

# 深部地下環境下におけるSnの 収着メカニズムに関する研究 (Ⅲ)

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究概要)

技術資料		
開示区分	レポート No.	受領日
ㄗ	J1281 95-007	1996. 1. 11

この資料は技術管理室保存資料です  
閲覧には技術資料閲覧票が必要です  
動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

1995年3月

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理してください。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問い合わせは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理部

# 深部地下環境下におけるSnの 収着メカニズムに関する研究（Ⅲ）

（動力炉・核燃料開発事業団 委託研究概要）

1995年3月

# 目次

1. はじめに	1
2. 研究計画	3
2. 1 研究目的	3
2. 2 研究範囲	3
2. 3 研究内容	4
2. 4 研究期間	5
2. 5 研究体制	5
3. $S_n$ の液中化学種の推定及び熱力学データの取得	6
3. 1 試験条件	6
3. 2 試験方法	6
3. 3 試験結果	8
3. 4 考察	8
3. 5 解析	10
3. 6 まとめ	12
4. ベントナイト、純粹モンモリロナイト、 $\alpha - FeO(OH)$ への $S_n$ の分配係数の取得	22
4. 1 収着試験	22
4. 1. 1 試験条件	22
4. 1. 2 試験方法	22
4. 1. 3 試験結果	24
4. 1. 4 考察	24
4. 1. 5 まとめ	25
4. 2 段階的抽出試験	26
4. 2. 1 試験条件	26
4. 2. 2 試験方法	26
4. 2. 3 試験結果	27
4. 2. 4 考察	28
4. 2. 5 まとめ	29
5. ベントナイト中の $S_n$ の支配的収着メカニズムの推定	43

6. 圧密ベントナイト中の $S_n$ の見かけ拡散係数の取得	44
6. 1 $S_n$ 拡散試験のための予備解析	44
6. 1. 1 背景及び目的	44
6. 1. 2 解析手法	44
6. 1. 3 パラメータ設定	46
6. 1. 4 解析結果	48
6. 1. 5 結論	48
6. 2 試験条件	54
6. 3 試験方法	54
7. まとめ	57

# 表リスト

表 3-1	過飽和溶解度試験の試験条件	13
表 3-2	過飽和溶解度試験結果 (0.1M NaClO <sub>4</sub> 溶液)	14
表 3-3	過飽和溶解度試験結果 (ベントナイト平衡水)	15
表 3-4	解析に用いた溶解度試験結果	16
表 4-1	収着試験における試験条件	30
表 4-2	$\alpha$ -FeO(OH)における収着試験結果 (1)	31
表 4-3	$\alpha$ -FeO(OH)における収着試験結果 (2)	32
表 4-4	$\alpha$ -FeO(OH)における収着試験結果 (3)	33
表 4-5	ベントナイトにおける収着試験結果	34
表 4-6	モンモリロナイトにおける収着試験結果	35
表 4-7	モンモリロナイトにおける収着試験結果 (逐次添加法)	36
表 4-8	段階的抽出試験の試験条件	37
表 4-9	段階的抽出試験の抽出条件及び抽出効果	38
表 4-10	各固相の段階的抽出試験結果のまとめ	39
表 4-11	各固相への吸着形態存在率	40
表 6-1	解析に用いた実効拡散係数	46
表 6-2	塗布 S n 溶液の調製	55

# 図リスト

図 3-1	過飽和溶解度試験結果と未飽和溶解度試験結果の比較	17
図 3-2	0.1M NaClO <sub>4</sub> 水溶液とベントナイト平衡水における液中Sn濃度の比較	18
図 3-3	溶解度試験におけるpH値とEh値の関係	19
図 3-4	Snの溶解度曲線	20
図 3-5	Daviesの式に基づくイオン強度と活量係数との相関	21
図 4-1	分配係数値のpH依存性	41
図 4-2	段階的抽出試験におけるフラクション別Snの存在率	42
図 6-1	乾燥密度と実効拡散係数の関係	49
図 6-2	neutral speciesの場合の1年経過後のSn分布予測	50
図 6-3	negative speciesの場合の1年経過後のSn分布予測	51
図 6-4	negative speciesの場合の検出限界マップ	52
図 6-5	neutral speciesの場合の検出限界マップ	53
図 6-6	拡散試験用カラム装置	56

## 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分の性能評価の上で、放射性核種の人工バリア材料及び地層中の物質への収着メカニズムを解明することは、極めて重要である。しかしながら深部地下環境の多様さと研究対象期間の長大さが、その完全かつ早急な解明を困難にしている。

本研究は重要核種の中でも比較的未解決部分が多いと考えられるSnを取り上げ、深部地下環境下を模擬した雰囲気制御下でその基本的な収着挙動を解明するべく、平成4年度に第1歩を踏み出した。

初年度は地層中にも鉱物表面等に広く分布すると考えられるゲーサイトを取り上げ、試験・解析の両面からSnを追った。収着試験では分配係数の確定を試みたが、予想以上に収着割合が高く、またテフロン容器へのSn吸着量が多かったこともあり、数千ml/g以上という下限値表示に止まった。と同時に溶液中のSn濃度が測定限界値以下であったことから、Snの溶解度の正確な把握が必要となった。

一方、試験とは独立的に実施された解析においては、Snの収着として表面錯体生成によるゲーサイト固相表面への固定というメカニズムが想定され、Diffuse Layer ModelによりBalistrieri等のデータセットを適用して平衡定数を導出した。また、ゲーサイトのサイト濃度及びイオン強度によるSn吸着割合の変化、表面電位及び表面電荷密度のpH感度の解析も行った。

平成5年度では溶解度試験、その結果から解析による液中支配化学種の推定、ゲーサイトに収着したSnの段階的抽出試験が3本柱として実施され、いずれもその有用性において前年を上回る結果が得られ、前2者においては試験と解析の有機的な結合を見た。

溶解度試験では未飽和の場合pH2～8で約 $9 \times 10^{-9}$ mol/l、過飽和の場合同pH域で約 $5 \times 10^{-8}$ mol/lを得た。X線回折より両者の固相に違いが見られ、未飽和の場合はSnO<sub>2</sub>結晶、過飽和の場合は非結晶であった。解析結果からもこの溶解度制限固相の判定は裏付けられた。過飽和試験ではpH10での溶解度も得られ、 $5 \times 10^{-5}$ mol/lと予想外に高いものであった。解析ではこの高pHでの溶解度上昇をSn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>、Sn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>の存在によるものと判断し、前年設定された中性域以下でのSn(OH)<sub>4</sub>に付加されることとなった。さらに高pHでの溶解度



測定も必要になった。

段階的抽出試験はその試験方法の文献調査から始まり、抽出試薬として順に0.1MNaOH、TaO試薬、Coffin試薬を決定した。pH10でゲーサイトに収着したS nを抽出すると、イオン交換性約15%、弱い吸着（アモルファス性鉄吸着）約50%、強い吸着（結晶性鉄吸着）約30%という興味深いデータが比較的再現性良く得られた。複数の収着状態の存在が考えられるが、それぞれの同定には至っていない。

段階的抽出試験の解釈を進めることは現状では難しいと判断され、本年度は溶解度試験の追加を基にした液中化学種の推定と熱力学データの取得を一つの柱とし、新たなステップとしてベントナイトを対象とした試験・解析を実施することとなった。以上述べてきた研究実績や試行錯誤の過程以外にも、試験方法等に関する様々な予備検討や予備試験を行っており、研究開始当初と比べ知識と情報の量において相当の進歩が得られたことは確かである。

## 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。しかしながら、深部地下環境下又は深部地下環境を模擬した雰囲気制御下におけるこれらの挙動は複雑であり、未解決な部分が多い。

平成4、5年度に動燃事業団殿が委託した同件名の研究では、人工バリア材料への放射性核種の収着メカニズム解明のステップとして、 $\alpha$ -FeO(OH)/Snの収着試験、 $\alpha$ -FeO(OH)へ収着したSnの抽出試験、Snの溶解度試験を行った。その研究結果により、溶解度試験において、より詳細に溶解平衡を確認し、信頼性の高い熱力学データを取得する必要性が抽出された。

また、人工バリア材料へのSnの収着メカニズムを解明する新たなステップとして、ベントナイト中での支配的な収着メカニズムの推定が必要である。

そこで本研究は、重要核種であるSnについて、

- ① 深部地下環境を模擬した雰囲気制御下における、Sn酸化物の溶解度の測定、液中支配化学種の推定及び熱力学データを取得（平成5年度の研究の継続）、
- ② 上記雰囲気制御下におけるベントナイトと、ベントナイトの主要鉱物であるモンモリロナイト及び、 $\alpha$ -FeO(OH)への分配係数を取得、
- ③ ベントナイト、モンモリロナイト、 $\alpha$ -FeO(OH)への収着挙動の相互関連性から、ベントナイト中での支配的収着メカニズムを推定、
- ④ 圧密ベントナイト中の見かけの拡散係数を取得し、②、③で求まるベントナイトへの収着挙動の普遍性に関する知見を取得することを目的とする。

### 2. 2 研究範囲

- (1) Snの液中化学種の推定及び熱力学データの取得
- (2) ベントナイト、純粋モンモリロナイト、 $\alpha$ -FeO(OH)へのSn分配係数の取

得

- (3) ベントナイト中のSnの支配的収着メカニズムの推定
- (4) 圧密ベントナイト中のSnの見かけ拡散係数の取得

## 2. 3 研究内容

### (1) Snの液中化学種の推定及び熱力学データの取得

昨年度の研究の継続として過飽和溶解度試験を行い、液中化学種を推定し、熱力学データを取得する。

まず、過飽和溶解度試験での溶解平衡の到達を確認する。次に中性～高アルカリ領域での過飽和溶解度試験を行い、液中化学種を推定し、熱力学データを取得する。

溶解平衡の確認のため、pH 10のサンプルを6個作成し最長9カ月までの浸漬期間を取り、溶解平衡に達する期間を決定する。他のpHにおけるサンプルの浸漬期間はこれに準ずるものとする。データ取得領域はpH 6～pH 13付近までとし、その間pH 10も含めて10点で試験を行う。再現性確認のため、試験サンプルは1観測pHにつき2個作成、測定する。

また、ブランク試験のため、ベントナイト平衡水による溶解度試験をpH 6、9、11の3点につき再現性2回で実施する。

### (2) ベントナイト、純粋モンモリロナイト、 $\alpha$ -FeO(OH)へのSn分配係数の取得

ベントナイト、純粋モンモリロナイト、 $\alpha$ -FeO(OH)へのSnの収着試験を行い、分配係数を取得し、pH依存性を確認する。

$\alpha$ -FeO(OH)に対しては、平成4年度～5年度の研究結果による知見( $\alpha$ -FeO(OH)に対するSnの高い収着性、テフロン容器へのSnの高い収着性)を活かし、より適切な試験条件、手法による信頼性の高い分配係数を測定することとする。pHは3点、再現性は2回とする。

また、ベントナイト、純粋モンモリロナイトの収着媒体毎に各々2サンプルずつ(同pH)逐次抽出試験を実施し、Snの収着状態を確認する。

(3) ベントナイト中のSnの支配的収着メカニズムの推定

- ・  $\alpha$ -FeO(OH)へのSnの収着挙動について、(2)の収着試験結果から表面錯体形成反応における反応平衡定数を求める。

ただし、全収着量を表面錯体形成反応とみなした場合と、平成5年度及び本研究における逐次抽出試験結果から表面錯体形成反応に基づく吸着割合を見積もり、それを反映させた場合との双方の情報を比較する。

- ・ ベントナイト、純粋モンモリロナイト、 $\alpha$ -FeO(OH)へのSnの収着挙動の相互関連性から、ベントナイト中でのSnの支配的収着メカニズムを推定する。

(4) 圧密ベントナイト中のSnの見かけ拡散係数の取得

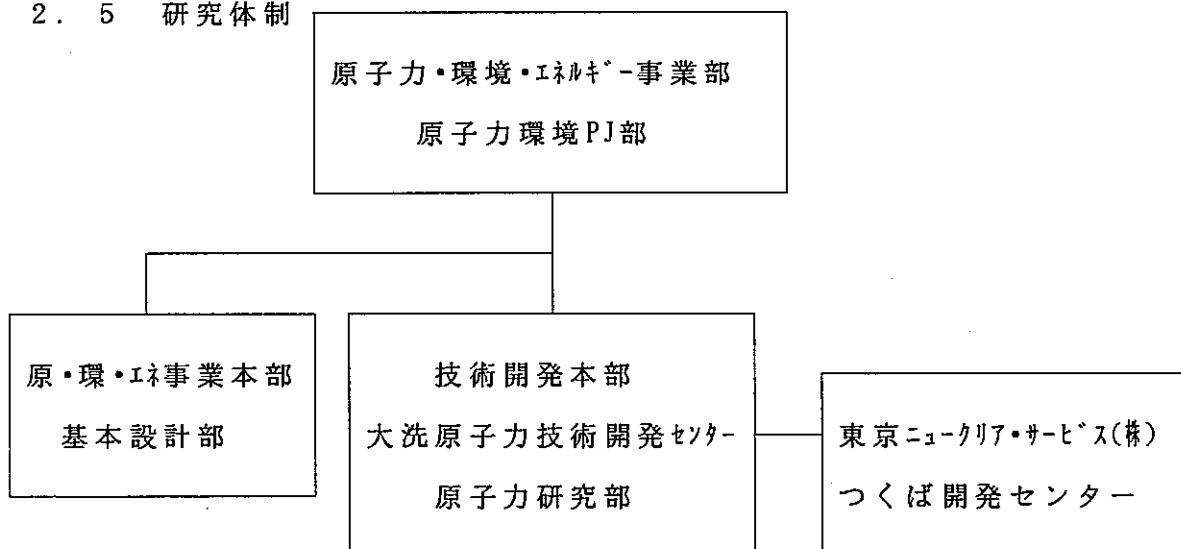
In-Diffusion法による圧密ベントナイト中のSnの拡散試験を行い、見かけの拡散定数を取得する。更に、(2)、(3)で求められる収着挙動との相互関連性に関する情報を取得する。

試験は3サンプル(期間)実施する。

2. 4 研究期間

平成6年11月1日～平成7年3月17日

2. 5 研究体制



### 3. Snの液中化学種の推定及び熱力学データの取得

本過飽和溶解度試験は深部地下環境下を模擬するため、アルゴン（99.999%）ベースの雰囲気制御グローブボックス内（O<sub>2</sub>濃度：<1ppm、CO<sub>2</sub>濃度：<1ppm）で実施した。

#### 3. 1 試験条件

##### （1）0.1MN a C l O<sub>4</sub>水溶液

表3-1に0.1MN a C l O<sub>4</sub>水溶液による過飽和溶解度試験の試験条件を示す。pH10の条件では3ヶ月間浸漬ごとに最高9ヶ月間までの計3点（3ヶ月間、6ヶ月間、9ヶ月間）についてSn濃度を測定し、Snの沈澱反応が平衡状態に達していることを確認した。他のpHの条件試料は、pH10の条件の結果をもとに6ヶ月を浸漬期間とした。

##### （2）ベントナイト平衡水

表3-1にベントナイト平衡水による過飽和溶解度試験の試験条件を示す。

用いたベントナイト（クニゲルV1）はPNC殿支給品である。

#### 3. 2 試験方法

##### （1）0.1MN a C l O<sub>4</sub>水溶液

0.1MN a C l O<sub>4</sub>水溶液に過飽和条件となるように<sup>113</sup>Snを含むSnストック溶液を添加して50mlとし、テフロン容器内で混合した。pH調整には過塩素酸と水酸化ナトリウムを用いた。浸漬中は週2回振とうを行った。浸漬後、試料を2mlずつを同一分画分子量1万のフィルタで3回限外ろ過し、3回目のろ液中放射能を測定した。放射能計数値とストック溶液の比放射能から液中Sn濃度を求めた。

##### （2）ベントナイト平衡水

0.01MN a C l 水溶液で調整したベントナイト平衡水50mlに過飽和の条件となるように<sup>113</sup>Snを含むストック溶液を添加し、テフロン容器内で混合した後、塩酸と水酸化ナトリ

ウムを用いて pH を調整した。浸漬中は週 2 回振とうを行った。浸漬後、試料 2ml ずつを同一分画分子量 1 万のフィルタで 3 回限外ろ過し、3 回目のろ液の液中放射能を測定し、液中 Sn 濃度を求めた。

### (3) 放射能の計測

#### ① 計測方法

放射能の計測は、 $^{113}\text{Sn} - ^{113\text{m}}\text{In}$  の放射能平衡状態になる 1 日 ( $^{113\text{m}}\text{In}$  半減期 1.7 時間の 10 倍) 以上放置後、 $^{113\text{m}}\text{In}$  ( $\gamma$  線エネルギー: 0.392 Mev、放出率: 64%) を測定することにより行った。

