

水理地球化学的不均質場における物質移行及び
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—

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究内容報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
8	J1281 97-002	97.12.18
<p>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</p>		

1997年3月

日揮株式会社

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

PNC TJ1281 97-002

水理地球化学的不均質場における物質移行及びニア
フィールドにおける F P 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 F P 元素の移行挙動 —

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究内容報告書)

1997年3月

日揮株式会社

1997年 3月

水理地球化学的不均質場における物質移行及びニアフィールドにおける
F P 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F P 元素の移行挙動

池田孝夫*¹、雨夜隆之*²、千葉保*¹

要 旨

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、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。

平成4～7年度の研究では、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ため、Snの溶解度試験、ベントナイト、純粹モンモリロナイト、 α -FeO(OH)へのSnの収着試験、前記各固相へ収着したSnの抽出試験、ニアフィールドにおける岩石への収着試験を行った。その結果から溶解度試験において、より人工バリア環境に近い条件として、強還元性雰囲気下での溶解度データを取得する必要性が抽出された。ベントナイトへの収着挙動については、併せて拡散試験を行い、普遍性に関する知見を得ることとした。

本研究は、重要核種であるSnについて以下の作業を実施し、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。

- (1) In-Diffusion法によるベントナイト中のSnの拡散試験
- (2) Snの吸着挙動へのSn濃度、イオン強度影響評価試験及び吸着挙動のモデル化
- (3) 岩石へのSnの収着試験
- (4) Snの溶解度への共存イオン影響評価試験

*本報告書は、日揮株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号：080D0244

事業団担当部課室及び担当者：東海事業所 環境技術開発部 地層処分開発室 小田治恵

*1 第2事業本部 プロジェクトマネジメント第4部 原子力環境プロジェクトグループ

*2 技術開発本部 大洗原子力技術開発センター 原子力・環境技術開発部

MARCH, 1997

Study Both for Migration in Heterogeneous Permeability/Sorption Field
and for Behavior of FP Migration in Near-Field.

Vol. II Behavior of FP Migration in Near-Field

Takao Ikeda*¹, Takayuki Amaya*², Tamotsu Chiba*¹

Abstract

It is very important to explain the sorption mechanisms of relevant radionuclides, for the performance assessment of geological disposal and for the technical development of engineering barrier system.

In the previous studies 1993-1996, these tests were carried out to understand sorption mechanism of Sn;

- solubility tests
- sorption tests onto bentonite, pure montmorillonite, α -FeO(OH)
- extraction tests from these minerals
- sorption tests onto tuff

As a next step, these tests were carried out regarding Sn in this study;

- diffusion tests(in-diffusion)
- tests for effect of Sn concentration and ionic strength on sorption
- sorption tests onto granite
- tests for effect of coexistent ions on solubility

* Work performed by JGC corporation under contract with Power Reactor and

Nuclear Fuel Development Corporation

PNC Liaison: Geological Isolation Technology Section, Waste Technology

Department Division, Tokai Works, Chie Oda

*1 Nuclear Environmental Project Group, No.4 Project Management Department, No.2 Project Division

*2 Nuclear & Environmental Technology Development Department,

Oarai Nuclear Research Center, Research & Development Division.

目 次

1. はじめに	1
2. 研究計画	4
2.1 研究目的	4
2.2 研究範囲	4
2.3 研究内容	5
2.4 研究期間	6
2.5 研究体制	6
3. In-Diffusion法によるベントナイト中のS _n の拡散試験	7
3.1 試験条件	7
3.2 試験方法	7
3.2.1 塗布S _n 溶液の検討	7
3.2.2 試験操作	7
3.2.3 拡散濃度プロファイルの作成方法	8
3.2.4 放射能の計測	10
3.2.5 解析方法	11
3.3 試験結果と検討	13
3.3.1 ベントナイトの含水状態	13
3.3.2 拡散濃度プロファイル	13
3.3.3 見かけの拡散係数	15
3.4 考察	15
3.4.1 ベントナイト空隙水pHの推定	15
3.4.2 ベントナイトの溶出成分の影響について	18
3.4.3 2相拡散の可能性	19
3.5 解析	19
3.6 まとめ	21
4. S _n の吸着挙動へのS _n 濃度、イオン強度影響評価試験 及び吸着挙動のモデル化	81
4.1 試験条件	81
4.2 試験方法	81
4.2.1 試験操作	81
4.2.2 分配係数値の算出方法	82
4.2.3 S _n ストック溶液と放射能の計測	83
4.3 試験結果	83
4.3.1 ベントナイト平衡水の化学組成	83
4.3.2 分配係数値	83
4.4 まとめ	85
4.5 吸着モデル検討	85
4.5.1 解析の基本的な考え方	85
4.5.2 S _n のFeOOHへの吸着	87
4.5.3 S _n のモンモリロナイトへの吸着	88
4.5.4 S _n のベントナイトへの吸着	89
4.5.5 考察	92
4.5.6 モデル検討まとめ	95

5. 岩石へのS _n の収着試験	125
5.1 試験条件	125
5.2 試験方法	125
5.2.1 試験操作	125
5.2.2 分配係数値の算出法	126
5.2.3 ストック溶液と放射能の計測	127
5.3 試験結果	127
5.3.1 花崗閃緑岩平衡水の化学組成	127
5.3.2 収着試験結果	127
5.4 考察	128
5.4.1 平衡水の化学組成の特徴	128
5.4.2 α -FeOOH、純粋モンモリロナイト、ベントナイト、 凝灰岩との各分配係数値の比較	128
5.5 まとめ	129
6. S _n の溶解度への共存イオン影響評価試験	143
6.1 試験条件	143
6.2 試験方法	143
6.3 試験結果	143
6.4 考察	144
6.5 まとめ	145
参考文献	151

APPENDIX-A	拡散試験におけるS _n 量バランス
APPENDIX-B	花崗閃緑岩の分配係数値取得の確認
APPENDIX-C	アモルファスS _n 固相による未飽和溶解度試験
APPENDIX-D	ベントナイト及び花崗閃緑岩における収着試験でのテフロン容器へのS _n の吸着確認試験

表 リ ス ト

表 3-1	拡散試験条件	22
表 3-2	調製した塗布 S_n 溶液と塗布量	23
表 3-3	放射能計測条件	24
表 3-4	スライス試料の含水率 (拡散 6 ヶ月)	25
表 3-5	スライス試料の含水率 (拡散 9 ヶ月)	26
表 3-6	スライス試料の含水率 (拡散 12 ヶ月)	27
表 3-7	拡散試験結果 (6 M-1)	28
表 3-8	拡散試験結果 (6 M-2)	29
表 3-9	拡散試験結果 (9 M-1)	30
表 3-10	拡散試験結果 (9 M-2)	31
表 3-11	拡散試験結果 (12 M-1)	32
表 3-12	拡散試験結果 (12 M-2)	33
表 3-13	見かけの拡散係数のフィッティング (6 M-1)	34
表 3-14	見かけの拡散係数のフィッティング (6 M-2)	35
表 3-15	見かけの拡散係数のフィッティング (9 M-1)	36
表 3-16	見かけの拡散係数のフィッティング (9 M-2)	37
表 3-17	見かけの拡散係数のフィッティング (12 M-1)	38
表 3-18	見かけの拡散係数のフィッティング (12 M-2)	39
表 3-19	見かけの拡散係数と表面濃度	40
表 4-1	試験条件	96
表 4-2	pH, Eh 調整に用いた試薬量 (還元雰囲気)	97
表 4-3	pH 調整に用いた試薬量 (非還元雰囲気)	98
表 4-4	試料中の主要なイオン濃度	99
表 4-5	購入した RI 原液の仕様	100
表 4-6	S_n ストック溶液	101
表 4-7	ベントナイト平衡水の化学組成	102
表 4-8	ベントナイトの収着試験結果	103
表 4-9	ベントナイトに対する S_n の分配係数値のまとめ	104
表 4-10	吸着試験条件	105
表 4-11	DLM, TLM 解析のための固相データ	106
表 4-12	FeOOH への吸着解析に用いた化学量論係数と平衡定数 (DLM)	107
表 4-13	FeOOH への吸着解析に用いた化学量論係数と平衡定数 (TLM)	108
表 4-14	モンモリロナイトへの吸着解析に用いた化学量論係数と平衡定数 (DLM)	109
表 4-15	モンモリロナイトへの吸着解析に用いた化学量論係数と平衡定数 (TLM)	110
表 4-16	クニゲル V1 の鉱物組成	90
表 5-1	岩石への S_n の収着試験条件	130
表 5-2	pH, Eh 調整に用いた試薬量	131
表 5-3	試料中の主要なイオン濃度	132
表 5-4	購入した RI 原液の仕様	133
表 5-5	S_n ストック溶液	134
表 5-6	花崗閃緑岩の平衡水の化学組成	135
表 5-7	収着試験結果	136
表 5-8	各固相の平衡水の化学組成と分配係数値の比較	137
表 6-1	試験条件	145
表 6-2	SO_4^{2-} 、 Cl^- イオンの影響試験における 試料中イオン強度及び陰イオン濃度	146
表 6-3	溶解度試験における SO_4^{2-} 、 Cl^- の影響試験結果	147

図 リ ス ト

図 3-1	塗布 S n 溶液の調整方法	41
図 3-2	拡散試験操作	42
図 3-3	拡散試験用カラム装置	43
図 3-4	ベントナイト含水時の試料重量変化	44
図 3-5	スライス試料の含水比の変化 (試料 6 M-1)	45
図 3-6	スライス試料の含水比の変化 (試料 6 M-2)	46
図 3-7	スライス試料の含水比の変化 (試料 9 M-1)	47
図 3-8	スライス試料の含水比の変化 (試料 9 M-2)	48
図 3-9	スライス試料の含水比の変化 (試料 10 M-1)	49
図 3-10	スライス試料の含水比の変化 (試料 10 M-2)	50
図 3-11	拡散濃度プロファイル (試料 6 M-1)	51
図 3-12	拡散濃度プロファイル (試料 6 M-2)	52
図 3-13	拡散濃度プロファイル (試料 9 M-1)	53
図 3-14	拡散濃度プロファイル (試料 9 M-2)	54
図 3-15	拡散濃度プロファイル (試料 12 M-1)	55
図 3-16	拡散濃度プロファイル (試料 12 M-2)	56
図 3-17	拡散濃度プロファイルの拡散期間による比較	57
図 3-18	見かけ拡散係数のフィッティング (試料 6 M-1)	58
図 3-19	見かけ拡散係数のフィッティング (試料 6 M-2)	59
図 3-20	見かけ拡散係数のフィッティング (試料 9 M-1)	60
図 3-21	見かけ拡散係数のフィッティング (試料 9 M-2)	61
図 3-22	見かけ拡散係数のフィッティング (試料 12 M-1)	62
図 3-23	見かけ拡散係数のフィッティング (試料 12 M-2)	63
図 3-24	ベントナイト中の核種のみかけの拡散係数の密度依存性	64
図 3-25	みかけの拡散係数の分配係数依存性	65
図 3-26	溶解度から求めたベントナイト空隙水の pH	66
図 3-27	negative species の場合の 1 年経過後の S n 分布予測	67
図 3-28	乾燥密度と実効拡散係数の関係	68
図 3-29	液相化学種を neutral species としたときの濃度分布 (Kd=10mL/g)	69
図 3-30	液相化学種を neutral species としたときの濃度分布 (Kd=100mL/g)	70
図 3-31	液相化学種を neutral species としたときの濃度分布 (Kd=1000mL/g)	71
図 3-32	液相化学種を neutral species としたときの濃度分布 (Kd=10000mL/g)	72
図 3-33	液相化学種を negative species としたときの濃度分布 (Kd=10mL/g)	73
図 3-34	液相化学種を negative species としたときの濃度分布 (Kd=100mL/g)	74
図 3-35	液相化学種を negative species としたときの濃度分布 (Kd=1000mL/g)	75
図 3-36	液相化学種を negative species としたときの濃度分布 (Kd=10000mL/g)	76
図 4-1	試験操作 (還元雰囲気)	111
図 4-2	試験操作 (非還元雰囲気)	112
図 4-3	ベントナイト平衡水における収着試験後の pH と E h の関係	113
図 4-4	分配係数値の pH 依存性	114
図 4-5	FeOOH への Sn の吸着 (D L M)	115

図 4-6	FeOOHへのSnの吸着(TLM)	116
図 4-7	モンモリロナイトへのSnの吸着(DLM)	117
図 4-8	モンモリロナイトへのSnの吸着(TLM)	118
図 4-9	ベントナイトへのSnの吸着(DLM)	119
図 4-10	ベントナイトへのSnの吸着(TLM)	120
図 4-11	異なる吸着種を想定した場合の解析結果	121
図 4-12	K.A.Bond et al.のデータにSOH ₂ -Sn(OH) ₅ を追加した場合のfitting curve	122
図 5-1	岩石へのSnの収着試験操作	138
図 5-2	Cl ⁻ フリーSnストック液作成方法	139
図 5-3	花崗閃緑岩における収着試験後のpHとEhの関係	140
図 5-4	分配係数値のpH依存性	141
図 6-1	試験操作	148
図 6-2	液中Sn濃度に対するSO ₄ ²⁻ イオンの影響	149
図 6-3	液中Sn濃度に対するCl ⁻ イオンの影響	150

写真リスト

写真3-1	拡散試験試料含水状況	77
写真3-2	カラムへのS _n 塗布操作①	77
写真3-3	カラムへのS _n 塗布操作②	77
写真3-4	カラムへのS _n 塗布操作③	78
写真3-5	カラムへのS _n 塗布操作④	78
写真3-6	拡散後の試料（浸漬6ヶ月）	78
写真3-7	使用した試料押し出し治具	79
写真3-8	試料（浸漬6ヶ月）切り出しの状況①	79
写真3-9	切り出した試料（浸漬6ヶ月）のスライス片①	79
写真3-10	切り出した試料（浸漬6ヶ月）のスライス片②	80
写真4-1	ベントナイト平衡水作成時の浸漬状況	123
写真4-2	収着試験試料のE _h 値測定	123
写真4-3	ベントナイト平衡水調製時限外ろ過操作	123
写真4-4	ベントナイト平衡水における収着試験の状態	124
写真4-5	収着試験の浸漬終了時の固液分離操作	124
写真5-1	花崗閃緑岩の平衡水の限外ろ過操作	142
写真5-2	花崗閃緑岩における収着試験浸漬時試料の状態	142

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 9×10^{-9} mol/l、過飽和の場合同pH域で約 5×10^{-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SnO₂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、 5×10^{-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)₅⁻、Sn(OH)₆²⁻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)₄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Snを抽出すると、可逆的吸着約10%、弱い吸着（アモルファス性鉄吸着）約60%、強い吸着（結晶性鉄吸着或いは鉱物化等を含む）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。

平成6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人工バリア材料を対象とした試験・解析を実施した。その結果、Snの溶解度として0.1M NaClO₄水溶液に対して、 5×10^{-8} mol/l (pH7) ~ 5×10^{-5} mol/l (pH10.5) が得られ、高pH領域における溶解度上昇は、 $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ の存在を仮定することによって説明できることが解明された。また、ベントナイト、純粋モンモリロナイト及び α -FeO(OH)に対するSnの分配係数の取得が行われ、アルカリ域において各固相の吸着能力に加成性があること、吸着反応は表面錯体反応であることが示唆された。

更に、ベントナイト、純粋モンモリロナイト及び α -FeO(OH)に対する段階的抽出試験及び支配的収着メカニズムの推定を行い、吸着機構の加成性及び、収着メカニズムがイオン交換反応ではないことが推定された。また、圧密ベントナイト中のSnの拡散挙動試験の予備解析を行った。

平成7年度は、平成6年度研究の継続としてIn-Diffusion法によるベントナイト中のSnの拡散試験を行い、新たなステップとして、人工バリア中の環境を模擬した強還元雰囲気下でのベントナイト模擬空隙水を用いた溶解度試験及び、ニアフィールドにおける移行挙動解明を目的とした、岩石への収着試験を実施した。その結果、海水起源及び天水起源のベントナイト模擬空隙水共に溶解度はほぼ同じで、 $(1.5 \sim 2.0) \times 10^{-6}$ mol/lであった。また、ベントナイト溶出成分が溶解度に影響を与える可能性が示唆された。岩石への収着試験においては、ベントナイトとほぼ同様な分配計数値が得られ($5.3 \sim 9.4 \times 10^5$:pH6, 2.3×10^4 :pH11)、pHの上昇に従って分配係数が減少することが判明した。

本年度は、平成7年度研究の継続としてIn-Diffusion法によるベントナイト中のSnの拡散試験を行い、新たなステップとして、ベントナイトに対するSn

の吸着現象のモデル構築に必要となる、Sn濃度及びイオン強度をパラメータとしたベントナイトへの吸着データの取得を行い、併せて、平成7年度までの研究の結果を受けて、Sn溶解度の補完試験を行った。また、岩石への吸着試験の第2段階として、平成7年度は凝灰岩への吸着試験を行ったが、本年度は花崗岩への吸着試験を行った。

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4～7年度の研究では、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ため、Snの溶解度試験、ベントナイト、純粋モンモリロナイト、 α -FeO(OH)へのSnの収着試験、前記各固相へ収着したSnの抽出試験を行った。さらに、ニアフィールドにおける岩石への収着試験を実施した。ベントナイトへの収着挙動については、併せて拡散試験を行い、普遍性に関する知見を得ることとした。

そこで本研究は、重要核種であるSnについて、

- ①ベントナイト中の見かけの拡散係数を取得する（平成7年度の研究の継続）
- ②ベントナイトへの収着試験を基に、現時点において妥当と考えられる収着モデルを提案する
- ③ニアフィールドにおける岩への収着挙動に関する知見を得る
- ④従来の溶解度試験において、取得されていない必要データを取得することを目的とする。

2. 2 研究範囲

- (1)In-Diffusion法によるベントナイト中のSnの拡散試験
- (2)Snの吸着挙動へのSn濃度、イオン強度影響評価試験及び吸着挙動のモデル化
- (3)岩石へのSnの収着試験
- (4)Snの溶解度への共存イオン影響評価試験

2. 3 研究内容

(1) In-Diffusion法によるベントナイト中のSnの拡散試験

平成7年度の研究の継続として、In-Diffusion法による乾燥密度 $0.4(\text{g}/\text{cm}^3)$ のベントナイト中の拡散試験を実施し、 D_a を取得する。期間は3点(6カ月、9カ月、12カ月)とする。

また、ベントナイト空隙水中での拡散過程における収着挙動を解析し、平成6年度までに得られた静的条件下における収着挙動の推定結果との整合性の比較検討を行う。

さらに、乾燥密度 $1.8(\text{g}/\text{cm}^3)$ の圧密ベントナイト中でのSnの拡散挙動に関する解析を行う。

(2) Snの吸着挙動へのSn濃度、イオン強度影響評価試験及び吸着挙動のモデル化

ベントナイトに対するSnの吸着現象のモデル構築に必要となる、イオン強度及びSn濃度をパラメータとした吸着データ取得を行う。Sn濃度及びイオン強度を変化させた場合の吸着挙動の変化から、解析モデルの構築、確認に資するデータの取得を目的とする。

試験固相はクニゲルV1とし、添加Sn濃度は1種類($10^{-8}\text{mol}/\text{l}$)、イオン強度は1種類(0.1)、pHは3種類(6、9、11)、液固比は1種類、再現性は2回として、還元雰囲気及び非還元雰囲気で同様の試験を行う。

別途、添加Sn濃度を1種類($10^{-6}\text{mol}/\text{l}$)、イオン強度を1種類(0.01)、pHを1種類(11)、液固比を1種類、再現性を2回として、非還元雰囲気の試験も併せて行う。

これまでの関連研究により得られたSnの吸着試験結果を基に、ベントナイト中での的確なモデル化を検討する。

(3) 岩石へのSnの吸着試験

ニアフィールドにおける岩石へのSnの収着挙動に関する知見を得るために、ここでは花崗岩への収着試験を行い、分配係数を取得する。

pHは3点(6、9、11)、イオン強度は1種類(0.1)、液固比は1種類、再現性は2回、期間は1カ月として実施する。固相試料は、動燃事業団殿支

給のものとする。

(4) Snの溶解度への共存イオン影響評価試験

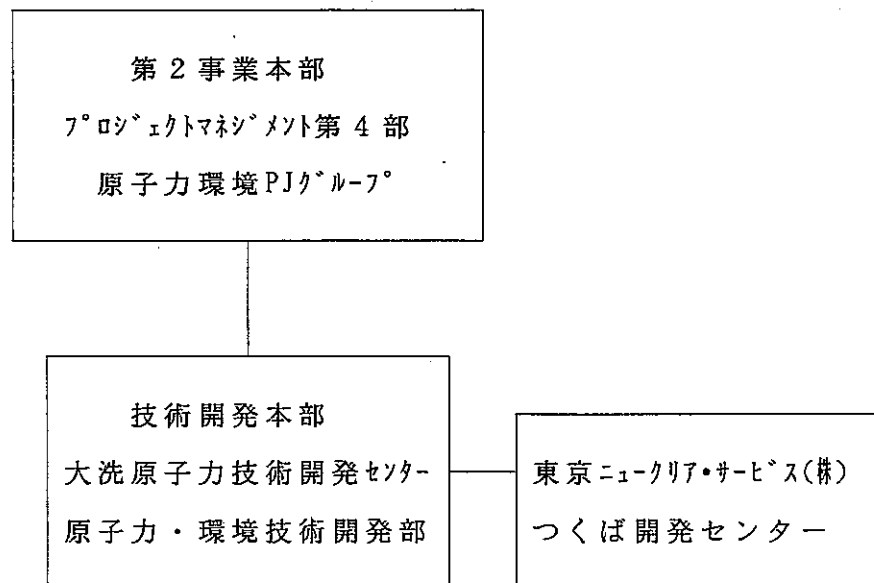
平成6年度までの溶解度試験は、0.1M-NaClO₄水溶液、非還元雰囲気下での試験であったのに対し、より処分環境に近い条件として、平成7年度は、強還元条件のベントナイト空隙水模擬環境下におけるSn溶解度試験を行った。

本年度研究においては、平成7年度までの研究の結果を受けて、Snの溶解度への共存イオン影響評価試験を行う。過飽和溶解度試験は、pHは5～9の範囲で1種類、期間は1種類(3カ月)、再現性は2回として行う。

2. 4 研究期間

平成8年10月1日～平成9年3月17日

2. 5 研究体制



3. In-Diffusion法によるベントナイト中のSnの拡散試験

3.1 試験条件

試験条件を表3-1に示す。カラムに充填するベントナイトの乾燥密度は 0.4g/cm^3 、拡散期間は6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月である。試料数は各拡散期間1点、再現性2回の合計6点で行った。

