

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。

[技術情報室]

# 深部地下環境下における $S_n$ の 収着メカニズムに関する研究(II)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

## 成果概要

1994年2月

日揮株式会社

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ください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

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

漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう  
注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒319-11  
茨城県那珂郡東海村大字村松4-33  
動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所  
技術開発推進部・技術管理室



# 深部地下環境下における $S_n$ の 収着メカニズムに関する研究(Ⅱ)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

## 成果概要

1994年2月

日揮株式会社

# 目次

1. はじめに	1
2. 研究計画	1
3. Snの液中支配核種の推定及び熱力学データの取得	3
3.1 溶解度測定試験	3
3.1.1 試験方法	3
(1) 未飽和溶解度試験	3
(2) 過飽和溶解度試験	3
(3) 過飽和溶解による生成固相分析	3
3.1.2 試験結果	3
(1) 溶解度試験	3
(2) Sn固相分析	4
3.1.3 考察	4
(1) テフロン容器への吸着挙動	4
(2) 未飽和溶解度試験と過飽和溶解度試験の比較	4
3.2 溶解度試験結果の考察	8
3.2.1 Sn溶解度に係わる文献調査結果	8
3.2.2 解析によるSnの液中支配化学種の推定	8
4. Snの収着状態の推定	10
4.1 段階的抽出試験法の調査	10
4.2 試験方法	10
4.3 試験結果	10
5. まとめ	13

## 表 リ ス ト

表2-1	工程表	2
表3-1	溶解度測定試験 試験条件	7
表4-1	段階的抽出条件	12

## 図 リ ス ト

図3-1	未飽和溶解度試験	5
図3-2	過飽和溶解度試験	5
図3-3	過飽和溶解による生成固相分析	6
図3-4	Sn溶解度のpH依存性	6
図3-5	未飽和溶解度試験後の固相及び過飽和溶解による生成固相の X線回折の比較	7
図3-6	テフロン容器へのSnの吸着挙動	7
図3.2.2-1	HATCHESに基づく予測と試験結果との比較	9
図4-1	吸着固相作成試験	11
図4-2	段階的抽出方法	11
図4-3-1	フラクション別存在率(固相A)	12
図4-3-2	フラクション別存在率(固相B)	12

## 1. はじめに

放射性廃棄物の地層処分の安全性評価において、放射性核種の吸脱着の性質は固相濃度と液相濃度との比、いわゆる分配係数として表現されている。しかしながらこのパラメータは環境条件によって大きな変動幅をもち、理論的な説明については未だ検討不十分な状態にある。吸着現象そのものが、物理的・化学的に様々な過程の複合的な集積であり、これを説明するには、各過程に対する理論を研究し、それらを有機的に結合することが必要である。

本研究は、その一ステップとなるべく、昨年度の同テーマの研究を引き継ぎ、基礎的なデータを取得したものであり、今後その発展が期待できるものである。

## 2. 研究計画

### 2.1 研究目的

高レベル放射性廃棄物の地層処分研究において、放射性核種の収着メカニズムを解明することは、地層処分の性能評価及び人工バリア技術の開発にとって極めて重要である。本研究は、平成4年度の業務遂行に引き継ぎ、地層処分の安全性上重要な核種であるSnを使用し、人工バリア材料に含まれる鉄含有鉱物表面を被覆していると考えられる $\alpha$ -FeO(OH)への収着メカニズムについて解明することを目的とする。

### 2.2 研究内容

#### (1) Sn液中支配化学種の推定及び熱力学データの取得

未飽和／過飽和両条件でのSnO<sub>2</sub>固相の溶解度試験を行う。また、過飽和溶解による生成固相分析も合わせて行うこととする。溶解度測定試験の結果から各pHでのSnの液中支配化学種の推定を行い、Sn固相の溶解反応の平衡定数等を考察する。

#### (2) Snの収着状態の推定

平成4年度の研究において、分配係数測定試験を行う上で、Sn固相の溶解度未満の濃度設定が不確かで、吸着と沈澱とを区別することが必要な状況が想定された。

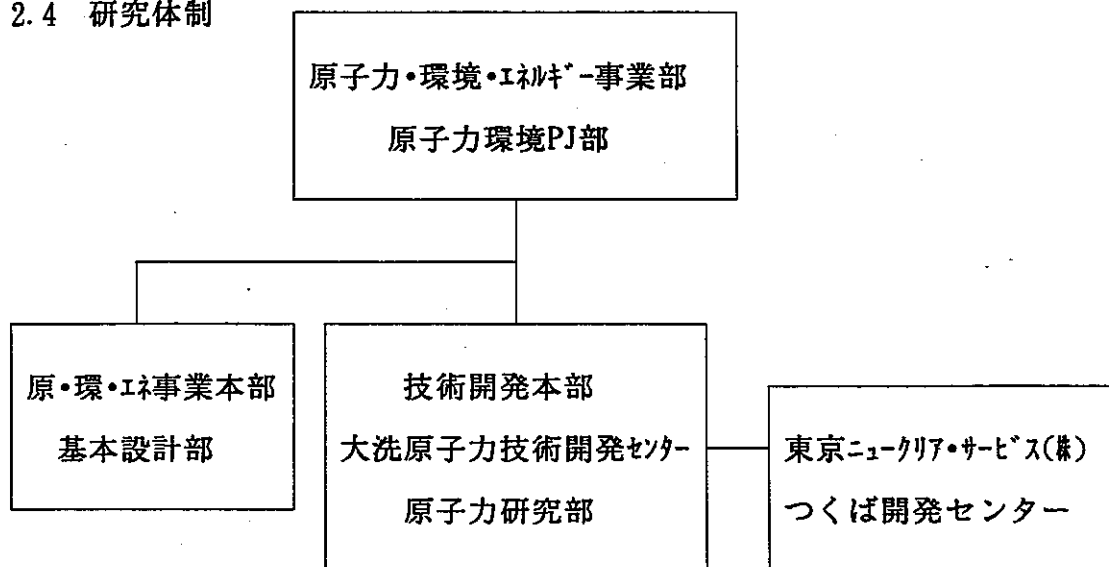
これを受けて本年度の研究では、段階的抽出により $\alpha$ -FeO(OH)への収着状態別

に分離する方法をまず文献調査により検討協議し、その結果得られた方法によって、Snの収着状態を推定するための予備的な試験を行う。

### 2.3 研究期間

自 平成 5年10月 至 平成 6年 2月

### 2.4 研究体制



### 2.5 研究工程

表2-1 工程表

年・月 項目	平成5年				平成6年	
	9	10	11	12	1	2
1. 未飽和溶解度測定試験						
2. 過飽和溶解度測定試験						
3. 過飽和溶解固相分析試験						
4. Sn 熱力学データ取得						
5. 段階的抽出試験方法の調査						
6. Sn 収着状態の推定						

### 3. Snの液中支配核種の推定及び熱力学データの取得

#### 3.1 溶解度測定試験

##### 3.1.1 試験方法

試験条件を表3-1に示す。各試験は雰囲気制御グローブボックス内 ( $O_2$ 濃度 < 1ppm) で実施した。

##### (1) 未飽和溶解度試験

図3-1に試験フローを示す。0.01N- $NaClO_4$ 水溶液50mlを所定のpHに調整し、 $SnO_2$  500mgを入れて室温で1ヶ月間及び3ヶ月間浸漬した。所定期間後、分画分子量1万の限外ろ過フィルターでろ過し、ろ液中Sn濃度はICP-MSで分析し、ろ過残渣は自然乾燥後、X線回折分析を行った。

##### (2) 過飽和溶解度試験

図3-2に試験フローを示す。RIトレーサ $^{113}Sn$ を含んだSnストック溶液50 $\mu$ lを0.1N- $NaClO_4$ 水溶液と混ぜて所定pHに調整後、室温で1週間及び1ヶ月間放置した。Sn濃度は $1 \times 10^{-4}$  mol/lである。所定期間後分画分子量1万の限外ろ過フィルターでろ過し、ろ液中の $^{113}Sn$ の放射能濃度をNaI検出器で測定した。

##### (3) 過飽和溶解による生成固相分析

図3-3に試験フローを示す。Snストック溶液を0.1N $NaClO_4$ と混ぜ、所定pHに調整後、室温で1週間及び1ヶ月間放置した。Sn濃度は $1 \sim 2 \times 10^{-2}$  mol/lである。所定期間後0.45 $\mu$ m精密ろ過フィルターでろ過し、自然乾燥後、ろ過残渣で熱重量分析及びX線回折分析を行った。

#### 3.1.2 試験結果

##### (1) 溶解度試験

液中Sn濃度のpH依存性を図3-4に示す。未飽和溶解度試験では3ヶ月、過飽和溶解度試験では1ヶ月のデータを採用した。未飽和溶解度試験ではpH2~8の範囲でpHに依存せず液中Sn濃度は一定で約 $9 \times 10^{-9}$  mol/lが得られた。

過飽和溶解度試験ではpH2~8の範囲でpHに依存せず液中Sn濃度は一定で約 $5 \times 10^{-8}$  mol/lである。pH8~10の範囲ではpHが高くなるにしたがい、液中Sn濃度は増加し、pH10では液中Sn濃度は $\sim 5 \times 10^{-6}$  mol/lであった。さらにpH11~12のアルカリ領域で



は、液中Sn濃度が初期Sn濃度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ と同じであり、Snの全量が溶存していた。

## (2) Sn固相分析

X線回折分析の結果を図3-5に示す。未飽和溶解度試験後のSn固相（浸漬期間3ヶ月）は、pH2～8の範囲で $\text{SnO}_2$ の結晶状態で存在することがわかった。過飽和溶解度試験後のSn固相（浸漬期間1ヶ月）はpH3、7、10のいずれのpHにおいても明瞭な回折ピークが認められず非結晶であった。なお、熱重量分析の結果から、過飽和溶解度試験後のSn固相は若干含水しているものと思われる。

### 3.1.3 考察

#### (1) テフロン容器への吸着挙動

図3-6に初期Sn濃度における液中Sn濃度のpH依存性を示す。

初期Sn濃度が $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mol/l}$ ではテフロン容器へのSnの吸着がほとんどないが、初期Sn濃度が $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ mol/l}$ の場合、特にpH4～8の範囲で容器への吸着性が著しくなることが分かる。

したがって、平成4年度の固相ブランク試料の液中Sn濃度が $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ mol/l}$ になったのは、その初期設定濃度が $10^{-9} \text{ mol/l}$ で極低濃度であったため、pH4～8の範囲で特に容器への吸着が著しかったためと思われる。

#### (2) 未飽和溶解度試験と過飽和溶解度試験の比較

図3-4においてpH=2～8の範囲では、未飽和溶解度試験結果は過飽和溶解度試験結果と比較し液中Sn濃度が低い。各試験での固相分析結果では、各固相形態は未飽和溶解度試験では $\text{SnO}_2$ 結晶であり、過飽和溶解度試験ではアモルファスであった。一般に固相がアモルファス（非結晶）から結晶になると溶解度が低くなることが知られており、両試験結果の相異も固相形態の相異によるものと考えられる。