#### ② 計数誤差の取り扱い

放射能計測値が小さいので、計数誤差の取扱いが必要である。

$$\sigma = \sqrt{N}$$

N : 放射能の全計数値

$\sqrt{N}$  : 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。

$$\frac{N}{t} \pm \frac{\sqrt{N}}{t}$$

また、分配係数値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。

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

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

$$(A \pm \sigma_A) \times (B \pm \sigma_B) = (A \times B) \pm (A \times B) \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{B}\right)^2}$$

$$(A \pm \sigma_A) / (B \pm \sigma_B) = (A/B) \pm (A/B) \sqrt{\left(\frac{\sigma_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{B}\right)^2}$$

$\sigma_A, \sigma_B$  : 量 A、B の標準偏差

### ③ 検出限界の取り扱い

検出限界の計数率  $n_{DL}$  (cpm) は、次式から求めた。

$$n_{DL} = \frac{3}{2} \left\{ \frac{3}{t_s} + \sqrt{\left( \frac{3}{t_s} \right)^2 + 4 n_b \left( \frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b} \right)} \right\}$$

ただし、 $n_b$ はバックグラウンド計数率、 $t_s$ 、 $t_b$ 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。

## 3. 3 試験結果

### (1) 0.1M NaClO<sub>4</sub>水溶液

各pHにおける液中Sn濃度を表3-2に示す。pH10において1ヶ月間で平衡に達したと考えられることから、浸漬6ヶ月間で各pH溶液が沈澱平衡しているものとした。pH12.5～pH13.5の範囲では終了時には沈澱生成の確認ができず過飽和の条件が達成されなかったと考えられる。

### (2) ベントナイト平衡水

表3-3に各pHの液中Sn濃度の結果を示す。pH6、pH9の液中Sn濃度は $2 \sim 3 \times 10^{-6}$  Mでほぼ一定であったのに対し、pH11の液中Sn濃度は $3 \sim 4 \times 10^{-3}$  Mであった。

## 3. 4 考察

### (1) 0.1M NaClO<sub>4</sub>水溶液

図3-1に未飽和溶解度試験データ(平成5年度研究)と過飽和溶解度試験データとを示す。

平成5年度の過飽和溶解度試験データを考慮するとpH2～pH6の範囲では液中Sn濃度が約 $5 \times 10^{-6}$  Mで、ほぼ一定値が得られた。また、pH10～pH12の範囲では、pH値の上昇とともに液中Sn濃度が大きくなり、pH12以上の範囲では、溶解度が初期Sn添加濃度を上回り、液中Sn濃度は初期Sn添加濃度と同じ一定値になった。

また、pH2～pH8の範囲で未飽和溶解度試験データに比較して、過飽和側データは5倍～10倍高い値を示している。これは、結晶沈澱反応が平衡に達するまでの期間が長く沈澱熟成が不十分となったために、過飽和側のデータが高い値になったと考えられる。

本浸漬期間はpH10の沈澱平衡が1ヶ月間程度で達成されたことをふまえ、試験期間上

の制約も考慮して6ヶ月間に設定された。しかし、過飽和側のデータはアモルファスの $S_n$ の溶解度である可能性が高い。すなわち、アモルファス沈澱と液中の $S_n$ との間の疑似平衡における $S_n$ 濃度（アモルファス $S_n$ の溶解度）であると考えられる。

## (2) ベントナイト平衡水

図3-2に0.1M  $NaClO_4$ 水溶液およびベントナイト平衡水を用いた過飽和溶解度試験データを示す。

pH11の場合は、両データはほぼ同じ値を示しているものの、pH6、pH9においては両者の差が顕著にあらわれている。ベントナイト平衡水における浸漬期間は、約1ヶ月間であり、0.1M  $NaClO_4$ 水溶液における浸漬期間、6ヶ月間と比較して短い。一般に、pHが中性域にある沈澱の熟成にはより長期の時間が必要である。pH11、pH9、pH6の順に0.1M  $NaClO_4$ 水溶液とベントナイト平衡水のデータの差が広がる傾向は、浸漬期間42日間では沈澱が熟成過程にあることを示唆するものと考えられる。

尚、溶解度試験におけるpH値とEh値の関係を図3-3に示す。



### 3. 5 解析

#### (1) 解析対象とした試験結果の整理

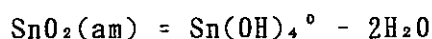
解析に用いた溶解度試験結果を表3-4に整理する。Snに関する一連の研究では、種々の条件の下で溶解度試験が行われてきたが、本項において解析の対象とした溶解度試験の条件は以下の通りである。

- ・ 過飽和溶解度試験(本研究及び前年度の研究での成果を含む)
- ・ 溶解度制限固相は非晶質の $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n=1$  to  $2$ )
- ・ pHは2~12程度
- ・ 浸漬期間は3カ月又は6カ月
- ・ 0.1M  $\text{NaClO}_4$ 溶液

飽和状態に達していないと推測される溶解度試験データについては、検討から除外することとした。具体的には、前年度・本年度共にpHが12.5以上となるデータがこれに該当する。

#### (2) fittingによるSnのspeciationの推定

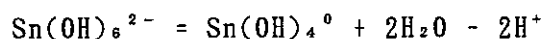
Snの高アルカリ条件における溶解度の上昇は、負に帯電した加水分解生成物が主要な液相化学種となっていることに起因すると考えられる。ここでは、以下の反応系を想定する。



$$K_{\text{am}} = \{\text{Sn}(\text{OH})_4^0\}$$



$$K_5 = \frac{\{\text{Sn}(\text{OH})_5^-\} \{\text{H}^+\}}{\{\text{Sn}(\text{OH})_4^0\}}$$



$$K_6 = \frac{\{\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}\} \{\text{H}^+\}^2}{\{\text{Sn}(\text{OH})_4^0\}}$$

これらの式から、次の関係が導かれる。

$$\log\{\text{Sn}(\text{OH})_4^0\} = \log K_{\text{am}}$$

$$\log\{\text{Sn}(\text{OH})_5^-\} = \log K_{\text{am}} + \log K_5 + \text{pH}$$

$$\log\{\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}\} = \log K_{\text{am}} + \log K_6 + 2\text{pH}$$

これら3種の加水分解生成物の存在を仮定してSnの溶解度のpH依存性が説明できるとして、傾きの異なる3本の直線と溶解度試験結果をfittingした結果を図3-4に示す。これから、Snのspeciationについては、pHに対して次の様に変化することが推測される。

- ・ pH=8未満では、 $\text{Sn}(\text{OH})_4^0$ が主要液相化学種となっている。
- ・ pH=8~10では、 $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ が主要液相化学種となっている。
- ・ pH=10以上では、 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ が主要液相化学種となっている。

(3) Snの熱力学データの推定

前項で、以下の数値が求められている。

$$\log K_{am}(I=0.1) = -7.46$$

$$\log K_5(I=0.1) = -7.86$$

$$\log K_6(I=0.1) = -17.95$$

$\text{Sn}(\text{OH})_5^-$  及び  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  のように電荷を有する溶質の活量係数の計算式には、以下の様な補正式が提案されている。

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right] \quad (\text{Davies})$$

ここで、Aは溶媒及び温度に依存するパラメータであり、 $z_i$ 等は化学種のイオン径に依存するパラメータである。温度を25°Cと仮定すると、Aの値は0.509とされている。この条件で、電荷1、2、3の化学種の活量係数とイオン強度の相関を表現したのが、図3-5である。

一方、 $\text{Sn}(\text{OH})_4^0$  のような非電荷の溶質の活量補正については、電荷を有する溶質ほどには研究が進んでいないが、イオン強度が0.1未満では活量係数は実質1として扱うことが多い。本研究ではイオン強度が0.1であることから、 $\text{Sn}(\text{OH})_4^0$  の活量係数は1とする。

以上より、fittingにより得られた熱力学データに活量補正を施して整理し直すと、以下のようなになる。

	I = 0.1	I = 0
logK <sub>am</sub> :	- 7.46	- 7.46
logK <sub>5</sub> :	- 7.86	- 7.65
logK <sub>6</sub> :	-17.95	-17.31

### 3. 6 まとめ

① pHが弱アルカリ性からアルカリ性におけるSn溶解度はこれまでの文献値等に比べ予想以上に高いことが判明した。

・性能評価採用値:  $2 \sim 3 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$  (TV0-92、PNC/H-3、SKB-91)

・本研究 : pHに依存し、

$5 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$  (pH7)  $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  (pH10.5)

②ベントナイト平衡水による溶解度試験では、浸漬期間が十分ではなかったため、pH6のSn溶解度データは高い値となった。

③高pH領域におけるSnの溶解度上昇は、 $\text{Sn(OH)}_6^-$ 、 $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$ の存在を仮定することにより説明できる。

④関連する熱力学データとして、次の数値を得た。

$$\log K_{a,m} = \log[\text{Sn(OH)}_4^0] = -7.46$$

$$\log K_s = \log \frac{[\text{Sn(OH)}_6^-][\text{H}^+]}{[\text{Sn(OH)}_4^0]} = -7.65$$

$$\log K_s = \log \frac{[\text{Sn(OH)}_6^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{Sn(OH)}_4^0]} = -17.31$$

(イオン強度補正後)

表3-1 過飽和溶解度試験の試験条件

液相の種類	0.1MNaCl <sub>0</sub> 水溶液	ベントナイト平衡水 (0.01M NaCl溶液)
Sn初期濃度	<p>pH6 ~pH10.5は<math>10^{-4}</math> M                      pH11~pH12 は<math>10^{-2}</math> M                      pH12.5~pH13.5は<math>10^{-1}</math> M</p>	
pH条件	10点(6, 8, 10, 10.5, 11, 11.5, 12, 12.5, 13, 13.5)	3点(6, 9, 11)
浸漬期間	<p>①pH10のみ3点 (3ヶ月, 6ヶ月, 9ヶ月)                      ②pH10以外 1点 (6ヶ月)</p>	1点(43日間)
再現性	2回	
試料数	24個	6個

表3-2 過飽和溶解度試験結果 (0.1M NaClO<sub>4</sub>溶液)

試験条件				試験結果				備考*3	
pH条件	再現性	初期Sn濃度 (mol/l) (放射能濃度 cpm/ml) <sup>*1</sup>	浸漬 期間	初期pH	後期pH	Eh値 (対S.H.E) (mV)	Sn濃度(mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)		
6	1	$9.4 \times 10^{-5}$ (113658 ± 308)	6ヶ月	6.0	5.8	268	$(4.7 \pm 0.2)E-8$ (57 ± 2)		
	2	$9.4 \times 10^{-5}$ (113695 ± 308)	6ヶ月	6.2	6.0	273	$(4.1 \pm 0.1)E-8$ (49 ± 2)		
8	1	$9.4 \times 10^{-5}$ (113849 ± 307)	6ヶ月	7.8	8.1	266	$(1.50 \pm 0.02)E-7$ (181 ± 3)		
	2	$9.4 \times 10^{-5}$ (113300 ± 307)	6ヶ月	7.9	8.1	270	$(1.36 \pm 0.02)E-7$ (164 ± 2)		
10	1	$1.0 \times 10^{-4}$ (8861 ± 27)	3ヶ月	10.0	10.4	232	$(6.90 \pm 0.04)E-5$ (5734 ± 24)		
	2	(8861 ± 27)	3ヶ月	10.0	10.3	242	$(3.60 \pm 0.02)E-5$ (3039 ± 16)		
10	1	$9.9 \times 10^{-5}$ (8320 ± 27)	6ヶ月	10.1	10.2	300	$(2.35 \pm 0.02)E-5$ (1970 ± 12)		
	2	$9.9 \times 10^{-5}$ (8315 ± 27)	6ヶ月	10.0	10.2	306	$(2.52 \pm 0.02)E-5$ (2111 ± 13)		
10.5	1	$9.9 \times 10^{-5}$ (8228 ± 27)	6ヶ月	10.4	10.3	275	$(5.10 \pm 0.04)E-5$ (4230 ± 32)		
	2	$9.9 \times 10^{-5}$ (8226 ± 27)	6ヶ月	10.5	10.3	295	$(3.18 \pm 0.03)E-5$ (2638 ± 25)		
11	1	$1.4 \times 10^{-2}$ (6626 ± 70)	6ヶ月	11.2	11.3	243	$(3.71 \pm 0.05)E-3$ (1764 ± 17)		
	2	$1.5 \times 10^{-2}$ (7072 ± 75)	6ヶ月	11.2	11.3	225	$(1.94 \pm 0.03)E-3$ (924 ± 13)		
11.5	1	$1.5 \times 10^{-2}$ (7047 ± 74)	6ヶ月	11.5	11.5	213	$(1.02 \pm 0.01)E-2$ (4888 ± 49)		
	2	$1.5 \times 10^{-2}$ (7019 ± 74)	6ヶ月	11.5	11.7	219	$(9.1 \pm 0.1)E-3$ (4348 ± 46)		
12	1	$1.5 \times 10^{-2}$ (7048 ± 74)	6ヶ月	12.0	11.8	186	$(1.02 \pm 0.01)E-2$ (4873 ± 49)		
	2	$1.5 \times 10^{-2}$ (7019 ± 74)	6ヶ月	12.1	11.9	179	$(1.10 \pm 0.02)E-2$ (5240 ± 51)		
12.5	1	$1.0 \times 10^{-1}$ (42880 ± 123)	6ヶ月	12.5	12.5	159	$(9.27 \pm 0.05)E-2$ (39744 ± 204)		*
	2	$1.0 \times 10^{-1}$ (42801 ± 122)	6ヶ月	12.5	12.6	107	$(9.64 \pm 0.06)E-2$ (41274 ± 206)		*
13	1	$1.0 \times 10^{-1}$ (45447 ± 129)	6ヶ月	13.0	13.0	53	$(9.42 \pm 0.05)E-2$ (39861 ± 340)	*	
	2	$1.0 \times 10^{-1}$ (45447 ± 129)	6ヶ月	13.0	13.0	83	$(9.46 \pm 0.05)E-2$ (42810 ± 211)	*	
13.5	1	$1.0 \times 10^{-1}$ (51837 ± 148)	6ヶ月	13.5	13.5	-48	$(9.56 \pm 0.05)E-2$ (49537 ± 225)	*	
	2	$1.0 \times 10^{-1}$ (51745 ± 147)	6ヶ月	13.5	13.5	-13	$(9.68 \pm 0.05)E-2$ (50075 ± 232)	*	

\*1 放射能濃度:1994年9月28日での減衰補正值

\*2 温度条件:25 ± 2 °C(室温)

\*3 \*は初期Sn濃度 $1.5 \times 10^{-2}$ mol/l以上の試験で沈殿生成が目視で認められなかったもの

表 3-3 過飽和溶解度試験結果 (ベントナイト平衡水)

試験条件				試験結果		
pH条件	再現性	初期Sn濃度 (mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)	初期pH	後期pH	Eh値 (対S. H. E) (mV)	Sn濃度(mol/l) (放射能濃度*1 cpm/ml)
6	1	$1.0 \times 10^{-4}$ (30261 ± 175)	5.9	5.9	292	$(2.61 \pm 0.02)E-6$ (709 ± 4)
	2	$1.0 \times 10^{-4}$ (30646 ± 177)	5.5	5.5	304	$(2.26 \pm 0.02)E-6$ (614 ± 4)
9	1	$1.0 \times 10^{-4}$ (30591 ± 177)	8.9	8.8	265	$(3.79 \pm 0.03)E-6$ (1030 ± 5)
	2	$1.0 \times 10^{-4}$ (30371 ± 175)	8.9	8.8	260	$(3.05 \pm 0.02)E-6$ (829 ± 5)
11	1	$1.0 \times 10^{-1}$ (2066 ± 15)	11.1	11.1	222	$(4.7 \pm 0.1)E-3$ (87 ± 2)
	2	$1.0 \times 10^{-1}$ (2072 ± 15)	11.0	11.0	215	$(3.3 \pm 0.1)E-3$ (62 ± 2)

\*1 放射能濃度:1994年9月28日での減衰補正值

\*2 温度条件 :  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  (室温)