3.2 試験方法

3.2.1 塗布Sn溶液の検討

In-Diffusion法による拡散試験では、拡散開始位置の境界条件設定方法が2種類ある。カラム表面の核種濃度が核種の拡散によらず一定とする方法と拡散による減少を考慮する方法である。ここでは、ベントナイト間隙水pH(~ 10)におけるSnの低溶解性を考慮して、Snの分析上有利でカラム装置の小型化が容易な前者の飽和溶解度を利用することとした。

カラムに塗布するSn溶液の調製方法を図3-1に示す。0.5 μm フィルタ付きポリエチレン製遠沈管内に、比放射能 $1.5 \times 10^{11}\text{Bq/mol}$ のSn溶液(6MHC1)を入れ、10MNaOHでpH調整を行い、溶液pH=3としてSn沈殿を生成させた。次に5000rpm, 10分間で遠心ろ過分離を行い、沈殿を0.5 μm フィルタ上に回収した。ろ液を廃棄し、0.5 μm フィルタ上の沈殿物を5M NaOHで溶解させ、再度遠心ろ過後そのろ液を塗布Sn溶液とした。調製した塗布Sn溶液のデータを表3-2に示す。塗布Sn溶液の放射能測定から、Sn濃度は $5.5 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ であった。

3.2.2 試験操作

図3-2に拡散試験操作のフローを示す。また、図3-3に本試験で使用した拡散カラム図を示す。

拡散カラムはステンレス製で、直径20mm, 厚さ20mmのものである。110℃で24時間乾燥させたベントナイト(クニミネ工業製クニゲルV1)を乾燥密度 0.4g/cm^3 で充填し、次に脱気水中で約4ヶ月間含水、飽和させた(写真3-1)。ベントナイトの含水状態が飽和に達し

ていることをカラム重量の測定で確認した。含水後、ベントナイトの表面に ^{113}Sn を含む塗布Sn溶液(Sn量として $1.5 \times 10^{-6} \text{mol}$, $31 \mu\text{l}$)をマイクロピペットを用いて塗布し、2つのベントナイトのカラムをお互いにSnの塗布面側を接合させて装置を組み立て、室温で拡散試験(6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月)を実施した(写真3-2~写真3-5)。拡散期間終了後、開封したカラム(写真3-6)を試料取出用治具をセルに装着し(写真3-7)、押し出し用ネジを回転させることによりベントナイトをカラムから押し出し、カッターで0.2mm程の厚さにスライスし、スライス片を回収した(写真3-8~写真3-10)。各スライス片の γ 線放射能を井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンタ(Aloka製ARC-300)で測定し、比放射能を用いてSn濃度を求めた。

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: $<1\text{ppm}$, CO_2 濃度: $<1\text{ppm}$)で実施した。

また、拡散試験終了後試験前の塗布Sn量に対し、試験後のスライス片中Sn量の総和の比を計算しSn量バランスを求めた。その結果についてAPPENDIX-Aに示す。

3.2.3 拡散濃度プロファイルの作成方法

(1) 単位重量中のSn濃度

n番目のスライスの単位重量中Sn濃度($\Delta C_{w,n}$)は、スライスした切片の放射能(ΔA_n)と重量(ΔW_n)及び比放射能(SA)から下式で求められる。

$$\begin{aligned} \Delta C_{w,n} &= \frac{\Delta A_n / SA}{\Delta W_n} \\ &= \frac{\Delta I_n}{\Delta W_n} \quad \dots (3-1) \end{aligned}$$

但し

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta A_n : n \text{ 番目のスライス片中放射能 (Bq)} \\ \Delta W_n : n \text{ 番目のスライス片重量 (g)} \\ S A : \text{計測時の比放射能 (Bq/mol)} \\ \Delta I_n : n \text{ 番目のスライス片中 } S_n \text{ 量 (mol)} \\ \Delta C_{w,n} : n \text{ 番目のスライス片中 } S_n \text{ 濃度 (mol/g)} \end{array} \right.$$

(2) 各切片の位置 γ の決定方法

n 番目のスライス試料の厚さ Δh_n は、スライス試料重量 ΔW_n 、スライス試料みかけ密度 ρ' 、スライス試料断面積 S から下式で求められる。

$$\Delta W_n = \Delta h_n \cdot S \cdot \rho'$$

$$\Delta h_n = \frac{\Delta W_n}{S \cdot \rho'} \quad \dots (3-2)$$

但し

$$\left\{ \begin{array}{l} S : \text{スライス試料断面積 } \{ \pi r^2 (r=1\text{cm}) = 3.14\text{cm}^2 \} \\ \rho' : \text{含水後のベントナイトみかけ密度 } \{ \Sigma W_n / V, (\text{g/cm}^3) \} \\ \Sigma W_n : \text{スライス試料全重量 } \{ \text{含水後のベントナイト重量, (g)} \} \\ V : \text{スライス試料全体積 } \{ \pi r^2 \times 2\text{cm}^H = 6.28\text{cm}^3, (\text{カラム体積}) \} \end{array} \right.$$

各スライス試料の中央をその代表位置とし、位置 $\gamma = 0$ から n 番目のスライス試料の代表位置は、 $(n-1)$ 枚までのスライス試料の厚さの和に n 枚目の厚さの半分を加えたものとした。

$$\gamma_n = \sum_{n=1}^{n-1} \Delta h_n + \frac{1}{2} \Delta h_n \quad \dots (3-3)$$

3.2.4 放射能の計測

(1) 計測方法

表3-3に放射能計測条件を示す。放射能の計測は、 ^{113}Sn - $^{113\text{m}}\text{In}$ の放射平衡状態になる1日($^{113\text{m}}\text{In}$ 半減期1.7時間の10倍)以上放置後、 $^{113\text{m}}\text{In}$ (γ 線エネルギー:0.392MeV、放出比:64%)を測定することにより行った。用いた放射線検出器は、井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンタ(Aloka製、ARC-300)で、最大60分間測定した。

(2) 計数誤差の取扱い

R I 試験において得られる放射能計数が少ないため、計数誤差の取り扱いに留意する必要がある。誤差の取り扱いは下式に従った。

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

ここで

N : 放射能の全計数値

\sqrt{N} : 計数誤差

σ : 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、S n 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。

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

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

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

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

σ_A, σ_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。

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

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。

3.2.5 解析方法

(1) 見かけの拡散係数の求め方

カラムの面密度が一定で、塗布面で均一に沈殿を生じ、カラム内で吸着等による移行遅延がある場合、任意の時間、任意の位置における液相中の S_n 濃度 C (mol/l) は次の一次元拡散方程式で与えられる。

$$\epsilon R_f \frac{\partial C(\gamma, t)}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial \gamma^2} \quad \dots (3-4)$$

$$\frac{\partial C(\gamma, t)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial \gamma^2} \quad \dots (3-5)$$

但し

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \quad : \text{空隙率}[-] \\ R_t \quad : \text{遅延係数} \left(R_t = 1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho K_d \right) \\ \rho \quad : \text{ベントナイト真密度} = 2.7(\text{g/cm}^3) \\ K_d \quad : \text{分配係数}(\text{ml/g}) \\ D_{eff} \quad : \text{実効拡散係数}(\text{m}^2/\text{sec}) \\ D_a \quad : \text{見掛けの拡散係数}(\text{m}^2/\text{sec}) \quad (D_a = D_{eff} / \epsilon R_t) \\ \gamma \quad : \text{拡散源からの距離}(\text{m}) \\ t \quad : \text{経過時間}(\text{sec}) \end{array} \right.$$

初期条件

$$C = 0 \quad (t=0, \gamma > 0) \quad \dots (3-6)$$

境界条件

$$C = C_0 \quad (t > 0, \gamma = 0) \quad \dots (3-7)$$

この解析解は、C r a n k¹⁾により次式で求められる。

$$C(\gamma, t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{\gamma}{2(D_a t)^{1/2}} \quad \dots (3-8)$$

よって単位重量中 S n 濃度 C_w (mol/g) は液相中の S n 濃度 C (mol/l) を使用し、下式で求められる。

$$\begin{aligned} C_w &= \frac{\epsilon R_t C}{\rho} \\ &= \frac{\epsilon R_t C_0}{\rho} \operatorname{erfc} \frac{\gamma}{2(D_a t)^{1/2}} \quad \dots (3-9) \end{aligned}$$

拡散係数 D_0 は、(3-9)式を実験値である拡散濃度プロファイルにフィッティングさせ求めた。

3.3 試験結果と検討

3.3.1 ベントナイトの含水状態

拡散試験開始前のベントナイト含水時のカラム試料の重量変化を図3-4に示す。いずれのカラムにおいても100日以上でほぼ一定になっていることがわかる。この結果からベントナイトの含水が130日間で飽和に達しているものと考えられる。

また、拡散試験終了後、各拡散期間で任意の5または6試料を110℃、5時間乾燥させ、乾燥前後の重量測定を行った。カラムに充填したベントナイトの重量は、グローブボックス内での乾燥重量であるため、含水率(含水重量/湿潤重量×100%)はグローブボックス内で重量測定を行った場合の補正值を乗じて求めた。表3-4～表3-6及び図3-5～図3-10にその結果を示す。含水率の平均は66～68%で、ほぼ均一に含水していることが確認された。

3.3.2 拡散濃度プロファイル

(1) 拡散濃度プロファイルの特徴

各拡散期間終了後のスライス試料について、その重量と放射能濃度から、塗布面からの距離と S_n 濃度を求めた結果を表3-7～3-12に示す。また、その結果を拡散濃度プロファイルとして図3-11～図3-16に示す。

いずれの拡散濃度プロファイルにおいても、その特徴は3種類あることがわかった。すなわち、

- ① 塗布面から0.2cm付近までの間で S_n 濃度が $0.5 \sim 1 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ から $3 \times 10^{-7} \text{mol/g}$ へ1オーダー以上急激に低下する部分。
- ② 0.2cm付近以降1.6cm付近までの間で、0.2cm付近から終端に近づくにしたがい S_n 濃度が $3 \times 10^{-7} \text{mol/g}$ から緩やかに低下する部分。

③拡散距離1.6cmから終端までの間で、逆に終端に近づくにしたがい、わずかにS_n濃度が上昇する部分。

ここで①②の拡散濃度プロファイルに対し、2種類の解釈ができる。一つは2相拡散であるとする解釈、もう一つは表面から0.2cmは塗布したS_n溶液のしみ込みであり0.2cm以降が本来の拡散濃度プロファイルであるとする解釈である。

本試験では、ベントナイト表面で塗布した核種を沈殿させる通常用いられている手法を採用した。この手法は、ベントナイトのpH緩衝性を利用したものである。今回十分量のS_n沈殿を確保するため、塗布溶液pHをかなり上げる必要があった。塗布したS_n溶液はpH13の高アルカリ液である。このpH域ではベントナイト中不純物のSiO₂は容易に溶解する。その結果空隙率が増え、その空隙を通してS_nがカラム表面から内部へ幾分しみ込むことが予想される。同時に高濃度のS_nを溶存したpH13のアルカリ液はベントナイトとの反応により徐々にpHを消費し、S_nは未飽和状態から飽和状態になる。そのため、後者の解釈を採用し、S_nはカラム内を塗布面から0.1~0.2cmしみ込んだ後沈殿し、それ以降は拡散したものと考えた。

また、③の濃度プロファイルについては次のことが考えられる。1つはベントナイトをカラムから押し出してスライスする際に放射能のコンタミから生じるものとする場合、もう1つは、S_nの拡散移行方向（正の方向）に対してカラムの端面でせき止められ、端面に到達したS_nが負の方向に移動しようとして滞留することから生じるものとする場合である。前者の場合、カラムの端面に近づく程S_n濃度が高くなっているため、コンタミの影響とは考えにくい。後者の場合、S_n濃度が端面付近で高くなっていることはS_nが濃縮されていることを意味しており、これはS_nの正の方向への濃度勾配による拡散が端面付近で負の方向への移動時に生じる滞留または吸着による現象を示唆しているものと考えられる。

(2) 拡散期間の影響

拡散濃度プロファイルに対する拡散期間の影響を調べるため、図3-17に拡散期間6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月の結果をプロットし比較した。拡散期間による相違がわずかに認められたのは、塗布面から0.2cmまでの間の部分であり、拡散期間6ヶ月試料と比べて9ヶ月、12ヶ月の試料で、 3×10^{-7} mol/gに達する拡散距離がやや長くなることがわかった。また、

終端付近の部分では、Sn濃度の上昇が共通して認められた。

3.3.3 みかけの拡散係数

(1) みかけの拡散係数の算出

3.3.2の拡散濃度プロファイルの解釈に基づき、塗布表面からの距離0.2cm付近の位置から(3-7)式の境界条件で拡散現象が開始するものと考え、(3-9)式にしたがいフィッティングさせ、見かけの拡散係数を求めた。

このときの境界条件を以下に示す。

$$C_w(\gamma=0) = \frac{\epsilon R_f C}{\rho} = 2.1 \sim 3.3 \times 10^{-7} \text{ mol/g} \quad \dots (3-10)$$

$C_w(\gamma=0)$ には図3-11～図3-16に示される拡散濃度プロファイルの中から、塗布面から約0.2cm付近のSn濃度の最大値を採用した。

拡散距離1.2cm位までの実験値と計算値(C_w)とのフィッティングを最小二乗法にて行った。そのフィッティング結果を表3-13～表3-18、図3-18～図3-23に示す。各拡散期間の試料の見かけの拡散係数は6ヶ月では $4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 、9ヶ月では $3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 、12ヶ月では $2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ が得られた。拡散係数は、拡散期間とともに若干減少する傾向にあるが、これは誤差範囲の変動で、同じ値とするのが妥当と思われる。得られたSnの見かけの拡散係数を他の核種と比較を行った。ベントナイト中での核種のみかけの拡散係数の密度依存性を調べた図を図3-24²⁾に示す。得られたSnの見かけの拡散係数はZrの値とほぼ同じで、Csの値($\sim 2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$)より小さく、Am($\sim 2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$)の値より大きい。

3.4 考察

3.4.1 ベントナイト空隙水pHの推定

拡散開始位置での空隙水中のSn濃度と溶解度のpH依存性を使用して、拡散開始位置でのベントナイト空隙水pHの推定を試みた。但し、ここでは含水後のベントナイト見かけ密

度(ρ')を計算値で示すこととする。

(3-10)式は、($\rho' = \epsilon + (1 - \epsilon) \rho$)と($R_f = 1 + (1 - \epsilon) \rho K_d / \epsilon$)を用い下式で表すことができる。

$$C_w(y=0) = \frac{\epsilon R_f C_0}{\rho'} = \frac{\epsilon + (1 - \epsilon) \rho K_d}{\epsilon + (1 - \epsilon) \rho} C_0$$

$$= \frac{(0.85 + 0.405K_d)}{1255} C_0 = 2.1 \sim 3.3 \times 10^{-7} \text{ mol/g} \dots (3-11)$$

但し

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho : \text{ベントナイト真密度} (=2.7\text{g/cm}^3) \\ \rho' : \text{含水後のベントナイトみかけ密度} [=1.255\text{g/cm}^3 (=1255\text{g/l})] \\ \epsilon : \text{空隙率} [-] = 1 - 0.4 / 2.7 = 0.85 \end{array} \right.$$

よってベントナイト中の K_d が得られれば、 C_0 を求めることができる。

一方、 D_a と K_d には下記の関係がある。

(3-5)式から

$$D_a = \frac{D_{eff}}{\epsilon R_f} = \frac{1}{R_f} \cdot \frac{\delta}{\tau^2} D_0$$

$$= \frac{\epsilon}{\epsilon + (1 - \epsilon) \rho K_d} \cdot \frac{\delta}{\tau^2} D_0 \dots (3-12)$$

但し

$$\left\{ \begin{array}{l} D_0 : \text{自由水中の拡散係数 (一定)} \\ \delta : \text{収れん度 (一定)} \\ \tau^2 : \text{屈曲度 (一定)} \end{array} \right.$$

平成6年度研究³⁾で求めたベントナイトへのSnの K_d 値は、ベントナイトカラム中で予想されるpH範囲(中性~弱アルカリ域)において $K_d \gg 100 \text{ ml/g}$ であり、(3-12)式は $\epsilon = 0.85$ 、

$\rho = 2.7\text{g/cm}^3$ を代入し近似的に下式で表される。

$$D_a = \frac{0.85}{(0.85 + 0.405Kd)} \cdot \frac{\delta}{\tau^2} D_o$$

$$\cong \frac{0.85}{0.405Kd} \cdot \frac{\delta}{\tau^2} D_o \quad \dots (3-13)$$

(3-13)式から $D_a \propto 1/Kd$ が導かれる。図3-25に核種としてウランを用いたときのいくつかの条件下における D_a と Kd の関係⁴⁾を示す。ウランもSn同様アルカリ域でアニオンとして存在するため、大概ではあるが、本関係を適用できるものと仮定した。これによれば本研究で求められた $D_a = 4 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ では、 Kd が $10 \sim 100 \text{ml/g}$ に対応している。

以上の検討から、拡散開始位置でのSn濃度は下式で推定される。

$$C_o(\gamma=0) = \frac{1255}{(0.85 + 0.405Kd)} C_w(\gamma=0)$$

$$\cong 6 \times 10^{-7} \sim 8 \times 10^{-5} (\text{mol/l}) \quad \dots (3-14)$$

但し

$$\left\{ \begin{array}{l} C_w(\gamma=0) = 2.1 \sim 3.3 \times 10^{-7} \text{mol/g} \\ Kd \cong 10 \sim 100 \text{ml/g} \end{array} \right.$$

表3-19に見かけの拡散係数と表面濃度を示す。表面濃度は、拡散期間に関係なくほぼ同じ値となった。前述の平成6年度研究³⁾で $Kd \gg 100 \text{ml/g}$ が求められており、 Kd が 100ml/g 以上の場合 C_o はさらに小さな値となる。よって、拡散開始位置においてSn濃度は $8 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 以下であると推定される。本推定結果を平成6年度研究³⁾で得た溶解度とpHの関係に対応させた結果を図3-26に示す。拡散開始位置におけるpHは、10.6以下であることが推定される。

ただし、上記推定には例えば、図3-25、図3-26の関係が成立することを仮定していることに留意する必要がある。よってこの関係を明らかにすることにより、さらに詳細な検討が

可能となる。

3.4.2 ベントナイトの溶出成分の影響について

みかけの拡散係数 $4 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ から図3-24を用いてKd値を求めると、 $Kd=10^1 \sim 10^2$ ml/gとなった。一方、平成6年度研究³⁾ではバッチ試験で得られたKd値はpH9付近で 10^5 ml/gであり、拡散試験から推測されたKd値と比較して3桁程大きく評価されている。この理由は現時点で明らかではないが、ベントナイト溶出成分が影響している可能性がある。

拡散試験ではベントナイト4gに対し、含水約8.5mlで液固比の条件が2.1ml/gであるのに対し、バッチ試験では表4-1に示すようにベントナイト10mgに対し液量100mlで、液固比が10000ml/gであり、液固比は5000倍の差がある。

平成7年度研究⁵⁾の溶解度試験では、中性～弱アルカリ域においてベントナイト成分を含む溶液でSnの溶解度が増加したことから、ベントナイト成分によりSnコロイドが生成したと考えられる現象が生じた。又平成6年度研究³⁾のKd試験では、中性域においてモンモリロナイトよりもベントナイトのKdが小さいことから、ベントナイト成分によりモンモリロナイトへの吸着性が減少したと考えられる現象が生じた。もしベントナイト溶出成分中に、Snコロイドの形成に関与し、吸着性を減少させる原因物質があるとするれば、5000倍の液固比の相異は著しいKd値の相異をもたらすものと考えられる。

又、このベントナイト溶出成分は、固相に吸着した核種の脱着性にも影響している可能性がある。図3-18～図3-23で描かれたSn拡散濃度プロファイルは非常に良く(3-8)式でフィッティングできている。(3-4)式を基本とするこの式は、固相と液相中の核種濃度に瞬時分配平衡が成り立つことを前提としたものである。一方、平成5年度研究⁶⁾でベントナイトに吸着したSnの一部は非可逆吸着していることが段階的抽出法により推定された。もし固相-核種吸着反応で非可逆性があれば瞬時分配平衡は成り立たず、その結果うまくフィッティングできなくなる可能性があるが、実際は前述のように非常に良くフィッティングできた。非可逆吸着を考慮した拡散プロファイルの予測計算は現状ではできないが、この傾向は、ベントナイト溶出成分により非可逆性がなくなったことを示唆するものかもしれない。

ベントナイト溶出成分が核種の溶解度、吸着／脱着特性に影響を与えるとする上記検討はいくつかの仮定の上に成り立っており、現状では十分に証明されたものではない。

しかし、拡散試験とバッチ試験で求められるKd値には核種によって2桁相異なることは知られており⁷⁾、空隙水化学分野の一層の研究進展が望まれる。

3.4.3 2相拡散の可能性

「3.3.2」では、表面から0.1cmは増加した空隙を通してSnがしみ込むとした。しかし、2相拡散の可能性も考えられる。平成7年度研究⁵⁾では、 $Kd=10^5$ ml/gでSnがアニオンとして存在するときの拡散濃度プロファイルを計算で求めている(図3-28)。本カラム試験はこの予察解析結果を踏まえて実施したものであり、それによれば予想される拡散濃度プロファイルは、表面から0.1cmまでの拡散濃度プロファイルとほぼ同一である。このときの拡散係数は約 10^{-14} m²/sで、図3-24によればAmと同程度である。

表面から0.1cm以降の拡散については、ベントナイト成分で生成したSnコロイドによるものと考えることができる。今回のカラム試験では、ベントナイトの乾燥密度は 0.4 g/cm³で非常に小さく、ベントナイト膨潤によるフィルトレーション効果があまり期待できないことから、Snコロイドが移行しやすくなったとも考えられる。

以上のように、2相拡散の可能性はあるが、表面から0.1cmまでの拡散プロファイルが、バッチ試験で得たKdを用いた予察解析結果に合致することは、カラム試験で求められるKdがバッチ試験のそれより2桁違いに低いことと矛盾している。2相拡散の有無を明らかにするためには、ベントナイトの乾燥密度をフィルトレーション効果が期待できる密度(ex 1.0 g/cm³)⁸⁾での拡散試験を行う方法が有効と思われる。

3.5 解析

本研究で行うIn-Diffusion法による拡散試験については、「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)」において、解析解による濃度分布予測あるいは検出限界判定を行った。ここでは、同様の解析手法により、今回の試験条件である乾燥密度 0.4 g/cm³及び乾燥密度 1.8 g/cm³の条件におけるSnの拡散濃度プロファイルを、解析により求めた。

解析手法は上記研究の通りであり、ここでは繰り返さない。主な仮定は、1次元半無限体系($0 < x < \infty$)であることと、溶解度制限成立による濃度固定の内側境界条件である。