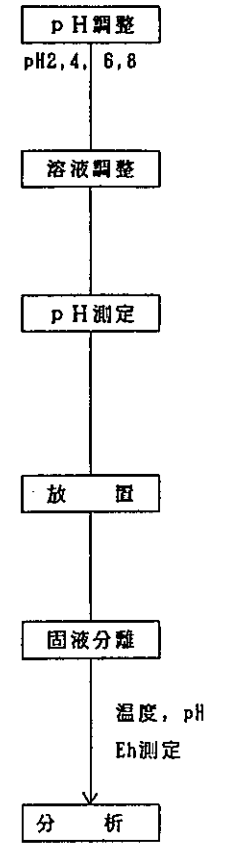
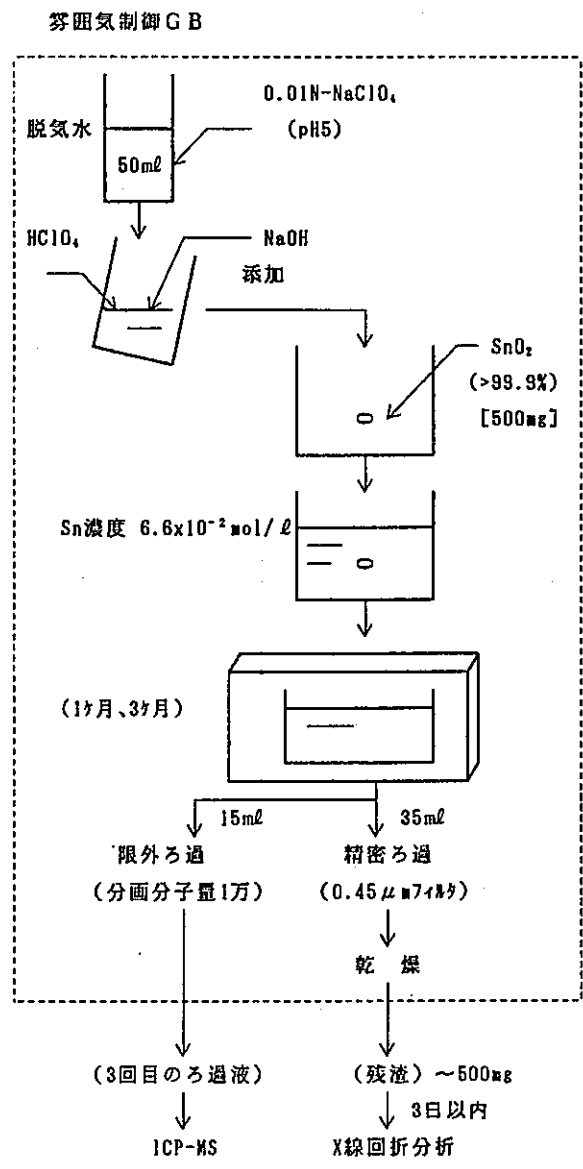
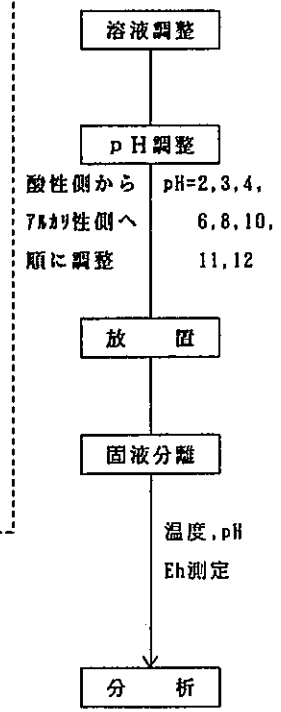
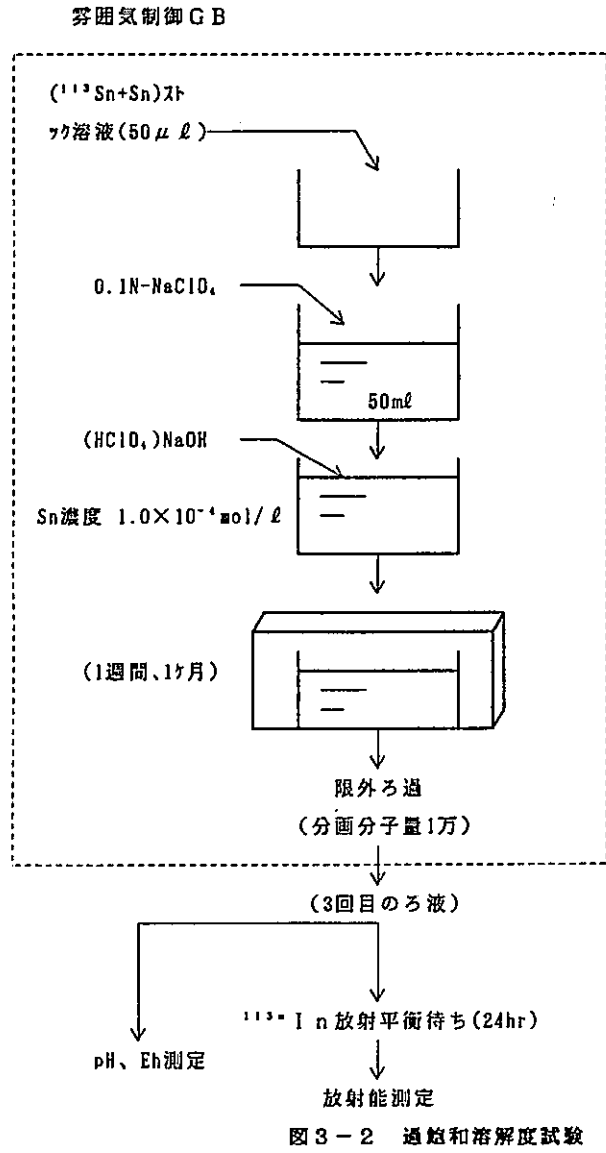
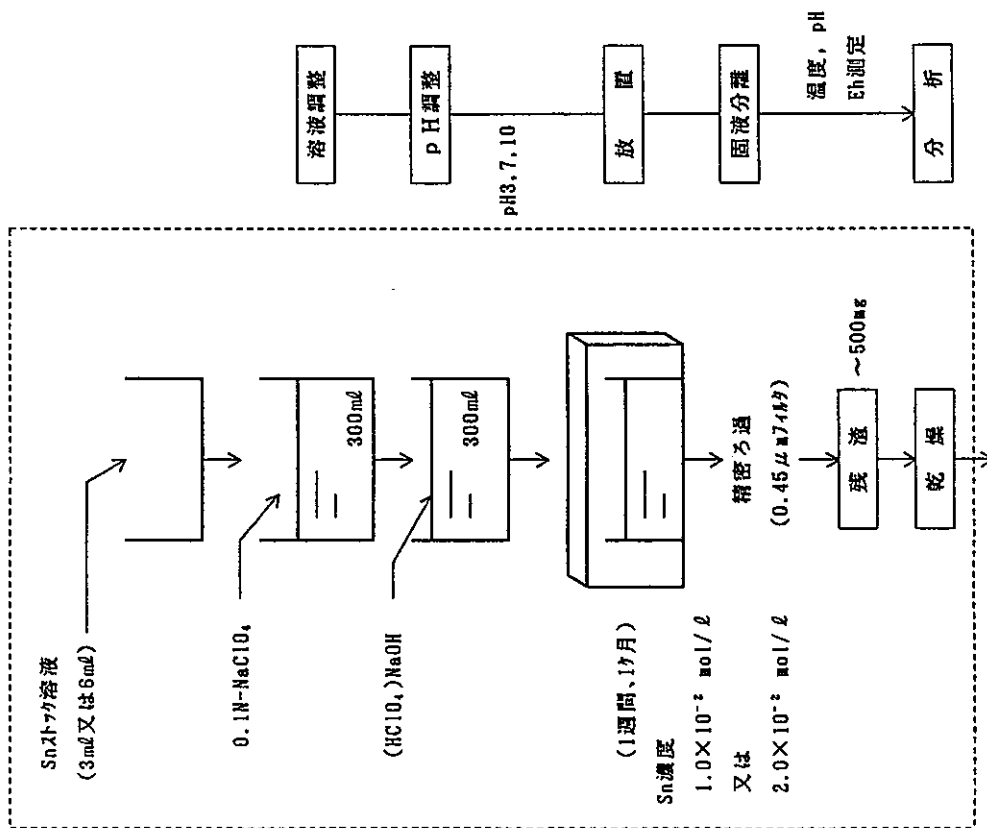


図3-1 未飽和溶解度試験



熱重量分析、X線回折分析 (3日以内)

図3-3 過飽和溶解による生成固相分析

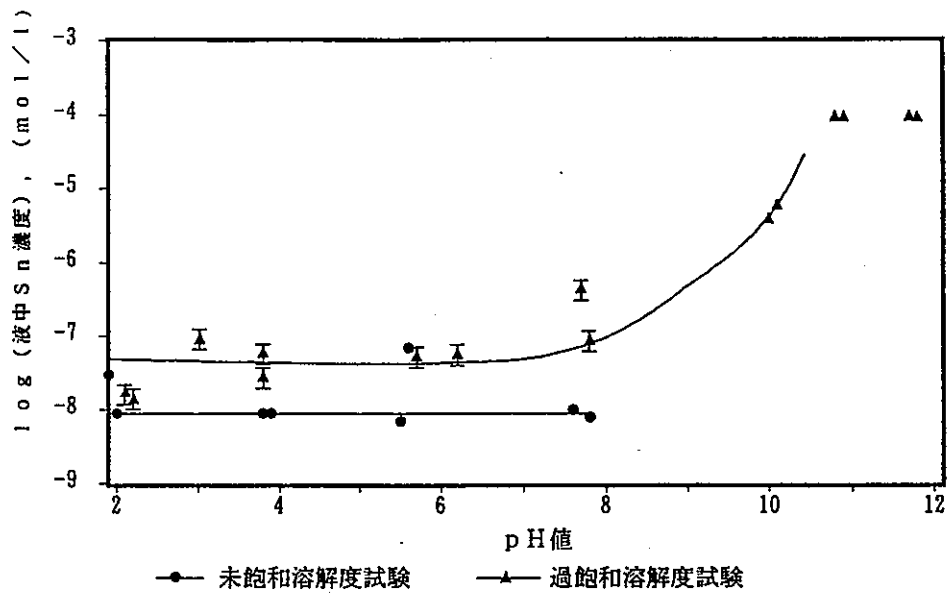


図3-4 Sn溶解度のpH依存性

初期 Sn 濃度 □ 10<sup>-4</sup>  
 + 10<sup>-5</sup> mol/l  
 ■ 10<sup>-7</sup>  
 △ 10<sup>-9</sup>

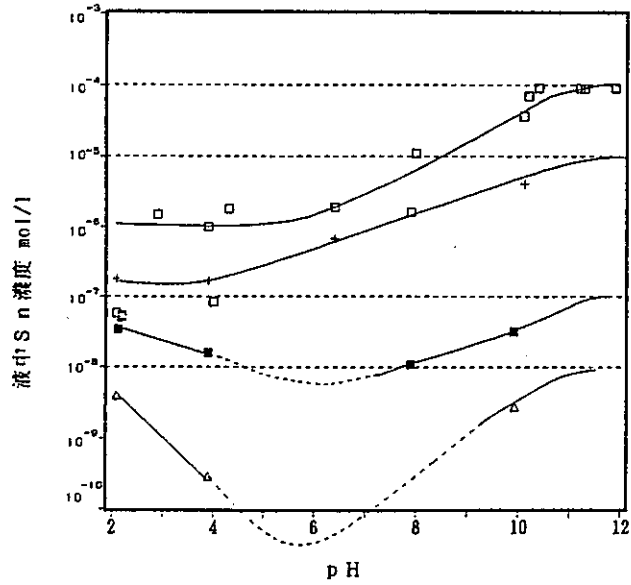


図3-6 テフロン容器への Sn の吸着挙動

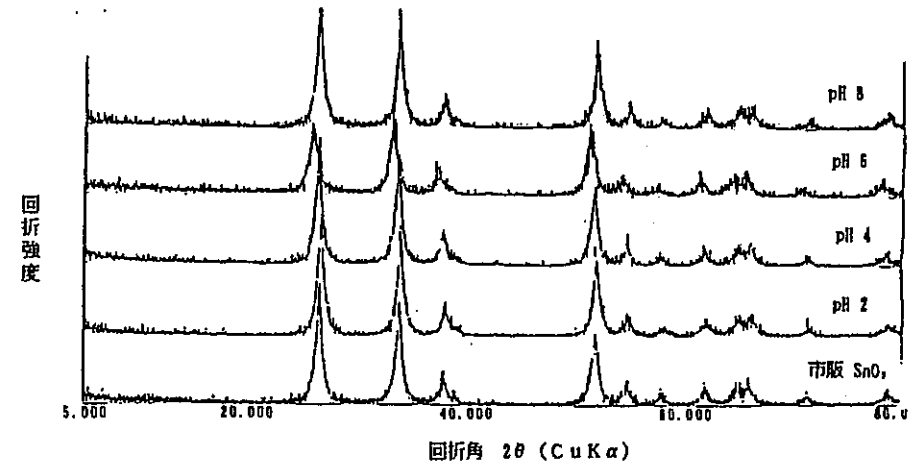
表3-1 溶解度測定試験 試験条件

試験項目	未飽和溶解度試験	過飽和溶解度試験	過飽和溶解による生成固相分析
固相	SnO <sub>2</sub> (S) の市販試薬	—	—
液相	0.01N-NaClO <sub>4</sub> 水溶液	0.1N-NaClO <sub>4</sub> 水溶液 (R11用液使用)	0.1N-NaClO <sub>4</sub> 水溶液 (J-M 試験)
分析方法	液相濃度: ICP-MS 濾過後の固相: XRD	液相濃度: γ線測定 装置	固相分析: XRD, TG
pH条件	pH=2, 4, 6, 8	pH=2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12	pH=3, 7, 10
浸漬期間	1.3ヶ月	1週間, 1ヶ月	1週間, 1ヶ月