表3 - 4 解析に用いた溶解度試験結果

平成6年度溶解度試験		平成5年度溶解度試験	
pH (試験終了時)	溶解度 [mol/L]	pH (試験終了時)	溶解度 [mol/L]
5.8	4.7E-08	2.1	1.8E-08
6.0	4.1E-08	2.2	1.5E-08
8.1	1.5E-07	3.0	7.9E-08
8.1	1.4E-07	3.0	8.4E-08
10.4	6.9E-05	3.8	6.2E-08
10.3	3.6E-05	3.8	2.9E-08
10.2	2.4E-05	5.7	5.5E-08
10.2	2.5E-05	6.2	5.9E-08
10.3	5.1E-05	7.8	9.1E-08
10.3	3.2E-05	7.7	4.6E-07
11.3	3.7E-03	10.0	4.0E-06
11.3	1.9E-03	10.1	6.1E-06
11.5	1.0E-02	10.8	9.7E-05
11.7	9.1E-03	10.9	9.6E-05
11.8	1.0E-02	-	-
11.9	1.1E-02	-	-

(注記)

未飽和溶解度試験のデータを採用している。

溶媒は、0.1M NaClO<sub>4</sub> 水溶液。

浸漬期間は3カ月または6カ月。

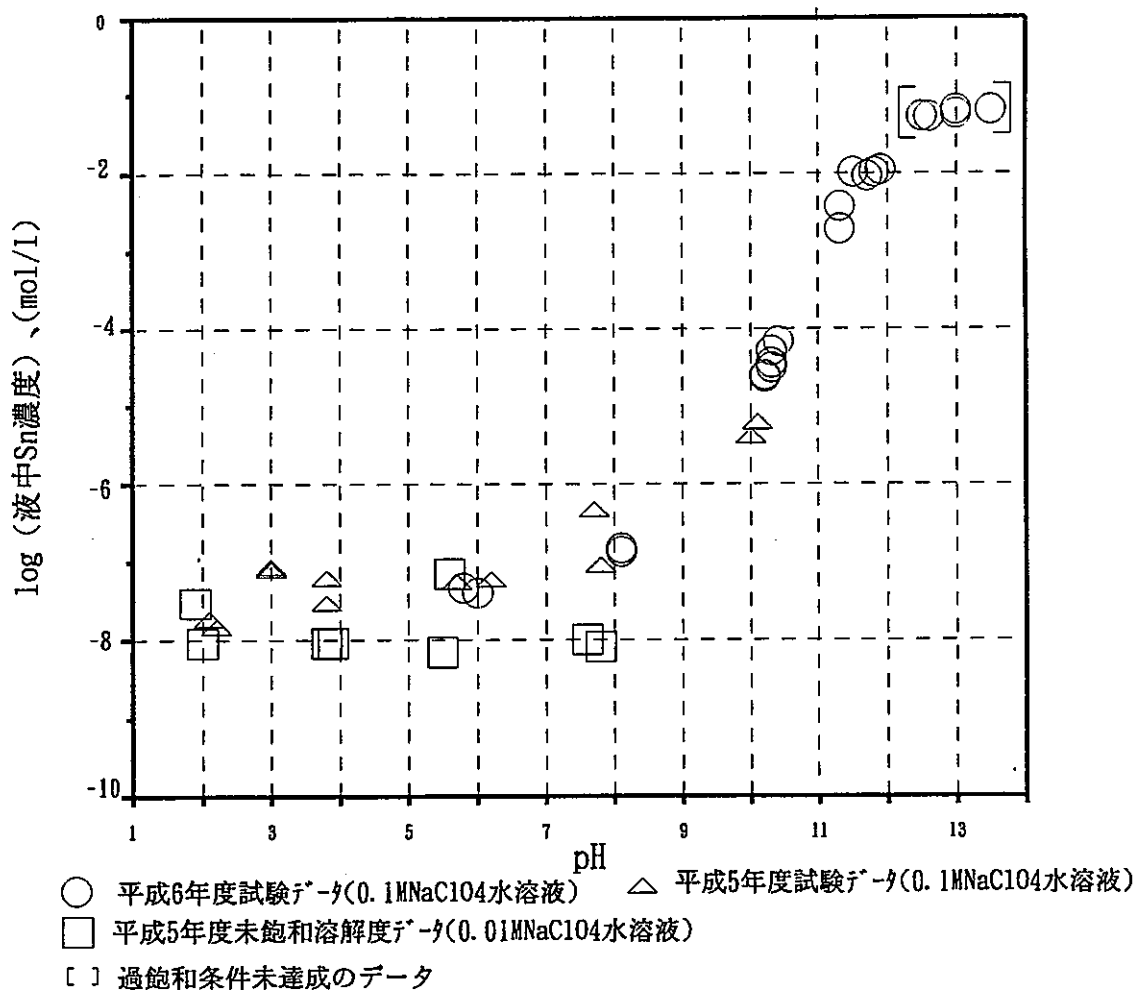


図3-1 過飽和溶解度試験結果と未飽和溶解度試験結果の比較  
 温度条件: 23 ± 4 °C (室温)



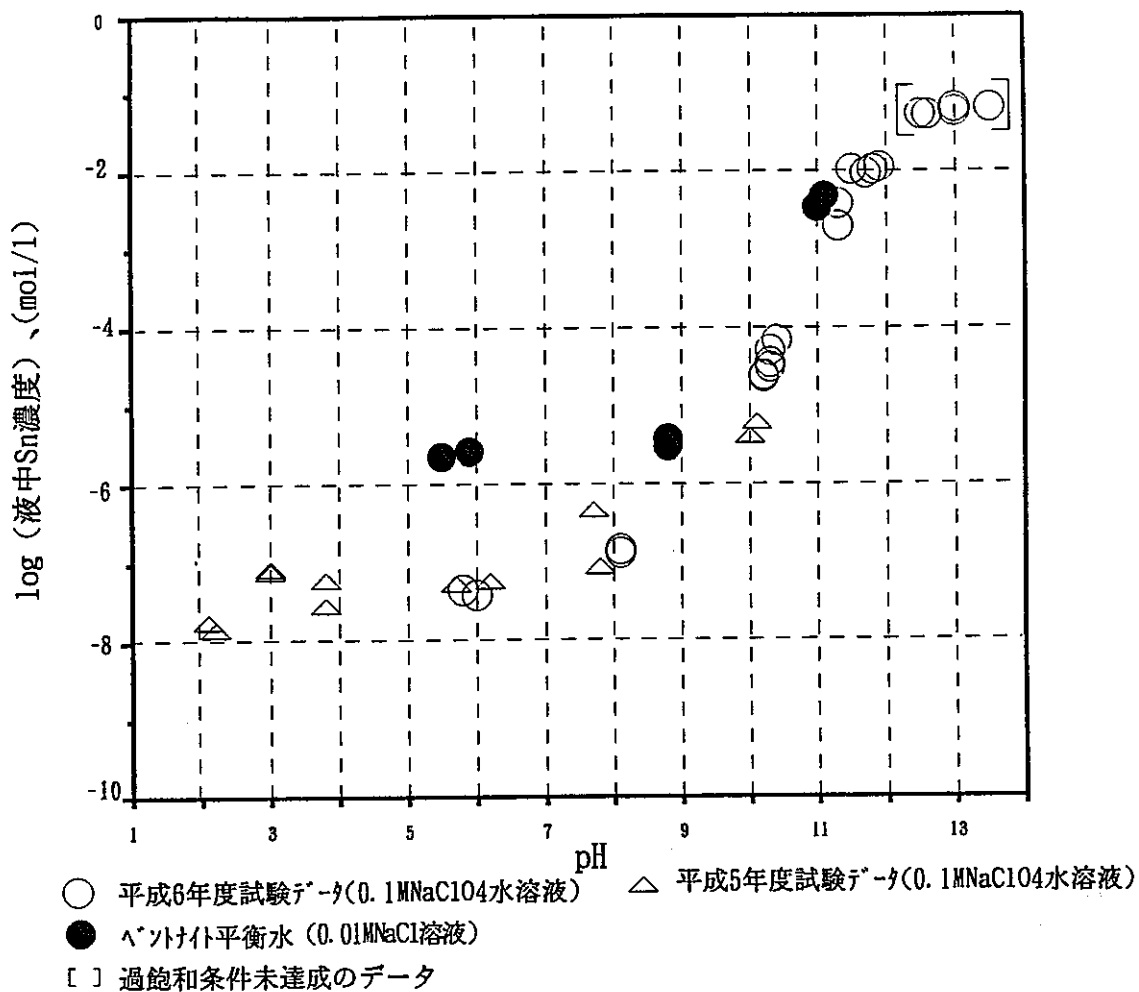


図3-2 0.1M NaClO<sub>4</sub>水溶液とベントナイト平衡水における液中Sn濃度の比較  
 温度条件: 23 ± 3 °C (室温)