解析条件は、本試験条件及び今後の試験条件を勘案して、以下の通りとした。

- ・乾燥密度：0.4, 1.8 [g/cm³]
- ・分配係数：10, 100, 1000, 10000 [mL/g]
- ・拡散期間：6, 9, 12 [month]

乾燥密度は、解析においては、空隙率を設定するための直接の入力パラメータであると同時に、実効拡散係数を設定するためのパラメータとしても用いられる。図3-28に示すように、核種により多少の相違はあるが、ベントナイトの乾燥密度の増加とともに実効拡散係数は減少する。これまでの一連の研究から明らかのように、S_nは中性領域ではneutral species (Sn(OH)₄⁰) が、アルカリ領域ではnegative species (Sn(OH)₃⁻, Sn(OH)₂²⁻) が主要液相化学種となることが示されている。拡散試験において、S_nがどのような存在形態で物質移動を行っているのかを確認することは困難であり、拡散解析においても、neutral/negativeの2つのケースを想定した。neutral speciesの場合は、HTOとのアナログから、negative species の場合は、Tc (VII) (TcO₄⁻と推測される) とのアナログから、それぞれの試験データからの回帰式によって、各乾燥密度における実効拡散係数を設定した。設定値は次の通りである。

	(neutral speciesの場合)	(negative speciesの場合)
($\rho=0.4$ g/cm ³)	1.83×10^{-9} [m ² /s]	1.20×10^{-10} [m ² /s]
($\rho=1.8$ g/cm ³)	7.60×10^{-11} [m ² /s]	9.30×10^{-12} [m ² /s]

分配係数については、バッチ試験では10⁵ ~ 10⁶ [mL/g]という大きな数値が得られていたが、先に示したように拡散試験とのフィッティングで求めた見かけの拡散係数からは、10~1000 [mL/g]程度のより小さな数値が示唆されている。このように分配係数の絶対値についてはまだ不確定要因が多いことから、解析においては変動範囲を大きくとった。

拡散期間については、試験条件に合わせて設定した。

neutral speciesとしたときの解析結果を図3-29~図3-32に、negative speciesとしたときの解析結果を図3-33~図3-36に示す。

前項に述べたように、ベントナイト間隙水のpHとしては、10程度の数値となることが示唆されている。このpH領域ではS_nはSn(OH)₃⁻またはSn(OH)₂²⁻として存在することから、negative speciesの解析結果の方が、種々の考察の対象としてより適していると考えられる。

上記の一連の図では、2種類の乾燥密度設定の相違を常に対比させながら、解析結果を示している。これらの図から理解されることは、分配係数が大きいほど、これら2種類の乾燥密度によるプロファイルの相違が大きくなる、という点である。したがって、今後乾燥密度 $1.8[\text{g}/\text{cm}^3]$ での拡散試験を計画する際、分配係数が大きいことが予想される場合には特に、 S_n の拡散速度が遅くなるため、定量性を向上させるための工夫が求められる。

今回の拡散試験で注意しなければならない点は、例えば図3-17に顕著に示されているように、6ヶ月、9ヶ月及び12ヶ月の拡散期間による濃度分布の相違が認められないという点である。解析においては、 S_n の拡散速度が遅いことを予想して、半無限体系における非定常解析を行ったが、同図の拡散プロファイルを見る限りは、定常解析の方が適しているように見える。

Through-Diffusion法ならともかく、In-Diffusion法において定常解析を行うための合理的な条件設定を行うことは難しいが、今回の拡散試験結果は、有限体系での定常解析の可能性を示唆しているのかもしれない。

3.6 まとめ

乾燥密度 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ のベントナイトカラム中で S_n の拡散試験を実施し検討した内容を以下にまとめる。

- ①みかけの拡散係数は $2\sim 4\times 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$ を得た。
- ②拡散期間6ヶ月、9ヶ月12ヶ月では拡散濃度プロファイルに明確な変化は見られなかった。
- ③ベントナイトの空隙水pHは、10.6以下である可能性が示唆された。
- ④ベントナイト溶出成分が S_n のベントナイトへの吸着/脱着特性を減じることが示唆された。
- ⑤解析において、分配係数が大きいほど、乾燥密度の相違による拡散挙動の差異が大きくなる。

表3-1 拡散試験条件

ベントナイト	クニゲルV1 (クニミネ工業製)
乾燥密度	0.4 g/cm ³
拡散試験期間	6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月
試料数	6点 (2点×3期間)

表3-2 調製した塗布Sn溶液と塗布量

		デ ー タ
塗 布 S n 溶 液	Sn濃度 (mol/l)	5.0×10^{-2}
	p H	pH13 ^{*1}
	比放射能(Bq/mol)	1.5×10^{11}
	全放射能(Bq) (1試料あたりの放射能)	1.4×10^6 (2.3×10^5)
1試料あたりの塗布Sn量 (mol)		1.5×10^{-6}
1試料あたりの塗布容量 (μ l)		31 ^{*2}

*1 推定値

*2 Snの塗布量(μ l/1試料) =
$$\frac{\text{添加Sn量 (mol/1試料)}}{\text{Sn濃度 (mol/l)}}$$

表3-3 放射能計測条件

放射線検出器の種類	井戸形NaI(Tl) シンチレーションカウンタ Aloka製 ARC-300
バックグラウンド	14.2 cpm
測定時間	90 分間
検出限界計数率 (DL)	1.7 cpm

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

t_s, t_b : 試料及びバックグラウンドの測定時間 (90分)

nb : バックグラウンド計数率 (14.2cpm)

表3-4 スライス試料の含水率（拡散期間:6ヶ月）

試料No	切出 試料 No	塗布面か らの距離 (cm)	切出し時重 量(A) (g)	乾燥重量* ¹ (B) (g)	含水重量 (C=A-B) (g)	含水率 (=C/A×100) (%)	平均* ² (%)
6M-1	20	0.371	0.078	0.026	0.052	66	66
	30	0.569	0.068	0.024	0.044	64	
	40	0.765	0.072	0.031	0.041	56* ³	
	50	0.977	0.072	0.023	0.049	68	
	60	1.477	0.177	0.054	0.123	69	
6M-2	20	0.422	0.063	0.022	0.041	65	66
	30	0.634	0.068	0.023	0.045	66	
	40	0.853	0.063	0.021	0.042	66	
	50	1.062	0.084	0.028	0.056	66	
	60	1.836	0.033	0.010	0.023	69* ³	

* 1 (切り出し試料を110℃で5時間乾燥した後の重量) × (グローブボックスで乾燥させた場合の補正值(1.033))を示す。

* 2 *3のデータを除く

表3-5 スライス試料の含水率（拡散期間:9ヶ月）

試料No	切出試料No	塗布面からの距離 (cm)	切出し時重量(A) (g)	乾燥重量* ¹ (B) (g)	含水重量 (C=A-B) (g)	含水率 (=C/A×100) (%)	平均* ² (%)
9M-1	1 0	0.207	0.084	0.027	0.057	67	68
	2 0	0.421	0.071	0.022	0.049	69	
	3 0	0.629	0.069	0.022	0.047	68	
	4 0	0.840	0.055	0.018	0.037	68	
	5 0	1.052	0.066	0.019	0.047	71* ³	
	5 9	1.792	0.489	0.143	0.346	70* ³	
9M-2	1 0	0.201	0.060	0.020	0.040	67	68
	2 0	0.400	0.071	0.022	0.049	69	
	3 0	0.600	0.068	0.019	0.049	72* ³	
	4 0	0.801	0.064	0.020	0.044	69	
	5 0	0.995	0.066	0.019	0.047	71* ³	
	6 0	1.491	0.174	0.051	0.123	70	

* 1 (切り出し試料を110℃で5時間乾燥した後の重量) × (グローブボックスで乾燥させた場合の補正値 (1.033)) を示す。

* 2 *3のデータを除く

表3-6 スライス試料の含水率 (拡散期間:12ヶ月)

試料No	切出試料No	塗布面からの距離 (cm)	切出し時重量(A) (g)	乾燥重量* ¹ (B) (g)	含水重量 (C=A-B) (g)	含水率 (=C/A×100) (%)	平均* ² (%)
12M-1	10	0.209	0.084	0.027	0.057	67	68
	20	0.409	0.068	0.021	0.047	69	
	30	0.618	0.072	0.022	0.050	69	
	40	0.823	0.071	0.022	0.049	69	
	50	1.027	0.059	0.020	0.039	66	
	60	1.525	0.178	0.052	0.126	70* ³	
12M-2	10	0.226	0.070	0.026	0.044	63	67
	20	0.424	0.073	0.021	0.052	71* ³	
	30	0.627	0.069	0.023	0.046	66	
	40	0.823	0.067	0.022	0.045	67	
	50	1.027	0.067	0.020	0.047	70	
	60	1.533	0.171	0.053	0.118	69	

* 1 (切り出し試料を110℃で5時間乾燥した後の重量) × (グローブボックスで乾燥させた場合の補正值 (1.033)) を示す。

* 2 *3のデータを除く。

表3-7 拡散試験結果(拡散期間6ヶ月, 試料6M-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	36	0.060	5.1E3	3.4E-8	0.687
2	0.054	8.1E5	5.4E-6	0.026	37	0.068	4.5E3	3.0E-8	0.705
3	0.065	2.5E5	1.7E-6	0.043	38	0.071	3.8E3	2.6E-8	0.725
4	0.067	1.2E5	8.3E-7	0.062	39	0.069	3.7E3	2.5E-8	0.745
5	0.033	5.2E4	3.6E-7	0.076	40	0.072	3.2E3	2.2E-8	0.765
6	0.100	4.7E4	3.1E-7	0.095	41	0.070	3.1E3	2.1E-8	0.785
7	0.057	4.4E4	3.0E-7	0.117	42	0.068	2.8E3	1.9E-8	0.805
8	0.073	4.5E4	3.0E-7	0.135	43	0.072	2.8E3	1.9E-8	0.825
9	0.068	4.8E4	3.2E-7	0.155	44	0.061	2.1E3	1.4E-8	0.844
10	0.065	4.8E4	3.2E-7	0.174	45	0.078	2.1E3	1.4E-8	0.863
11	0.074	4.3E4	2.9E-7	0.194	46	0.099	1.7E3	1.1E-8	0.888
12	0.067	4.1E4	2.7E-7	0.214	47	0.082	1.3E3	9.0E-9	0.914
13	0.079	3.9E4	2.6E-7	0.233	48	0.067	1.3E3	8.8E-9	0.935
14	0.062	3.4E4	2.3E-7	0.252	49	0.078	1.1E3	7.6E-9	0.956
15	0.072	3.4E4	2.3E-7	0.271	50	0.072	1.9E3	1.3E-8	0.977
16	0.069	3.0E4	2.0E-7	0.291	51	0.175	8.1E2	5.4E-9	1.012
17	0.067	2.7E4	1.9E-7	0.310	52	0.188	5.6E2	3.8E-9	1.064
18	0.074	2.5E4	1.7E-7	0.330	53	0.182	4.1E2	2.8E-9	1.116
19	0.071	2.3E4	1.5E-7	0.351	54	0.181	3.0E2	2.0E-9	1.168
20	0.078	2.0E4	1.4E-7	0.371	55	0.185	2.4E2	1.6E-9	1.220
21	0.072	1.8E4	1.2E-7	0.391	56	0.182	1.6E2	1.1E-9	1.272
22	0.077	1.6E4	1.1E-7	0.412	57	0.172	1.1E2	7.7E-10	1.322
23	0.060	1.5E4	1.0E-7	0.431	58	0.185	9.0E1	6.0E-10	1.373
24	0.072	1.3E4	9.0E-8	0.450	59	0.185	6.1E1	4.1E-10	1.425
25	0.068	1.3E4	8.5E-8	0.470	60	0.177	5.1E1	3.4E-10	1.477
26	0.067	1.2E4	8.1E-8	0.489	61	0.183	4.0E1	2.7E-10	1.528
27	0.075	1.1E4	7.1E-8	0.509	62	0.188	3.8E1	2.6E-10	1.580
28	0.069	9.4E3	6.3E-8	0.530	63	0.181	3.5E1	2.3E-10	1.633
29	0.069	9.1E3	6.1E-8	0.549	64	0.181	2.8E1	1.9E-10	1.684
30	0.068	8.0E3	5.4E-8	0.569	65	0.173	1.5E1	1.0E-10	1.734
31	0.069	8.5E3	5.7E-8	0.588	66	0.174	2.3E1	1.5E-10	1.784
32	0.079	7.7E3	5.2E-8	0.609	67	0.184	3.6E1	2.4E-10	1.834
33	0.058	6.6E3	4.4E-8	0.629	68	0.175	4.5E1	3.0E-10	1.885
34	0.074	6.0E3	4.1E-8	0.647	69	0.255	2.9E2	2.0E-9	1.946
35	0.074	5.5E3	3.7E-8	0.668	70	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、 ρ' : 含水後のバント材密度 ($=\Sigma W_n/V(\text{g}/\text{cm}^3)=1.12(\text{g}/\text{cm}^3)$)
 ΣW_n : スライス試料全重量 (=7.04g)

表3-8 拡散試験結果 (拡散期間6ヶ月, 試料6M-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
1 0	0.074	4.3E4	2.9E-7	0.209	4 5	0.072	1.4E3	9.9E-9	0.960
1 1	0.077	3.9E4	2.6E-7	0.231	4 6	0.086	1.0E3	7.3E-9	0.983
1 2	0.079	3.6E4	2.4E-7	0.254	4 7	0.077	9.7E2	6.5E-9	1.007
1 3	0.059	3.5E4	2.3E-7	0.274	4 8	0.059	9.1E2	6.1E-9	1.027
1 4	0.069	3.2E4	2.2E-7	0.293	4 9	0.049	8.9E2	6.0E-9	1.043
1 5	0.082	3.0E4	2.0E-7	0.315	5 0	0.084	7.3E2	4.9E-9	1.062
1 6	0.076	2.7E4	1.8E-7	0.338	5 1	0.175	5.6E2	3.8E-9	1.100
1 7	0.082	2.4E4	1.6E-7	0.362	5 2	0.223	3.8E2	2.5E-9	1.158
1 8	0.063	2.1E4	1.4E-7	0.383	5 3	0.186	2.9E2	1.9E-9	1.218
1 9	0.070	2.0E4	1.3E-7	0.402	5 4	0.178	2.1E2	1.4E-9	1.272
2 0	0.063	1.8E4	1.2E-7	0.422	5 5	0.190	1.9E2	1.2E-9	1.325
2 1	0.069	1.5E4	1.0E-7	0.441	5 6	0.496	1.7E2	1.2E-9	1.426
2 2	0.077	1.5E4	1.0E-7	0.462	5 7	0.774	9.5E2	6.4E-9	1.612
2 3	0.087	1.3E4	8.9E-8	0.486	5 8	0.056	8.7E2	5.8E-9	1.733
2 4	0.058	1.1E4	7.9E-8	0.508	5 9	0.308	2.2E2	1.4E-9	1.786
2 5	0.066	1.0E4	6.9E-8	0.526	6 0	0.033	2.0E3	1.3E-8	1.836
2 6	0.094	8.7E3	5.9E-8	0.549	6 1	0.127	6.3E1	4.2E-10	1.860
2 7	0.061	8.2E3	5.5E-8	0.572	6 2	0.029	1.5E2	1.0E-9	1.882
2 8	0.077	7.3E3	4.9E-8	0.592	6 3	0.037	1.7E2	1.1E-9	1.892
2 9	0.072	6.3E3	4.2E-8	0.614	6 4	0.045	1.2E2	8.6E-10	1.904
3 0	0.068	5.7E3	3.8E-8	0.634	6 5	0.030	1.3E2	9.1E-10	1.915
3 1	0.077	5.5E3	3.7E-8	0.656	6 6	0.049	7.5E1	5.0E-10	1.927
3 2	0.079	5.2E3	3.5E-8	0.678	6 7	0.226	7.7E1	5.1E-10	1.967
3 3	0.079	4.5E3	3.0E-8	0.701	6 8				
3 4	0.074	4.0E3	2.7E-8	0.724	6 9				
3 5	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、 ρ' : 含水後のバントナイト密度 (= $\Sigma W_n / V (\text{g/cm}^3)$) = 1.09 (g/cm³)
 ΣW_n : スライス試料全重量 (= 6.83g)

表3-9 拡散試験結果 (拡散期間9ヶ月, 試料9M-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
1 0	0.084	3.8E4	2.5E-7	0.207	4 5	0.070	1.3E3	8.8E-9	0.943
1 1	0.071	3.7E4	2.5E-7	0.231	4 6	0.086	1.4E3	9.1E-9	0.967
1 2	0.060	3.3E4	2.2E-7	0.251	4 7	0.073	1.4E3	9.3E-9	0.991
1 3	0.070	3.1E4	2.1E-7	0.271	4 8	0.061	9.2E2	6.2E-9	1.012
1 4	0.059	3.0E4	2.0E-7	0.290	4 9	0.070	9.8E2	6.7E-9	1.032
1 5	0.064	2.8E4	1.9E-7	0.309	5 0	0.066	7.1E2	4.8E-9	1.052
1 6	0.084	2.6E4	1.7E-7	0.331	5 1	0.189	5.4E2	3.6E-9	1.091
1 7	0.078	2.3E4	1.6E-7	0.356	5 2	0.194	3.8E2	2.6E-9	1.149
1 8	0.082	2.1E4	1.4E-7	0.380	5 3	0.152	2.8E2	1.9E-9	1.202
1 9	0.059	2.1E4	1.4E-7	0.402	5 4	0.172	2.0E2	1.4E-9	1.251
2 0	0.071	1.9E4	1.3E-7	0.421	5 5	0.274	4.2E2	2.8E-9	1.319
2 1	0.080	1.7E4	1.1E-7	0.444	5 6	0.539	3.5E2	2.3E-9	1.442
2 2	0.066	1.7E4	1.2E-7	0.467	5 7	0.153	7.5E1	5.1E-10	1.548
2 3	0.049	1.6E4	1.1E-7	0.484	5 8	0.482	1.7E2	1.2E-9	1.644
2 4	0.068	1.5E4	9.9E-8	0.502	5 9	0.489	7.6E2	5.1E-9	1.792
2 5	0.078	2.8E4	1.9E-7	0.524	6 0	0.018	1.1E3	7.6E-9	1.869
2 6	0.077	1.5E4	1.0E-7	0.548	6 1	0.031	3.0E2	2.0E-9	1.876
2 7	0.068	1.0E4	7.0E-8	0.570	6 2	0.044	8.2E1	5.5E-10	1.888
2 8	0.074	9.7E3	6.5E-8	0.591	6 3	0.174	3.6E1	2.4E-10	1.921
2 9	0.054	9.3E3	6.3E-8	0.611	6 4	0.031	4.6E1	3.1E-10	1.952
3 0	0.069	8.1E3	5.5E-8	0.629	6 5	0.117	2.6E2	1.7E-9	1.974
3 1	0.075	7.2E3	4.9E-8	0.651	6 6	0.030	2.0E2	1.3E-9	1.997
3 2	0.071	6.5E3	4.4E-8	0.673	6 7				
3 3	0.056	6.2E3	4.1E-8	0.693	6 8				
3 4	0.075	5.5E3	3.7E-8	0.713	6 9				
3 5	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、 ρ' : 含水後のベントナイト密度 ($= \sum W_n / V (g/cm^3) = 1.05 (g/cm^3)$)
 $\sum W_n$: スライス試料全重量 (= 6.58g)

表3-10 拡散試験結果 (拡散期間9ヶ月, 試料9M-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	36	0.067	4.8E3	3.2E-8	0.719
2	0.070	5.0E5	3.4E-6	0.043	37	0.080	4.4E3	3.0E-8	0.740
3	0.068	3.4E5	2.3E-6	0.062	38	0.069	4.1E3	2.8E-8	0.761
4	0.071	2.3E5	1.5E-6	0.082	39	0.074	3.6E3	2.4E-8	0.781
5	0.072	1.4E5	9.6E-7	0.102	40	0.064	3.4E3	2.3E-8	0.801
6	0.068	6.9E4	4.6E-7	0.122	41	0.062	2.7E3	1.8E-8	0.819
7	0.066	4.6E4	3.1E-7	0.141	42	0.068	2.4E3	1.6E-8	0.837
8	0.070	4.0E4	2.7E-7	0.160	43	0.068	2.1E3	1.4E-8	0.856
9	0.078	3.9E4	2.6E-7	0.181	44	0.074	1.8E3	1.2E-8	0.877
10	0.060	3.7E4	2.5E-7	0.201	45	0.065	1.8E3	1.2E-8	0.896
11	0.069	3.4E4	2.3E-7	0.219	46	0.074	1.6E3	1.1E-8	0.916
12	0.071	3.1E4	2.1E-7	0.239	47	0.068	1.3E3	9.1E-9	0.936
13	0.073	2.9E4	2.0E-7	0.259	48	0.065	1.2E3	8.1E-9	0.955
14	0.080	2.8E4	1.9E-7	0.281	49	0.075	1.1E3	7.2E-9	0.975
15	0.060	2.5E4	1.7E-7	0.300	50	0.066	8.8E2	5.9E-9	0.995
16	0.073	2.3E4	1.6E-7	0.320	51	0.174	7.1E2	4.8E-9	1.029
17	0.067	2.3E4	1.5E-7	0.340	52	0.195	5.1E2	3.4E-9	1.081
18	0.073	2.0E4	1.3E-7	0.359	53	0.184	3.5E2	2.4E-9	1.135
19	0.070	1.9E4	1.3E-7	0.380	54	0.174	2.6E2	1.7E-9	1.185
20	0.071	1.8E4	1.2E-7	0.400	55	0.188	1.9E2	1.3E-9	1.237
21	0.070	1.8E4	1.2E-7	0.420	56	0.167	1.5E2	9.8E-10	1.287
22	0.067	1.6E4	1.1E-7	0.439	57	0.179	1.0E2	6.8E-10	1.336
23	0.072	1.4E4	9.7E-8	0.459	58	0.187	7.3E1	4.9E-10	1.388
24	0.068	1.4E4	9.1E-8	0.479	59	0.184	5.4E1	3.6E-10	1.440
25	0.075	1.2E4	8.4E-8	0.499	60	0.174	4.1E1	2.8E-10	1.491
26	0.069	1.1E4	7.4E-8	0.519	61	0.174	3.2E1	2.1E-10	1.540
27	0.075	1.0E4	6.9E-8	0.540	62	0.185	9.8E1	6.6E-10	1.591
28	0.074	9.2E3	6.2E-8	0.561	63	0.172	2.3E1	1.6E-10	1.642
29	0.070	8.4E3	5.6E-8	0.581	64	0.169	1.5E1	1.0E-10	1.690
30	0.068	7.7E3	5.2E-8	0.600	65	0.181	2.4E1	1.6E-10	1.740
31	0.066	7.1E3	4.8E-8	0.620	66	0.158	1.4E1	9.5E-11	1.788
32	0.073	6.6E3	4.4E-8	0.639	67	0.172	3.4E1	2.3E-10	1.835
33	0.075	6.4E3	4.3E-8	0.660	68	0.182	7.2E1	4.8E-10	1.885
34	0.070	5.5E3	3.7E-8	0.681	69	0.237	7.0E1	4.7E-10	1.944
35	0.067	5.5E3	3.7E-8	0.700	70	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、

$$\rho' : \text{含水後のバントライト密度} (= \sum W_n / V (\text{g/cm}^3)) = 1.12 (\text{g/cm}^3)$$