測定条件

管球: Cu 走査速度: 4.00°/min  
 管電圧: 40kV 発散スリット: 1°  
 管電流: 30mA DTA (レンジ): 0.15mm

未飽和溶解度試験  
 (浸漬期間 3ヶ月)



過飽和溶解における生成固相  
 (浸漬期間 1ヶ月)

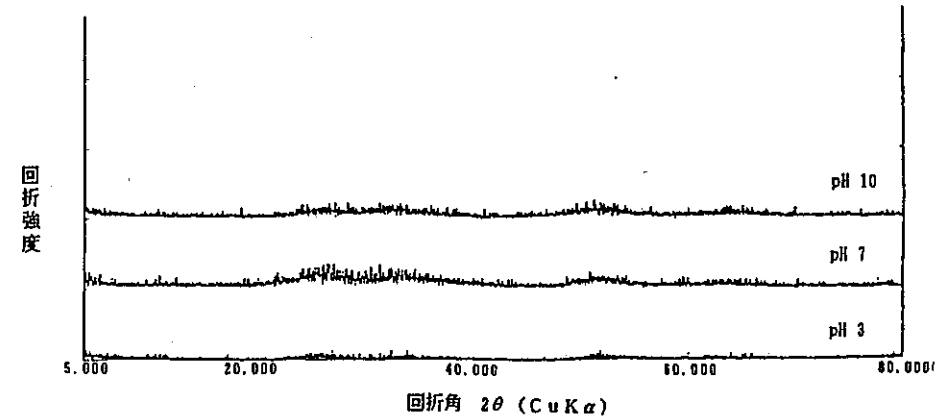


図3-5 未飽和溶解度試験後の固相及び過飽和溶解による生成固相のX線回折の比較

## 3.2 溶解度試験結果の考察

### 3.2.1 Sn溶解度に係わる文献調査結果

「原子力工業」(1993)ではPNCの研究の現状として  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l} \sim 2.4 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$  が発表されている。

JICST検索による文献では、 $\text{Sn(OH)}_4$ の溶解度を常温付近で測定した例は非常に少ない。Barsukov等(1972)はガラスフィルター(口径 $10 \sim 16 \mu\text{m}$ )による固液分離で、 $\text{pH} 2 \sim 12$ 付近で  $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \sim 5.6 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ を測定している。また、Dadze等(1982)は101MPa、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ で $\text{SnO}_2$ の溶解度を測定した。この文献値からの外挿では101MPa、 $25^\circ\text{C}$ で  $1.6 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ と概略算出できる。

### 3.2.2 解析によるSnの液中支配化学種の推定

Snの未飽和/過飽和溶解度試験では、次のような結果を得た。

- ①未飽和溶解度試験と過飽和溶解度試験とで、Snの溶解度の値が一致しない。過飽和溶解度試験の方が高い溶解度を与える。
- ②高pH領域(過飽和溶解度試験で、 $\text{pH} = 8$ 以上の場合)において、Snの溶解度がpHの上昇とともに大きくなる。

この試験結果を説明すべく、熱力学データベースとしてHATCHESを用いた解析を行った。試験結果と解析結果とを図 3.2.2-1 に比較する。

同図より、上記試験結果に関して、次の事柄が確認された。

- ・未飽和/過飽和溶解度試験での溶解度の相違は、結晶質の $\text{SnO}_2$ とアモルファスの $\text{SnO}_2$ による溶解度制限固相の相違によるものである。
- ・高pH領域における溶解度の上昇は、 $\text{Sn(OH)}_5^-$ 、 $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$ の存在を仮定することにより説明できる。

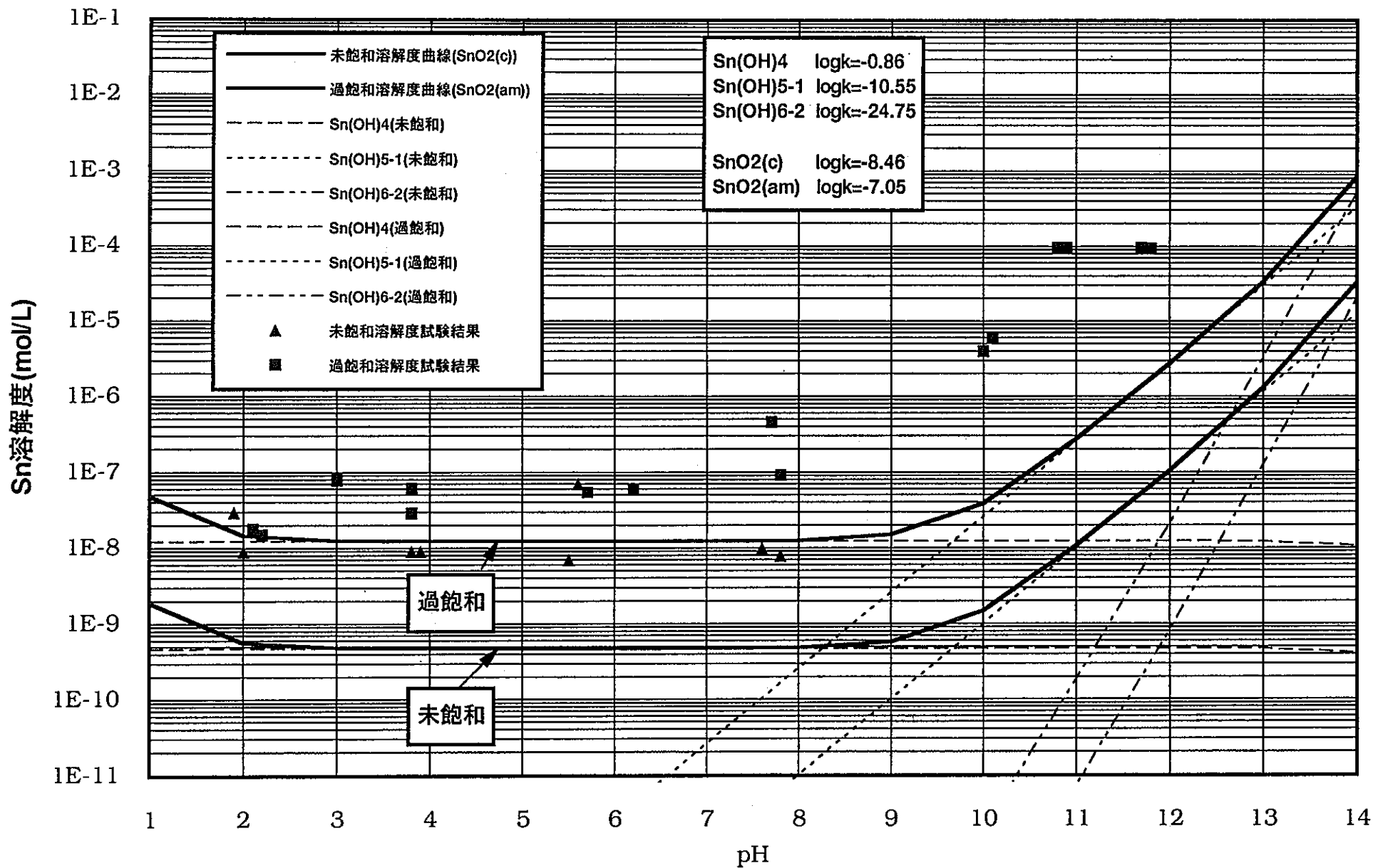


図3.2.2-1 HATCHESに基づく予測と試験結果との比較

## 4. S n の収着状態の推定

### 4.1 段階的抽出試験法の調査

文献調査及び平成4年度に実施した補足試験（段階的抽出試験）の結果を検討して、本研究で実施する段階的抽出条件を選定した。この条件を表4-1に示す。

### 4.2 試験方法

図4-1に吸着固相作成フローを、図4-2に試験フローを示す。所定条件で S n を吸着させたゲーサイト固相を沈澱管(2ml)に添加する。抽出前後の固相放射能と抽出後の液相放射能を測定し、各抽出工程で抽出された放射能の割合を求めた。

### 4.3 試験結果

図4-3に試験結果を示す。ゲーサイトに比較的弱く吸着した S n が約 50%、ゲーサイト結晶に強く吸着した S n が約 30%、イオン交換性 S n が約 15%であった。