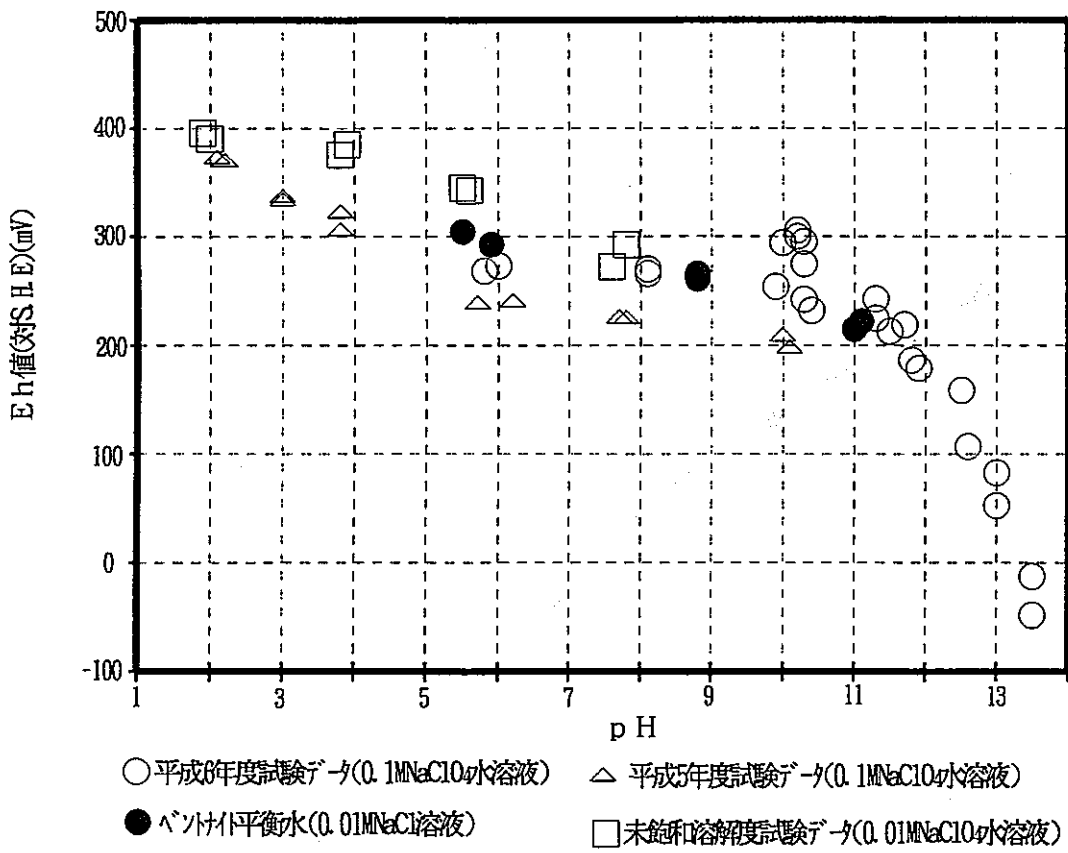


図 3 - 3 溶解度試験における pH 値と Eh 値の関係

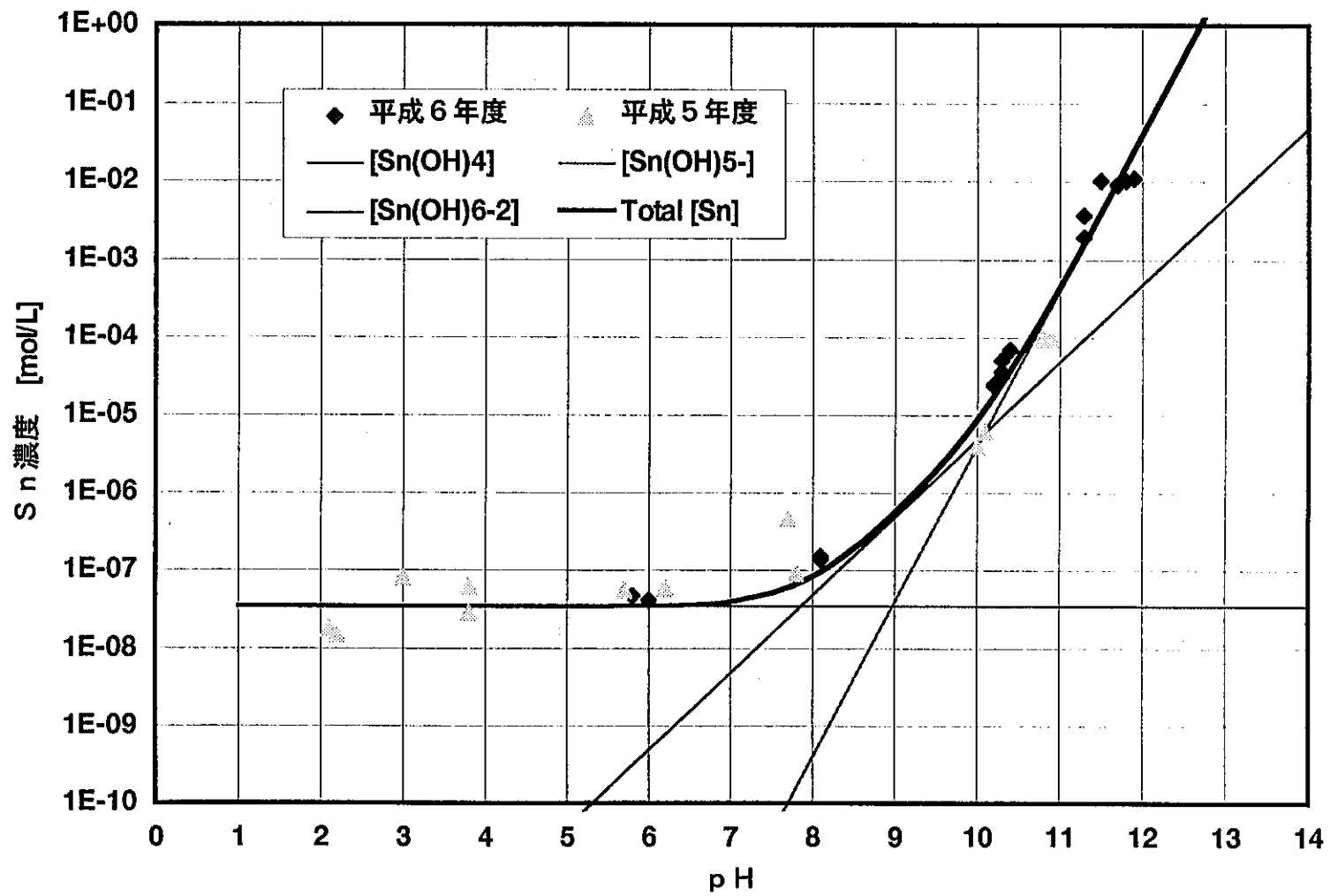


図3-4 Snの溶解度曲線

Davies の式

$$\log_i = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

A = 0.509, at T = 25 °C

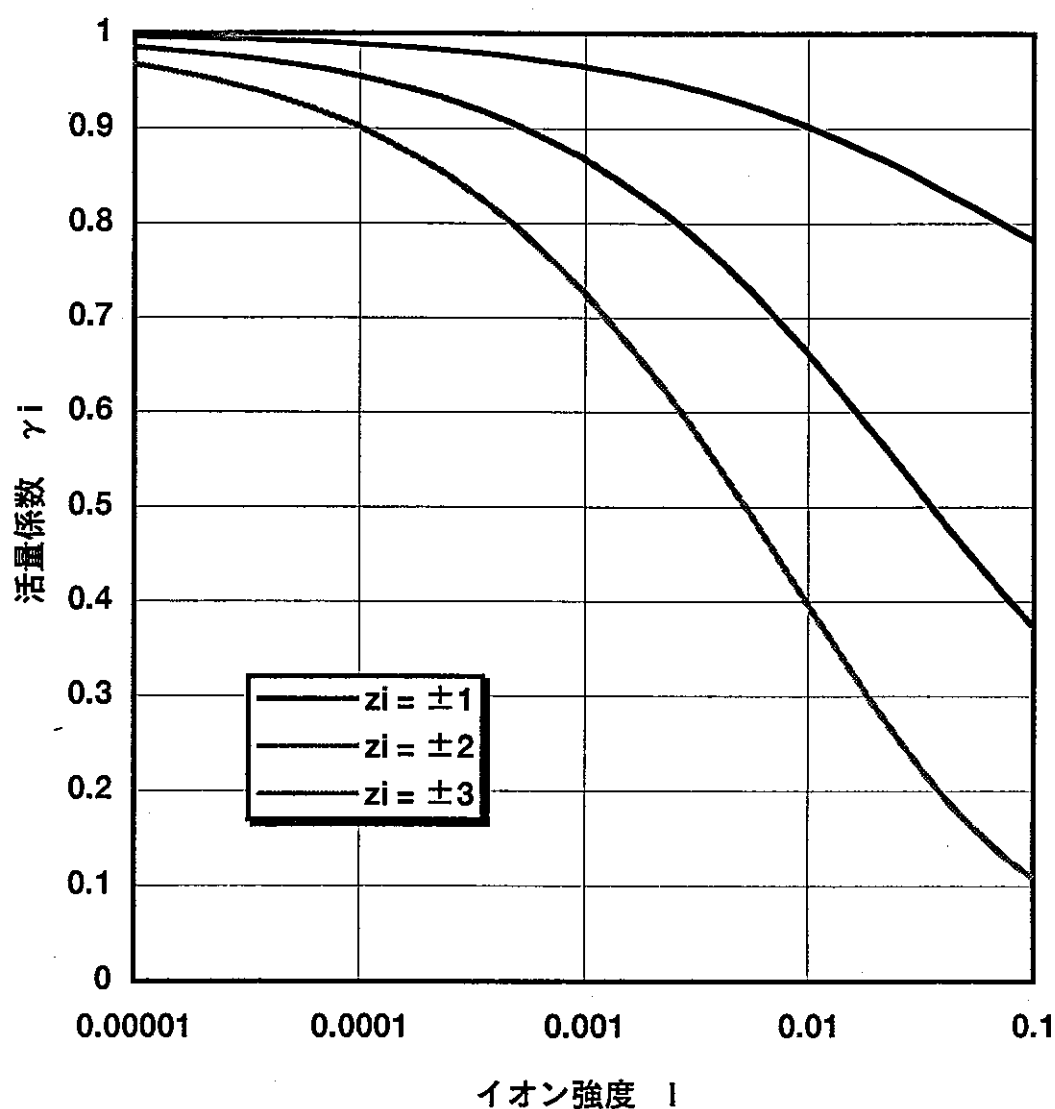


図3 - 5 Daviesの式に基づくイオン強度と活量係数との相関

#### 4. ベントナイト、純粋モンモリロナイト、 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ へのSnの分配係数の取得

##### 4. 1 収着試験

$\alpha\text{-FeO(OH)}$ 、ベントナイト及び純粋モンモリロナイトへのSnの分配係数値を取得するため、収着試験を行った。本試験は深部地下環境下を模擬するため、アルゴン（99.999%）ベースの雰囲気制御グローブボックス内（ $\text{O}_2$ 濃度： $<1\text{ppm}$ 、 $\text{CO}_2$ 濃度： $<1\text{ppm}$ ）ですべて実施した。

##### 4. 1. 1 試験条件

表4-1に試験条件を示す。 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ では試験方法に逐次添加法を用い、ベントナイト、純粋モンモリロナイトでは一括添加法を用いた。ただし、純粋モンモリロナイトのpH6の試験は一括添加法により2ヶ月浸漬後の液中Sn濃度が検出されなかったため、ひきつづいて逐次添加法で実施した。

平衡水の調製過程の一部及び収着試験に使用する前処理として、大気下で $110^\circ\text{C}$ 、24時間の条件で乾燥した。乾燥後、雰囲気制御グローブボックスに戻し保管後使用した。

##### 4. 1. 2 試験方法

###### (1) $\alpha\text{-FeO(OH)}$

0.01MNaCl溶液で調整した $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 平衡水と、 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ とをテフロン容器内で混合し、 $^{113}\text{Sn}$ を含むSnストック溶液を添加した。pH調整には塩酸と水酸化ナトリウムを用いた。浸漬中は週2回振とうを行った。

浸漬後、試料を2mlずつ3回、分画分子量1万フィルターで限外ろ過し、3回目のろ液中放射能を測定した。

分配係数値は以下の方法で算出した。

①分配係数値の計算方法

$$K_d = C_s / C \quad (1)$$

ここで、 $K_d$  : 分配係数 (ml/g)

$C_s$  : 固相中  $S_n$  濃度 (mol/g)

$C$  : 液相中  $S_n$  濃度 (mol/ml)

②固相中  $S_n$  濃度の算出方法

(1) 式中の固相中  $S_n$  濃度は以下の (2) 式で表される。すなわち、

$$C_s = \frac{\Sigma (R_n - C_n V_n)}{M} \quad (2)$$

ここで、 $C_s$  : 固相中  $S_n$  濃度 (mol/g)

$R_n$  :  $S_n$  ストック溶液の添加  $S_n$  量 +  $C_{n-1} V_{n-1}$

$C_n$  :  $n$  回目添加後平衡となった液中  $S_n$  濃度 (mol/l)

$V_n$  : (( $n-1$ 回目)液相量) + ( $n$ 回添加したストック溶液量) + (pH調整液量) - (放射能測定のための採取液量)

$M$  : 固相重量 (0.013g)

(2) ベントナイト及び純粋モンモリロナイト

0.01M NaCl 溶液で調整したベントナイト及び純粋モンモリロナイト平衡水と固相とをテフロン容器内で混合し、 $^{135}S_n$  を含む  $S_n$  ストック溶液を添加した。pH 調整には塩酸と水酸化ナトリウムを用いた。浸漬中は週2回振とうを行った。

浸漬後、試料を2mlずつ3回分画分子量1万フィルタで限外ろ過し、3回目のろ液の液中放射能を測定し、その測定値から分配係数を算出した。

なお、純粋モンモリロナイトのpH6の試験は一括添加法により2ヶ月浸漬後の液中  $S_n$  濃度が検出限界以下であったため、ひきつづき、逐次添加法により  $S_n$  ストック溶液の添加を行った。

分配係数値は以下の式で算出した。

$$K_d = \frac{V}{M} \times \frac{C_o - C}{C}$$

ここで、 $K_d$  : 分配係数 (ml/g)

$M$  : 固相重量 (g)

$V$  : 液相容量 (ml)

$C_o$  : 初期液相中放射能濃度 (cpm/ml)

$C$  : 固液分離後の液相中放射能濃度 (cpm/ml)

#### 4. 1. 3 試験結果

##### (1) $\alpha$ -FeO(OH) 吸着試験

表4-2～表4-4に逐次添加法による $\alpha$ -FeO(OH)へのSn吸着試験結果を示す。液中Sn濃度はpH6溶液ではストック溶液添加9回目、pH9溶液では添加7回目、pH11溶液では添加1回目で再現性よく検出された。これはpHが高くなるほど $\alpha$ -FeO(OH)への吸着性が減少することを示している。

いずれのpHにおいても吸着平衡に達したとは明確には認められないが、平衡状態にあると仮定して得られる分配係数はpH6、pH9、pH11の溶液でそれぞれ $2 \times 10^6$  ml/g、 $3 \sim 6 \times 10^6$  ml/g、 $5 \sim 7 \times 10^5$  ml/gである。ただしこれらの値吸着未平衡状態では液中Sn濃度により大きく変化するため、吸着性能(分配係数)のより正確な評価は吸着平衡を待って行う必要がある。

##### (2) ベントナイト吸着試験

表4-5に一括添加法で行ったベントナイトへのSn吸着試験結果を示す。

pH6、pH9の分配係数値は $(1 \sim 4) \times 10^5$  ml/gであり、pH11の分配係数値は $3 \times 10^4$  ml/gでやや低下した。

##### (3) 純粋モンモリロナイト吸着試験

表4-6及び表4-7に純粋モンモリロナイトへのSn吸着試験結果を示す。

pH9、pH11ではいずれも一括添加法で液中Sn濃度が検出された。その分配係数値はpH9では $1 \times 10^4$  ml/gに対し、pH11では $3 \times 10^3$  ml/gでやや低下した。一方、pH6の試料では2ヶ月間浸漬後の液中Sn濃度は検出限界以下で、ひきつづいて行った逐次添加法では全6回のSnストック溶液添加後も吸着平衡状態にはない。なお、平衡にあると仮定した場合分配係数は、 $3 \times 10^6$  ml/g以上である。

#### 4. 1. 4 考察

##### (1) 吸着能力の加成的性

Snの吸着挙動について、 $\alpha$ -FeO(OH)、ベントナイト及び純粋モンモリロナイトを比較するため分配係数とpHとの関係を調べた。その結果を図4-1に示す。pH9、pH11のアルカリ領域では分配係数値はいずれも $\alpha$ -FeO(OH)が高い値を示し、ベントナイト、純粋モンモリロナイトの順に小さくなり、ベントナイトの

吸着能力が $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 、純粋モンモリロナイトの各吸着能力の間に位置している。構成成分の割合に対応したこの傾向は、吸着性能の加成性を示唆するものである。一方、pH6ではベントナイトの吸着能力が $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 、純粋モンモリロナイトより低く、加成性は成立しない。特に純粋モンモリロナイトはアルカリ域で低かった吸着能力が中性領域で増大している。この性質がベントナイトで現れないのは、ベントナイト中に多量に含まれる不純物によるものと考えられる。

## (2) 吸着能力のpH依存性

$\alpha\text{-FeO(OH)}$ 、及び純粋モンモリロナイトの等電点(実験値)はイオン強度によっても異なるが、それぞれpH8.4、pH6.1と求められている。一方Snの化学形は溶解度試験からpH>9のアルカリ領域で $\text{Sn(OH)}_6^-$ 及び $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$ の化学形で存在していると考えられる。

$\alpha\text{-FeO(OH)}$ 及び純粋モンモリロナイトでは、いずれのpHにおいても、固相とSnの間に静電引力が働くことはない。しかし、得られた分配係数値は大きい値を示しており、以上の傾向は、固相-Sn吸着反応が表面錯体反応であることを示唆している。

なお、純粋モンモリロナイトにおいて顕著なpH依存性がみられるのは、固相の表面電荷とSnの電荷の関係がpH域により異なることと関係があると考えられる。

## 4. 1. 5 まとめ

① $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 、ベントナイト、純粋モンモリロナイトの吸着試験を実施し、以下の分配係数を得た。

	pH 6	pH 9	pH 11
$\alpha\text{-FeO(OH)}$	$2 \times 10^6$	$3 \sim 6 \times 10^6$	$5 \sim 7 \times 10^5$
ベントナイト	$3 \sim 4 \times 10^5$	$1 \sim 2 \times 10^5$	$3 \times 10^4$
純粋モンモリロナイト	$> 2 \times 10^7$	$1 \times 10^4$	$3 \times 10^3$

②アルカリ域において各固相の吸着能力に加成性がみられた。

③各固相への各Sn化学種の高い吸着性は単純な静電引力のみでは説明がつかない。この吸着反応が表面錯体反応であることが示唆される。



## 4. 2 段階的抽出試験

### 4. 2. 1 試験条件

表4-8に段階的抽出試験の試験条件を示す。対象とする固相はベントナイト及びモンモリロナイトで、液相は各固相の平衡水を用いた。収着固相をNaCl、NaOH、TAO試薬、Coffin試薬の各試薬でそれぞれ3回ずつ抽出した。その抽出条件及び目標としている抽出効果を表4-9に示す。

### 4. 2. 2 試験方法

#### (1) Sn収着固相の調製

0.01M NaCl溶液で調整した各固相の平衡水と、各固相をテフロン容器内で混合し、 $^{113}\text{Sn}$ を含むSnストック溶液を添加した。pH調整には塩酸と水酸化ナトリウムを用いた。

浸漬後、ベントナイトの場合は、 $0.45\mu\text{m}$ 精密ろ過フィルタでろ過し固相を回収した。ひきつづいてグローブボックス内で乾燥後約40mg秤量して、ポリプロピレン製遠沈管に入れ、抽出試験に供した。抽出前に全放射エネルギーを測定した。

純粋モンモリロナイトの場合は、遠心分離で2.5倍に濃縮後、2ml分取しポリプロピレン製遠沈管を用いて遠心分離(10000G、30分間)し、固相を回収した。この時の純粋モンモリロナイトの固相重量は供する固相の放射能の計測により計算で求めた。

#### (2) 抽出方法

表4-9に段階的抽出試験の抽出条件及び抽出効果を示す。

イオン交換性種で可溶成分は1M NaCl溶解分、アルカリ溶解性成分は0.1M NaOH溶解分、アモルファス性鉄収着分はTAO試薬溶解分、結晶性鉄吸着分はCoffin試薬溶解分とした。

各段階での抽出操作は、抽出液を2ml加え、振とう機で所定時間振とうし、その後遠心分離機により10000Gで30分間遠心分離を行い、その上澄液(抽出液)をプラスチックチューブに移す工程を1回とし、1つのフラクションでこれを3回行った。

各フラクションにおけるSnの存在率は、以下の通りとする。

$$\text{存在率 (\%)} = \frac{\text{各フラクションの抽出後放射能 (cpm)}}{\text{抽出前全放射能 (cpm)}} \times 100$$

#### 4. 2. 3 試験結果

##### (1) ベントナイト

表4-10に、平成5年度研究の $\alpha$ -FeO(OH)の結果と併せて、ベントナイトの抽出試験結果を示す。

抽出前の放射エネルギーが1回目20279cpm、2回目21513cpmであるのに対し、抽出後の各フラクション毎の放射エネルギーの合計は、1回目20257cpm、2回目21628cpmであり、抽出前後の放射エネルギーバランスは良好であった。

各フラクション別の存在率は、NaCl抽出分（交換性種）は約1%、NaOH抽出分（水酸化アルカリ溶解分）は28~34%、TAO試薬抽出分（アモルファス性固相への吸着分）は46~50%、Coffin試薬抽出分（結晶質性固相への吸着分）は約1%、残渣は18~19%であった。

##### (2) 純粋モンモリロナイト

表4-10に、平成5年度研究の $\alpha$ -FeO(OH)の結果と併せて、純粋モンモリロナイトの抽出試験結果を示す。

抽出前の放射エネルギーは1回目4022cpm、2回目4059cpmであるのに対し、抽出後の各フラクション毎の放射エネルギーの合計は、1回目3865cpm、2回目4178cpmであり、抽出前後の放射エネルギーバランスは比較的良好であった。

各フラクション別Snの存在率は、NaCl抽出分（交換性種）は約1%以下、NaOH抽出分（水酸化アルカリ溶解分）は62~64%、TAO試薬抽出分（アモルファス性固相への吸着分）は16~22%、Coffin試薬抽出分（結晶質性固相への吸着分）は約1%以下、残渣は14~18%であった。

#### 4. 2. 4 考察

##### (1) $\alpha$ -FeO(OH)、ベントナイト、純粋モンモリロナイトの比較

$\alpha$ -FeO(OH) (平成5年度研究(II))、ベントナイト、純粋モンモリロナイト各固相へのSnの吸着状態を比較し、表4-10と図4-2に示す。

$\alpha$ -FeO(OH)の段階抽出試験では、イオン交換性種(可溶解分)として抽出試薬を用いていないが、全イオン交換性種としてはベントナイト及び純粋モンモリロナイトの場合と同様に $P_1+P_2$ で検討した。

純粋モンモリロナイトではアルカリ溶解性吸着分が特に多く、 $\alpha$ -FeO(OH)ではアモルファス性固相吸着分が特に多い。両成分を含むベントナイトではアルカリ溶解性、アモルファス性固相の吸着分がそれぞれ多く、吸着成分の分布に若干の加成性の傾向が見られる。

##### (2) Snの吸着状況

図4-2の結果および表4-9を参考に、下記に吸着状況について検討した。

可逆的吸着成分の存在率は、可溶性成分( $P_1$ )と、不溶性成分( $P_2$ )の和で表すことができ、 $\alpha$ -FeO(OH)、ベントナイト、純粋モンモリロナイトの順に、約10%、約30%、約65%である。一方、アモルファス固相へ吸着した成分(固相に比較的弱く吸着した成分)の存在率は、同様に約60%、50%、20%である。

固相に強く吸着した成分については、あらかじめ残渣の存在率を考慮する必要がある。

固相からのTAO試薬、Coffin試薬抽出後にSnは、水酸化物として沈澱している可能性がある。抽出試薬のpHが異なるため抽出中に沈澱が生じ、抽出後の0.01M NaCl(pH10)洗浄工程では、洗浄時間内では抽出中に沈澱したSnが再溶解、または除去されていない可能性がある。これをふまえて図4-2を検討すると、ベントナイト、純粋モンモリロナイトでは、TAO試薬による抽出後のSnの沈澱生成の可能性は少ない。よって、残渣中のSnは主にCoffin試薬による抽出後のSnの沈澱あるいは固相と特に強い結合状態にあるSnとして考えることができる。