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

表3-11 拡散試験結果 (拡散期間12ヶ月, 試料12M-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	36	0.065	3.8E3	2.6E-8	0.739
2	0.060	4.4E5	2.9E-6	0.049	37	0.076	3.3E3	2.2E-8	0.759
3	0.075	2.1E5	1.4E-6	0.068	38	0.089	3.2E3	2.1E-8	0.782
4	0.070	7.6E4	5.1E-7	0.088	39	0.067	2.8E3	1.9E-8	0.804
5	0.088	5.2E4	3.5E-7	0.110	40	0.071	2.4E3	1.6E-8	0.823
6	0.065	4.0E4	2.7E-7	0.132	41	0.072	2.2E3	1.5E-8	0.843
7	0.066	4.0E4	2.7E-7	0.150	42	0.072	1.9E3	1.3E-8	0.863
8	0.067	3.8E4	2.5E-7	0.168	43	0.080	1.7E3	1.1E-8	0.884
9	0.069	3.6E4	2.4E-7	0.187	44	0.075	1.5E3	1.0E-8	0.906
10	0.084	3.4E4	2.3E-7	0.209	45	0.067	1.4E3	9.3E-9	0.926
11	0.055	3.2E4	2.1E-7	0.228	46	0.076	1.1E3	7.7E-9	0.946
12	0.074	3.0E4	2.0E-7	0.246	47	0.070	1.1E3	7.1E-9	0.966
13	0.075	2.6E4	1.8E-7	0.267	48	0.080	9.5E2	6.4E-9	0.987
14	0.077	2.5E4	1.7E-7	0.288	49	0.075	8.2E2	5.5E-9	1.009
15	0.073	2.3E4	1.6E-7	0.309	50	0.059	7.2E2	4.9E-9	1.027
16	0.068	2.0E4	1.4E-7	0.329	51	0.197	5.7E2	3.8E-9	1.063
17	0.076	1.9E4	1.3E-7	0.349	52	0.177	5.3E2	3.5E-9	1.115
18	0.068	1.8E4	1.2E-7	0.369	53	0.182	3.1E2	2.1E-9	1.166
19	0.076	1.7E4	1.2E-7	0.389	54	0.187	2.0E2	1.4E-9	1.217
20	0.068	1.5E4	1.0E-7	0.409	55	0.188	1.5E2	1.0E-9	1.269
21	0.086	1.4E4	9.5E-8	0.431	56	0.177	1.2E2	7.9E-9	1.320
22	0.055	1.2E4	8.2E-8	0.450	57	0.186	8.0E1	5.4E-10	1.371
23	0.087	1.1E4	7.6E-8	0.470	58	0.180	4.8E1	3.3E-10	1.422
24	0.077	1.1E4	7.2E-8	0.493	59	0.190	4.9E1	3.3E-10	1.474
25	0.072	9.9E3	6.7E-8	0.514	60	0.178	3.4E1	2.3E-10	1.525
26	0.069	9.0E3	6.1E-8	0.534	61	0.186	3.7E1	2.5E-10	1.576
27	0.076	7.3E3	4.9E-8	0.554	62	0.178	3.8E1	2.6E-10	1.627
28	0.078	6.1E3	4.1E-8	0.575	63	0.184	9.7E1	6.5E-10	1.677
29	0.077	4.9E3	3.3E-8	0.597	64	0.184	1.8E2	1.2E-9	1.729
30	0.072	5.8E3	3.9E-8	0.618	65	0.179	3.1E2	2.1E-9	1.779
31	0.062	6.6E3	4.4E-8	0.637	66	0.166	3.4E2	2.3E-9	1.827
32	0.078	1.0E4	6.8E-8	0.656	67	0.180	1.8E2	1.2E-9	1.876
33	0.084	9.4E3	6.3E-8	0.679	68	0.162	2.5E2	1.7E-9	1.924
34	0.067	4.7E3	3.1E-8	0.700	69	0.171	3.7E2	2.5E-9	1.970
35	0.076	4.1E3	2.8E-8	0.720	70	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、 ρ' :含水後のペントナイト密度($=\Sigma W_n/V(g/cm^3)$)=1.14(g/cm³)
 ΣW_n :スライス試料全重量(=7.164g)

表3-12 拡散試験結果 (拡散期間12ヶ月, 試料12M-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	36	0.077	3.8E3	2.6E-8	0.748
2	0.071	3.0E5	2.0E-6	0.070	37	0.055	3.6E3	2.5E-8	0.766
3	0.071	1.0E5	7.2E-7	0.089	38	0.091	3.2E3	2.2E-8	0.787
4	0.069	5.3E4	3.6E-7	0.109	39	0.067	2.9E3	2.0E-8	0.809
5	0.071	3.6E4	2.4E-7	0.129	40	0.067	2.7E3	1.8E-8	0.828
6	0.073	3.3E4	2.2E-7	0.149	41	0.077	2.5E3	1.7E-8	0.848
7	0.064	3.1E4	2.1E-7	0.168	42	0.068	2.1E3	1.4E-8	0.868
8	0.067	2.8E4	1.9E-7	0.186	43	0.070	1.9E3	1.3E-8	0.887
9	0.072	2.8E4	1.9E-7	0.206	44	0.072	1.7E3	1.2E-8	0.907
10	0.070	2.6E4	1.7E-7	0.226	45	0.067	1.5E3	1.0E-8	0.927
11	0.060	2.5E4	1.7E-7	0.244	46	0.074	1.3E3	8.8E-9	0.946
12	0.082	2.4E4	1.6E-7	0.264	47	0.072	1.2E3	8.0E-9	0.967
13	0.070	2.2E4	1.5E-7	0.285	48	0.073	1.1E3	7.2E-9	0.987
14	0.081	2.1E4	1.4E-7	0.306	49	0.072	9.3E2	6.2E-9	1.007
15	0.059	2.0E4	1.3E-7	0.326	50	0.067	8.6E2	5.8E-9	1.027
16	0.071	1.8E4	1.2E-7	0.344	51	0.196	6.3E2	4.2E-9	1.064
17	0.074	1.7E4	1.2E-7	0.364	52	0.178	4.5E2	3.0E-9	1.116
18	0.064	1.6E4	1.1E-7	0.383	53	0.175	3.2E2	2.2E-9	1.165
19	0.078	1.4E4	9.6E-8	0.403	54	0.198	2.3E2	1.6E-9	1.217
20	0.073	1.3E4	9.1E-8	0.424	55	0.195	2.5E2	1.7E-9	1.272
21	0.071	1.2E4	7.8E-8	0.444	56	0.182	1.7E2	1.1E-9	1.325
22	0.077	1.1E4	7.5E-8	0.465	57	0.194	9.1E1	6.1E-9	1.378
23	0.071	1.0E4	7.0E-8	0.486	58	0.174	6.3E1	4.2E-10	1.429
24	0.077	9.9E3	6.6E-8	0.507	59	0.200	5.4E1	3.6E-10	1.482
25	0.066	9.2E3	6.2E-8	0.527	60	0.171	4.7E1	3.2E-10	1.533
26	0.075	8.3E3	5.6E-8	0.546	61	0.210	1.2E1	8.3E-10	1.587
27	0.080	7.6E3	5.1E-8	0.568	62	0.171	1.7E2	1.2E-9	1.640
28	0.066	7.4E3	5.0E-8	0.588	63	0.173	1.0E2	6.9E-10	1.688
29	0.070	6.7E3	4.5E-8	0.607	64	0.142	2.3E2	1.6E-9	1.732
30	0.069	6.3E3	4.2E-8	0.627	65	0.207	2.6E2	1.7E-9	1.781
31	0.077	5.7E3	3.9E-8	0.647	66	0.146	1.3E2	9.0E-10	1.830
32	0.072	5.4E3	3.6E-8	0.668	67	0.183	1.5E2	9.9E-10	1.876
33	0.067	4.8E3	3.3E-8	0.688	68	0.182	2.8E2	1.9E-9	1.928
34	0.076	4.5E3	3.0E-8	0.708	69	0.150	2.9E1	2.0E-10	1.974
35	0.067	4.3E3	2.9E-8	0.728	70	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、 ρ' :含水後のペレット密度($=\Sigma W_n/V(g/cm^3)$)=1.14(g/cm^3)
 ΣW_n :スライス試料全重量(=7.148g)

表 3-13 見かけの拡散係数のフィティングデータ (拡散期間6ヶ月, 6M-1)

No.	実験値		拡散係数をファクタとした計算値			
	拡散距離(m)	Sn濃度(mol/g)	6E-13(m ² /s)	5E-13(m ² /s)	4E-13(m ² /s)	3E-13(m ² /s)
1	9.00E-05	1.2E-05				
2	2.60E-04	5.4E-06				
3	4.30E-04	1.7E-06				
4	6.20E-04	8.3E-07				
5	7.60E-04	3.6E-07				
6	9.50E-04	3.1E-07				
7	1.17E-03	3.0E-07				
8	1.35E-03	3.0E-07				
9	1.55E-03	3.2E-07	3.2E-07	3.2E-07	3.2E-07	3.2E-07
10	1.74E-03	3.2E-07	3.1E-07	3.1E-07	3.1E-07	3.0E-07
11	1.94E-03	2.9E-07	3.0E-07	2.9E-07	2.9E-07	2.9E-07
12	2.14E-03	2.7E-07	2.9E-07	2.8E-07	2.8E-07	2.7E-07
13	2.33E-03	2.6E-07	2.7E-07	2.7E-07	2.6E-07	2.6E-07
14	2.52E-03	2.3E-07	2.6E-07	2.6E-07	2.5E-07	2.4E-07
15	2.71E-03	2.3E-07	2.5E-07	2.5E-07	2.4E-07	2.3E-07
16	2.91E-03	2.0E-07	2.4E-07	2.3E-07	2.2E-07	2.1E-07
17	3.10E-03	1.9E-07	2.3E-07	2.2E-07	2.1E-07	2.0E-07
18	3.30E-03	1.7E-07	2.2E-07	2.1E-07	2.0E-07	1.8E-07
19	3.51E-03	1.5E-07	2.1E-07	2.0E-07	1.9E-07	1.7E-07
20	3.71E-03	1.4E-07	2.0E-07	1.9E-07	1.7E-07	1.5E-07
21	3.91E-03	1.2E-07	1.9E-07	1.8E-07	1.6E-07	1.4E-07
22	4.12E-03	1.1E-07	1.8E-07	1.6E-07	1.5E-07	1.3E-07
23	4.31E-03	1.0E-07	1.7E-07	1.5E-07	1.4E-07	1.2E-07
24	4.50E-03	9.0E-08	1.6E-07	1.5E-07	1.3E-07	1.1E-07
25	4.70E-03	8.5E-08	1.5E-07	1.4E-07	1.2E-07	9.7E-08
26	4.89E-03	8.1E-08	1.4E-07	1.3E-07	1.1E-07	8.8E-08
27	5.09E-03	7.1E-08	1.3E-07	1.2E-07	1.0E-07	7.9E-08
28	5.30E-03	6.3E-08	1.2E-07	1.1E-07	9.2E-08	7.0E-08
29	5.49E-03	6.1E-08	1.2E-07	1.0E-07	8.4E-08	6.3E-08
30	5.69E-03	5.4E-08	1.1E-07	9.4E-08	7.7E-08	5.6E-08
31	5.88E-03	5.7E-08	1.0E-07	8.7E-08	7.0E-08	5.0E-08
32	6.09E-03	5.2E-08	9.4E-08	8.0E-08	6.3E-08	4.4E-08
33	6.29E-03	4.4E-08	8.7E-08	7.3E-08	5.7E-08	3.9E-08
34	6.47E-03	4.1E-08	8.2E-08	6.8E-08	5.2E-08	3.4E-08
35	6.68E-03	3.7E-08	7.5E-08	6.2E-08	4.7E-08	3.0E-08
36	6.87E-03	3.4E-08	7.0E-08	5.7E-08	4.2E-08	2.6E-08
37	7.05E-03	3.0E-08	6.5E-08	5.2E-08	3.8E-08	2.3E-08
38	7.25E-03	2.6E-08	6.0E-08	4.7E-08	3.4E-08	2.0E-08
39	7.45E-03	2.5E-08	5.5E-08	4.3E-08	3.0E-08	1.7E-08
40	7.65E-03	2.2E-08	5.1E-08	3.9E-08	2.7E-08	1.5E-08
41	7.85E-03	2.1E-08	4.6E-08	3.5E-08	2.4E-08	1.3E-08
42	8.05E-03	1.9E-08	4.2E-08	3.2E-08	2.1E-08	1.1E-08
43	8.25E-03	1.9E-08	3.9E-08	2.9E-08	1.8E-08	9.1E-09
44	8.44E-03	1.4E-08	3.5E-08	2.6E-08	1.6E-08	7.7E-09
45	8.63E-03	1.4E-08	3.2E-08	2.3E-08	1.4E-08	6.5E-09
46	8.88E-03	1.1E-08	2.9E-08	2.0E-08	1.2E-08	5.3E-09
47	9.14E-03	9.0E-09	2.5E-08	1.7E-08	1.0E-08	4.1E-09
48	9.35E-03	8.8E-09	2.3E-08	1.5E-08	8.6E-09	3.4E-09
49	9.56E-03	7.6E-09	2.0E-08	1.4E-08	7.4E-09	2.8E-09
50	9.77E-03	1.3E-08	1.8E-08	1.2E-08	6.3E-09	2.3E-09
51	1.01E-02	5.4E-09	1.5E-08	9.5E-09	4.8E-09	1.6E-09
52	1.06E-02	3.8E-09	1.1E-08	6.8E-09	3.2E-09	9.4E-10
53	1.12E-02	2.8E-09	8.4E-09	4.7E-09	2.1E-09	5.3E-10
54	1.17E-02	2.0E-09	6.1E-09	3.3E-09	1.3E-09	2.9E-10
55	1.22E-02	1.6E-09	4.4E-09	2.2E-09	8.1E-10	1.6E-10
56	1.27E-02	1.1E-09	3.1E-09	1.5E-09	4.9E-10	8.2E-11
57	1.32E-02	7.7E-10	2.2E-09	9.9E-10	3.0E-10	4.3E-11
58	1.37E-02	6.0E-10	1.5E-09	6.4E-10	1.8E-10	2.1E-11
59	1.43E-02	4.1E-10	1.1E-09	4.1E-10	1.0E-10	1.0E-11
60	1.48E-02	3.4E-10	7.1E-10	2.6E-10	5.7E-11	4.8E-12
61	1.53E-02	2.7E-10	4.7E-10	1.6E-10	3.2E-11	2.2E-12
62	1.58E-02	2.6E-10	3.1E-10	9.7E-11	1.7E-11	9.9E-13
63	1.63E-02	2.3E-10	2.0E-10	5.7E-11	8.9E-12	4.2E-13
64	1.68E-02	1.9E-10	1.3E-10	3.4E-11	4.7E-12	1.8E-13
65	1.73E-02	1.0E-10	8.2E-11	2.0E-11	2.4E-12	7.5E-14
66	1.78E-02	1.5E-10	5.2E-11	1.2E-11	1.2E-12	3.1E-14
67	1.83E-02	2.4E-10	3.3E-11	6.6E-12	6.2E-13	1.2E-14
68	1.89E-02	3.0E-10	2.0E-11	3.7E-12	3.0E-13	4.7E-15
69	1.95E-02	2.0E-09	1.1E-11	1.8E-12	1.2E-13	1.5E-15
70	1.99E-02	1.6E-09	6.8E-12	1.0E-12	6.2E-14	5.9E-16
Σ((Log実験値)-Log(計算値)) ² (使用したデータ: No. 9~No. 52)			3.5E+00	1.6E+00	3.6E-01	1.8E+00

表 3-14 見かけの拡散係数のフィティングデータ (拡散期間6ヶ月, 6M-2)

No.	実験値		拡散係数をファクタとした計算値			
	拡散距離(m)	Sn濃度(mol/g)	6E-13(m ² /s)	5E-13(m ² /s)	4E-13(m ² /s)	3E-13(m ² /s)
1	1.70E-04	6.6E-06				
2	4.40E-04	2.3E-06				
3	6.40E-04	6.9E-07				
4	8.60E-04	4.1E-07				
5	1.05E-03	3.5E-07				
6	1.25E-03	3.1E-07				
7	1.47E-03	3.3E-07	3.3E-07	3.3E-07	3.3E-07	3.3E-07
8	1.69E-03	3.3E-07	3.2E-07	3.2E-07	3.1E-07	3.1E-07
9	1.89E-03	3.2E-07	3.0E-07	3.0E-07	3.0E-07	2.9E-07
10	2.09E-03	2.9E-07	2.9E-07	2.9E-07	2.8E-07	2.8E-07
11	2.31E-03	2.6E-07	2.8E-07	2.7E-07	2.7E-07	2.6E-07
12	2.54E-03	2.4E-07	2.7E-07	2.6E-07	2.5E-07	2.4E-07
13	2.74E-03	2.3E-07	2.5E-07	2.5E-07	2.4E-07	2.2E-07
14	2.93E-03	2.2E-07	2.4E-07	2.3E-07	2.2E-07	2.1E-07
15	3.15E-03	2.0E-07	2.3E-07	2.2E-07	2.1E-07	1.9E-07
16	3.38E-03	1.8E-07	2.2E-07	2.1E-07	1.9E-07	1.8E-07
17	3.62E-03	1.6E-07	2.0E-07	1.9E-07	1.8E-07	1.6E-07
18	3.83E-03	1.4E-07	1.9E-07	1.8E-07	1.7E-07	1.5E-07
19	4.02E-03	1.3E-07	1.8E-07	1.7E-07	1.6E-07	1.3E-07
20	4.22E-03	1.2E-07	1.7E-07	1.6E-07	1.4E-07	1.2E-07
21	4.41E-03	1.0E-07	1.6E-07	1.5E-07	1.3E-07	1.1E-07
22	4.62E-03	1.0E-07	1.5E-07	1.4E-07	1.2E-07	1.0E-07
23	4.86E-03	8.9E-08	1.4E-07	1.3E-07	1.1E-07	8.8E-08
24	5.08E-03	7.9E-08	1.3E-07	1.2E-07	1.0E-07	7.8E-08
25	5.26E-03	6.9E-08	1.3E-07	1.1E-07	9.3E-08	7.1E-08
26	5.49E-03	5.9E-08	1.2E-07	1.0E-07	8.4E-08	6.2E-08
27	5.72E-03	5.5E-08	1.1E-07	9.3E-08	7.5E-08	5.4E-08
28	5.92E-03	4.9E-08	1.0E-07	8.6E-08	6.8E-08	4.8E-08
29	6.14E-03	4.2E-08	9.2E-08	7.8E-08	6.1E-08	4.2E-08
30	6.34E-03	3.8E-08	8.6E-08	7.2E-08	5.5E-08	3.7E-08
31	6.56E-03	3.7E-08	7.9E-08	6.5E-08	4.9E-08	3.2E-08
32	6.78E-03	3.5E-08	7.2E-08	5.9E-08	4.4E-08	2.7E-08
33	7.01E-03	3.0E-08	6.6E-08	5.3E-08	3.8E-08	2.3E-08
34	7.24E-03	2.7E-08	6.0E-08	4.7E-08	3.4E-08	1.9E-08
35	7.47E-03	2.2E-08	5.4E-08	4.2E-08	2.9E-08	1.6E-08
36	7.68E-03	2.4E-08	5.0E-08	3.8E-08	2.6E-08	1.4E-08
37	7.88E-03	2.1E-08	4.5E-08	3.4E-08	2.3E-08	1.2E-08
38	8.09E-03	1.8E-08	4.1E-08	3.1E-08	2.0E-08	1.0E-08
39	8.31E-03	1.7E-08	3.7E-08	2.7E-08	1.7E-08	8.3E-09
40	8.53E-03	1.5E-08	3.4E-08	2.4E-08	1.5E-08	6.9E-09
41	8.73E-03	1.4E-08	3.1E-08	2.2E-08	1.3E-08	5.8E-09
42	8.97E-03	1.1E-08	2.7E-08	1.9E-08	1.1E-08	4.6E-09
43	9.19E-03	1.0E-08	2.4E-08	1.7E-08	9.4E-09	3.8E-09
44	9.39E-03	1.0E-08	2.2E-08	1.5E-08	8.2E-09	3.1E-09
45	9.60E-03	9.9E-09	2.0E-08	1.3E-08	7.0E-09	2.6E-09
46	9.83E-03	7.3E-09	1.7E-08	1.1E-08	5.9E-09	2.0E-09
47	1.01E-02	6.5E-09	1.5E-08	9.6E-09	4.9E-09	1.6E-09
48	1.03E-02	6.1E-09	1.4E-08	8.5E-09	4.2E-09	1.3E-09
49	1.04E-02	6.0E-09	1.3E-08	7.6E-09	3.7E-09	1.1E-09
50	1.06E-02	4.9E-09	1.1E-08	6.7E-09	3.1E-09	9.0E-10
51	1.10E-02	3.8E-09	9.0E-09	5.2E-09	2.3E-09	6.0E-10
52	1.16E-02	2.5E-09	6.4E-09	3.4E-09	1.4E-09	3.1E-10
53	1.22E-02	1.9E-09	4.3E-09	2.2E-09	7.9E-10	1.5E-10
54	1.27E-02	1.4E-09	3.0E-09	1.4E-09	4.7E-10	7.6E-11
55	1.33E-02	1.2E-09	2.1E-09	9.3E-10	2.8E-10	3.8E-11
56	1.43E-02	1.2E-09	1.0E-09	3.9E-10	9.5E-11	9.3E-12
57	1.61E-02	6.4E-09	2.3E-10	6.7E-11	1.1E-11	5.3E-13
58	1.73E-02	5.8E-09	8.0E-11	1.9E-11	2.3E-12	6.9E-14
59	1.79E-02	1.4E-09	4.9E-11	1.1E-11	1.1E-12	2.7E-14
60	1.84E-02	1.3E-08	3.0E-11	6.1E-12	5.5E-13	1.1E-14
61	1.86E-02	4.2E-10	2.4E-11	4.6E-12	3.9E-13	6.8E-15
62	1.88E-02	1.0E-09	2.0E-11	3.6E-12	2.9E-13	4.5E-15
63	1.89E-02	1.1E-09	1.8E-11	3.2E-12	2.5E-13	3.7E-15
64	1.90E-02	8.6E-10	1.6E-11	2.8E-12	2.1E-13	2.9E-15
65	1.92E-02	9.1E-10	1.4E-11	2.4E-12	1.8E-13	2.4E-15
66	1.93E-02	5.0E-10	1.2E-11	2.1E-12	1.5E-13	1.9E-15
67	1.97E-02	5.1E-10	8.3E-12	1.3E-12	8.2E-14	8.4E-16
Σ(Log(実験値)-Log(計算値)) ² (使用したデータ: No. 7~No. 49)			3.2E+00	1.3E+00	4.0E-01	3.2E+00