ゲーサイトへの S n 収着が複数の状態で成り立っているものと予想される。

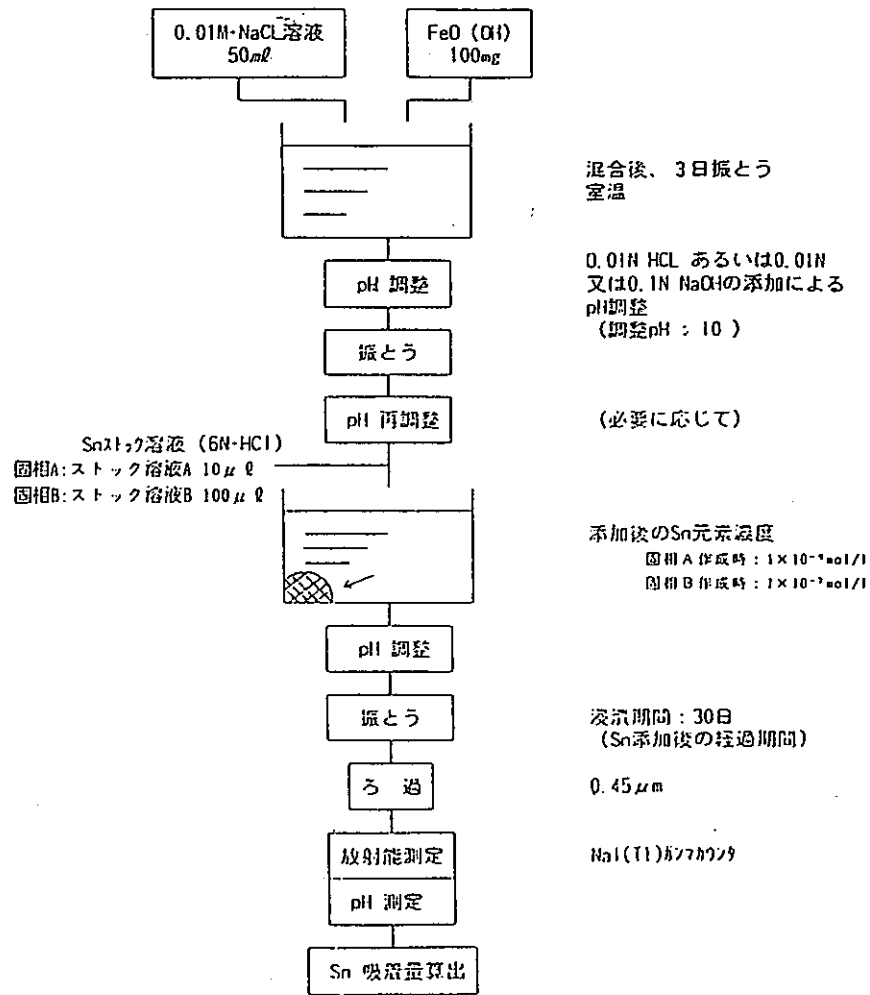


図4-1 吸着固相作成試験

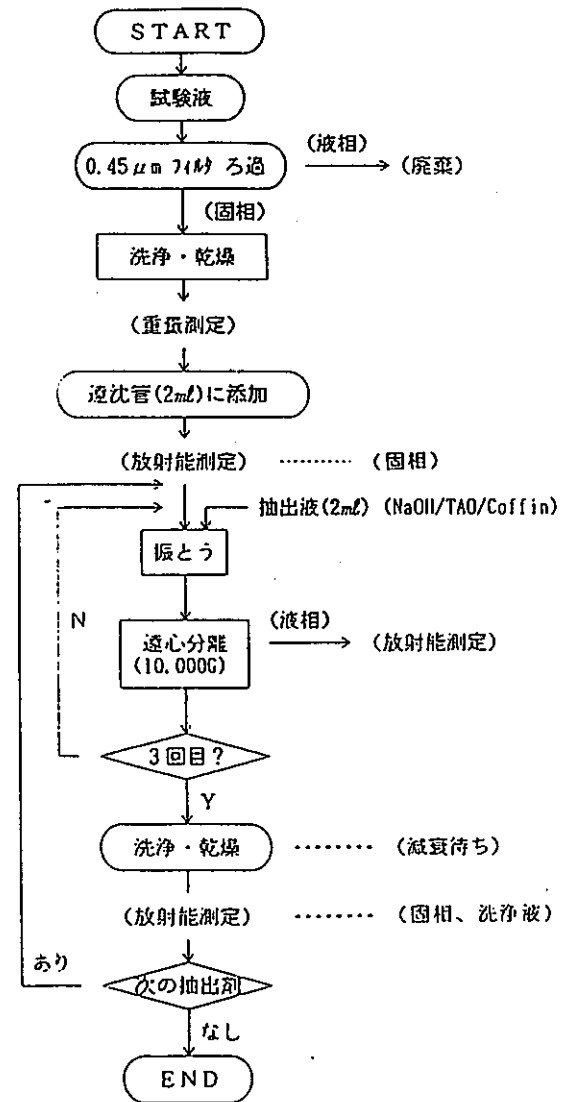
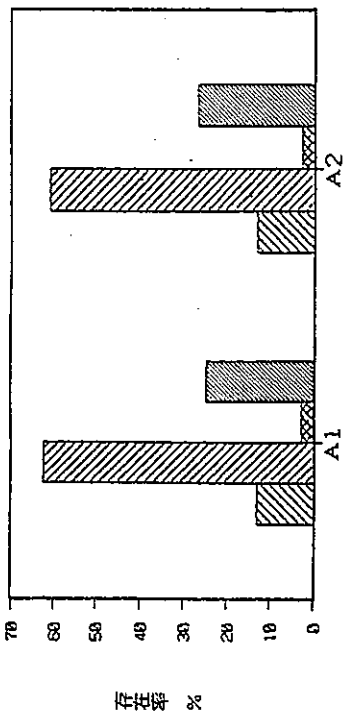


図4-2 段階的抽出方法



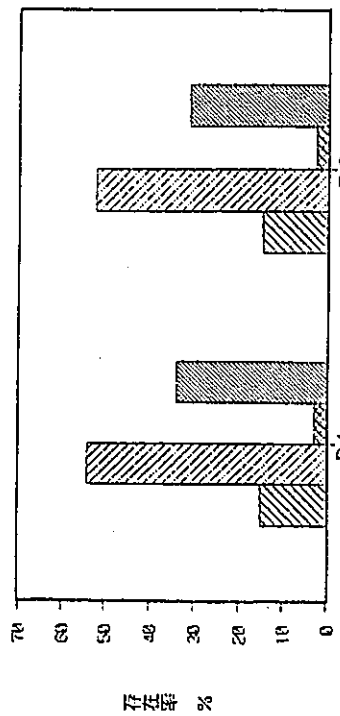
表4-1 段階的抽出条件

フラクションNo	抽出方法	固液比	抽出温度	抽出時間	期待される効果
1	0.1N NaOH	1/20	室温	1時間 × 3	イオン交換性Snの抽出及びSnO <sub>2</sub> 沈殿の溶解
2	TAO試薬 at pH3 in dark ( 0.2N (COONH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 0.2N (COOH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	"	"	2時間 × 3	アモルファス性FeO(OH)に吸着したSnの抽出
3	Coffin試薬 ( 0.175N 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) 0.025N クエン酸 5%(V/V) 亜二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	結晶性FeO(OH)に吸着したSnのうち、易溶解性のSnの抽出
4	上記1~3抽出処理後の残留相	-	-	-	結晶性FeO(OH)に吸着したSnのうち、遅溶解性のSn



試料名  
 P1 P2 P3 R3  
 図4-3-1 フラクション別存在率 (固相A)  
 凡例

P1: 水酸化アルカリ溶解分  
 P2: アモルファス性鉄吸着分  
 P3: 結晶性鉄吸着分  
 R3: 残渣



試料名  
 P1 P2 P3 R3  
 図4-3-2 フラクション別存在率 (固相B)  
 凡例

P1: 水酸化アルカリ溶解分  
 P2: アモルファス性鉄吸着分  
 P3: 結晶性鉄吸着分  
 R3: 残渣

## 5. まとめ

地層処分の安全評価上重要な核種である Sn を使用して、 $\alpha$ -FeO(OH)への収着メカニズムを解明することを目的として、平成4年度の研究成果を引き継ぎ、試験を行った。その結果、次のような知見が得られた。

### ① 溶解度測定試験

未飽和溶解度試験では、pH2~8の範囲でSnの溶解度約 $9 \times 10^{-9}$  mol/lを得た。一方、過飽和溶解度試験では、pH2~8では約 $5 \times 10^{-8}$  mol/l、pH10において約 $5 \times 10^{-5}$  mol/lを得た。両者の相違は固相の結合状態の違いによると考えられる。すなわち、前者で使用した市販SnO<sub>2</sub>は結晶であり、後者で生成した沈殿は非結晶であった。

### ② 解析による液中支配化学種の推定

未飽和/過飽和溶解度試験での溶解度の相違は、結晶質のSnO<sub>2</sub>とアモルファスのSnO<sub>2</sub>による溶解度制限固相の相違によるものである。

高pH領域における溶解度の上昇は、 $\text{Sn(OH)}_6^-$ 、 $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$ の存在を仮定することにより説明できる。

### ③ Snの収着状態の推定

雰囲気制御下(O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> < 1ppm)、pH10、 $1 \times 10^{-7}$  mol/l及び $1 \times 10^{-9}$  mol/lのSn濃度の条件において $\alpha$ -FeO(OH)への収着固相を作成し、段階的抽出試験を行った。 $\alpha$ -FeO(OH)に比較的弱く吸着したSnが約50%、 $\alpha$ -FeO(OH)結晶に強く吸着したSnが約30%、イオン交換性Snが約15%であった。この結果から、 $\alpha$ -FeO(OH)へのSn収着が複数の状態で成り立っているものと予想される。

Study for Sorption Mechanism of Sn  
in Deep Underground Conditions (Ⅱ)

SUMMARY

February 1994

JGC Corporation

PNC ZJ1281 94-001

COMMERTIAL PROPRIETARY

Study for Sorption Mechanism of Sn  
in Deep Underground Conditions ( II )

SUMMARY

February 1994

JGC Corporation

# CONTENTS

1. Introduction .....	1
2. Study items .....	1
3. Prediction of main aqueous species of Sn and acquisition of the thermochemical data .....	2
3.1 Solubility test .....	2
3.1.1 Test method .....	2
(1) Undersaturated solubility test .....	2
(2) Oversaturated solubility test .....	2
(3) Solid phase analysis in oversaturated solubility test .....	2
3.1.2 Test results .....	2
(1) Solubility test .....	2
(2) Sn solid phase analysis .....	3
3.1.3 Discussion .....	3
(1) Adsorption on Teflon container .....	3
(2) Comparison between undersaturated and oversaturated solubility test .....	3
3.2 Discussion about the results of solubility test .....	10
3.2.1 Literature survey about Sn solubility .....	10
3.2.2 Prediction of main aqueous species of Sn .....	10
4. Estimation of the state of adsorbed Sn .....	12
4.1 Survey for sequential extraction procedure .....	12
4.2 Test method .....	12
4.3 Test results .....	12
5. Conclusion .....	17

## T A B L E S

Table 3-1	Conditions of solubility test .....	9
Table 4-1	Conditions of sequential extraction .....	15

## F I G U R E S

Fig. 3-1	Undersaturated solubility test .....	4
Fig. 3-2	Oversaturated solubility test .....	5
Fig. 3-3	Solid phase analysis in oversaturated dissolution .....	6
Fig. 3-4	pH dependance of Sn solubility .....	7
Fig. 3-5	Solid phase comparison between undersaturated solubility test and oversaturated solubility test .....	8
Fig. 3-6	Adsorption of Sn on Teflon container .....	9
Fig. 3.2.2-1	Measured and predicted solubility (using HATCHES) ..	11
Fig. 4-1	Adsorbent preparation .....	13
Fig. 4-2	Sequential extraction procedure .....	14
Fig. 4-3-1	Sequential extraction results (solid phase A) .....	16
Fig. 4-3-2	Sequential extraction results (solid phase B) .....	16

## 1. Introduction

In the safety analysis of the geological disposal of radioactive wastes, the properties of adsorption and desorption are expressed as distribution coefficient, the concentration ratio of solid phase and liquid phase. But this parameter has a wide range according to the environmental conditions, and theoretical explanation has not been obtained sufficiently yet. The adsorption phenomena themselves are composite integration of various physical and chemical processes. To explain them, it is necessary to study the theories of these processes and to combine them organically.

In this study, to be one step for this aim, the theme of the last year has been taken over and basic data has been acquired. We could expect the development of the study from now.

## 2. Study items

- (1) Prediction of main aqueous species of Sn and acquisition of the thermochemical data
  - Undersaturated solubility test
  - Oversaturated solubility test
  - Solid phase analysis in oversaturated dissolution
  - Acquisition of thermochemical data
- (2) Estimation of the state of adsorbed Sn
  - Survey for sequential extraction procedure
  - Estimation of the state of adsorbed Sn

### 3. Prediction of main aqueous species of Sn and acquisition of the thermochemical data

#### 3.1 Solubility test

##### 3.1.1 Test method

The test conditions are shown in Table 3-1. All works were done within an atmosphere-controlled glove box where the oxygen concentration was below 1 ppm.

##### (1) Undersaturated solubility test

The test flow is shown in Fig. 3-1. 50ml of a 0.01N-NaClO<sub>4</sub> solution was adjusted to required pH and 500mg of SnO<sub>2</sub> was put into it and dipped in it for 1 month and for 3 months at room temperature. After the required period, the solution was filtered through 10,000 molecular weight cut-off (MWCO) ultrafilter, then the Sn concentration in the filtrate was measured with ICP-MS and the residue was analysed with X-ray diffraction after drying.