結晶性固相への吸着分と残渣をまとめて強い吸着分と考え、強い吸着分の存在率は、 $\alpha$ -FeO(OH)、ベントナイト、純粋モンモリロナイトの順に約30%、20%、15%である。

以上をまとめて表4-11に示す。

段階的抽出試験は、抽出試薬自体の期待される効果及び実験方法も含めて検討を加える必要があるものの、本試験結果から各固相への吸着状態の相異を検討できる有効な手段であると考えられる。

#### 4. 2. 5 まとめ

① 各固相へのSn吸着を、可逆的吸着、弱い吸着、強い吸着に分けて評価した。

	$\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$	ベントナイト	純粋モンモリロナイト
可逆的吸着	10%	30%	65%
弱い吸着	60%	50%	20%
強い吸着	30%	20%	15%

②  $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$  は弱い吸着の寄与が大きく、純粋モンモリロナイトでは可逆的吸着の寄与が大きく、両固相を成分とするベントナイトでは両吸着の寄与が各々大きく若干の加成性がみられた。

③ 段階的抽出試験は検討課題があるものの、吸着状態の相異を検討できる有効な手段であると考えられる。

表4-1 収着試験における試験条件

項目	収着試験		
	$\alpha$ -FeO(OH)	ベントナイト	純粋モンモリロナイト
試験方法	逐次添加法 (最高12回)	一括添加法	一括添加法 (pH6の試料は逐次添加法)
液固比 (ml/g)	40000	10000	10000
固相重量	10mg	10mg	10mg
液相重量 (平衡水)	400ml	100ml	100ml
pH調整	3点 (6, 9, 11)	3点 (6, 9, 11)	3点 (6, 9, 11)
浸漬期間	1週間 × 添加回数	2ヶ月	2ヶ月
再現性	2回	2回	2回
試料数	6個	6個	6個

表 4-2 α-FeO (OH) における吸着試験結果 (1)

試験条件									試験結果				
試料条件	再現性	RI 逐次添加回数	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)	液相容量 V(ml)	液固比 V/M	調整 pH	後期 pH	RI 添加後の経過時間 (日)	固相中Sn濃度 A *1 (mol/g)	液中Sn濃度 B (mol/ml) *2 (放射能濃度 cpm/ml)	Kd 値 (ml/g) A/B
6	1	1	17	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)	10	400	40000	5.9	5.9	16	3E-7	<4E-14 (<5)	>7E6
		2	24	$7.3 \times 10^{-9}$ (1088 ± 10)				6.4	6.0	6	6E-7	<4E-14 (<6)	>1E7
		3	42	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				6.3	6.0	12	9E-7	<4E-14 (<6)	>1E7
		4	70	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				6.2	5.9	10	1E-6	<5E-14 (<7)	>2E7
		5	80	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				6.0	6.0	9	2E-6	<5E-14 (<7)	>2E7
		6	97	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				6.0	5.8	5	2E-6	<5E-14 (<8)	>3E7
		7	118	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				6.2	6.2	7	2E-6	<6E-14 (<9)	>3E7
		8	130	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				5.7	5.7	8	2E-6	<7E-14 (<10)	>4E7
		9	138	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				6.1	6.0	5	2.5E-6	2.7E-12 (408 ± 6)	9E5
159		6.3	11	2.6E-6	1.1E-12 (168 ± 5)	2E6							
6	2	1	17	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)	13	400	30800	6.1	5.8	16	3E-7	<4E-14 (<5)	>7E6
		2	24	$7.3 \times 10^{-9}$ (1056 ± 10)				6.2	6.1	6	6E-7	<4E-14 (<6)	>1E7
		3	42	$7.3 \times 10^{-9}$ (1088 ± 10)				6.1	5.6	12	9E-7	<4E-14 (<6)	>1E7
		4	70	$7.3 \times 10^{-9}$ (1088 ± 10)				6.0	5.4	10	2E-6	<5E-14 (<7)	>2E7
		5	80	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				6.0	5.8	9	2E-6	<5E-14 (<7)	>2E7
		6	97	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				6.0	5.9	5	2E-6	<5E-14 (<8)	>3E7
		7	118	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				6.0	6.0	7	2E-6	<6E-14 (<9)	>3E7
		8	130	$7.3 \times 10^{-9}$ (1088 ± 10)				6.1	6.0	8	2E-6	<7E-14 (<10)	>4E7
		9	138	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				5.9	5.8	5	2.5 E-6	2.5E-12 (368 ± 6)	1E6
159		5.6	11	2.5E-6	1.6E-12 (232 ± 6)	2E6							

1 固相中Sn濃度(mol/g)は以下の式で求めた。

$$C_s = \frac{\sum(R_n - C_n V_n)}{M}$$

固相中Sn濃度(mol/g)

ストック溶液の添加Sn量 +  $C_{n-1} \times V_{n-1}$       n : Snストック溶液の添加回数

2 放射能濃度: 1994年9月28日での減衰補正值。

3 温度条件: 25 ± 3 °C (室温)

Vn: n回目の液相容量(=V<sub>1</sub>=400ml)

M: 固相重量

<: 検出限界値以下

表 4-3  $\alpha$ -FeO (OII) における収着試験結果 (2)

試験条件									試験結果				
pH条件	再現性	RI逐次添加回数	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)	液相容量 V(ml)	液固比 V/M	調整 pH	後期 pH	RI添加後の経過時間(日)	固相中Sn濃度A *1 (mol/g)	液中Sn濃度B(mol/ml) *2 (放射能濃度cpm/ml)	Kd値 (ml/g) A/B
9	1	1	17	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)	10	400	40000	8.9	8.5	16	$2.9E-7$	$6.5E-14$ (10 ± 1)	4E6
		2	24	$7.3 \times 10^{-9}$ (1088 ± 10)				9.0	9.0	6	$5.8E-7$	$1.0E-13$ (13 ± 1)	6E6
			35	8.8					11	$5.8E-7$	$6.3E-14$ (9 ± 2)	9E6	
		3	42	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				9.1	8.9	6	$8.6E-7$	$2.1E-13$ (31 ± 2)	4E6
			80	9.1					38	$9E-7$	$<5E-14$ ( $<7$ )	$>2E7$	
		4	97	$7.3 \times 10^{-9}$ (1088 ± 10)				8.9	8.7	5	$1E-6$	$<5E-14$ ( $<8$ )	$>2E7$
		5	118	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				8.9	8.7	17	$2E-6$	$<6E-14$ ( $<9$ )	$>3E7$
		6	130	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				9.0	8.4	8	$2E-6$	$<7E-14$ ( $<10$ )	$>3E7$
7	138	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)	8.9	8.7	5	$2.0E-6$	$1.4E-13$ (21 ± 4)	1E7					
8	164	$7.3 \times 10^{-9}$ (1072 ± 10)	9.1	9.2	9	$2.3E-6$	$4.1E-13$ (58 ± 5)	6E6					
9	2	1	17	$7.3 \times 10^{-9}$ (1053 ± 10)	11	400	36400	9.0	9.0	16	$3E-7$	$<4E-14$ ( $<5$ )	$>7E6$
		2	24	$7.3 \times 10^{-9}$ (1088 ± 10)				9.4	9.3	6	$5.3E-7$	$5.3E-14$ (7 ± 1)	1E7
			35	9.3					11	$6E-7$	$<4E-14$ ( $<6$ )	$>1E7$	
		3	42	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				9.2	8.9	6	$9E-7$	$<5E-14$ ( $<7$ )	$>2E6$
		4	97	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				8.9	8.8	43	$1E-6$	$<5E-14$ ( $<8$ )	$>2E7$
		5	118	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				9.1	8.9	17	$2E-6$	$<6E-14$ ( $<9$ )	$>3E7$
		6	130	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				9.1	8.5	8	$2E-6$	$<7E-14$ ( $<10$ )	$>3E7$
		7	138	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				8.9	8.7	5	$2.0E-6$	$8.2E-14$ (12 ± 4)	2E7
8	164	$7.3 \times 10^{-9}$ (1073 ± 10)	9.1	9.1	9	$2.2E-6$	$6.8E-13$ (96 ± 5)	3E6					

\*1 固相中Sn濃度(mol/g)は以下の式で求めた。

$$C_s = \frac{\sum(R_n - C_n V_n)}{M}$$

Cs: 固相中Sn濃度(mol/g)

n: Snストック溶液の添加回数

Vn: n回目の液相容量(=V<sub>1</sub>=400ml)

Rn: ストック溶液の添加Sn量+C<sub>n-1</sub>×V<sub>n-1</sub>; Cn: n回目の液中Sn濃度(mol/ml)

M: 固相重量

\*2 放射能濃度: 1994年9月28日での減衰補正值。

<: 検出限界値以下

\*3 温度条件: 25 ± 3°C (室温)

表 4-4  $\alpha$ -FeO (OH) における吸着試験結果 (3)

試験条件								試験結果					
試験条件	再現性	RI 逐次添加回数	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)	液相容量 V(ml)	液固比 V/M	調整 pH	後期 pH	RI 添加後の経過時間 (日)	固相中Sn濃度 A *1 (mol/g)	液中Sn濃度 B (mol/ml) *2 (放射能濃度 cpm/ml)	Kd 値 (ml/g) A/B
11	1	1	17	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)	11	400	36400	11.1	11.1	16	2.4E-7	7.9E-13 (117 ± 2)	3E5
		2	24	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				11.0	11.0	6	3.6E-7	1.7E-12 (235 ± 2)	2E5
			35					11.0	11.0	11	4.5E-7	1.4E-12 (189 ± 3)	3E5
			80					11.0	11.0	45	4.6E-7	8.0E-13 (111 ± 3)	6E5
		3	116	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				10.9	10.9	6	6.3E-7	2.5E-12 (340 ± 5)	3E5
		4	138	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				10.9	10.7	7	8.2E-7	9.7E-13 (145 ± 5)	8E5
		5	164	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				10.9	10.9	13	9.4E-7	1.4E-12 (200 ± 6)	7E5
11	2	1	17	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)	10	400	40000	11.1	11.1	16	2.6E-7	7.8E-13 (115 ± 2)	3E5
		2	24	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				11.1	11.1	6	4.7E-7	1.6E-12 (226 ± 2)	3E5
			35					10.9	11.0	11	4.9E-7	1.3E-12 (173 ± 3)	4E5
			80					11.0	11.0	45	5.1E-7	6.3E-13 (87 ± 3)	8E5
		3	116	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				11.1	11.0	6	7.5E-7	1.3E-12 (177 ± 4)	6E5
		4	138	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				10.9	10.9	7	9.2E-7	1.8E-12 (264 ± 6)	5E5
		5	164	$7.3 \times 10^{-9}$ (1078 ± 10)				10.9	10.9	13	1.0E-6	2.0E-12 (301 ± 6)	5E5

1 固相中Sn濃度(mol/g)は以下の式で求めた.

$$C_s = \frac{\sum(R_n - C_n V_n)}{M}$$

C<sub>s</sub>: 固相中Sn濃度(mol/g)

n: Snストック溶液の添加回数

V<sub>n</sub>: n回目の液相容量(=V<sub>1</sub>=400ml)

C<sub>n</sub>: n回目の液中Sn濃度(mol/ml)

M: 固相重量

2 放射能濃度: 1994年9月28日での減衰補正值。

<: 検出限界値以下

3 温度条件: 25 ± 3 °C (室温)



表 4-5 ベントナイトにおける吸着試験結果

試験条件							試験結果			
pH条件	再現性	液固比 V/M	初期Sn濃度(mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)	固相重量 M(mg)	液相容量 V(ml)	調整 pH	浸漬 期間 (日)	後期 pH	液中Sn濃度(mol/l)	Kd値 (ml/g)
6	1	9100	7 E - 9 (1031±10)	11	100	5.6	60	5.3	(1.6±0.2)E - 1 0 (25±2)	(4.0±0.4)E 5
	2	9100		11		5.8		5.4	(2.2±0.2)E - 1 0 (34±2)	(2.9±0.2)E 5
9	1	10000	7 E - 9 (1022±10)	10	100	9.1	60	8.8	(3.8±0.2)E - 1 0 (59±2)	(1.82±0.09)E 5
	2	9100	7 E - 9 (1005±9)	11		9.1		8.9	(5.6±0.2)E - 1 0 (86±2)	(1.10±0.04)E 5
*2 10	1	10000	7 E - 9 (1022±10)	5	50	9.6	56	9.0	(1.2±0.05)E - 1 0 (18±1)	(5.6±0.2)E 5
11	1	10000	7 E - 9 (1031±10)	10	100	11.0	60	10.8	(1.75±0.03)E - 9 (169±3)	(0.30±0.01)E 5
	2	10000	7 E - 9 (1005±9)	10		11.0		10.8	(1.97±0.04)E - 9 (304±3)	(0.25±0.01)E 5

\*1 温度条件: 22 ± 2 °C (室温)

\*2 予察試験結果

表 4-6 モンモロロナイトにおける取着試験結果

試験条件							試験結果			
pH条件	再現性	液固比 V/M	初期Sn濃度(mol/ ) (放射能濃度 cpm/ml )	固相 重量 M(μg)	液相 容量 V(ml)	調整 pH	浸漬 期間 (日)	後期 pH	液中Sn濃度(mol/ ) (cpm/ml)	K d 値 (ml/g)
*2 7	1	10000	7 E - 9 (1022±10)	5	50	7.5	56	7.3	(4.9±0.2)E - 1 0 (71±1)	(13.4±0.5)E 4
9	1	10000	7 E - 9 (1031±10)	10	100	9.2	60	8.7	(2.94±0.04)E - 9 (453±3)	(1.38±0.03)E 4
	2	9100	7 E - 9 (1005±10)	11		8.8		8.9	(2.90±0.04)E - 9 (447±3)	(1.28±0.03)E 4
11	1	9100	7 E - 9 (1022±10)	11	100	11.0	60	10.8	(5.2±0.1)E - 9 (804±4)	(0.31±0.02)E 4
	2	10000	7 E - 9 (1022±10)	10		11.1		10.8	(5.2±0.1)E - 9 (808±4)	(0.33±0.03)E 4

\*1 温度条件: 25 ± 3 °C (室温)

\*2 予察試験結果

表 4-7 モンモリロナイトにおける収着試験結果 (逐次添加法)

試験条件								試験結果					
pH条件	再現性	RI逐次添加回数	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	後期pH	RI添加後の経過時間(日)	固相中Sn濃度A *1 (mol/g)	液中Sn濃度B(mol/ml) *2 (放射能濃度cpm/ml)	Kd値(ml/g) A/B
6	1	1	60	$7.3 \times 10^{-9}$ (1005±9)	11	100	9100	6.0	6.2	60	3E-7	<5E-14 (<7)	>6E6
		2	88	$7.3 \times 10^{-9}$ (1005±9)				6.0	5.7	7	6E-7	<6E-14 (<8)	>1E7
		3	98	$7.3 \times 10^{-9}$ (914±8)				5.9	5.8	7	9E-7	<6E-14 (<9)	>1E7
		4	109	$7.3 \times 10^{-9}$ (1005±9)				6.1	5.9	7	1E-6	<7E-14 (<10)	>2E7
		5	118	$7.3 \times 10^{-9}$ (1005±9)				6.2	6.2	7	2E-6	<7E-14 (<10)	>2E7
		6	135	$7.3 \times 10^{-9}$ (1005±9)				5.9	5.8	6	3E-6	<8E-14 (<11)	>2E7
6	2	1	60	$7.3 \times 10^{-9}$ (1005±9)	11	100	9100	5.9	5.7	60	3E-7	<5E-14 (<7)	>6E6
		2	88	$7.3 \times 10^{-9}$ (1005±9)				6.1	5.9	7	6E-7	<6E-14 (<8)	>1E7
		3	98	$7.3 \times 10^{-9}$ (1005±9)				5.8	6.3	7	9E-7	<6E-14 (<9)	>1E7
		4	109	$7.3 \times 10^{-9}$ (1096±10)				5.8	5.8	7	1E-6	<7E-14 (<10)	>2E7
		5	118	$7.3 \times 10^{-9}$ (1096±10)				5.9	5.7	7	1.4E-6	8.3E-13 (122±5)	2E6
		130	5.7	18					1E-6	<7E-14 (<11)	>2E7		
6	141	$7.3 \times 10^{-9}$ (1005±9)	5.9	5.9	7	1.7E-6	6.7E-13 (99±5)	3E6					