表 3-15 見かけの拡散係数のフィティングデータ (拡散期間9ヶ月, 試料9M-1)

No.	実験値		拡散係数をファクタとした計算値			
	拡散距離(m)	Sn濃度(mol/g)	5E-13(m ² /s)	4E-13(m ² /s)	3E-13(m ² /s)	2E-13(m ² /s)
1	1.30E-04	7.1E-06				
2	3.60E-04	3.1E-06				
3	5.70E-04	2.4E-06				
4	7.90E-04	1.7E-06				
5	1.04E-03	9.9E-07				
6	1.29E-03	4.7E-07				
7	1.46E-03	3.6E-07				
8	1.66E-03	3.0E-07				
9	1.87E-03	3.0E-07	3.0E-07	3.0E-07	3.0E-07	3.0E-07
10	2.07E-03	2.5E-07	2.9E-07	2.9E-07	2.9E-07	2.8E-07
11	2.31E-03	2.5E-07	2.8E-07	2.8E-07	2.7E-07	2.7E-07
12	2.51E-03	2.2E-07	2.7E-07	2.6E-07	2.6E-07	2.5E-07
13	2.71E-03	2.1E-07	2.6E-07	2.5E-07	2.5E-07	2.3E-07
14	2.90E-03	2.0E-07	2.5E-07	2.4E-07	2.3E-07	2.2E-07
15	3.09E-03	1.9E-07	2.4E-07	2.3E-07	2.2E-07	2.1E-07
16	3.31E-03	1.7E-07	2.3E-07	2.2E-07	2.1E-07	1.9E-07
17	3.56E-03	1.6E-07	2.2E-07	2.1E-07	2.0E-07	1.7E-07
18	3.80E-03	1.4E-07	2.1E-07	2.0E-07	1.8E-07	1.6E-07
19	4.02E-03	1.4E-07	2.0E-07	1.9E-07	1.7E-07	1.4E-07
20	4.21E-03	1.3E-07	1.9E-07	1.8E-07	1.6E-07	1.3E-07
21	4.44E-03	1.1E-07	1.8E-07	1.7E-07	1.5E-07	1.2E-07
22	4.67E-03	1.2E-07	1.7E-07	1.6E-07	1.4E-07	1.1E-07
23	4.84E-03	1.1E-07	1.6E-07	1.5E-07	1.3E-07	9.9E-08
24	5.02E-03	9.9E-08	1.5E-07	1.4E-07	1.2E-07	9.1E-08
25	5.24E-03	1.9E-07	1.5E-07	1.3E-07	1.1E-07	8.1E-08
26	5.48E-03	1.0E-07	1.4E-07	1.2E-07	1.0E-07	7.1E-08
27	5.70E-03	7.0E-08	1.3E-07	1.1E-07	9.2E-08	6.3E-08
28	5.91E-03	6.5E-08	1.2E-07	1.0E-07	8.4E-08	5.6E-08
29	6.11E-03	6.3E-08	1.1E-07	9.8E-08	7.7E-08	5.0E-08
30	6.29E-03	5.5E-08	1.1E-07	9.2E-08	7.1E-08	4.4E-08
31	6.51E-03	4.9E-08	1.0E-07	8.5E-08	6.4E-08	3.9E-08
32	6.73E-03	4.4E-08	9.4E-08	7.8E-08	5.8E-08	3.3E-08
33	6.93E-03	4.1E-08	8.8E-08	7.2E-08	5.3E-08	2.9E-08
34	7.13E-03	3.7E-08	8.3E-08	6.7E-08	4.8E-08	2.6E-08
35	7.34E-03	3.8E-08	7.7E-08	6.2E-08	4.3E-08	2.2E-08
36	7.55E-03	4.2E-08	7.2E-08	5.7E-08	3.9E-08	1.9E-08
37	7.78E-03	3.0E-08	6.6E-08	5.1E-08	3.4E-08	1.6E-08
38	7.99E-03	2.6E-08	6.2E-08	4.7E-08	3.1E-08	1.4E-08
39	8.20E-03	2.5E-08	5.7E-08	4.3E-08	2.7E-08	1.1E-08
40	8.40E-03	1.8E-08	5.3E-08	3.9E-08	2.4E-08	9.8E-09
41	8.61E-03	1.5E-08	4.9E-08	3.6E-08	2.1E-08	8.2E-09
42	8.83E-03	1.2E-08	4.5E-08	3.2E-08	1.9E-08	6.8E-09
43	9.03E-03	1.1E-08	4.1E-08	2.9E-08	1.7E-08	5.7E-09
44	9.23E-03	1.1E-08	3.8E-08	2.7E-08	1.5E-08	4.8E-09
45	9.43E-03	8.8E-09	3.5E-08	2.4E-08	1.3E-08	4.0E-09
46	9.67E-03	9.1E-09	3.2E-08	2.1E-08	1.1E-08	3.2E-09
47	9.91E-03	9.3E-09	2.9E-08	1.9E-08	9.5E-09	2.5E-09
48	1.01E-02	6.2E-09	2.6E-08	1.7E-08	8.2E-09	2.1E-09
49	1.03E-02	6.7E-09	2.4E-08	1.5E-08	7.2E-09	1.7E-09
50	1.05E-02	4.8E-09	2.2E-08	1.4E-08	6.2E-09	1.4E-09
51	1.09E-02	3.6E-09	1.8E-08	1.1E-08	4.7E-09	9.2E-10
52	1.15E-02	2.6E-09	1.4E-08	7.8E-09	3.0E-09	4.9E-10
53	1.20E-02	1.9E-09	1.1E-08	5.6E-09	2.0E-09	2.7E-10
54	1.25E-02	1.4E-09	8.3E-09	4.1E-09	1.3E-09	1.5E-10
55	1.32E-02	2.8E-09	5.7E-09	2.6E-09	7.4E-10	6.3E-11
56	1.44E-02	2.3E-09	2.8E-09	1.1E-09	2.4E-10	1.2E-11
57	1.55E-02	5.1E-10	1.5E-09	4.9E-10	8.2E-11	2.5E-12
58	1.64E-02	1.2E-09	7.7E-10	2.2E-10	3.0E-11	5.5E-13
59	1.79E-02	5.1E-09	2.7E-10	6.1E-11	5.4E-12	4.5E-14
60	1.87E-02	7.6E-09	1.5E-10	3.0E-11	2.1E-12	1.1E-14
61	1.88E-02	2.0E-09	1.4E-10	2.8E-11	1.9E-12	9.7E-15
62	1.89E-02	5.5E-10	1.3E-10	2.5E-11	1.6E-12	7.7E-15
63	1.92E-02	2.4E-10	9.9E-11	1.8E-11	1.1E-12	4.1E-15
64	1.95E-02	3.1E-10	7.7E-11	1.3E-11	7.2E-13	2.3E-15
65	1.97E-02	1.7E-09	6.5E-11	1.1E-11	5.4E-13	1.5E-15
66	2.00E-02	1.3E-09	5.4E-11	8.4E-12	3.9E-13	9.4E-16
Σ(Log(実験値)-Log(計算値)) ² - (使用したデータ: No. 9~No. 52)			6.1E+00	3.1E+00	4.8E-01	3.5E+00

表 3-16 見かけの拡散係数のフィティングデータ (拡散期間9ヶ月, 試料9M-2)

No.	実験値		拡散係数をファクタとした計算値			
	拡散距離(m)	Sn濃度(mol/g)	5E-13(m ² /s)	4E-13(m ² /s)	3E-13(m ² /s)	2E-13(m ² /s)
1	1.60E-04	5.2E-06				
2	4.30E-04	3.4E-06				
3	6.20E-04	2.3E-06				
4	8.20E-04	1.5E-06				
5	1.02E-03	9.6E-07				
6	1.22E-03	4.6E-07				
7	1.41E-03	3.1E-07				
8	1.60E-03	2.7E-07				
9	1.81E-03	2.6E-07	2.6E-07	2.6E-07	2.6E-07	2.6E-07
10	2.01E-03	2.5E-07	2.5E-07	2.5E-07	2.5E-07	2.5E-07
11	2.19E-03	2.3E-07	2.4E-07	2.4E-07	2.4E-07	2.3E-07
12	2.39E-03	2.1E-07	2.4E-07	2.3E-07	2.3E-07	2.2E-07
13	2.59E-03	2.0E-07	2.3E-07	2.2E-07	2.2E-07	2.1E-07
14	2.81E-03	1.9E-07	2.2E-07	2.1E-07	2.1E-07	1.9E-07
15	3.00E-03	1.7E-07	2.1E-07	2.0E-07	2.0E-07	1.8E-07
16	3.20E-03	1.6E-07	2.0E-07	1.9E-07	1.8E-07	1.7E-07
17	3.40E-03	1.5E-07	1.9E-07	1.9E-07	1.7E-07	1.6E-07
18	3.59E-03	1.3E-07	1.9E-07	1.8E-07	1.6E-07	1.5E-07
19	3.80E-03	1.3E-07	1.8E-07	1.7E-07	1.5E-07	1.3E-07
20	4.00E-03	1.2E-07	1.7E-07	1.6E-07	1.5E-07	1.2E-07
21	4.20E-03	1.2E-07	1.6E-07	1.5E-07	1.4E-07	1.1E-07
22	4.39E-03	1.1E-07	1.5E-07	1.4E-07	1.3E-07	1.0E-07
23	4.59E-03	9.7E-08	1.5E-07	1.4E-07	1.2E-07	9.4E-08
24	4.79E-03	9.1E-08	1.4E-07	1.3E-07	1.1E-07	8.6E-08
25	4.99E-03	8.4E-08	1.3E-07	1.2E-07	1.0E-07	7.7E-08
26	5.19E-03	7.4E-08	1.3E-07	1.1E-07	9.5E-08	7.0E-08
27	5.40E-03	6.9E-08	1.2E-07	1.1E-07	8.8E-08	6.2E-08
28	5.61E-03	6.2E-08	1.1E-07	9.9E-08	8.1E-08	5.6E-08
29	5.81E-03	5.6E-08	1.1E-07	9.2E-08	7.4E-08	4.9E-08
30	6.00E-03	5.2E-08	1.0E-07	8.6E-08	6.8E-08	4.4E-08
31	6.20E-03	4.8E-08	9.4E-08	8.0E-08	6.3E-08	3.9E-08
32	6.39E-03	4.4E-08	8.9E-08	7.5E-08	5.7E-08	3.5E-08
33	6.60E-03	4.3E-08	8.4E-08	7.0E-08	5.2E-08	3.0E-08
34	6.81E-03	3.7E-08	7.8E-08	6.4E-08	4.7E-08	2.6E-08
35	7.00E-03	3.7E-08	7.3E-08	6.0E-08	4.3E-08	2.3E-08
36	7.19E-03	3.2E-08	6.9E-08	5.5E-08	3.9E-08	2.0E-08
37	7.40E-03	3.0E-08	6.4E-08	5.1E-08	3.5E-08	1.7E-08
38	7.61E-03	2.8E-08	6.0E-08	4.7E-08	3.1E-08	1.5E-08
39	7.81E-03	2.4E-08	5.6E-08	4.3E-08	2.8E-08	1.3E-08
40	8.01E-03	2.3E-08	5.2E-08	3.9E-08	2.5E-08	1.1E-08
41	8.19E-03	1.8E-08	4.8E-08	3.6E-08	2.3E-08	9.6E-09
42	8.37E-03	1.6E-08	4.5E-08	3.4E-08	2.1E-08	8.3E-09
43	8.56E-03	1.4E-08	4.2E-08	3.1E-08	1.9E-08	7.1E-09
44	8.77E-03	1.2E-08	3.9E-08	2.8E-08	1.6E-08	5.9E-09
45	8.96E-03	1.2E-08	3.6E-08	2.5E-08	1.5E-08	5.0E-09
46	9.16E-03	1.1E-08	3.3E-08	2.3E-08	1.3E-08	4.2E-09
47	9.36E-03	9.1E-09	3.1E-08	2.1E-08	1.1E-08	3.5E-09
48	9.55E-03	8.1E-09	2.8E-08	1.9E-08	1.0E-08	2.9E-09
49	9.75E-03	7.2E-09	2.6E-08	1.7E-08	8.8E-09	2.4E-09
50	9.95E-03	5.9E-09	2.4E-08	1.5E-08	7.7E-09	2.0E-09
51	1.03E-02	4.8E-09	2.1E-08	1.3E-08	6.1E-09	1.4E-09
52	1.08E-02	3.4E-09	1.6E-08	9.7E-09	4.2E-09	8.4E-10
53	1.14E-02	2.4E-09	1.3E-08	7.1E-09	2.8E-09	4.7E-10
54	1.19E-02	1.7E-09	9.8E-09	5.2E-09	1.9E-09	2.6E-10
55	1.24E-02	1.3E-09	7.5E-09	3.8E-09	1.2E-09	1.4E-10
56	1.29E-02	9.8E-10	5.7E-09	2.7E-09	8.1E-10	7.6E-11
57	1.34E-02	6.8E-10	4.4E-09	2.0E-09	5.3E-10	4.1E-11
58	1.39E-02	4.9E-10	3.2E-09	1.4E-09	3.3E-10	2.0E-11
59	1.44E-02	3.6E-10	2.4E-09	9.3E-10	2.0E-10	9.8E-12
60	1.49E-02	2.8E-10	1.7E-09	6.3E-10	1.2E-10	4.7E-12
61	1.54E-02	2.1E-10	1.3E-09	4.3E-10	7.3E-11	2.2E-12
62	1.59E-02	6.6E-10	9.1E-10	2.9E-10	4.3E-11	1.0E-12
63	1.64E-02	1.6E-10	6.5E-10	1.9E-10	2.4E-11	4.5E-13
64	1.69E-02	1.0E-10	4.6E-10	1.2E-10	1.4E-11	2.0E-13
65	1.74E-02	1.6E-10	3.2E-10	8.0E-11	8.0E-12	8.7E-14
66	1.79E-02	9.5E-11	2.3E-10	5.2E-11	4.5E-12	3.7E-14
67	1.84E-02	2.3E-10	1.6E-10	3.3E-11	2.6E-12	1.6E-14
68	1.89E-02	4.8E-10	1.1E-10	2.1E-11	1.4E-12	6.3E-15
69	1.94E-02	4.7E-10	6.8E-11	1.2E-11	6.4E-13	2.0E-15
70	1.99E-02	1.4E-09	4.7E-11	7.4E-12	3.5E-13	8.4E-16
Σ((Log実験値)-Log(計算値)) ² =(使用したデータ: No. 9~No. 55)			6.8E+00	3.2E+00	3.4E-01	4.6E+00

表 3-17 見かけの拡散係数のフィティングデータ (拡散期間12ヶ月, 試料12M-1)

No.	実験値		拡散係数をファクタとした計算値			
	拡散距離(m)	Sn濃度(mol/g)	4E-13(m ² /s)	3E-13(m ² /s)	2E-13(m ² /s)	1E-13(m ² /s)
1	2.00E-04	6.4E-06				
2	4.90E-04	2.9E-06				
3	6.80E-04	1.4E-06				
4	8.80E-04	5.1E-07				
5	1.10E-03	3.5E-07				
6	1.32E-03	2.7E-07	2.7E-07	2.7E-07	2.7E-07	2.7E-07
7	1.50E-03	2.7E-07	2.6E-07	2.6E-07	2.6E-07	2.5E-07
8	1.68E-03	2.5E-07	2.5E-07	2.5E-07	2.5E-07	2.4E-07
9	1.87E-03	2.4E-07	2.5E-07	2.4E-07	2.4E-07	2.2E-07
10	2.09E-03	2.3E-07	2.4E-07	2.3E-07	2.2E-07	2.0E-07
11	2.28E-03	2.1E-07	2.3E-07	2.2E-07	2.1E-07	1.9E-07
12	2.46E-03	2.0E-07	2.2E-07	2.1E-07	2.0E-07	1.7E-07
13	2.67E-03	1.8E-07	2.1E-07	2.0E-07	1.9E-07	1.6E-07
14	2.88E-03	1.7E-07	2.0E-07	1.9E-07	1.8E-07	1.4E-07
15	3.09E-03	1.6E-07	2.0E-07	1.8E-07	1.7E-07	1.3E-07
16	3.29E-03	1.4E-07	1.9E-07	1.8E-07	1.6E-07	1.2E-07
17	3.49E-03	1.3E-07	1.8E-07	1.7E-07	1.5E-07	1.0E-07
18	3.69E-03	1.2E-07	1.7E-07	1.6E-07	1.4E-07	9.2E-08
19	3.89E-03	1.2E-07	1.6E-07	1.5E-07	1.3E-07	8.2E-08
20	4.09E-03	1.0E-07	1.6E-07	1.4E-07	1.2E-07	7.2E-08
21	4.31E-03	9.5E-08	1.5E-07	1.3E-07	1.1E-07	6.2E-08
22	4.50E-03	8.2E-08	1.4E-07	1.2E-07	9.9E-08	5.5E-08
23	4.70E-03	7.6E-08	1.3E-07	1.2E-07	9.1E-08	4.7E-08
24	4.93E-03	7.2E-08	1.3E-07	1.1E-07	8.3E-08	4.0E-08
25	5.14E-03	6.7E-08	1.2E-07	1.0E-07	7.5E-08	3.4E-08
26	5.34E-03	6.1E-08	1.1E-07	9.5E-08	6.9E-08	2.9E-08
27	5.54E-03	4.9E-08	1.1E-07	8.9E-08	6.3E-08	2.4E-08
28	5.75E-03	4.1E-08	1.0E-07	8.2E-08	5.6E-08	2.0E-08
29	5.97E-03	3.3E-08	9.5E-08	7.6E-08	5.1E-08	1.7E-08
30	6.18E-03	3.9E-08	8.9E-08	7.0E-08	4.5E-08	1.4E-08
31	6.37E-03	4.4E-08	8.4E-08	6.5E-08	4.1E-08	1.2E-08
32	6.56E-03	6.8E-08	7.9E-08	6.1E-08	3.7E-08	9.6E-09
33	6.79E-03	6.3E-08	7.4E-08	5.5E-08	3.3E-08	7.6E-09
34	7.00E-03	3.1E-08	6.9E-08	5.1E-08	2.9E-08	6.1E-09
35	7.20E-03	2.8E-08	6.4E-08	4.7E-08	2.6E-08	5.0E-09
36	7.39E-03	2.6E-08	6.0E-08	4.3E-08	2.3E-08	4.0E-09
37	7.59E-03	2.2E-08	5.6E-08	4.0E-08	2.0E-08	3.2E-09
38	7.82E-03	2.1E-08	5.2E-08	3.6E-08	1.8E-08	2.5E-09
39	8.04E-03	1.9E-08	4.8E-08	3.2E-08	1.5E-08	1.9E-09
40	8.29E-03	1.6E-08	4.5E-08	3.0E-08	1.4E-08	1.5E-09
41	8.49E-03	1.5E-08	4.2E-08	2.7E-08	1.2E-08	1.2E-09
42	8.69E-03	1.3E-08	3.9E-08	2.4E-08	1.0E-08	9.1E-10
43	8.84E-03	1.1E-08	3.6E-08	2.2E-08	8.9E-09	6.9E-10
44	9.06E-03	1.0E-08	3.3E-08	2.0E-08	7.6E-09	5.2E-10
45	9.26E-03	9.3E-09	3.0E-08	1.8E-08	6.6E-09	3.9E-10
46	9.46E-03	7.7E-09	2.8E-08	1.6E-08	5.7E-09	3.0E-10
47	9.66E-03	7.1E-09	2.6E-08	1.4E-08	4.9E-09	2.2E-10
48	9.87E-03	6.4E-09	2.3E-08	1.3E-08	4.1E-09	1.6E-10
49	1.01E-02	5.5E-09	2.1E-08	1.1E-08	3.5E-09	1.2E-10
50	1.03E-02	4.9E-09	2.0E-08	1.0E-08	3.0E-09	9.0E-11
51	1.06E-02	3.8E-09	1.7E-08	8.4E-09	2.2E-09	5.1E-11
52	1.12E-02	3.5E-09	1.3E-08	6.2E-09	1.4E-09	2.2E-11
53	1.17E-02	2.1E-09	1.0E-08	4.5E-09	9.1E-10	9.1E-12
54	1.22E-02	1.4E-09	8.0E-09	3.2E-09	5.7E-10	3.7E-12
55	1.27E-02	1.0E-09	6.1E-09	2.3E-09	3.4E-10	1.4E-12
56	1.32E-02	7.9E-10	4.7E-09	1.6E-09	2.0E-10	5.1E-13
57	1.37E-02	5.4E-10	3.5E-09	1.1E-09	1.2E-10	1.8E-13
58	1.42E-02	3.3E-10	2.6E-09	7.6E-10	6.9E-11	6.3E-14
59	1.47E-02	3.3E-10	1.9E-09	5.1E-10	3.8E-11	2.0E-14
60	1.53E-02	2.3E-10	1.4E-09	3.4E-10	2.1E-11	6.3E-15
61	1.58E-02	2.5E-10	1.0E-09	2.2E-10	1.1E-11	1.9E-15
62	1.63E-02	2.6E-10	7.4E-10	1.5E-10	6.1E-12	5.5E-16
63	1.68E-02	6.5E-10	5.3E-10	9.4E-11	3.2E-12	1.6E-16
64	1.73E-02	1.2E-09	3.7E-10	5.9E-11	1.6E-12	4.1E-17
65	1.78E-02	2.1E-09	2.6E-10	3.7E-11	8.2E-13	1.1E-17
66	1.83E-02	2.3E-09	1.8E-10	2.4E-11	4.2E-13	2.9E-18
67	1.88E-02	1.3E-09	1.3E-10	1.5E-11	2.1E-13	7.3E-19
68	1.92E-02	1.7E-09	8.8E-11	9.0E-12	1.0E-13	1.8E-19
69	1.97E-02	2.5E-09	6.2E-11	5.7E-12	5.1E-14	4.6E-20
70	2.00E-02	4.5E-10	5.0E-11	4.3E-12	3.4E-14	2.0E-20
Σ((Log実験値)-Log(計算値)) ² (使用したデータ: No. 6~No. 45)			3.5E+00	1.5E+00	3.5E-01	1.6E+01