##### (2) Oversaturated solubility test

The test flow is shown in Fig. 3-2. 50 μl of an Sn stock solution which contains RI tracer <sup>113</sup>Sn mixed with a 0.1N-NaClO<sub>4</sub> solution was adjusted to required pH and was set aside at room temperature for 1 week and for 1 month. The concentration of Sn was 1 × 10<sup>-4</sup> mol/l. After the required period, the solution was filtered through 10,000 MWCO ultrafilter and the radioactive concentration of <sup>113</sup>Sn was measured with a NaI-(Tl) scintillation counter.

##### (3) Solid phase analysis in oversaturated solubility test

The test flow was shown in Fig. 3-3. An Sn stock solution mixed with a 0.1N-NaClO<sub>4</sub> was adjusted to required pH and was left alone at room temperature for 1 week and for 1 month. The concentration of Sn was 1-2 × 10<sup>-2</sup> mol/l. After the required period, the solution was filtered through 0.45 μm micrometer and the residue was analysed with thermal gravity analysis and X-ray diffraction after drying.

#### 3.1.2 Test results

##### (1) Solubility test

The pH dependance of the Sn concentration in liquid is shown in Fig. 3-4. The data of 3 months was adopted in undersaturated solubility test and the data of 1 month was adopted in



oversaturated solubility test. The results of the undersaturated solubility test didn't depend on pH in the range of pH2-8, and the concentration of Sn was approximately  $9 \times 10^{-9}$  mol/l constantly. The results of the oversaturated solubility test didn't depend on pH in the range of pH2-8, and the concentration of Sn was approximately  $5 \times 10^{-8}$  mol/l constantly. In the range of pH8-10, the concentration of Sn increased as pH rised. The concentration of Sn at pH10 was approximately  $5 \times 10^{-6}$  mol/l. And in the Alkali range at pH11-12 the concentration of Sn was same as initial one,  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/l, that means whole quantity was dissolved.

(2) Sn solid phase analysis

The results of X-ray diffraction analysis are shown in Fig.3-5. It was found that the solid phase of Sn after the undersaturated solubility test (dipped for 3 months) existed in a crystalline state of SnO<sub>2</sub> in the range of pH2-8. The solid phase of Sn after the oversaturated solubility test (dipped for 1 month) wasn't found a clear peak of diffraction at pH3, 7, 10 and it was amorphous. The results of thermal gravity analysis showed that the solid phase of Sn after oversaturated solubility test was slightly hydrated.

3.1.3 Discussion

(1) Adsorption on Teflon container

The pH dependance of the concentration of Sn in the condition of various initial concentration is shown in Fig.3-6.

It was found that the adsorption of Sn on Teflon container was little in the case that the initial concentration of Sn was  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  mol/l, but in the case that the initial concentration was  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  mol/l the adsorption on container was remarkable especially in the range of pH4-8.

(2) Comparison between under/oversaturated solubility test

Fig.3-4 shows that the concentration of Sn in the undersaturated solubility test was lower than that in the oversaturated solubility test in the range of pH2-8. The results of solid phase analysis in each test shows that the form of solid phase was crystal of SnO<sub>2</sub> in the undersaturated solubility test and was amorphous in the oversaturated solubility test. We know that as amorphous solid phase changes to crystalline one the solubility of it becomes lower. The results of both solubility tests also shows the difference of the forms of the solid phase.

