solid phases are separated by centrifuge (for montmorillonite) or by 0.45  $\mu$ m filter (for bentonite).

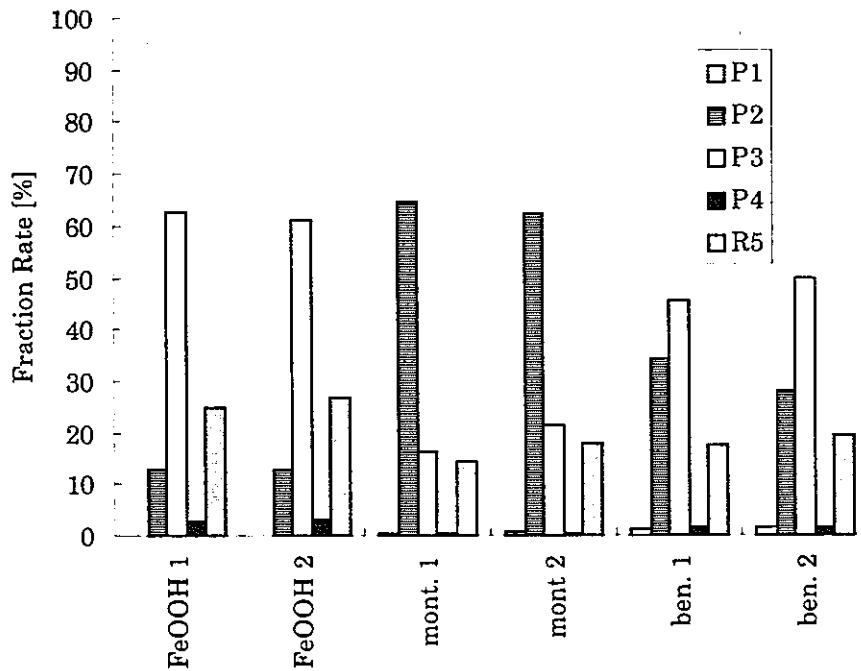
In this study, 4 types of extractants are used for sequential extraction and shown in Table 2. At each extraction procedures, prepared samples are mixed with extractants to be vibrated for relevant period (1, 2 or 3 hours), then their radioactivity are measured. All samples are duplicated.

Table 2 Extractants for Desorption Experiment

step	extractant	compositions	mixing time
1st	1M NaCl	1M NaCl	1 hr $\times$ 3 time
2nd	0.1M NaOH	0.1M NaOH	1 hr $\times$ 3 time
3rd	TAO reagent (pH 3 in dark)	0.2M (COONH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O 0.2M (COOH) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	2 hrs $\times$ 3 time
4th	Coffin reagent	0.175M Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> 2H <sub>2</sub> O 0.175M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> 5%(V/V) Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3 hrs $\times$ 3 time

Liquid/Solid=20mL/g, Temp.=25°C

Fraction rates [%], which represent relative Sn(IV) amount in each extracted fractions, are given in Fig.2. In the figure, results for FeOOH in the previous work [3] are included for a comparison.



P1 : extracted by 1M NaCl (not relevant to FeOOH)

P2 : extracted by 0.1M NaOH

P3 : extracted by TAO reagent

P4 : extracted by Coffin reagent

R5 : residual

Fig.2 Desorption Fractions of Sn(IV) from FeOOH, Montmorillonite and Bentonite

#### 4. DISCUSSION

##### Adsorption Experiment

It should be noted that Sn(IV) is less sorptive on these solids at pH 8-12. It could be explained by change of Sn(IV) speciation with pH. The previous study [3] has shown that  $\text{Sn}(\text{OH})_4^0$  is dominant in pH 2-7, while  $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$  and  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  in pH 8-12. At high pH, surfaces of these solids would be charged negatively so that those would become less sorptive for negative species, such as  $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$  or  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ .

Roughly speaking, FeOOH is much sorptive for Sn(IV), while montmorillonite is less sorptive. And it is significant that behaviour of Sn(IV) adsorption on bentonite, in which montmorillonite is main mineral, could not be explained by those on montmorillonite so that other kind of sorptive site are suggested. FeOOH could be a candidate to provide other sorptive site, but more experimental works should be

necessary in order to examine it.

### Desorption Experiment

Following the same discussion in the previous work [3], the extraction reactions by each extractants are regarded as follows :

- 1M NaCl or 0.1M NaOH : reversible adsorption
- TAO reagent : weakly irreversible adsorption
- Coffin reagent : strongly irreversible adsorption

In the case of FeOOH, a fraction extracted by TAO reagent contained most amount of sorbed Sn(IV) so that weakly irreversible adsorption was predominant [3]. Otherwise, in the case of montmorillonite, a fraction extracted by 0.1M NaOH contains most amount of sorbed Sn(IV) so that reversible adsorption is predominant. As the same tendency is observed in batch adsorption experiment, sorbed Sn(IV) distribution on bentonite is not identical to montmorillonite and it looks that sorption of Sn(IV) on bentonite could be explained assuming existence both of montmorillonite and FeOOH, although more observations should be necessary.

## **5. CONCLUSIONS**

Sn(IV) adsorption and desorption on montmorillonite and bentonite has been experimentally observed and compared those on FeOOH. As a result, these could be said :

- Adsorption experiment shows that Sn(IV) is less sorptive on these solid at high pH.
- In desorption experiment, both reversible and irreversible adsorption are observed simultaneously for these solid.
- Sn(IV) sorption on bentonite could not be explained only by sorption on montmorillonite and suggest existence of other sorptive sites.
- The other sorptive sites could not be identified at present, while FeOOH is one of candidates.

## **REFERENCES**

1. PNC, "Research and Development on Geological Disposal of High Level Waste", First progress report, PNC TN 1410 92-081 (1992)
2. T. Amaya, et al., "Solubility of Sn(IV) Oxide in Dilute NaClO<sub>4</sub> Solution at Ambient

- Temperature", *submitted to Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX. MRS (1996)*
3. T. Amaya, et al., "Adsorption of Sn(IV) on Goethite in 0.01M NaCl Solution at Ambient Temperature", *submitted to Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX. MRS (1996)*
  4. D.A.Dzombak and F.M.M.Morel, "Surface Complexation Modeling", John Wiley & Sons (1990)