表 3-18 見かけの拡散係数のフィティングデータ (拡散期間12ヶ月, 試料I2M-2)

No.	実験値		拡散係数をファクタとした計算値			
	拡散距離(m)	Sn濃度(mol/g)	4E-13(m ² /s)	3E-13(m ² /s)	2E-13(m ² /s)	1E-13(m ² /s)
1	3.00E-04	5.0E-06				
2	7.00E-04	2.0E-06				
3	8.90E-04	7.2E-07				
4	1.09E-03	3.6E-07				
5	1.29E-03	2.4E-07				
6	1.49E-03	2.2E-07				
7	1.68E-03	2.1E-07	2.1E-07	2.1E-07	2.1E-07	2.1E-07
8	1.86E-03	1.9E-07	2.0E-07	2.0E-07	2.0E-07	2.0E-07
9	2.06E-03	1.9E-07	2.0E-07	2.0E-07	1.9E-07	1.8E-07
10	2.26E-03	1.7E-07	1.9E-07	1.9E-07	1.8E-07	1.7E-07
11	2.44E-03	1.7E-07	1.8E-07	1.8E-07	1.7E-07	1.6E-07
12	2.64E-03	1.6E-07	1.8E-07	1.7E-07	1.6E-07	1.5E-07
13	2.85E-03	1.5E-07	1.7E-07	1.7E-07	1.6E-07	1.3E-07
14	3.06E-03	1.4E-07	1.6E-07	1.6E-07	1.5E-07	1.2E-07
15	3.26E-03	1.3E-07	1.6E-07	1.5E-07	1.4E-07	1.1E-07
16	3.44E-03	1.2E-07	1.5E-07	1.4E-07	1.3E-07	1.0E-07
17	3.64E-03	1.2E-07	1.5E-07	1.4E-07	1.2E-07	9.1E-08
18	3.83E-03	1.1E-07	1.4E-07	1.3E-07	1.1E-07	8.2E-08
19	4.03E-03	9.6E-08	1.3E-07	1.2E-07	1.1E-07	7.3E-08
20	4.24E-03	9.1E-08	1.3E-07	1.2E-07	9.8E-08	6.4E-08
21	4.44E-03	7.8E-08	1.2E-07	1.1E-07	9.1E-08	5.6E-08
22	4.65E-03	7.5E-08	1.2E-07	1.0E-07	8.4E-08	4.9E-08
23	4.86E-03	7.0E-08	1.1E-07	9.7E-08	7.7E-08	4.2E-08
24	5.07E-03	6.6E-08	1.0E-07	9.1E-08	7.1E-08	3.7E-08
25	5.27E-03	6.2E-08	9.9E-08	8.5E-08	6.5E-08	3.2E-08
26	5.46E-03	5.6E-08	9.4E-08	8.0E-08	6.0E-08	2.7E-08
27	5.68E-03	5.1E-08	8.9E-08	7.4E-08	5.4E-08	2.3E-08
28	5.88E-03	5.0E-08	8.4E-08	6.9E-08	4.9E-08	1.9E-08
29	6.07E-03	4.5E-08	8.0E-08	6.5E-08	4.5E-08	1.6E-08
30	6.27E-03	4.2E-08	7.5E-08	6.0E-08	4.1E-08	1.4E-08
31	6.47E-03	3.9E-08	7.1E-08	5.6E-08	3.7E-08	1.2E-08
32	6.68E-03	3.6E-08	6.6E-08	5.2E-08	3.3E-08	9.4E-09
33	6.88E-03	3.3E-08	6.2E-08	4.8E-08	2.9E-08	7.8E-09
34	7.08E-03	3.0E-08	5.9E-08	4.4E-08	2.6E-08	6.4E-09
35	7.28E-03	2.9E-08	5.5E-08	4.1E-08	2.4E-08	5.2E-09
36	7.48E-03	2.6E-08	5.1E-08	3.8E-08	2.1E-08	4.2E-09
37	7.66E-03	2.5E-08	4.8E-08	3.5E-08	1.9E-08	3.5E-09
38	7.87E-03	2.2E-08	4.5E-08	3.2E-08	1.7E-08	2.7E-09
39	8.09E-03	2.0E-08	4.2E-08	2.9E-08	1.5E-08	2.1E-09
40	8.28E-03	1.8E-08	3.9E-08	2.7E-08	1.3E-08	1.7E-09
41	8.48E-03	1.7E-08	3.6E-08	2.4E-08	1.1E-08	1.3E-09
42	8.68E-03	1.4E-08	3.4E-08	2.2E-08	9.9E-09	1.1E-09
43	8.87E-03	1.3E-08	3.1E-08	2.0E-08	8.7E-09	8.3E-10
44	9.07E-03	1.2E-08	2.9E-08	1.8E-08	7.6E-09	6.4E-10
45	9.27E-03	1.0E-08	2.7E-08	1.7E-08	6.6E-09	4.9E-10
46	9.46E-03	8.8E-09	2.5E-08	1.5E-08	5.8E-09	3.8E-10
47	9.67E-03	8.0E-09	2.3E-08	1.4E-08	4.9E-09	2.9E-10
48	9.87E-03	7.2E-09	2.1E-08	1.2E-08	4.2E-09	2.2E-10
49	1.01E-02	6.2E-09	1.9E-08	1.1E-08	3.6E-09	1.6E-10
50	1.03E-02	5.8E-09	1.8E-08	9.8E-09	3.1E-09	1.2E-10
51	1.06E-02	4.2E-09	1.5E-08	8.0E-09	2.3E-09	6.9E-11
52	1.12E-02	3.0E-09	1.2E-08	5.9E-09	1.5E-09	3.0E-11
53	1.17E-02	2.2E-09	9.6E-09	4.4E-09	9.9E-10	1.3E-11
54	1.22E-02	1.6E-09	7.4E-09	3.2E-09	6.2E-10	5.5E-12
55	1.27E-02	1.7E-09	5.6E-09	2.2E-09	3.7E-10	2.0E-12
56	1.33E-02	1.1E-09	4.3E-09	1.6E-09	2.2E-10	7.4E-13
57	1.38E-02	6.1E-10	3.2E-09	1.1E-09	1.3E-10	2.6E-13
58	1.43E-02	4.2E-10	2.4E-09	7.4E-10	7.4E-11	9.0E-14
59	1.48E-02	3.6E-10	1.8E-09	4.9E-10	4.1E-11	2.9E-14
60	1.53E-02	3.2E-10	1.3E-09	3.3E-10	2.3E-11	9.3E-15
61	1.59E-02	8.3E-10	9.3E-10	2.1E-10	1.2E-11	2.7E-15
62	1.64E-02	1.2E-09	6.7E-10	1.4E-10	6.3E-12	7.6E-16
63	1.69E-02	6.9E-10	4.9E-10	9.1E-11	3.4E-12	2.3E-16
64	1.73E-02	1.6E-09	3.6E-10	6.2E-11	1.9E-12	7.5E-17
65	1.78E-02	1.7E-09	2.6E-10	4.0E-11	1.0E-12	2.1E-17
66	1.83E-02	9.0E-10	1.8E-10	2.5E-11	5.2E-13	5.6E-18
67	1.88E-02	9.9E-10	1.3E-10	1.6E-11	2.7E-13	1.6E-18
68	1.93E-02	1.9E-09	8.8E-11	9.7E-12	1.3E-13	3.6E-19
69	1.97E-02	2.0E-10	6.2E-11	6.1E-12	6.4E-14	9.4E-20
70	2.00E-02	1.6E-08	5.2E-11	4.8E-12	4.5E-14	4.7E-20
Σ((Log実験値)-Log(計算値)) ² (使用したデータ: No.7~No.45)			2.2E+00	7.3E-01	2.6E-01	1.4E+01

表3-19 見かけの拡散係数と表面濃度

試料名	見かけの拡散係数 (m^2/s)	C w* (X=0) (mol/g)	表面濃度 (Co)(mol/l)		
			Kd=10の時 (ml/g)	Kd=100の時 (ml/g)	Kd=1000の 時(ml/g)
6M-1	4E-13	3E-07	8E-05	1E-05	1E-06
6M-2	4E-13	3E-07	8E-05	1E-05	1E-06
9M-1	3E-13	3E-07	8E-05	9E-06	9E-07
9M-2	3E-13	3E-07	7E-05	8E-06	8E-07
12M-1	2E-13	3E-07	7E-05	8E-06	8E-07
12M-2	2E-13	2E-07	5E-05	6E-06	6E-07

* 拡散距離X=0mの時の単位重量当たりのSn濃度

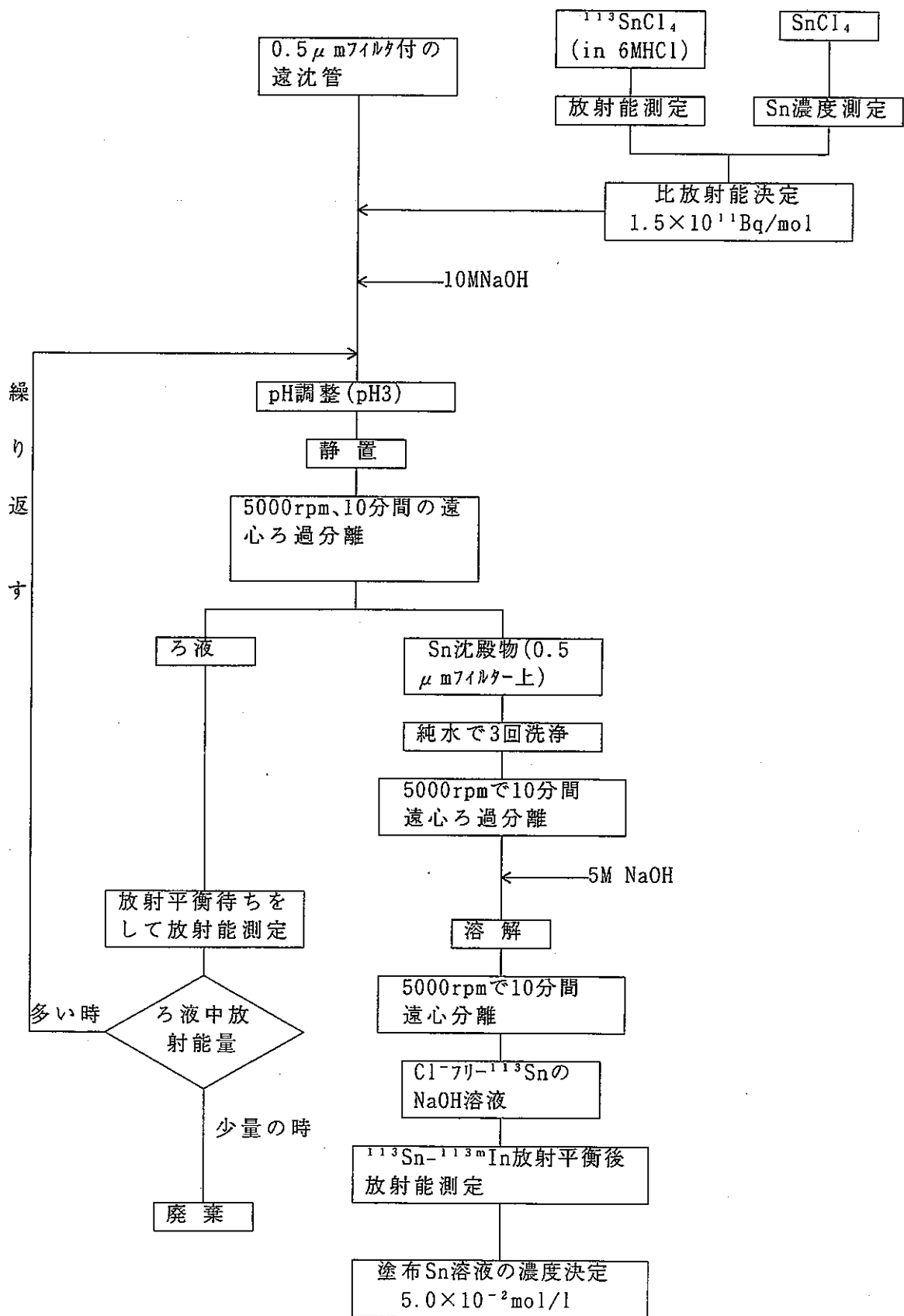


図3-1 塗布 Sn 溶液の調製方法

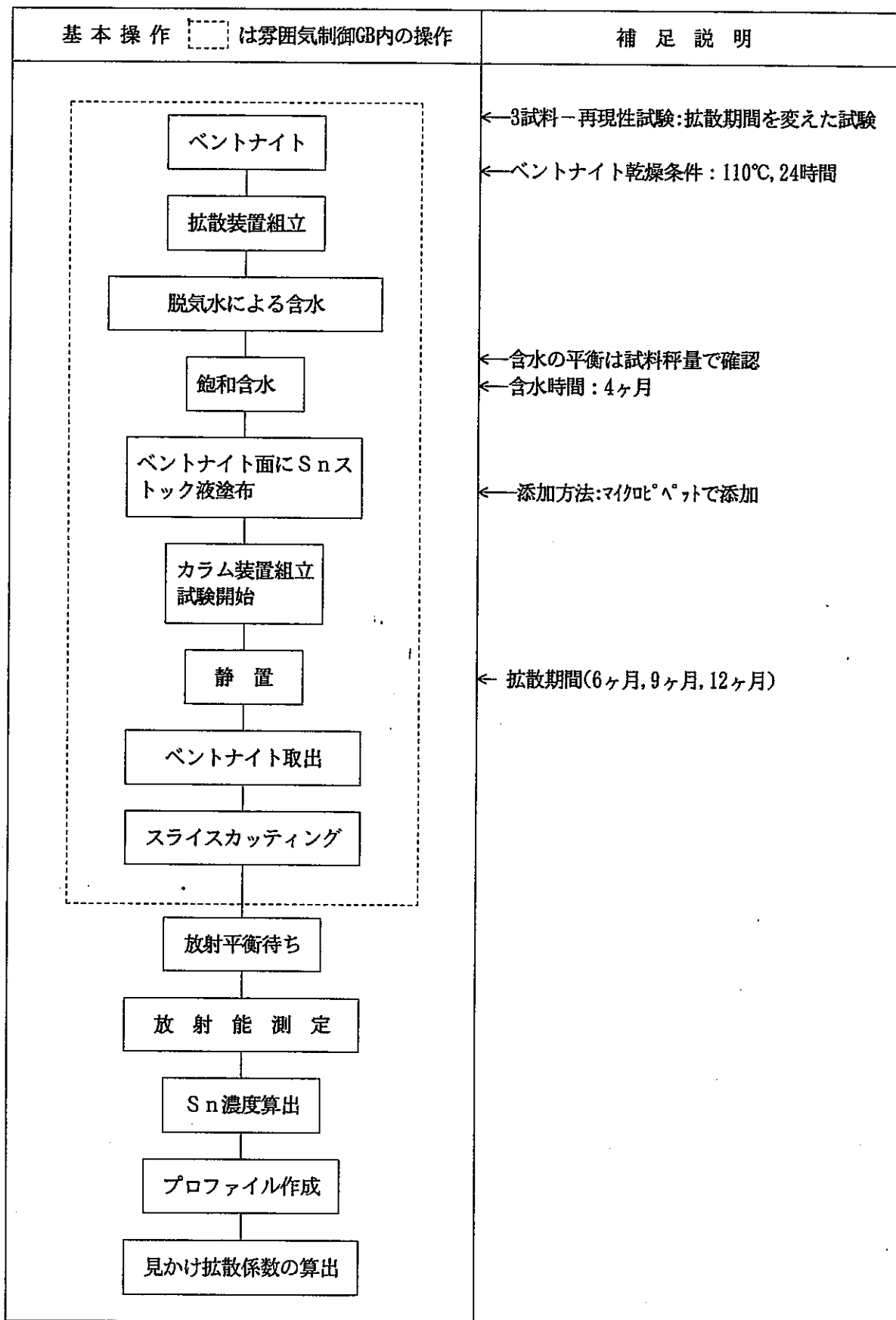


図3-2 拡散試験操作

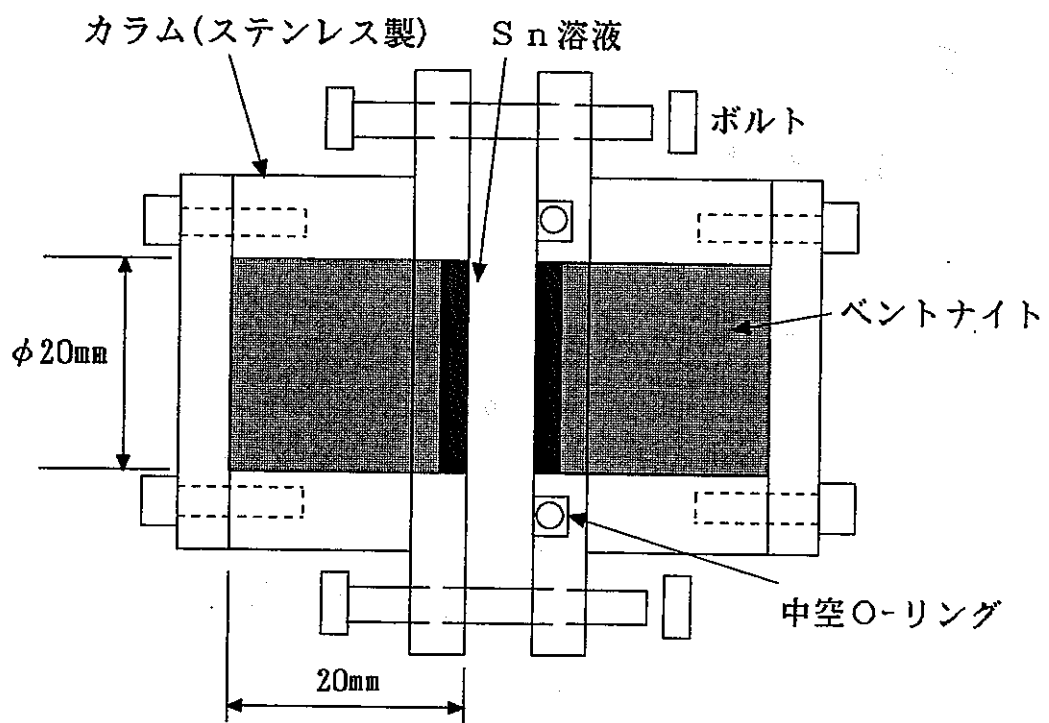


図3-3 拡散試験用カラム装置

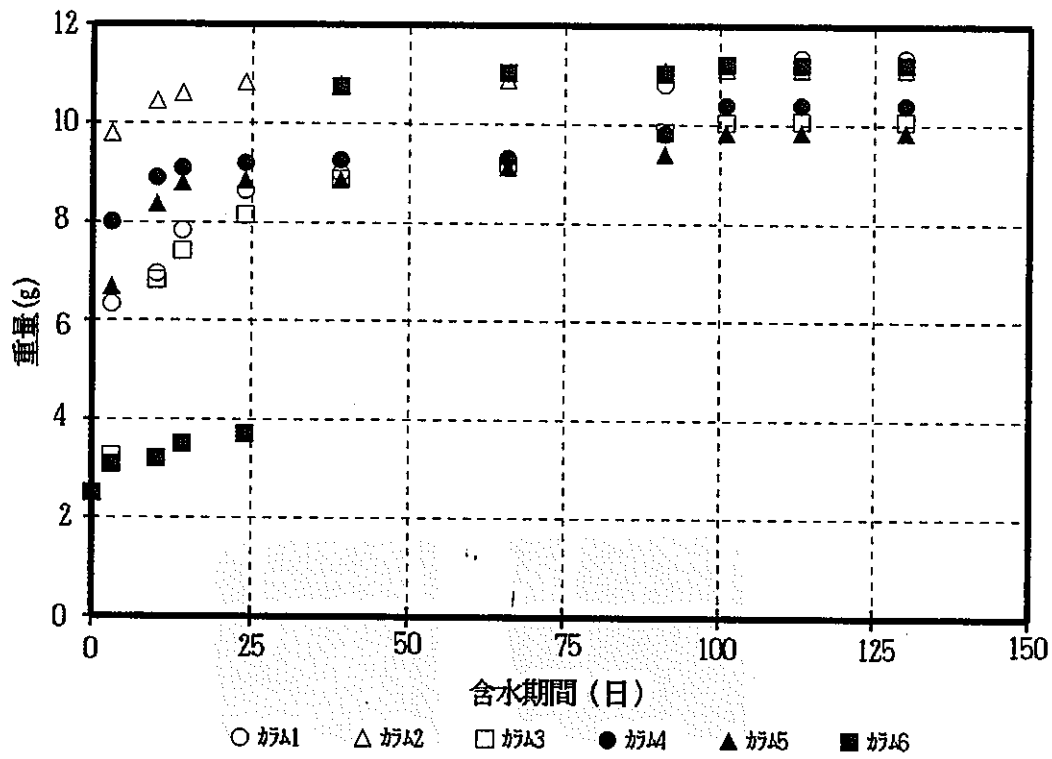


図3-4 ベントナイト含水時の試料重量変化

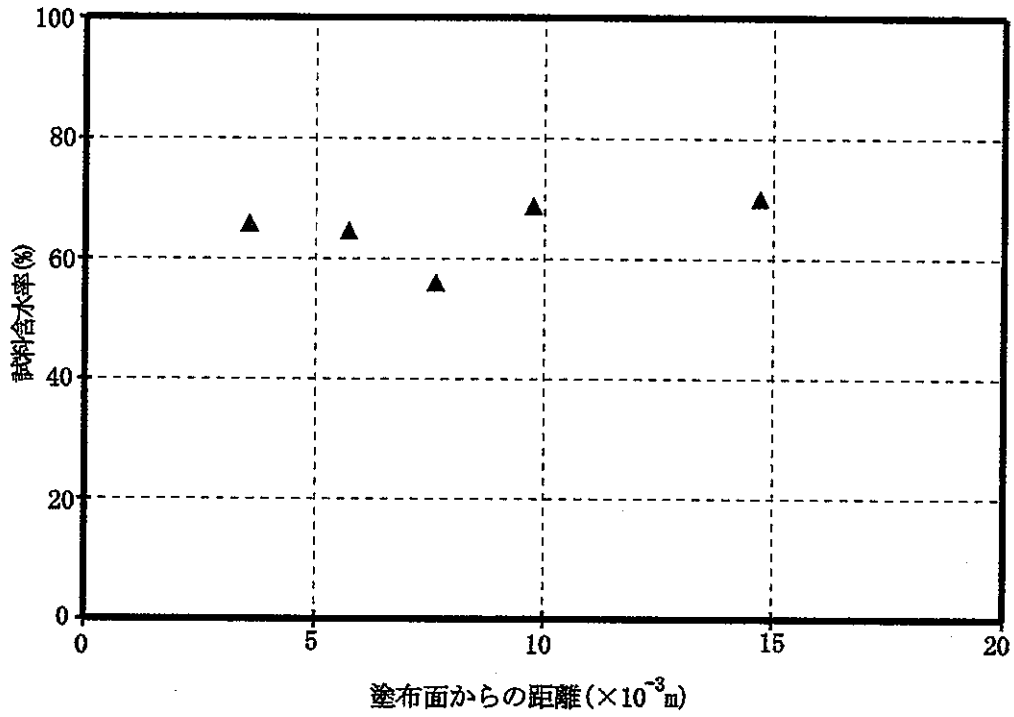


図3-5 スライス試料の含水率(試料6M-1)