Atmosphere-controlled GB

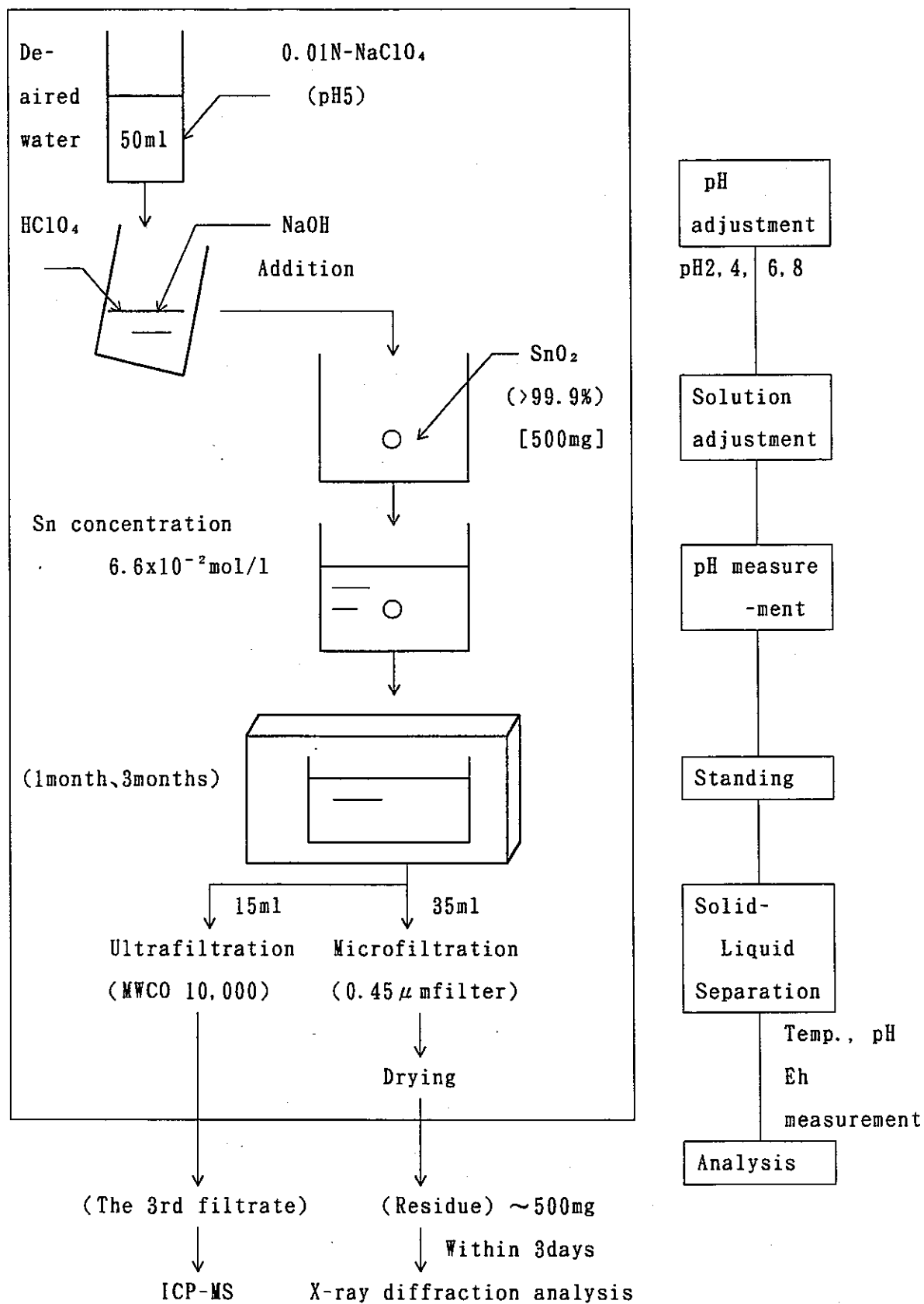


Fig. 3 - 1 Undersaturated solubility test

Atmosphere-controlled GB

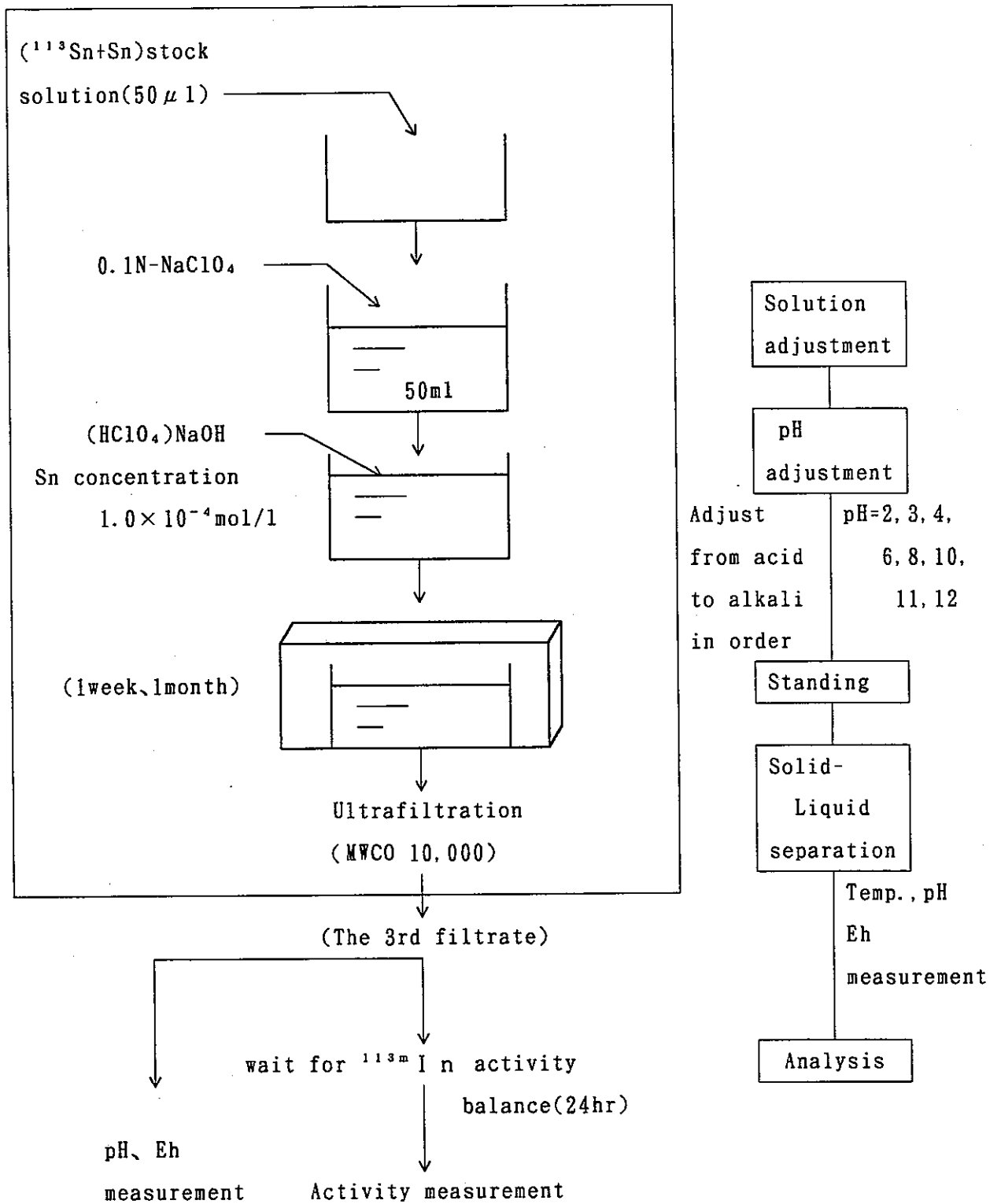


Fig. 3 - 2 Oversaturated solubility test

Atmosphere-controlled GB

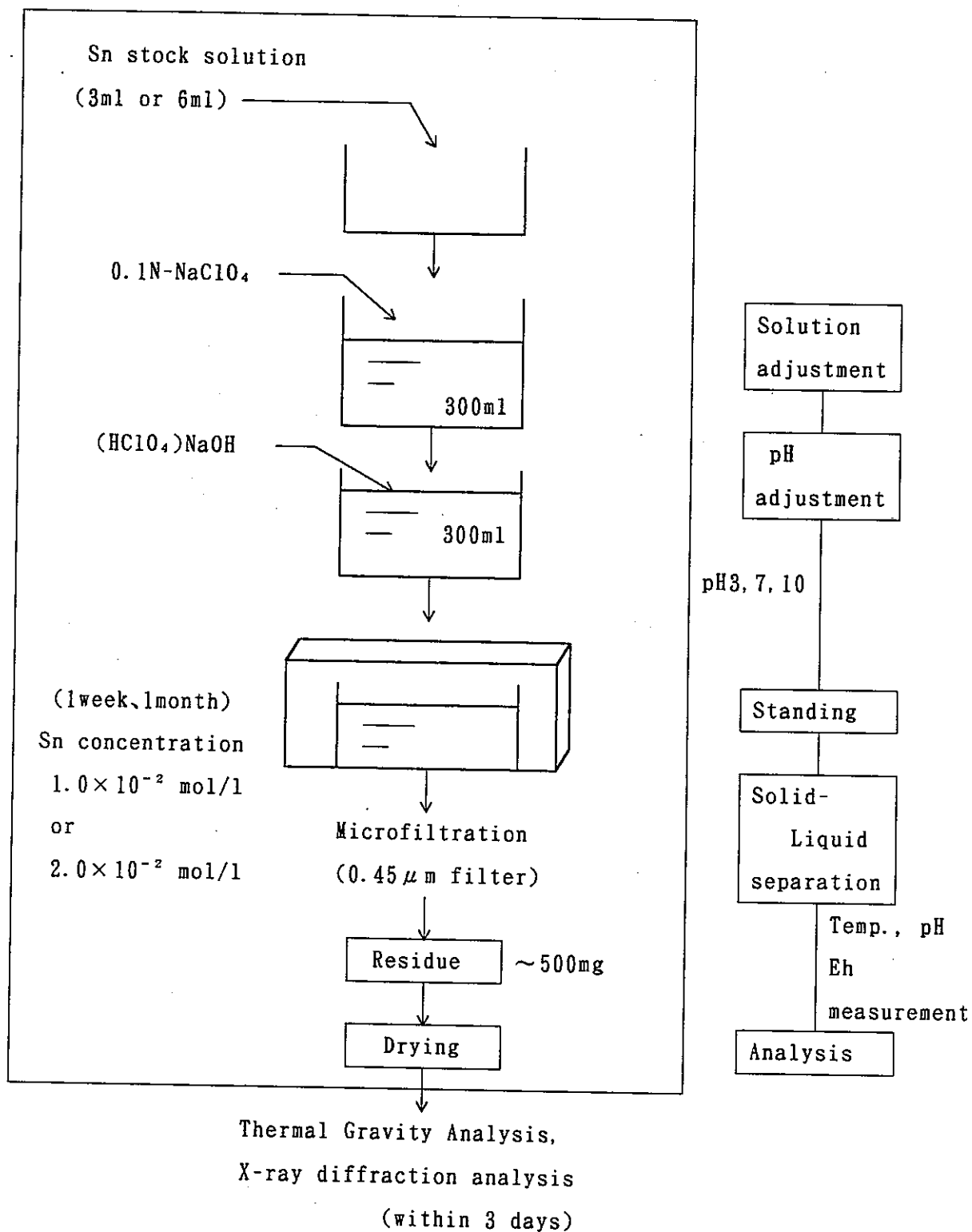


Fig. 3 - 3 Solid phase analysis in oversaturated dissolution

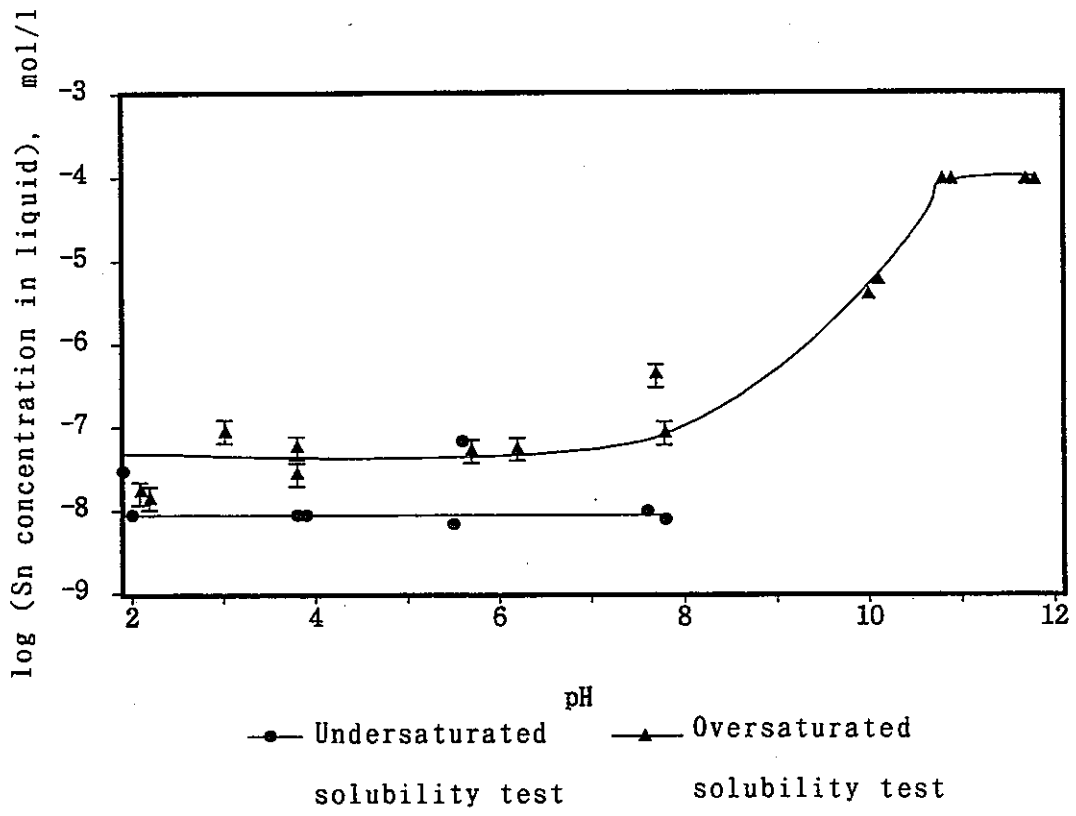
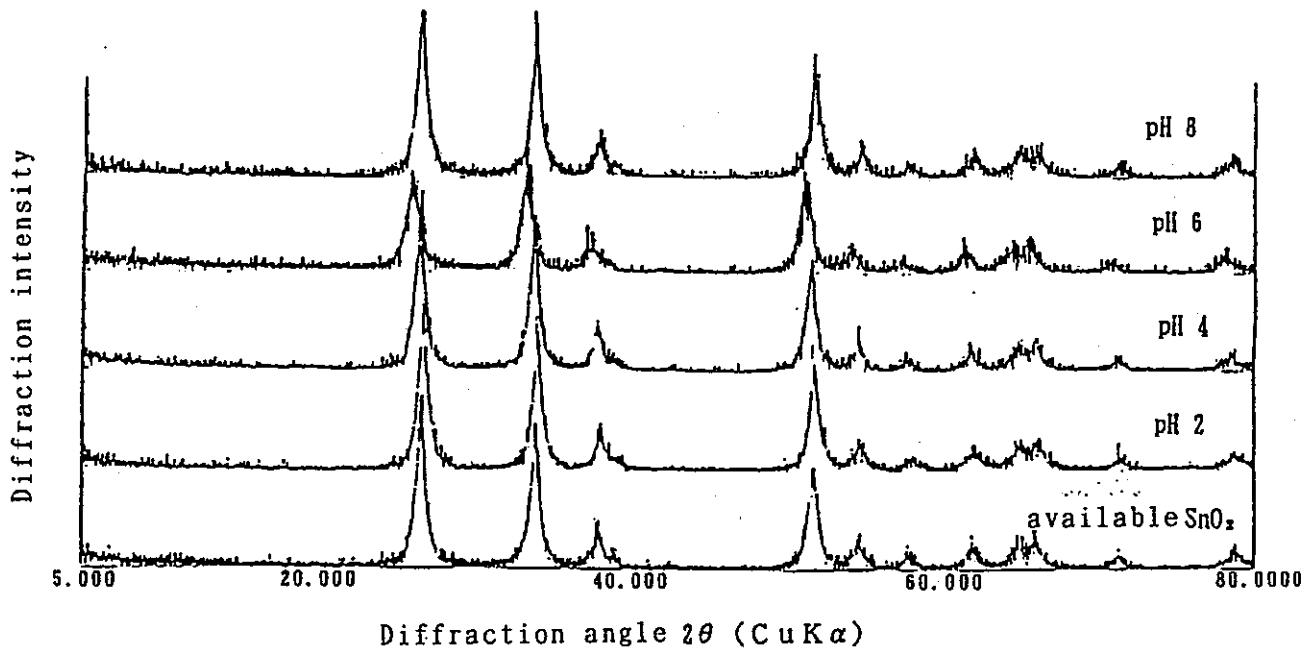


Fig. 3 - 4 pH dependence of Sn solubility

Conditions of measurement

: Cu      Scanning velocity : 4.00° /min  
Voltage : 40kV      Radiation slit : 1°  
Current : 30mA      DTA(range) : 0.15mm

(Period of dipping 3 months)



(Period of dipping 1 month)

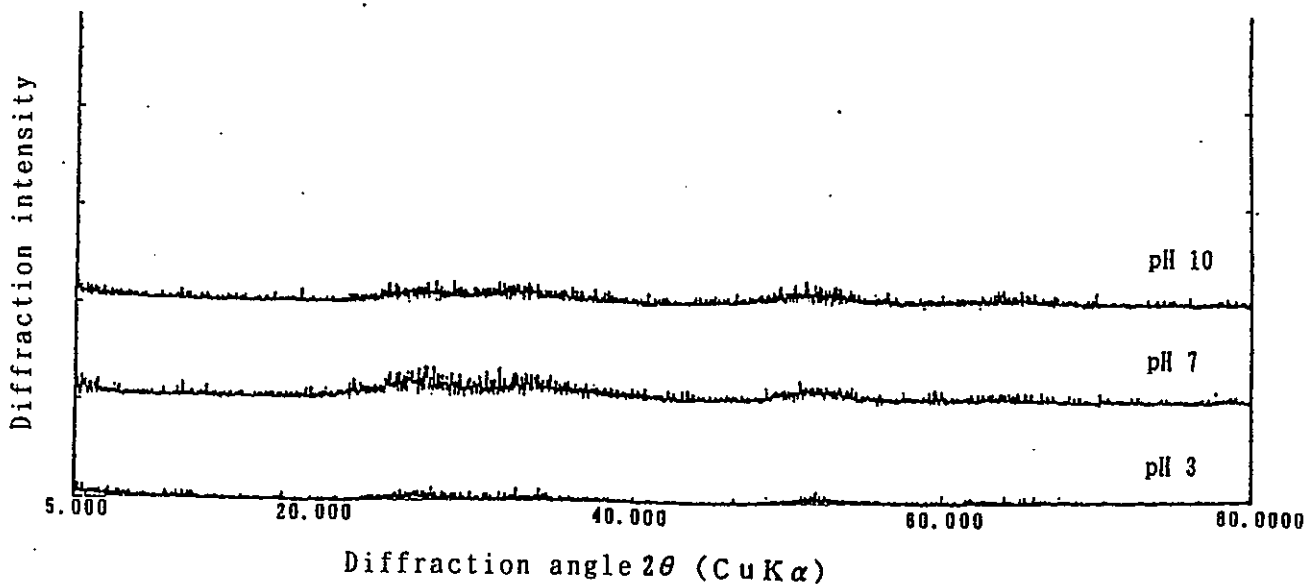


Fig. 3-5 Solid phase comparison between undersaturated solubility test and oversaturated solubility test

Initial Sn concentration  $\square$   $10^{-4}$   
 $+$   $10^{-5}$  mol/l  
 $\blacksquare$   $10^{-7}$   
 $\triangle$   $10^{-8}$