\*1 固相中Sn濃度(mol/g)は以下の式で求めた。

$$C_s = \frac{\sum(R_n - C_n V_n)}{M}$$

Cs: 固相中Sn濃度(mol/g)

n : Snストック溶液の添加回数

Vn: n回目の液相容量(=V<sub>i</sub>=400ml)

Rn: ストック溶液の添加Sn量+C<sub>n-1</sub> × V<sub>n-1</sub> Cn: n回目の液中Sn濃度(mol/ml)

M : 固相重量

\*2 放射能濃度: 1994年9月28日での減衰補正值。

< : 検出限界値以下

\*3 温度条件: 25 ± 3°C (室温)

表 4-8 段階的抽出試験の試験条件

固相の種類		ヘントナイト及び純粋モンモリロナイト
収着固相作成条件	液相	0.01M NaCl溶液と各固相の平衡水 (液固比:500ml/g)
	pH調整	p H 1 0
	S n の添加	溶解度以下 (初期濃度 $7.3 \times 10^{-9} M$ )
	浸漬期間	1 ヶ月間
抽出試薬の種類と回数		① 1MNaCl × 3 回 ② 0. 1MNaOH × 3回 ③ TAO試薬 × 3回 ④ Coffin試薬 × 3回
再現性		2 回
試料数		4 個

表 4-9 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 in脱気水 40ml 0.175M ケン酸ナトリウム(Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> •2H <sub>2</sub> O) 0.025M ケン酸 5%(V/V)亜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 4-10 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 (cpm) (Sn量 mol)	交換性種の割合 (P1)%	水酸化7Mリ溶解分の割合 (P2)%	7M7M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*	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
ベントナイト	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
モンモリロナイト	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 : 平成5年度研究(Ⅱ)報告書(PNC ZJ1281 94-002 p.84)より抜粋

\* 2 : データ未取得

表4-11 各固相への吸着形態存在率

吸着形態	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	ベントナイト	純粋モンモリロナイト
イオン交換吸着	10%	30%	65%
弱い吸着	60%	50%	20%
強い吸着	30%	20%	15%

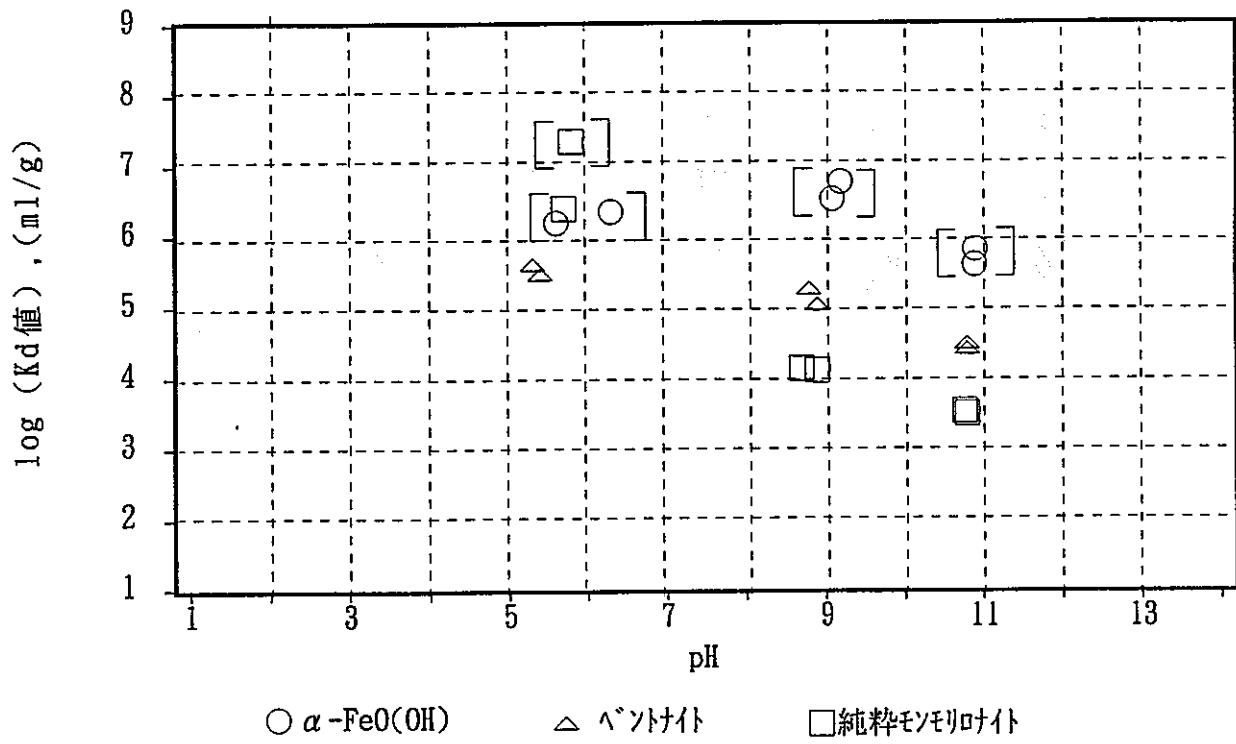


図4-1 分配係数値のpH依存性

\* 1 カッコ内は収着試験継続中のデータ

\* 2 温度条件:  $23 \pm 4^\circ\text{C}$  (室温)



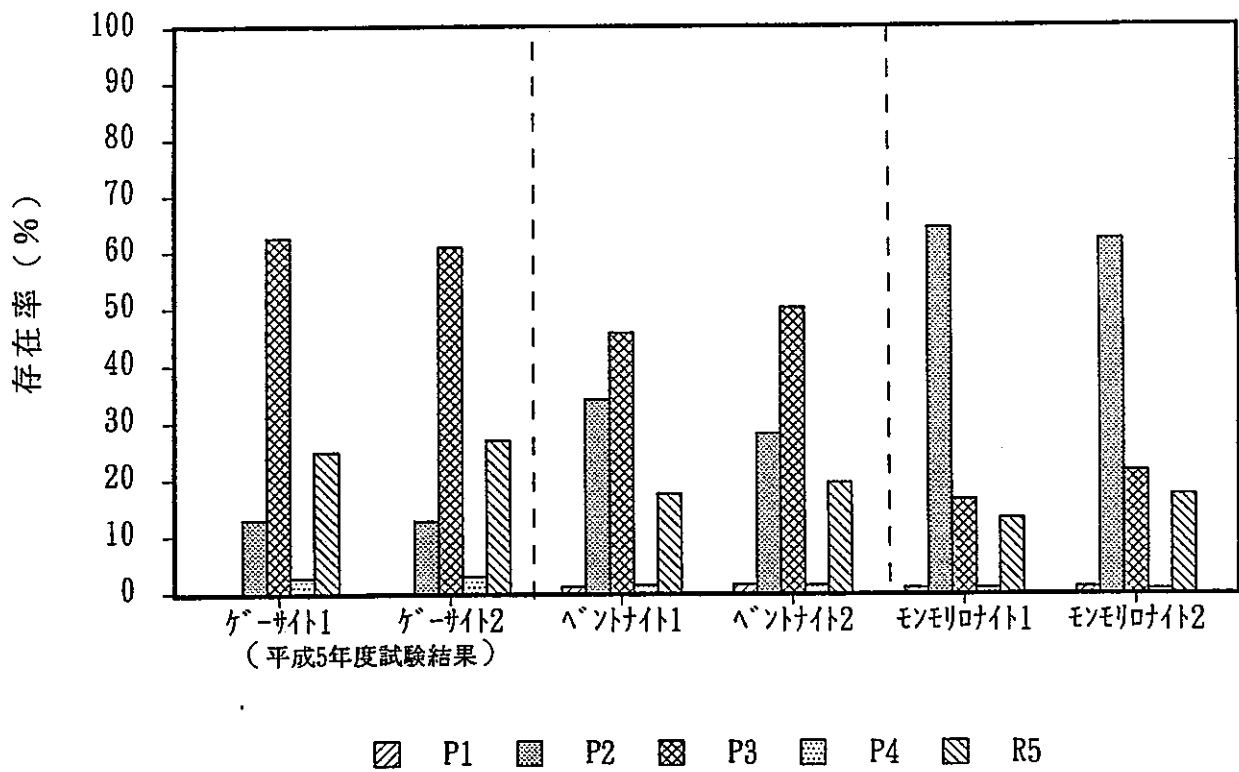


図4-2 段階的抽出試験におけるフラクション別S<sub>n</sub>の存在率

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:T A O 試薬抽出（アモルファス性酸化物吸着分）

P4:C o f f i n 試薬抽出（結晶性酸化物吸着分）

R5:残渣

## 5. ベントナイト中の $S_n$ の支配的吸着メカニズムの推定

吸着試験及び段階的抽出試験より、 $S_n$  の各固相への吸着メカニズムについて、次のような事柄が示唆された。

- ① 各固相への  $S_n$  の吸着メカニズムとして、イオン交換反応は考えにくい。
- ② 各固相への  $S_n$  の吸着メカニズムとしては、表面錯体生成と何らかの不可逆な反応との複数が存在する可能性が示唆された。
- ③ モンモリロナイトと  $FeOOH$  とでは、吸着挙動に対する  $pH$  依存性の強さに相違があり、異なる吸着メカニズム ( $S_n$  の speciation によるものと固相表面の状態変化によるもの) となっていることが示唆された。
- ④ 吸着挙動の  $pH$  依存性について、ベントナイトはモンモリロナイトと  $FeOOH$  との中間的な特性を示しており、加成性の可能性が示唆された。

## 6. 圧密ベントナイト中の S n の見かけ拡散係数の取得

### 6. 1 S n 拡散試験のための予備解析

#### 6. 1. 1 背景及び目的

本年度の S n に係る試験研究では、これまで継続的に実施してきた吸着試験に加え、拡散試験も併せて計画されている。これまでに実施された試験から、ベントナイト等の固相に対してかなり大きな分配係数が得られており、ベントナイト中での拡散試験においても、みかけの拡散係数が小さくなり、S n の拡散移行が遅くなることが予想される。

そこで、本資料では、現実的な試験計画策定に資するべく、S n の拡散移行に関する予備解析を行い、浸漬期間あるいは乾燥密度の目安をつけるための情報を提供した。

#### 6. 1. 2 解析手法

##### (1) システム設定

本解析では、解析解導出のために次のような2つの前提条件をおいた。

- ① S n の拡散移行は遅いことが予想されるので、カラム終端の影響を無視する。よって解析領域は1次元半無限体系 ( $0 < x < \infty$ ) とする。
- ② ソースでは、常に溶解度制限が成立していると仮定する。したがって、濃度固定の境界条件とする。

##### (2) 液相 S n 濃度の解析解

拡散試験に供される S n は、放射性の Sn-113 と担体としての非放射性の S n とが混在している。これらの S n の各存在形態については、常に次のような関係が成立する。

$$C_{\text{pore}} = C_{\text{pore, R}} + C_{\text{pore, NR}}$$

$$C_{\text{sol}} = C_{\text{sol, R}} + C_{\text{sol, NR}}$$

$C_{\text{pore}}$  : 放射性 + 非放射性 S n の液相濃度 [mol/m<sup>3</sup>]

$C_{\text{pore, R}}$  : 放射性 S n の液相濃度 [mol/m<sup>3</sup>]

$C_{\text{pore, NR}}$  : 非放射性 S n の液相濃度 [mol/m<sup>3</sup>]

$C_{\text{sol}}$  : 放射性 + 非放射性 S n の固相濃度 [mol/kg]

$C_{\text{sol, R}}$  : 放射性 S n の固相濃度 [mol/kg]

$C_{\text{sol, NR}}$  : 非放射性 S n の固相濃度 [mol/kg]

非放射性 S n と放射性 S n との比  $\alpha$  は、簡便のために、空間的にも時間的にも

一定であると仮定すると、

$$(C_{\text{pore, NR}} + \rho C_{\text{sol, NR}}) = \alpha (C_{\text{pore, R}} + \rho C_{\text{sol, R}})$$

このような非放射性  $S_n$  / 放射性  $S_n$  の割合は、液相あるいは固相単独でも変わらないので、

$$C_{\text{pore, NR}} = \alpha C_{\text{pore, R}} \quad \therefore C_{\text{pore}} = (1 + \alpha) C_{\text{pore, R}}$$

$$C_{\text{sol, NR}} = \alpha C_{\text{sol, R}} \quad \therefore C_{\text{sol}} = (1 + \alpha) C_{\text{sol, R}}$$

ここで、放射性 + 非放射性  $S_n$  の固液分配は、線型吸着を仮定すると、

$$K_d = \frac{C_{\text{sol}}}{C_{\text{pore}}}$$

同様に、放射性  $S_n$  単独での固液分配を考えると、

$$\frac{C_{\text{sol, R}}}{C_{\text{pore, R}}} = \frac{(1 + \alpha) C_{\text{sol, R}}}{(1 + \alpha) C_{\text{pore, R}}} = \frac{C_{\text{sol}}}{C_{\text{pore}}} = K_d$$

よって、放射性  $S_n$ 、非放射性  $S_n$  の混在を考慮した場合の拡散方程式は、次のように表現される。

(支配方程式)

$$\varepsilon R f \frac{\partial C_{\text{pore}}}{\partial t} = D e \frac{\partial^2 C_{\text{pore}}}{\partial x^2} - \frac{\varepsilon R f \lambda}{1 + \alpha} C_{\text{pore}}$$

$\lambda$  : 崩壊定数

$\varepsilon$  : 空隙率

$R f$  : 遅延係数

$D e$  : 実効拡散係数

$C^*$  : 溶解度

$$R f = 1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho K_d$$

この拡散支配方程式は、次の初期条件及び境界条件の下で以下のような解析解を得ることができる。

(初期条件)

$$C_{\text{pore}} = 0 \quad \text{when } t = 0$$

(境界条件)

$$C_{\text{pore}} = C^* \quad \text{at } x = 0$$

(解析解)

$$C_{\text{pore}} = \frac{C^*}{2} \{ F_+(x, t) + F_-(x, t) \}$$

$$F_{+, -}(x, t) = \exp(\pm x \sqrt{(\lambda / \kappa / (1 + \alpha))})$$

$$\times \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2 \sqrt{(\kappa t)}} \pm \sqrt{(\lambda t / (1 + \alpha))} \right\} \quad (\text{複号同順})$$

$$\kappa \equiv D e / (\varepsilon R f)$$

(3) スライス片当たりの  $S_n$  存在量

拡散試験において  $S_n$  の定量分析に供されるベントナイトスライス片は、半径  $r$ 、高さ  $\Delta x$  の円柱形状であるとする。このスライス片に含まれる  $S_n$  の全量  $M_{total}$  [mol/unit] は、次式により算出される。

$$M_{total} = (\text{液相中の } S_n \text{ の存在量}) + (\text{固相中の } S_n \text{ の存在量}) \\ = \varepsilon C_{pore} (\pi r^2 \Delta x) + (1 - \varepsilon) \rho K_d C_{pore} (\pi r^2 \Delta x)$$

ただし、ここで線型の平衡吸着が成り立つことを仮定している。

一方、定量分析の検出限界から、スライス片に含まれるべき  $S_n$  の下限値  $DL$  [mol/unit] が設定できる。ここで、多孔質媒体であるスライス片に含有されている  $S_n$  の液相での存在量と固相での存在量が同時に定量分析可能であれば、

$$M_{total} \geq DL$$

を満たすことが拡散試験実現可能のための条件となる。

6. 1. 3 パラメータ設定

(1) ベントナイトの乾燥密度と実効拡散係数

ベントナイトの乾燥密度と、そのときの  $HTO$ 、 $Cs$ 、 $Tc(VII)$ 、 $Np(V)$ 、 $U(VI)$  の実効拡散係数の測定値(PNC殿提供)との関係を図6-1に示す。

本解析においては、 $S_n$  が neutral species となっていることが予想される場合は  $HTO$  の実効拡散係数を、negative species となっていることが予想される場合は  $Tc(VII)$  の実効拡散係数を代用することとした。

解析においては、 $HTO$  及び  $Tc(VII)$  の実効拡散係数の測定値から、乾燥密度との回帰式を導出して、次のような組合せを用意した。

表6-1 解析に用いた実効拡散係数

乾燥密度 $\rho_d$ [g/cm <sup>3</sup> ]	0.4	0.7	1.0	1.2
実効拡散係数 $D_e$ [m <sup>2</sup> /y] HTO (neutral species)	5.8E-02	2.9E-02	1.5E-02	9.4E-03
実効拡散係数 $D_e$ [m <sup>2</sup> /y] Tc (negative species)	3.8E-03	3.2E-03	2.3E-03	1.8E-03