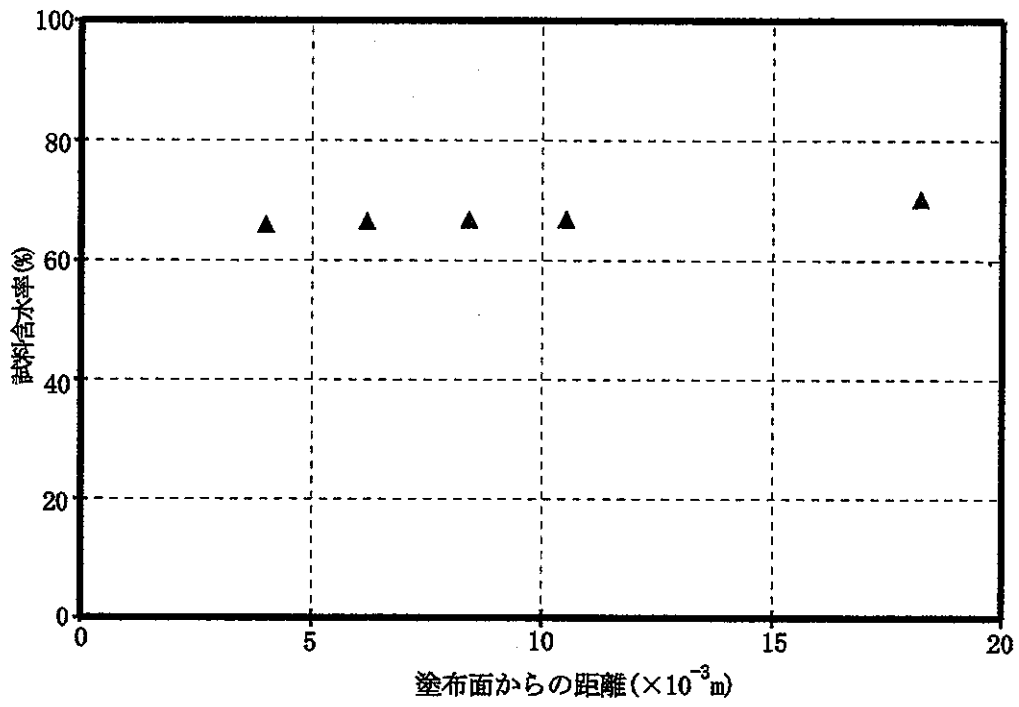


図3-6 スライス試料の含水率(試料6M-2)

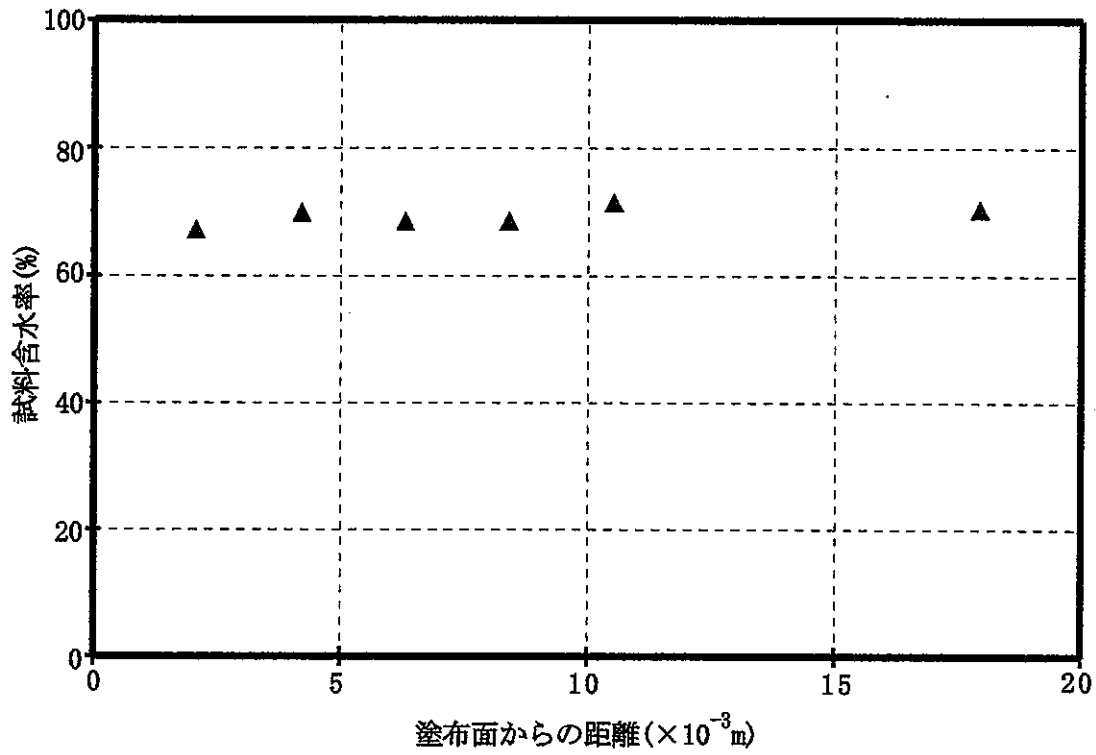


図3-7 スライス試料の含水率(試料9M-1)

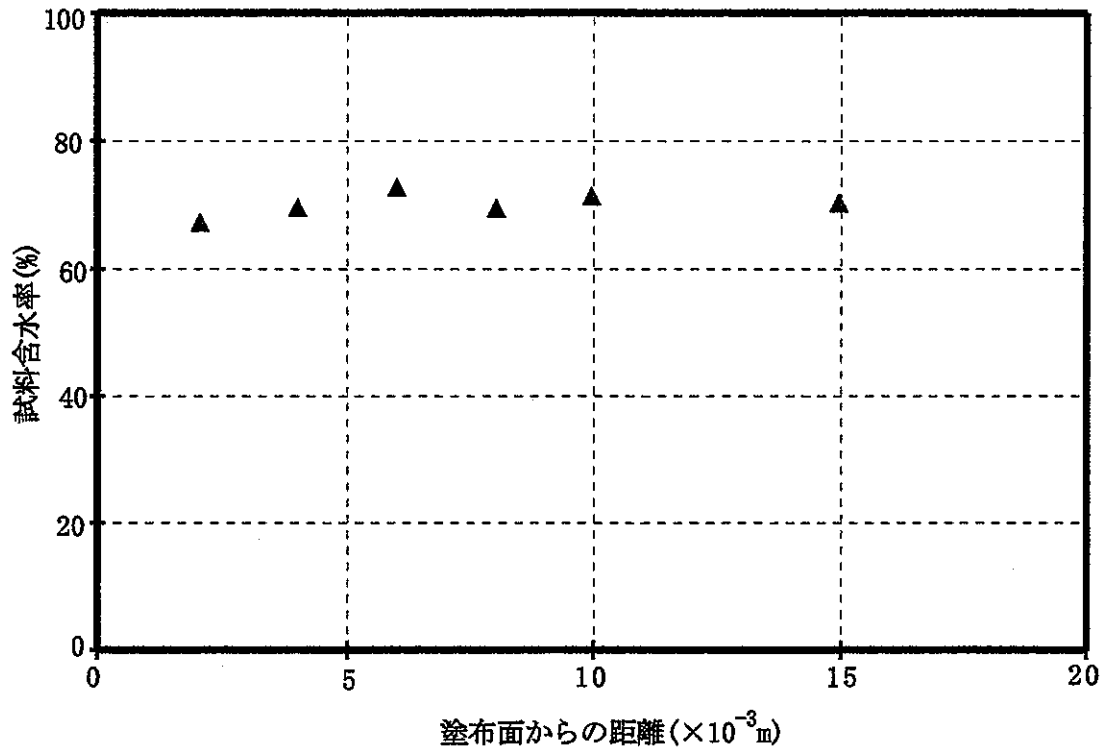


図3-8 スライス試料の含水率(試料9M-2)

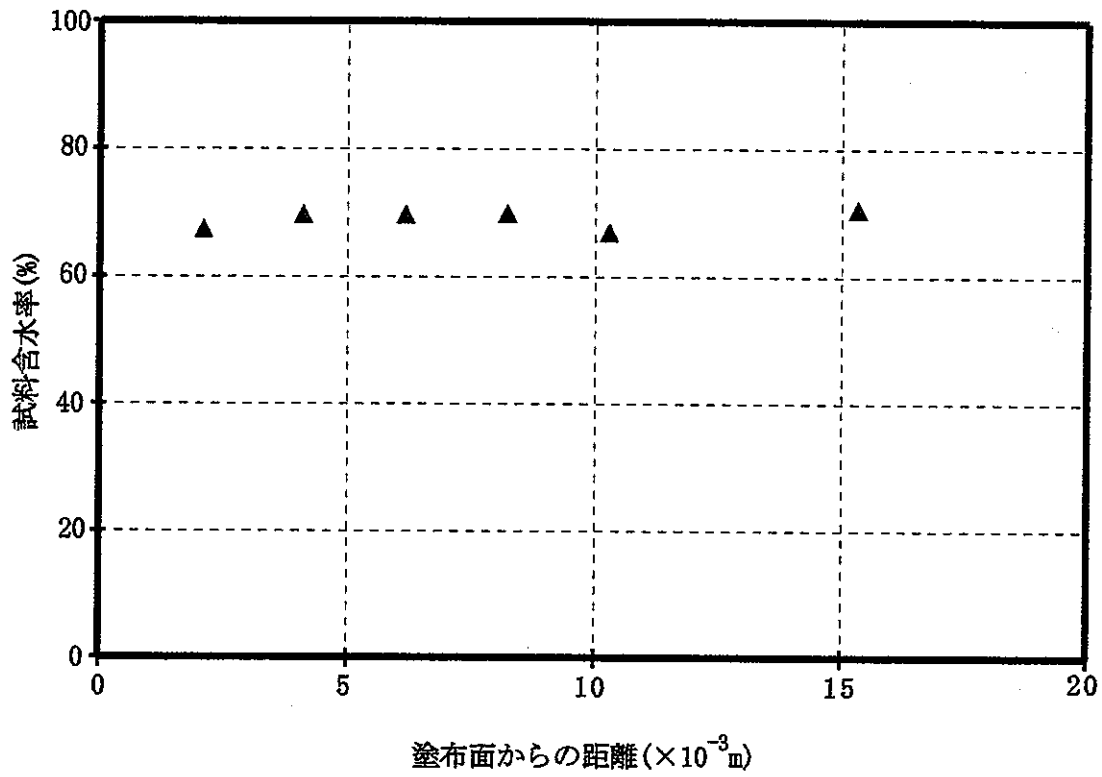


図3-9 スライス試料の含水率(試料12M-1)

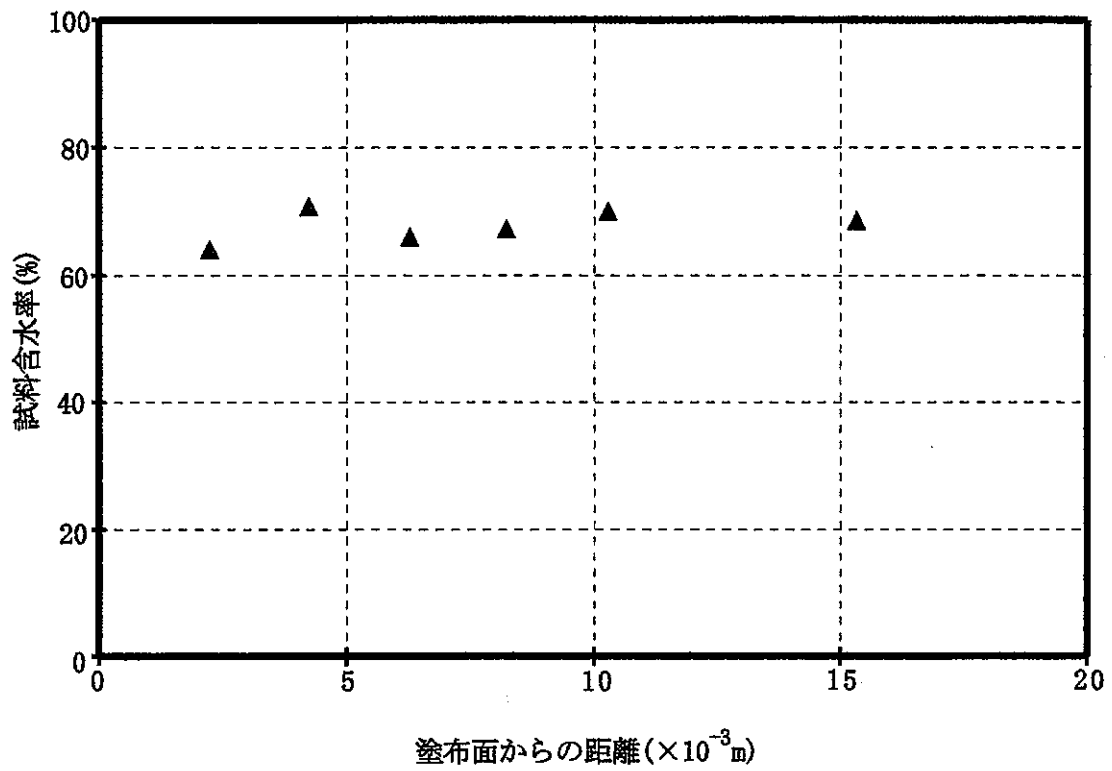


図3-10 スライス試料の含水率(試料12M-2)

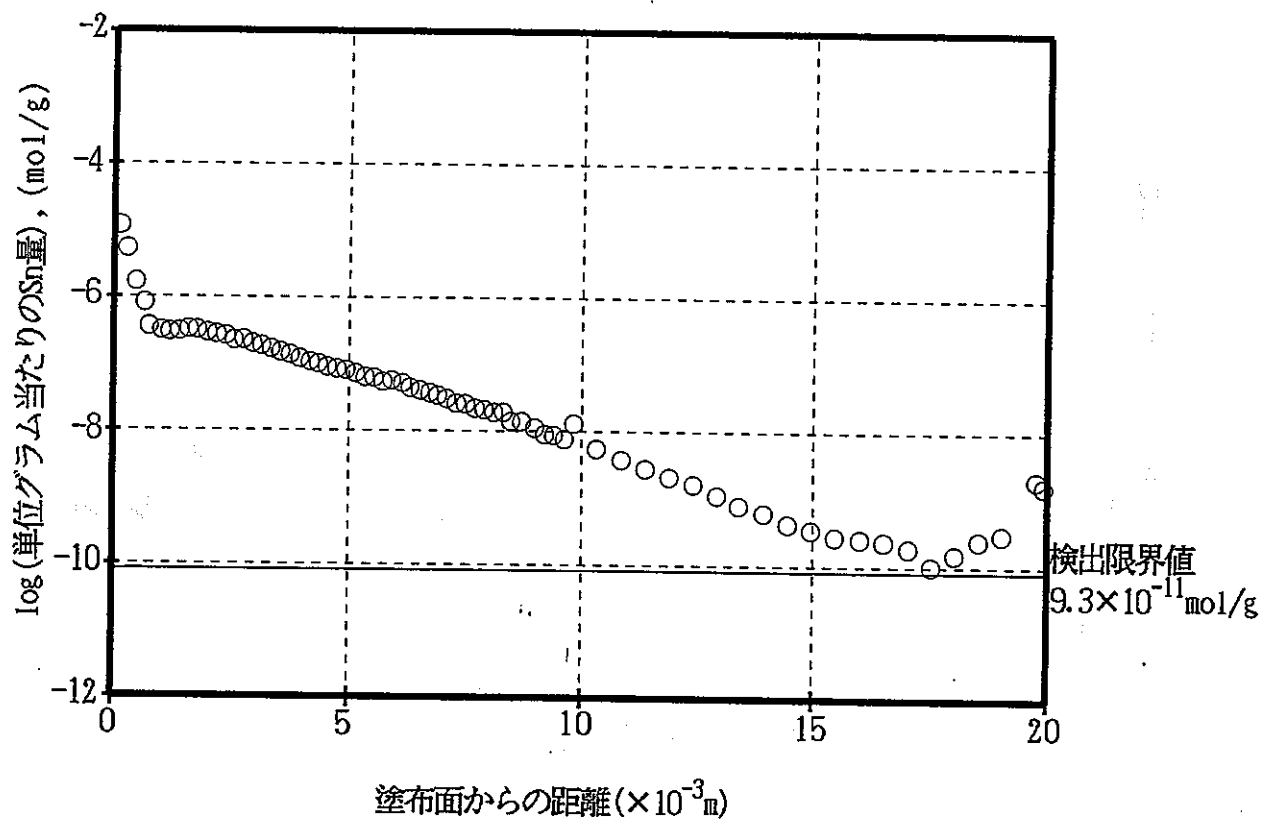


図3-11 拡散濃度プロファイル(試料6M-1)

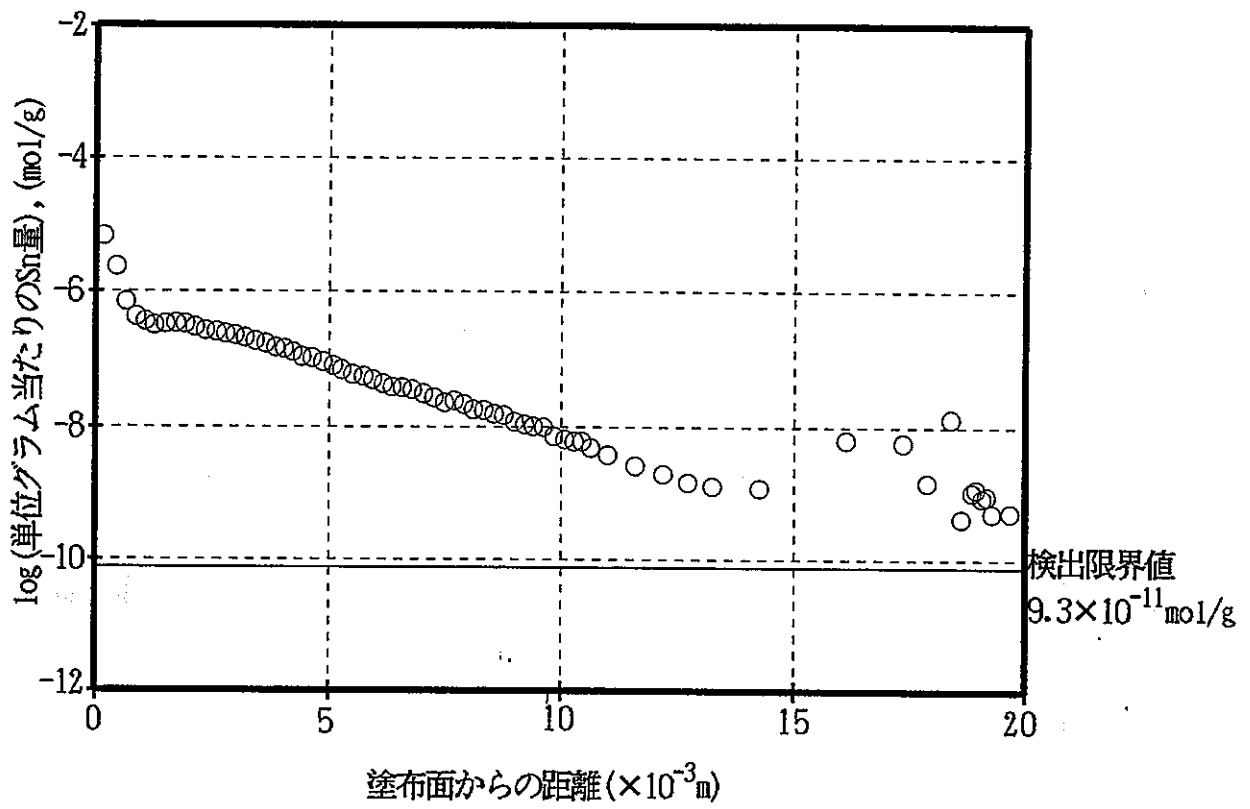


図3-12 拡散濃度プロファイル(試料6M-2)

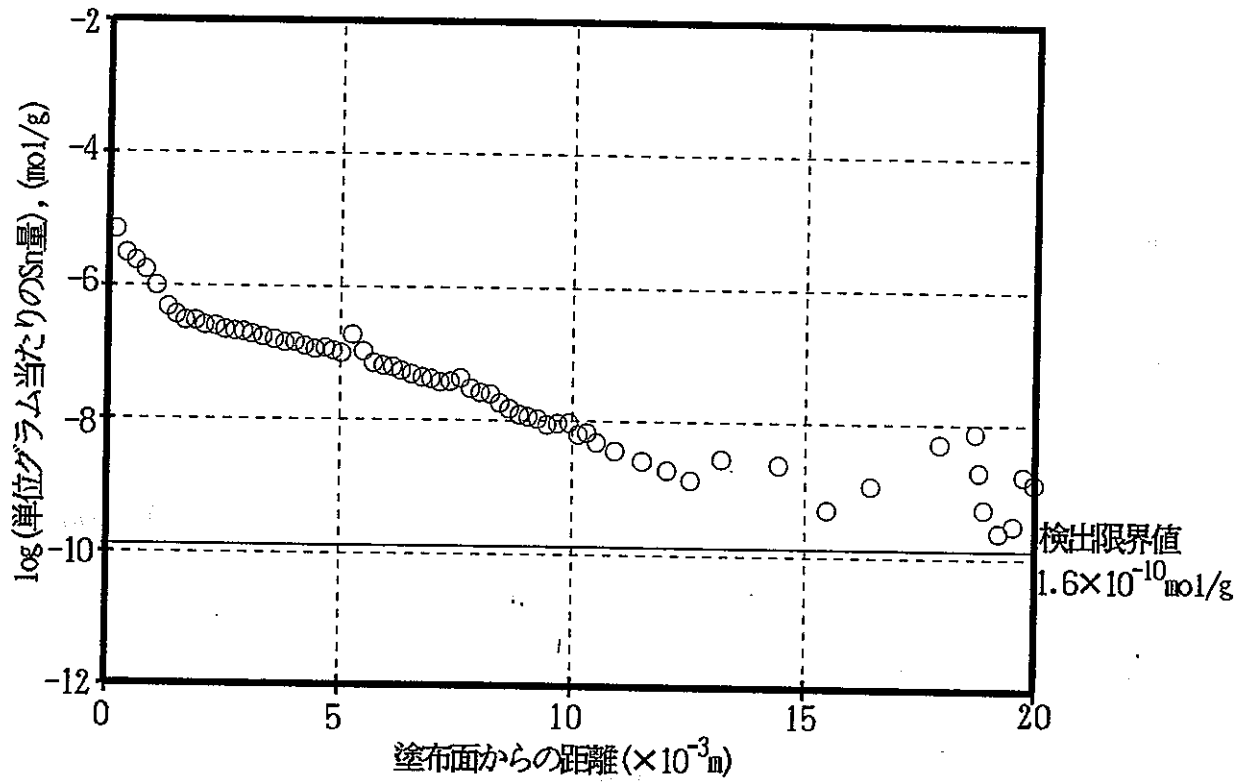


図3-13 拡散濃度プロファイル(浸漬期間9ヶ月, 試料9M-1)