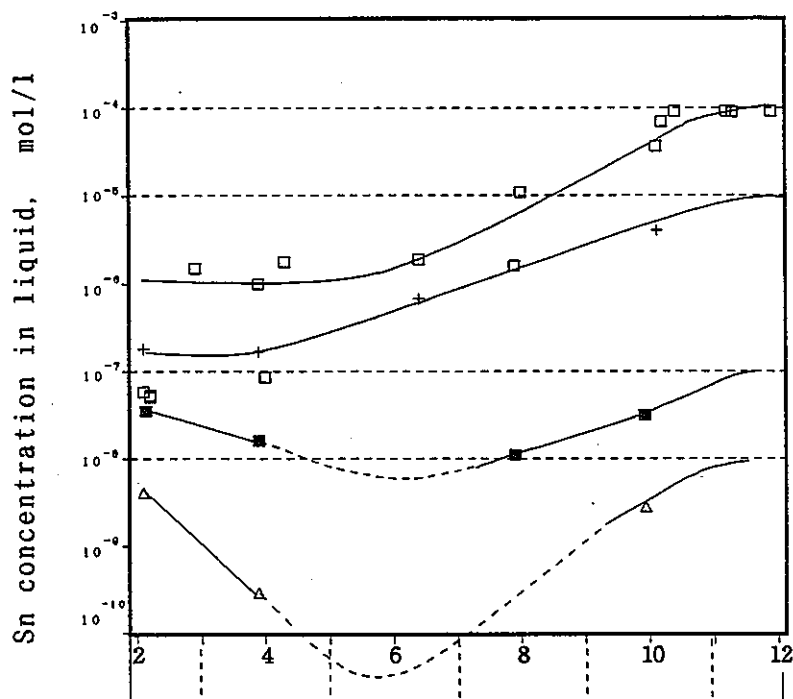


Fig. 3 - 6 Adsorption of Sn on Teflon container

Table 3-1 Conditions of solubility test

Test Item	Undersaturated solubility test	Oversaturated solubility test	Solid phase analysis in oversaturated dissolution
Solid phase	SnO <sub>2</sub> (S) reagent available	—	—
Liquid phase	0.01N-NaClO <sub>4</sub> solution	0.1N-NaClO <sub>4</sub> solution (Use RI tracer)	0.1N-NaClO <sub>4</sub> solution (Cold test)
Method of analysis	Liquid conc: ICP-MS Solid after filtration: XRD	Liquid: $\gamma$ -ray conc. measurement	Analysis of solid phase: XRD, TG
pH condition	4 points (pH=2, 4, 6, 8)	8 points (pH=2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12)	3 points (pH=3, 7, 10)
Period of dipping	2 points (1, 3 months)	2 points (1 week, 1 month)	2 points (1 week, 1 month)

## 3.2 Discussion about the results of solubility tests

### 3.2.1 Literature survey about Sn solubility

"Atomic Power Industry" (1993) presents  $2.0 \times 10^{-8}$  mol/l -  $2.4 \times 10^{-9}$  mol/l as the present situation of PNC studies.

Barsukov et. (1972) measured the solubility of  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  as  $2.0 \times 10^{-7}$  mol/l -  $5.6 \times 10^{-7}$  mol/l by solid-liquid separation with glass filter. Dadze et. (1982) measured the solubility of  $\text{SnO}_2$  at 101 MPa, 200-400°C. The extrapolation from this results shows approximately  $1.6 \times 10^{-8}$  mol/l at 101 MPa, 25°C.

### 3.2.2 Prediction of main aqueous species of Sn

These results were obtained from under/oversaturated solubility measurement for Sn :

- There was some difference in solubility between under and oversaturated experiment. Higher solubility was measured for oversaturated.
- Higher solubility appeared at high pH (above 8.0) on oversaturated experiment.

In order to understand these results, geochemical modelling was carried out using thermodynamic database HATCHES. Predicted and measured solubility are shown at Fig. 3.2.2-1.

Based on this simulation, these conclusion will be drawn.

- Difference in solubility derives from different solubility-limiting solid phase, crystalline  $\text{SnO}_2$  on undersaturated condition and amorphous  $\text{SnO}_2$  on oversaturated condition, respectively.
- $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$  and/or  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  may exist to enhance solubility at higher pH.



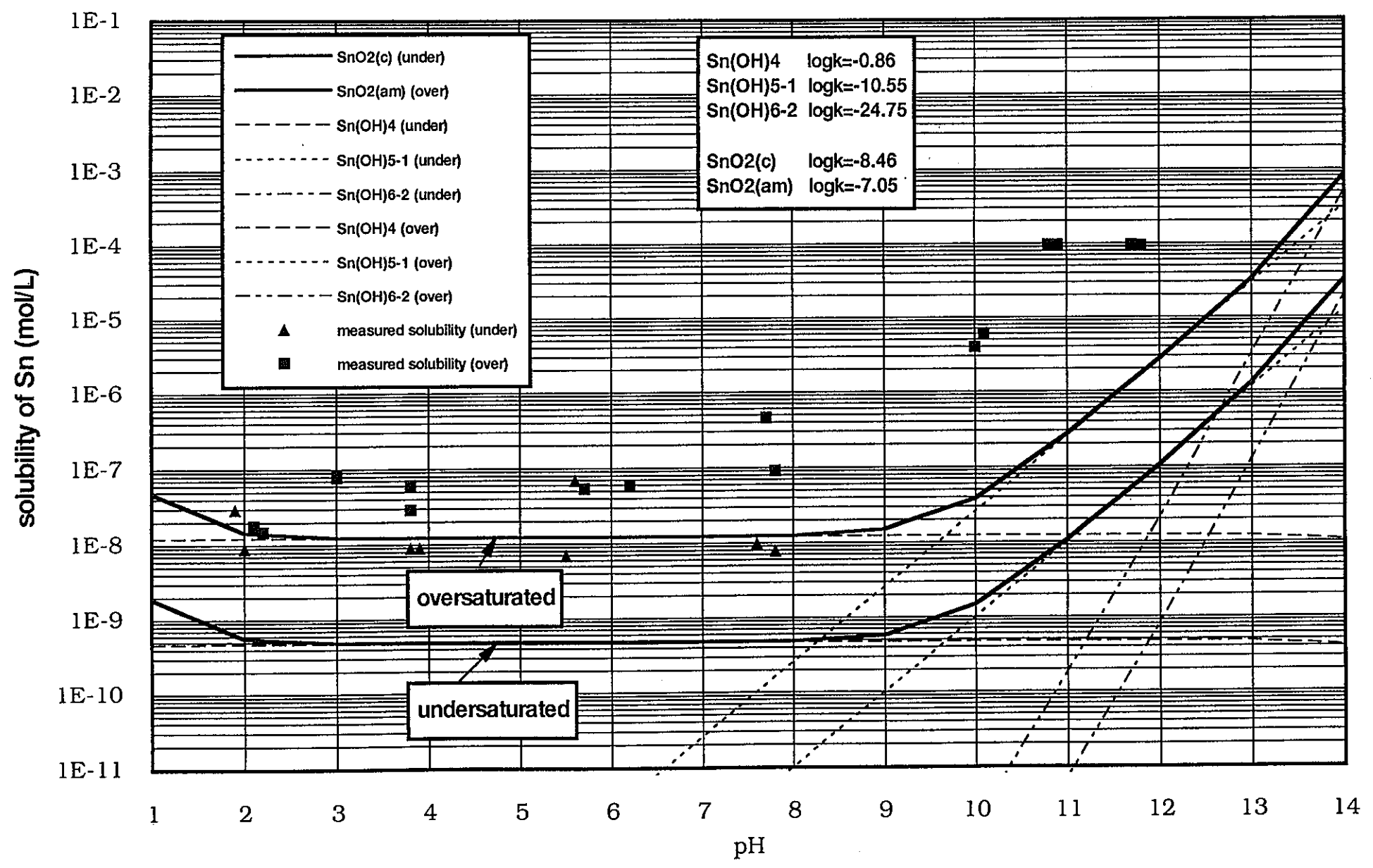


Fig. 3.2.2-1 measured and predicted solubility (using HATCHES)

#### 4. Estimation of the state of adsorbed Sn

##### 4.1 Survey for sequential extraction procedure

Based on the survey of literatures and the investigation of the results of the supplemental test (1993), we select the conditions of the sequential extraction test in this study. The conditions are shown in Table 4-1.

##### 4.2 Test method

The flow of the adsorbent preparation is shown in Fig.4-1, and the flow of the test is in Fig.4-2. Solid phase of geosite which adsorbed Sn in the required conditions was added into the centrifugal tube. The radioactivity of the solid phase before/after extraction and the radioactivity of the liquid phase after extraction was measured, then the rate of radioactivity of each fraction was calculated.

##### 4.3 Test results

Test results are shown in Fig.4-3. Sn that was relatively weakly-adsorbed to geosite was approximately 50%. Sn that was strongly adsorbed to geosite was approximately 30%. Sn that was ion exchangeable was approximately 15%.

It is suggested that the sorption of Sn on geosite consists of plural states.