(2) ベントナイトに関するパラメータ

スライス片半径 :  $r = 1$  [cm]  
スライス片厚さ :  $\Delta x = 0.5$  [mm]  
粒子密度 :  $\rho_{th} = 2.6$  [g/cm<sup>3</sup>]  
空隙率 :  $\varepsilon = 1 - (\rho_d / \rho_{th})$

(3) Sn に関するパラメータ

崩壊定数 :  $\lambda = 2.2$  [1/y] (Sn-113,  $T(1/2) = 115$  days)  
溶解度 :  $C^* = 1E-5$  [mol/m<sup>3</sup>]  
分配係数 :  $K_d = 100,000$  及び  $1,000,000$  [cm<sup>3</sup>/g]  
非放射性/放射性比 :  $\alpha = 4,000$  [-] (total Sn/Sn-113)

(4) 検出限界

RI 法により Sn-113 を定量分析すると仮定した場合, スライス片当たりの Sn の検出下限 DL は次のようになる。

検出限界 :  $DL = 2E-13$  [mol/unit]

#### 6. 1. 4 解析結果

##### (1) S n 空間分布予測

図6-2及び図6-3では、先の解析解を用いて1年後のS nの空間分布を予測した。これらの図から、次の事柄が理解できる。

- ・実効拡散係数の影響が大きい。negative speciesよりは neutral speciesの方が、乾燥密度は小さい方が実効拡散係数が大きくなる。
- ・定量分析の対象となるS nはほとんどが固相に吸着した成分である。
- ・分配係数が大きい場合、ソース近傍での固相存在量は上昇しているが、拡散距離がある程度長い領域ではむしろ減少している。

##### (2) 試験可能条件に関する考察

図6-4及び図6-5の曲線は、先に述べた試験可能条件を満足するために必要な浸漬期間と拡散距離の関係を示している。

現実的な試験を実施するという観点から、浸漬期間及び拡散距離に関して次のような仮定をおくこととする。

①浸漬期間は1年以内に制限

②試験体を切り出し、fittingのために拡散距離は2mm以上必要

図中ハッチングを施した領域が①及び②を満足する試験可能領域であり、先の実線・破線で示された限界曲線がこの領域で共有点を持つ場合に、与えられた測定限界の下で有効な試験ができることになる。

neutral species の場合は試験可能な条件を見出すことが可能である。これに対し、negative speciesでは、現実的な試験期間内で有効なデータを取得することは困難であると予想される。

#### 6. 1. 5 結論

S nの拡散は、特にnegative speciesとなっている場合には、かなり遅いことが予想されるので、より大きな実効拡散係数を期待すべく、試験操作上問題のない範囲で、極力小さな乾燥密度の下で、拡散試験を行うことが望ましい。

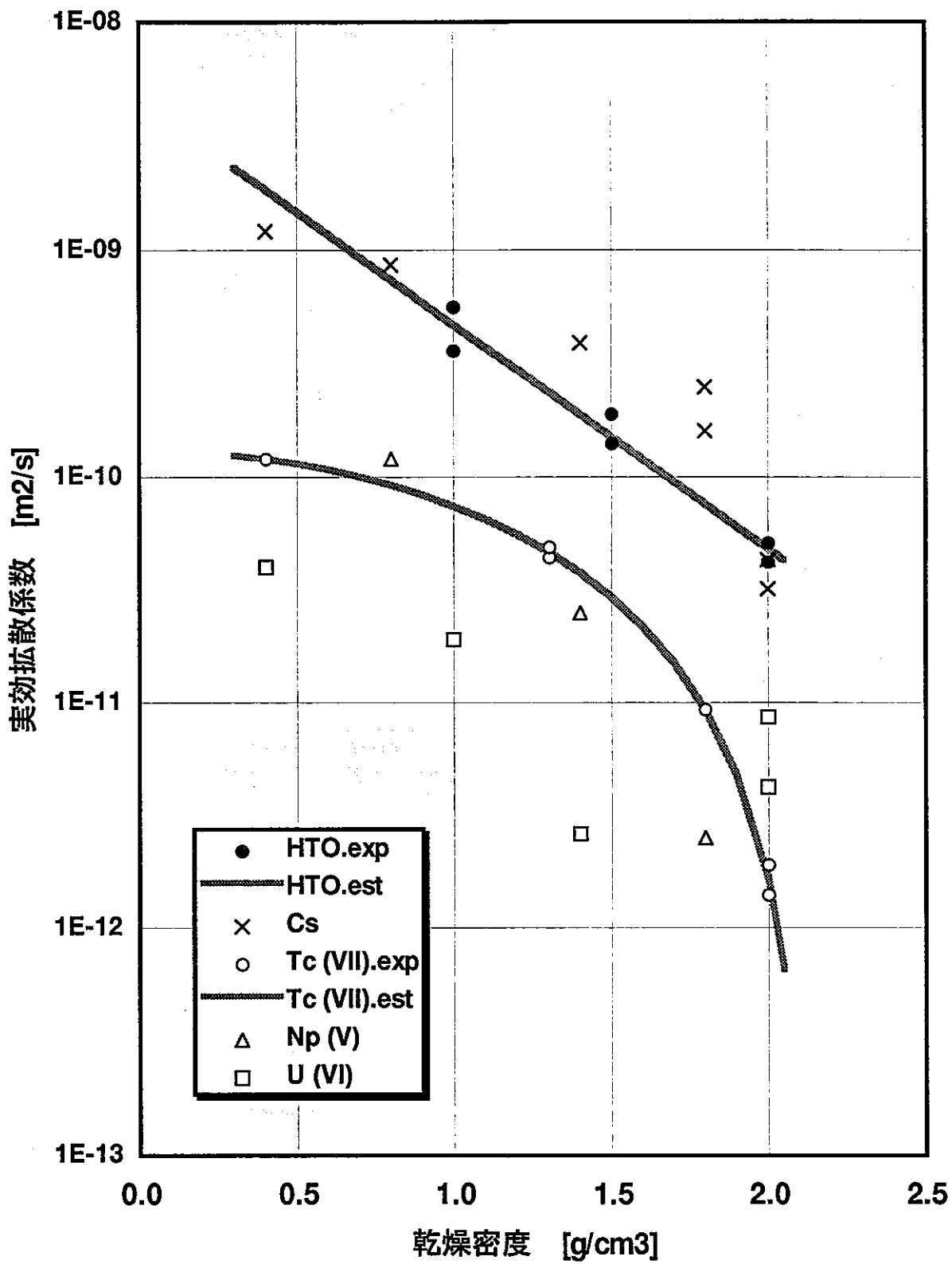


図6-1 乾燥密度と実効拡散係数の関係



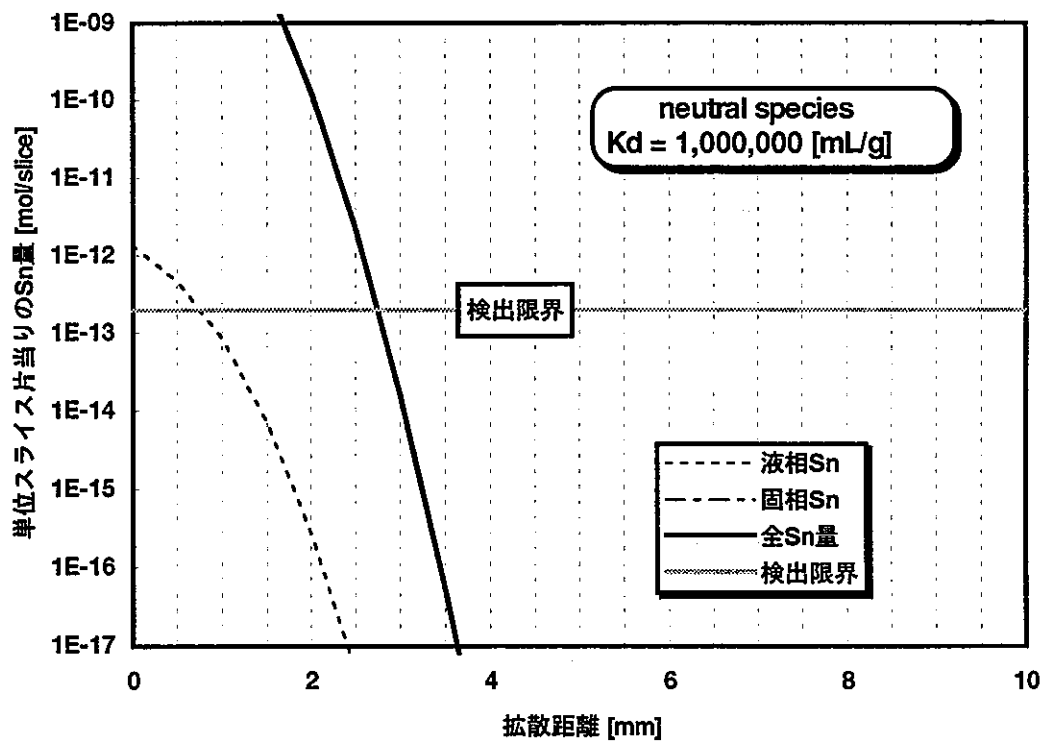
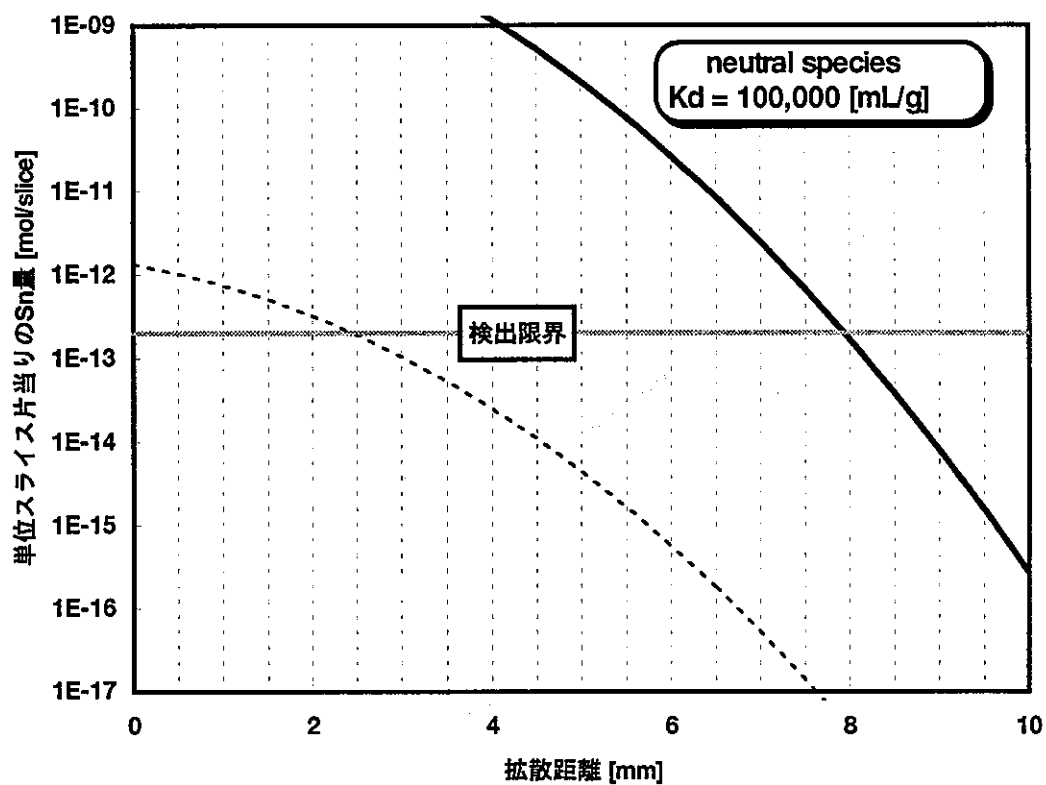


図6-2 neutral speciesの場合の1年経過後のSn分布予測  
(乾燥密度0.4[g/cm<sup>3</sup>]、実効拡散係数5.8E-2[m<sup>2</sup>/y])

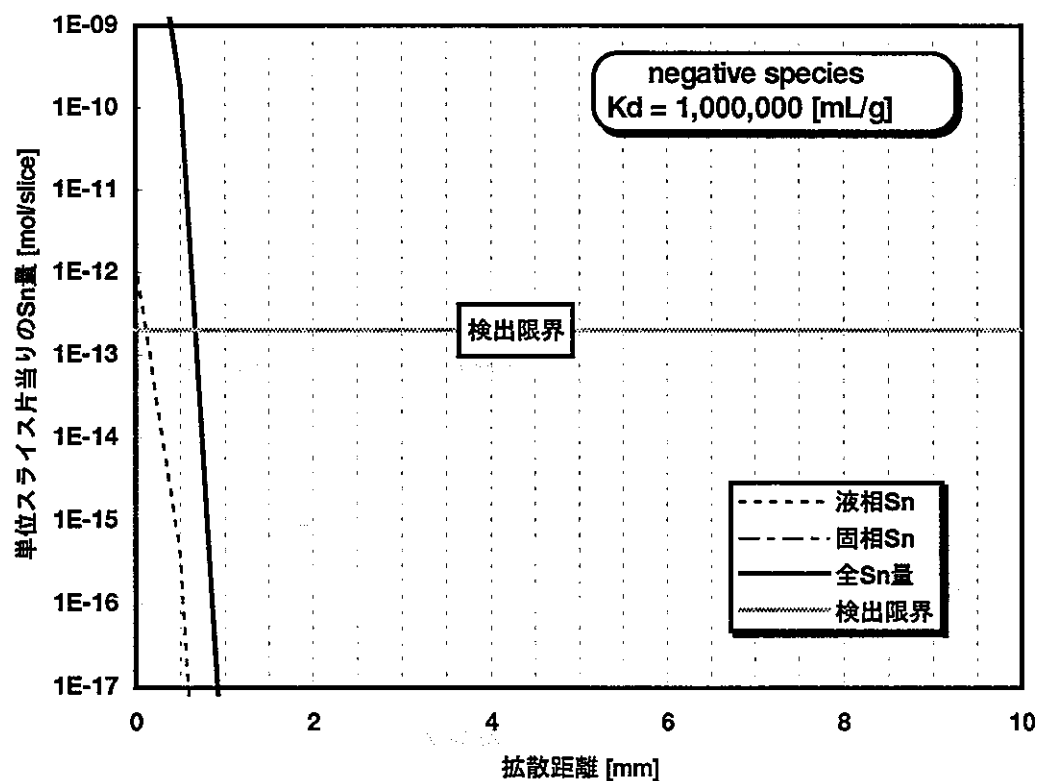
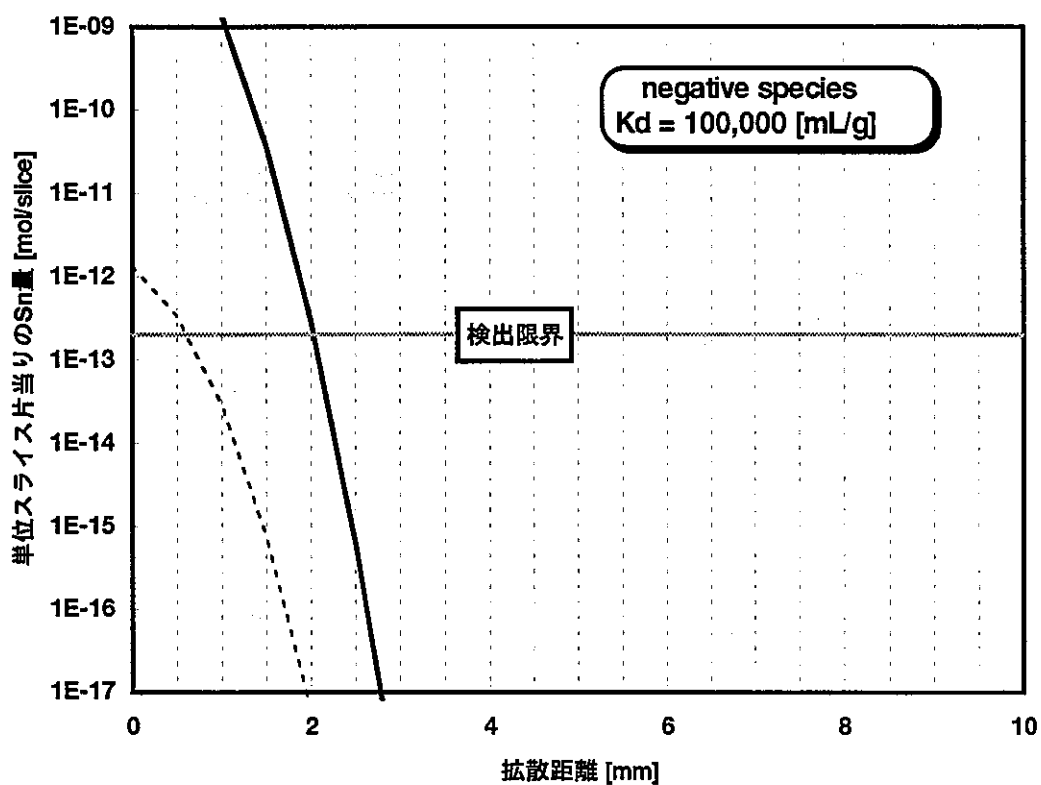