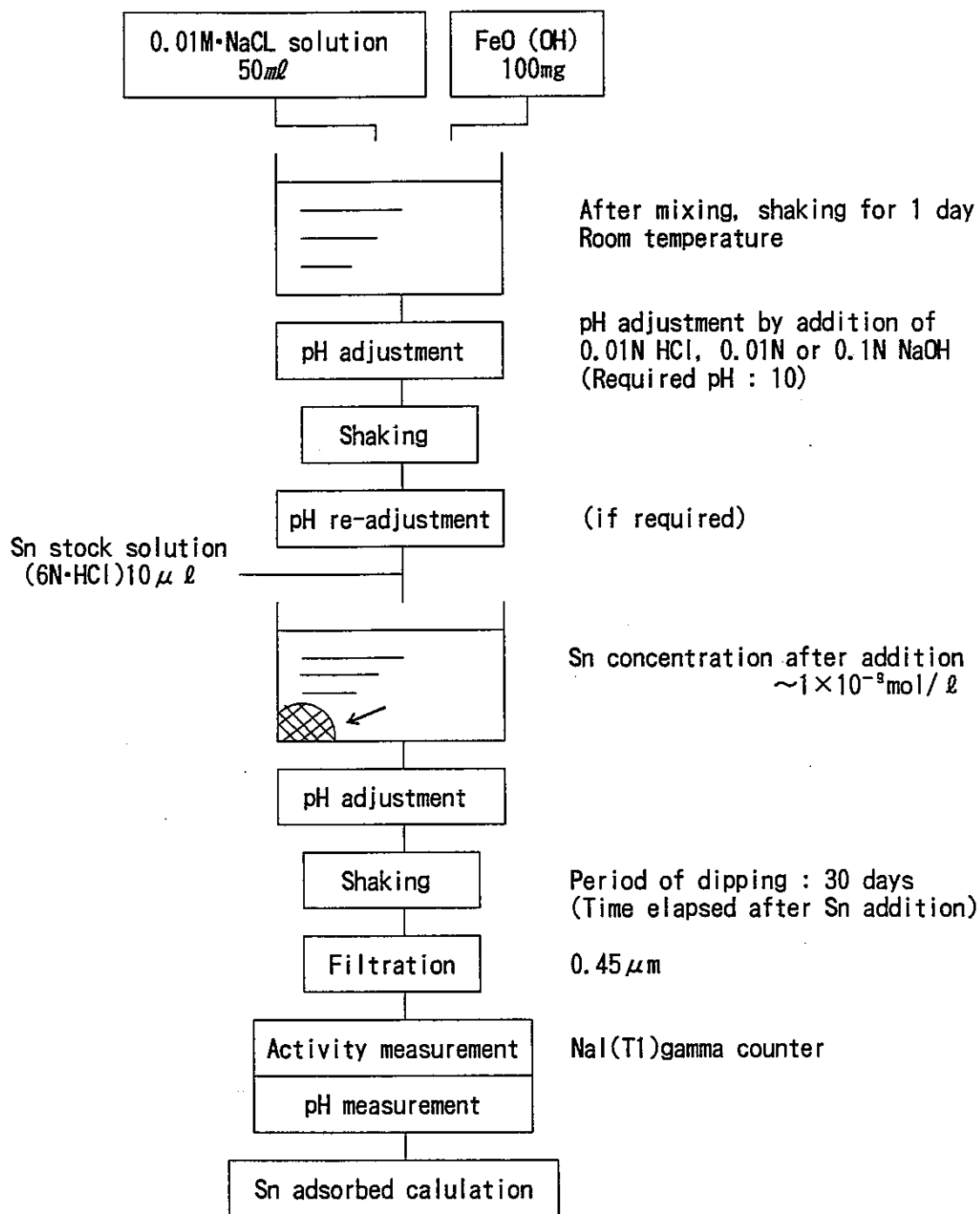


Fig. 4-1 Adsorbent preparation

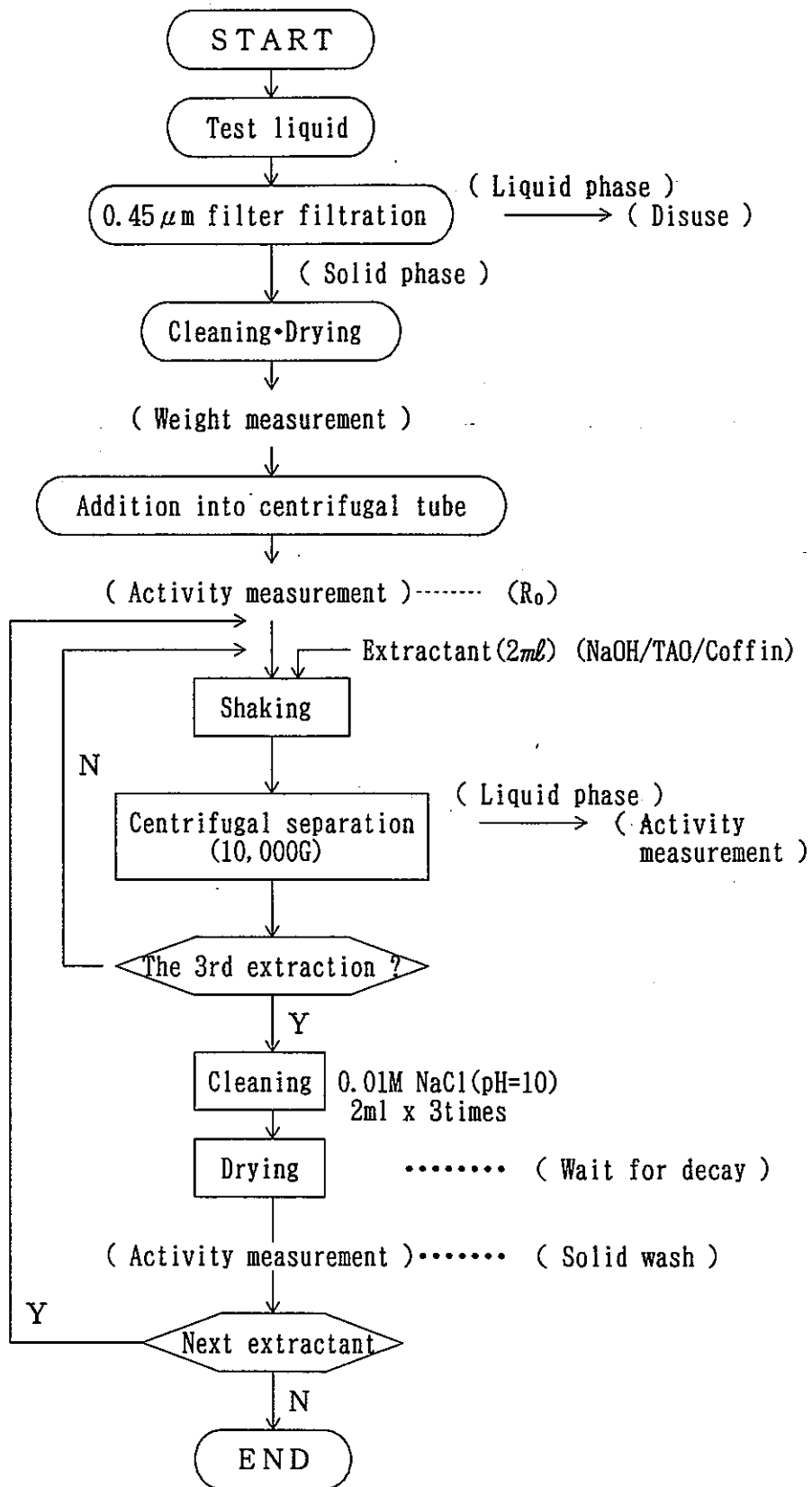


Fig. 4-2 Sequential extraction procedure

Table 4 - 1 Conditions of sequential extraction

Fraction	Extractant	S/L ratio	Extract. temp.	Extract. time	Expected effect
1	0.1M NaOH	1/20	Room temperature	1 hr × 3	Extraction of ion exchangeable Sn and dissolution of SnO <sub>2</sub> deposit
2	TAO reagent 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 hrs × 3	Extraction of Sn adsorbed on amorphous FeO(OH)
3	Coffin reagent { 0.175M Na-citrate(Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O) 0.025M H-citrate 5%(V/V) Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	"	"	3 hrs × 3	Extraction of soluble Sn which is adsorbed on crystal FeO(OH)
4	Residual solid phase after the above 1-3 extraction treatments	-	-	-	Refractory Sn which is adsorbed on crystal FeO(OH)

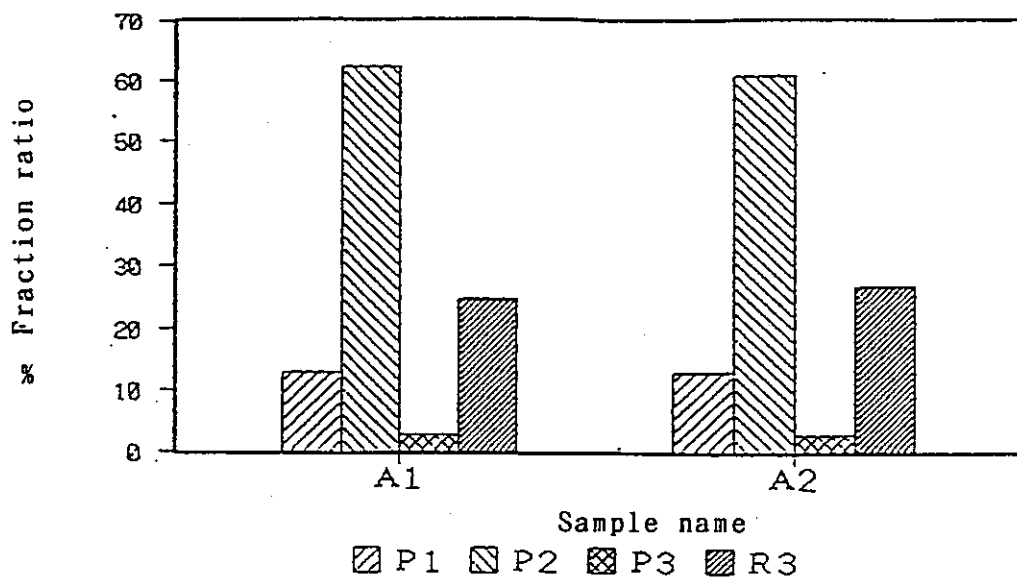


Fig. 4-3-1 Sequential extraction results (solid phase A)

- P1 : Soluble in alkali
- P2 : Adsorbed on amorphous iron
- P3 : Adsorbed on crystal iron
- R3 : Residue

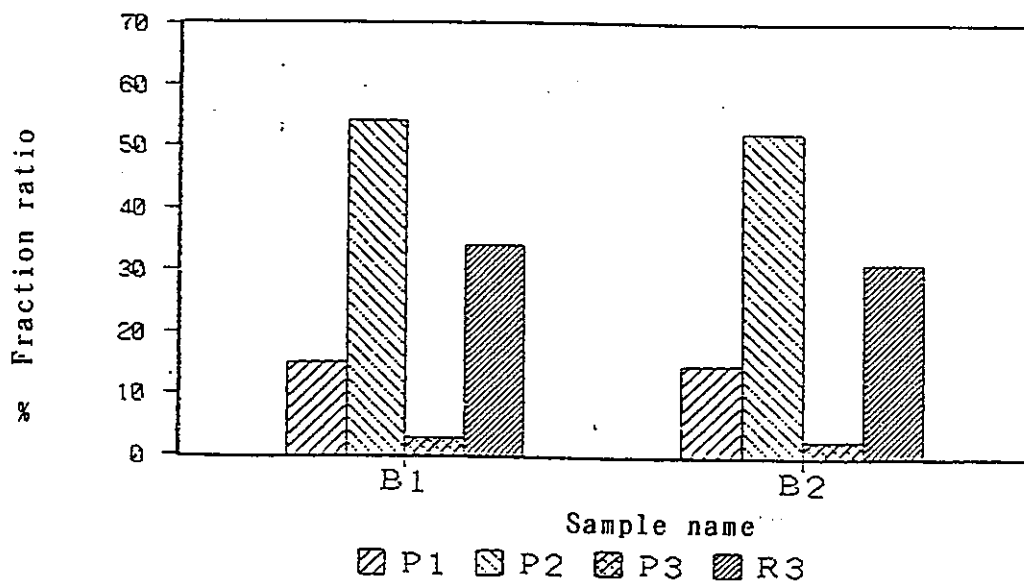


Fig. 4-3-2 Sequential extraction results (solid phase B)

- P1 : Soluble in alkali
- P2 : Adsorbed on amorphous iron
- P3 : Adsorbed on crystal iron
- R3 : Residue

## 5. Conclusions

To study the mechanism of Sn adsorption on  $\alpha$ -FeO(OH), solubility tests and sequential extraction tests were conducted using Sn which was an important nuclide in safety evaluation for geological disposal. As a result, the following knowledge was obtained.

### ① Solubility test

In the undersaturated solubility test the solubility of Sn was acquired as approximately  $9 \times 10^{-8}$  mol/l in the range of pH2-8. On the other hand, in the oversaturated solubility test it was approximately  $5 \times 10^{-6}$  mol/l at pH2-8, approximately  $5 \times 10^{-5}$  mol/l at pH10. It is considered that the reason of the difference between the results of both depends on the difference of the bonding types of the solid phase. SnO<sub>2</sub> used in the former was crystalline and the precipitation formed in the latter was amorphous.

### ② Prediction of main aqueous species of Sn by analysis

The difference between the solubilities in the undersaturated and the oversaturated solubility tests depends on the difference of the types of solid phase that are crystalline SnO<sub>2</sub> and amorphous SnO<sub>2</sub>.

The rise of the solubility in the range of high pH is able to be explained by an assumption of the existences of Sn(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup>, Sn(OH)<sub>6</sub><sup>-2</sup>.

### ③ Estimation of the state of adsorbed Sn

Under the control of atmosphere (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> < 1ppm), in the conditions of Sn concentration  $1 \times 10^{-7}$  mol/l and  $1 \times 10^{-9}$  mol/l, Sn was adsorbed on the solid phase of  $\alpha$ -FeO(OH), then the sequential extraction tests were performed. Sn that was relatively weakly-adsorbed to  $\alpha$ -FeO(OH) was approximately 50%, Sn that was strongly adsorbed to  $\alpha$ -FeO(OH) crystal was approximately 30%, Sn that was ion exchangeable was approximately 15%. It is suggested that the sorption of Sn on  $\alpha$ -FeO(OH) consists of plural states from this result.