図6-3 negative speciesの場合の1年経過後のSn分布予測  
(乾燥密度0.4[g/cm<sup>3</sup>]、実効拡散係数3.8E-3 [m<sup>2</sup>/y])

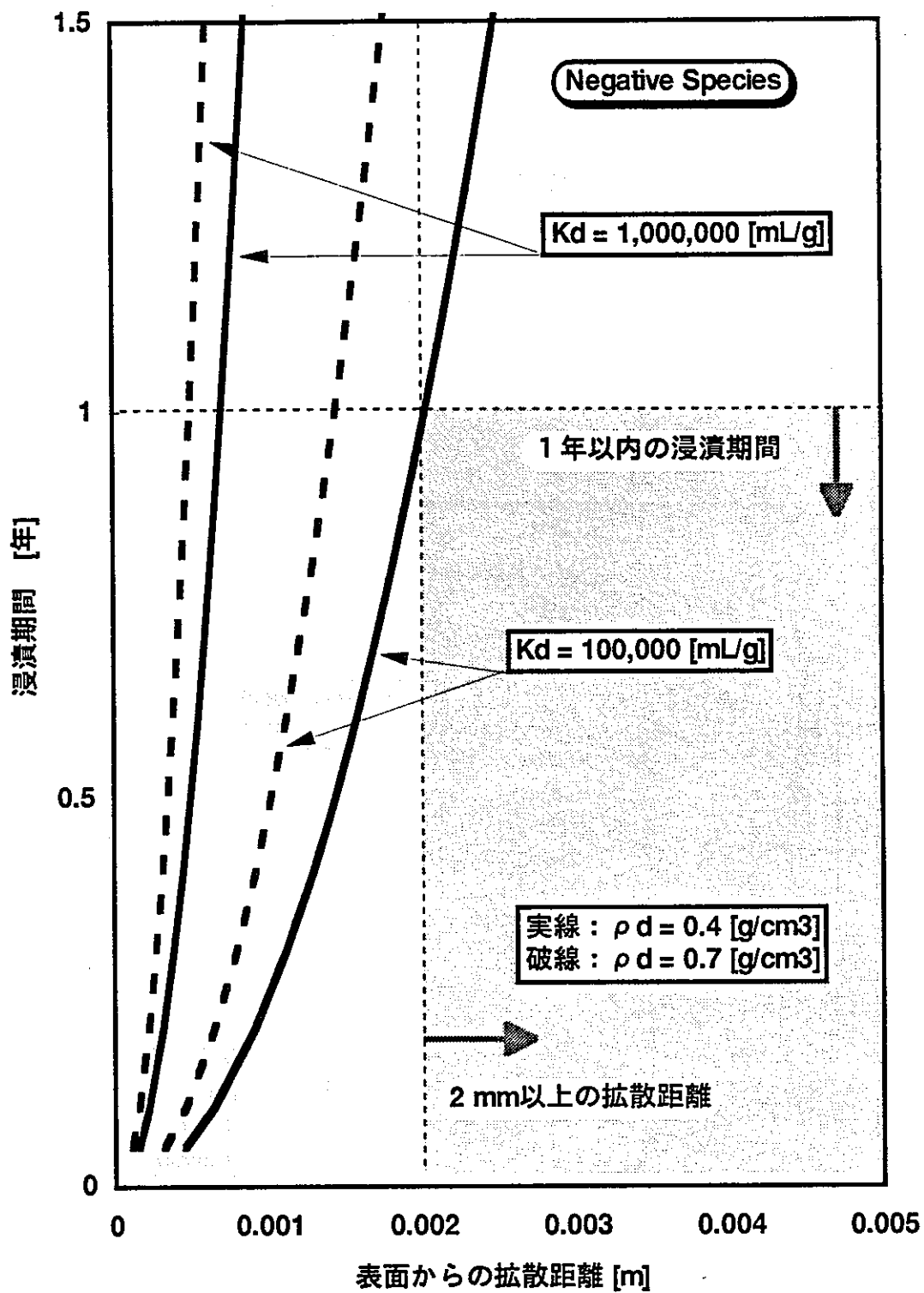


図 6-4 negative speciesの場合の検出限界マップ

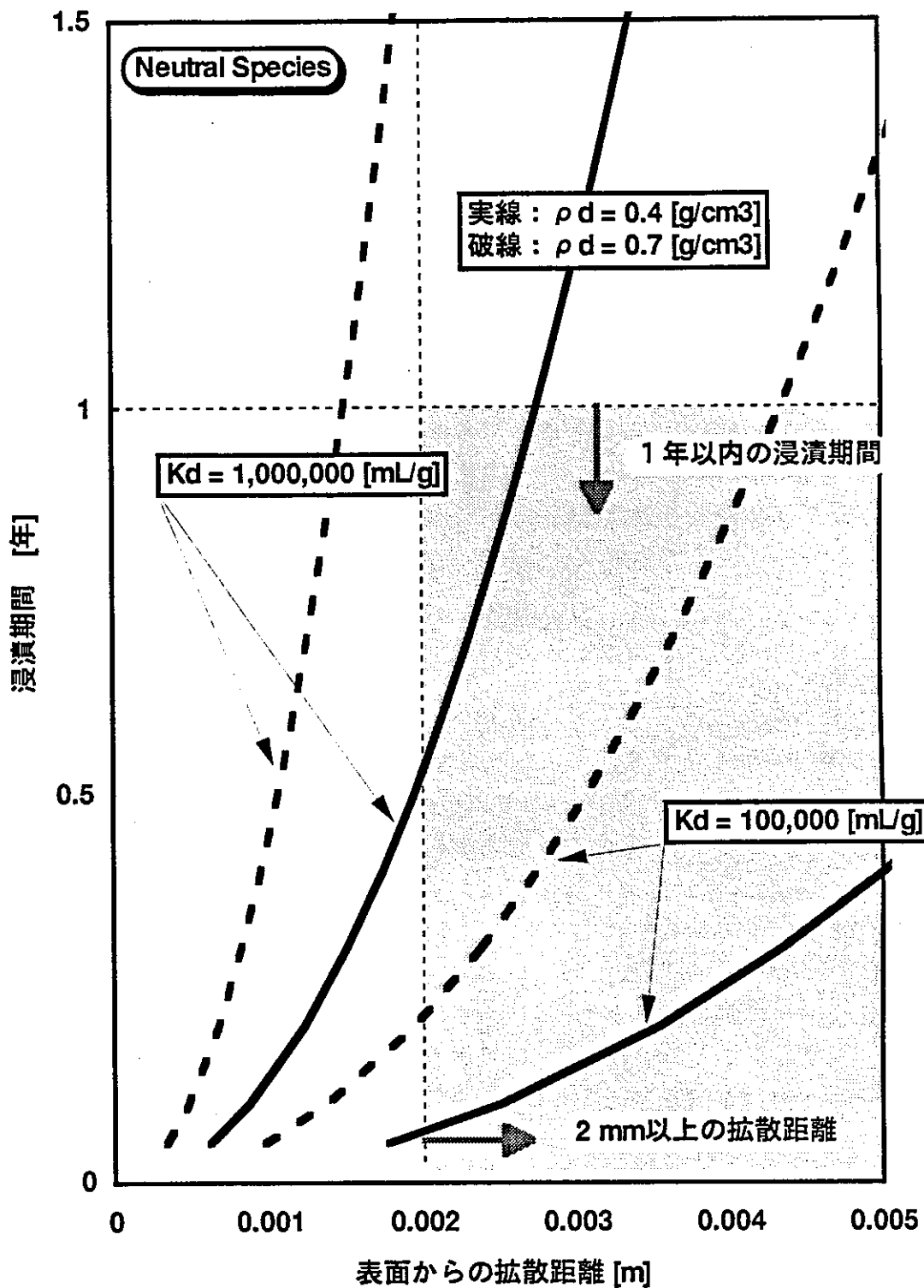


図 6-5 neutral speciesの場合の検出限界マップ

## 6. 2 試験条件

In-Diffusion法により圧密ベントナイト中の $S_n$ の拡散試験を行った。

本試験はアルゴン（99.999%）ベース雰囲気制御グローブボックス内（ $O_2$ 濃度： $<1$ ppm、 $CO_2$ 濃度： $<1$ ppm）で実施した。

カラムに充填するベントナイトの乾燥密度は $0.4g/cm^3$ とし、拡散期間は6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月の3点で行った。試料数は各拡散期間1点につき再現性2回として行った。

## 6. 3 試験方法

### （1）塗布 $S_n$ 溶液の調製

塗布した $S_n$ 溶液は表6-2に示すとおりであった。調整方法は、比放射能 $1.4 \times 10^2$  cpm/molの $S_n$ 溶液(in6M $HCl$ )に10M $NaOH$ を加え、 $S_n$ 沈殿を生成させた。次に試料液をガラスフィルタ(G4)により固液分離を行い、沈殿を回収した。ここに10M $NaOH$ を加えて沈殿物を溶解させ、その溶解液を塗布 $S_n$ 溶液として用いた。塗布量は $25 \sim 50 \mu l$ 程度である。

### （2）試験操作

図6-6に本試験で使用した拡散カラム図を示す。

カラムは2個1組で構成されており、カラムの中には直径20mm、厚さ20mmの円筒形がくり抜かれている。ここに $110^\circ C$ で24時間乾燥させたベントナイトを充填し、カラムを脱気水中で約3週間含水、飽和させた。ベントナイトの含水状態が飽和に達していることの確認はカラムの重量を測定することで行った。含水後、ベントナイトの一端面に $^{113}S_n$ を含む塗布 $S_n$ 溶液（ $53 \mu l$ ）をマイクロピペットを用いて塗布し、2つのカラムを接合させて拡散試験（期間：6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月）を開始した。拡散期間終了後ベントナイトを $0.5mm$ 程の厚さにスライスし、各スライス片を放射能測定し、比放射能から $S_n$ 濃度を求める。 $S_n$ 濃度からプロフィールを作成し、見かけの拡散係数を算出する。現在は拡散試験中である。

表 6-2 塗布 Sn 溶液の調製

		目標とした 調製液	実際の調製液
パ ラ メ ー タ	1試料あたりの添加 Sn 濃度 (mol/l)	$4 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-2}$
	塗布 Sn 溶液の pH	pH12	pH13*
	調製時の比放射能 (cpm/mol) (1995年3月1日現在)	$3.3 \times 10^{12}$	$1.4 \times 10^{12}$
RI 原液中の全放射エネルギー (cpm) (1試料あたりの放射エネルギー) (1995年3月1日現在)		$2 \times 10^7$ ( $3.3 \times 10^6$ )	
1試料あたりの添加 Sn 量 (mol)		$1 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-6}$
1試料あたりの塗布 Sn 量 ( $\mu$ l)		25	53

\* 推定値

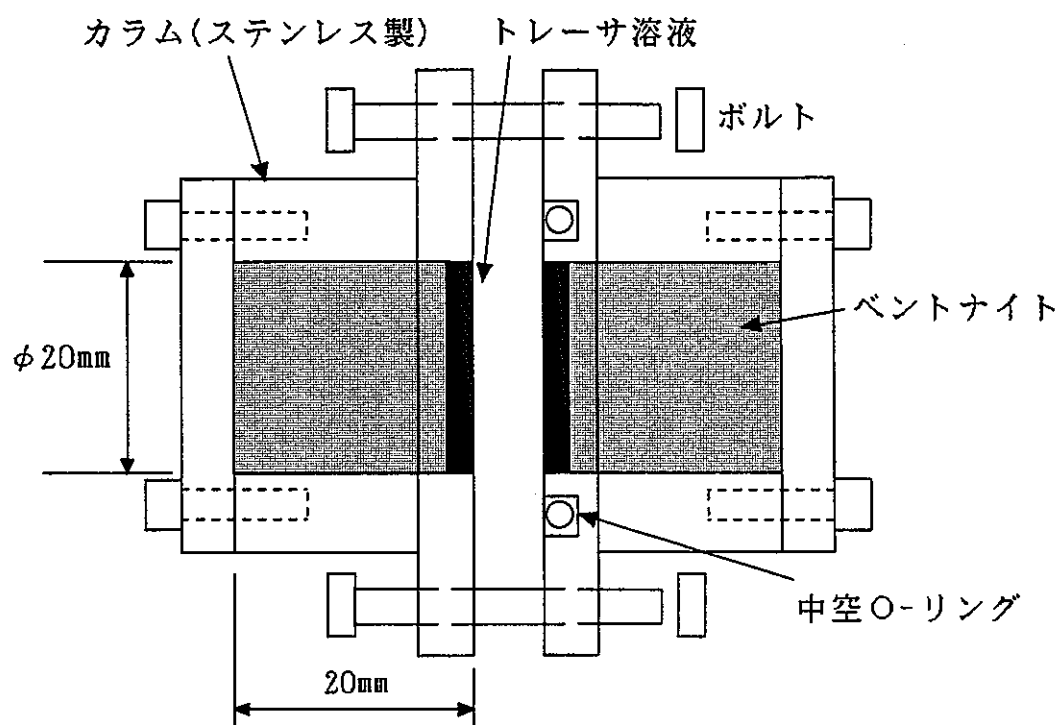


図 6-6 拡散試験用カラム装置

## 7. まとめ

地層処分の安全評価上重要な核種であるSnを用いて、吸着メカニズムの解明を目的として以下の試験を行った。その結果、次のような知見が得られた。

### (1) Snの液中化学種の推定及び熱力学的データの取得

#### ① Snの溶解度

- ・ 0.1M NaClO<sub>4</sub>水溶液： $5 \times 10^{-8}$  mol/l (pH7) ~  $5 \times 10^{-5}$  mol/l (pH10.5)
- ・ ベントナイト平衡水：浸漬期間が不十分なため、pH6の溶解度データは高い値になった。

② 高pH領域におけるSnの溶解度上昇は、 $\text{Sn(OH)}_5^-$ 、 $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$ の存在を仮定することにより、説明できる。

③ 関連する熱力学データとして、以下の数値を得た。

$$\log K_{a,m} = \log[\text{Sn(OH)}_4^0] = -7.46$$

$$\log K_5 = \log \frac{[\text{Sn(OH)}_5^-][\text{H}^+]}{[\text{Sn(OH)}_4^0]} = -7.65$$

$$\log K_6 = \log \frac{[\text{Sn(OH)}_6^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{Sn(OH)}_4^0]} = -17.31$$

(イオン強度補正後)

### (2) ベントナイト、純粋モンモリロナイト、 $\alpha$ -FeO(OH)でのSnの分配係数の取得

	pH6	pH9	pH11
$\alpha$ -FeO(OH)	$2 \times 10^6$	$3 \sim 6 \times 10^6$	$5 \sim 7 \times 10^5$
ベントナイト	$3 \sim 4 \times 10^5$	$1 \sim 2 \times 10^5$	$3 \times 10^4$
純粋モンモリロナイト	$> 2 \times 10^7$	$1 \times 10^4$	$3 \times 10^3$

- ・ アルカリ域において各固相の吸着能力に加成性が見られた。
- ・ 吸着反応は表面錯体反応であることが示唆された。



### (3) 段階的抽出試験

各固相への吸着を、可逆的吸着、弱い吸着、強い吸着に分けて評価した。

	$\alpha$ -FeO(OH)	ベントナイト	純粋モンモリロナイト
可逆的吸着	10%	30%	65%
弱い吸着	60%	50%	20%
強い吸着	30%	20%	15%

$\alpha$ -FeO(OH)、モンモリロナイトを成分とするベントナイトでは、両固相への吸着の加成性が見られた。

### (4) ベントナイト中のSnの支配的吸着メカニズムの推定

- ①各固相への吸着メカニズムとして、イオン交換反応は考えにくい。
- ②各固相への吸着メカニズムとしては、表面錯体生成と何らかの不可逆反応の複数が存在する可能性が示唆された。
- ③モンモリロナイトと $\alpha$ -FeO(OH)では、吸着挙動のpH依存性に相違があり、異なる吸着メカニズムとなっていることが示唆された。
- ④吸着挙動のpH依存性について、ベントナイトはモンモリロナイトと $\alpha$ -FeO(OH)との中間的な特性を示しており、加成性の可能性が示唆された。

### (5) 圧密ベントナイト中のSnの見かけ拡散係数の取得

現在拡散中である。