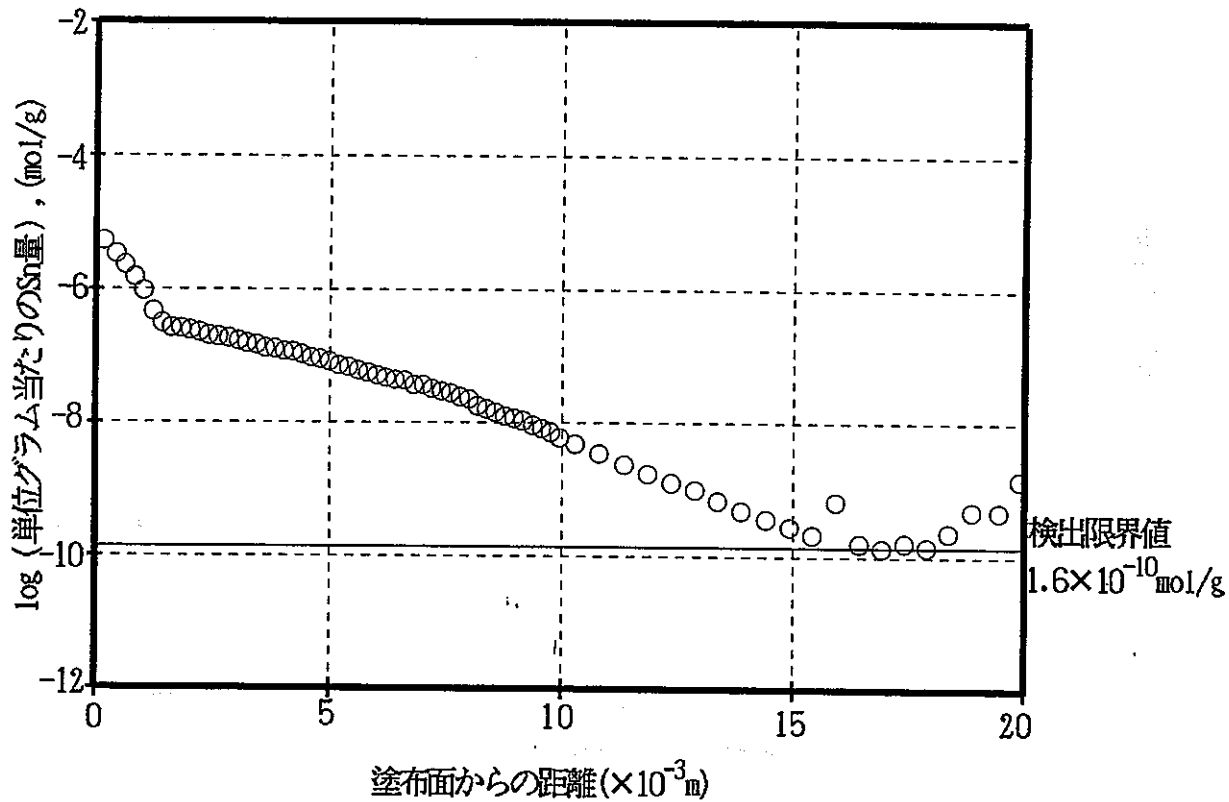


図3-14 拡散濃度プロファイル(浸漬期間9ヶ月, 試料9M-2)

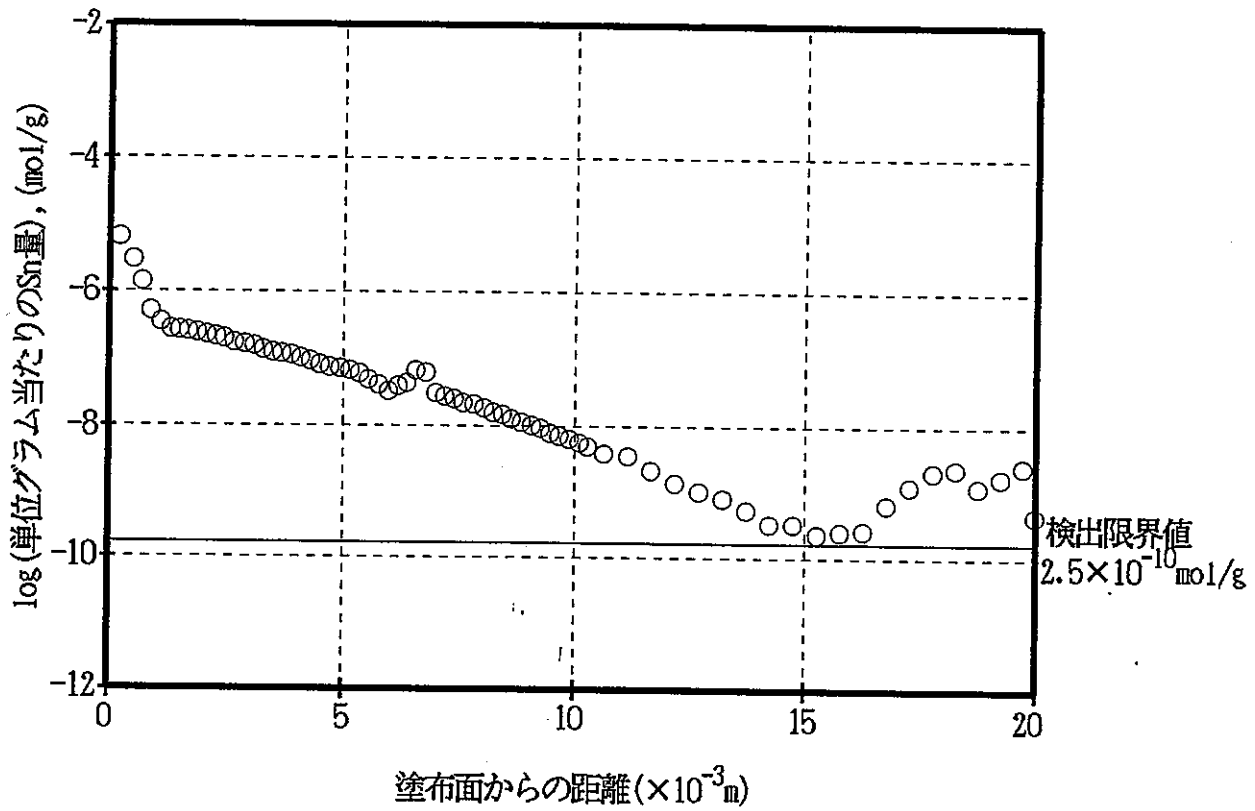


図3-15 拡散濃度プロファイル(浸漬期間12ヶ月, 試料12M-1)

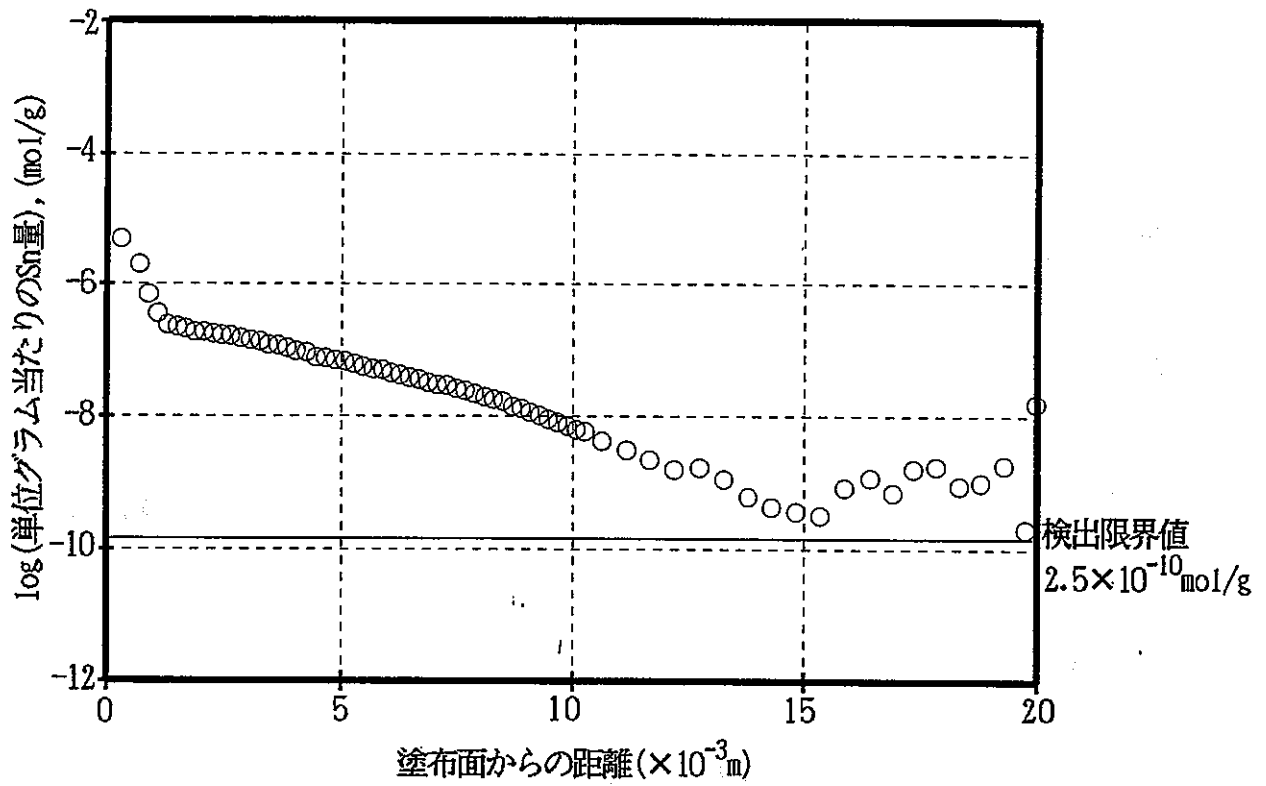


図3-16 拡散濃度プロファイル(浸漬期間12ヶ月, 試料12M-2)

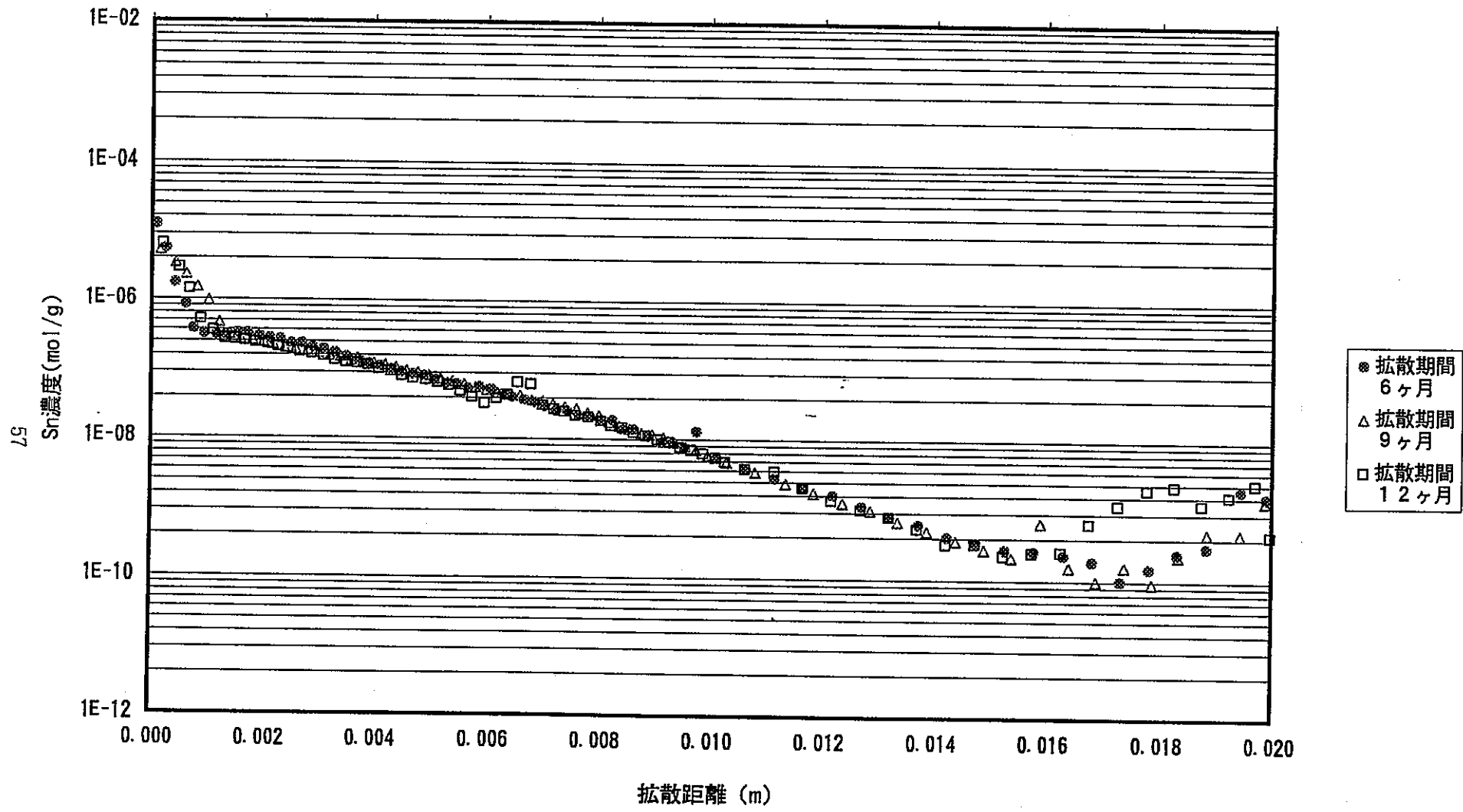


図3-17 拡散濃度プロファイルの拡散期間による比較

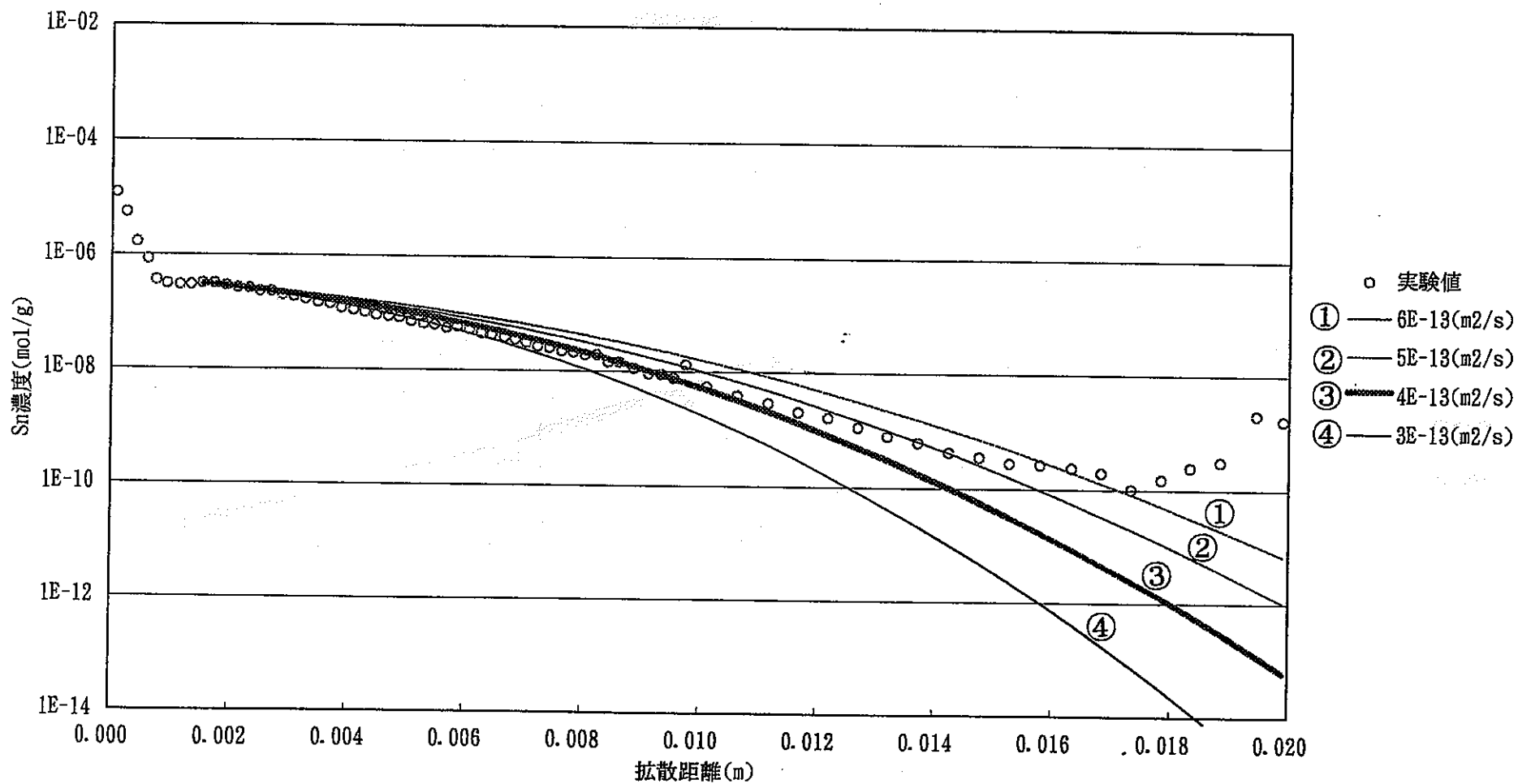


図3-18 見かけの拡散係数のフィティング (拡散期間6ヶ月, $6M-1$)

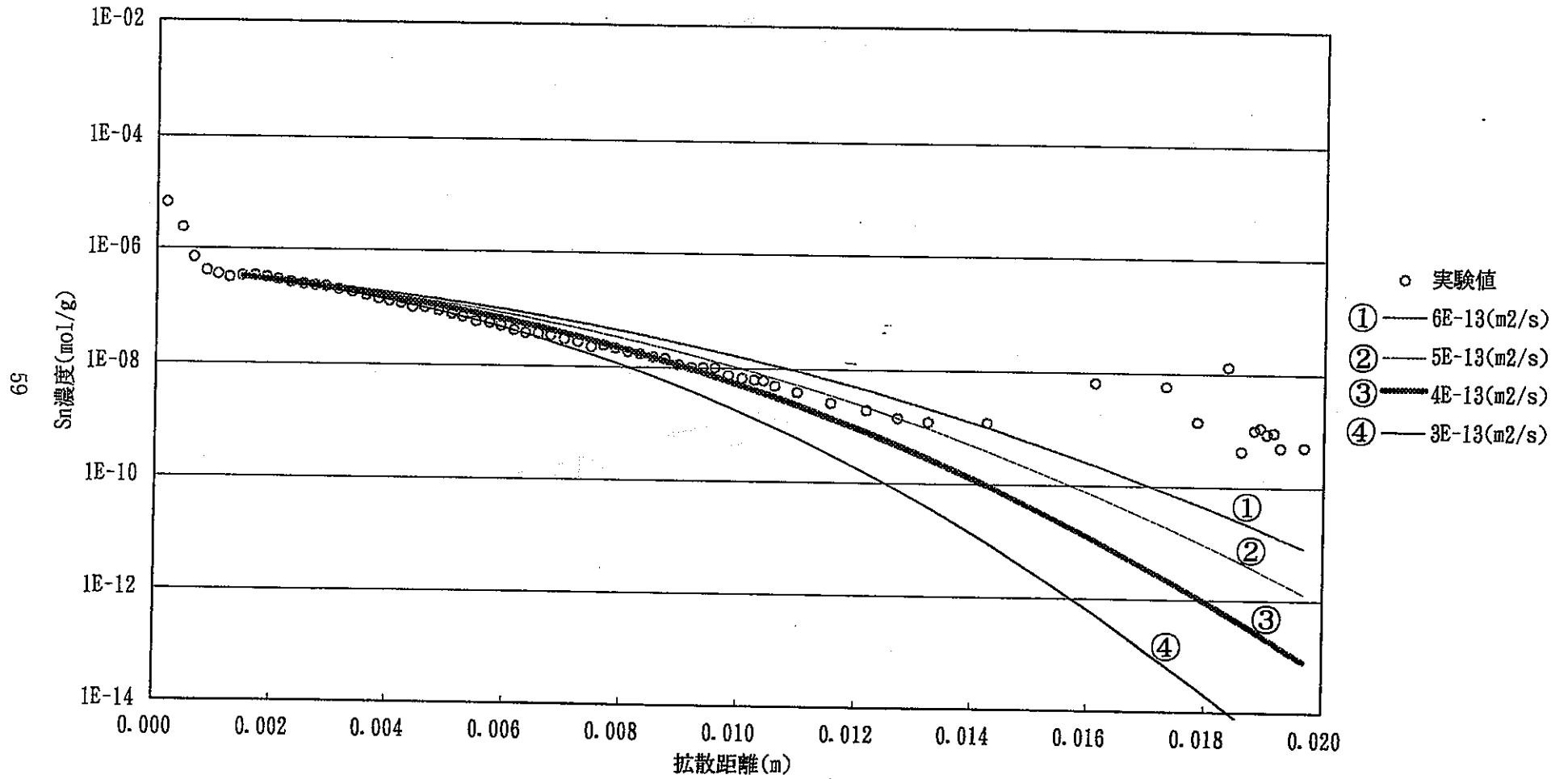


図3-19 見かけの拡散係数のフィティング (拡散期間6ヶ月, 6 M-2)

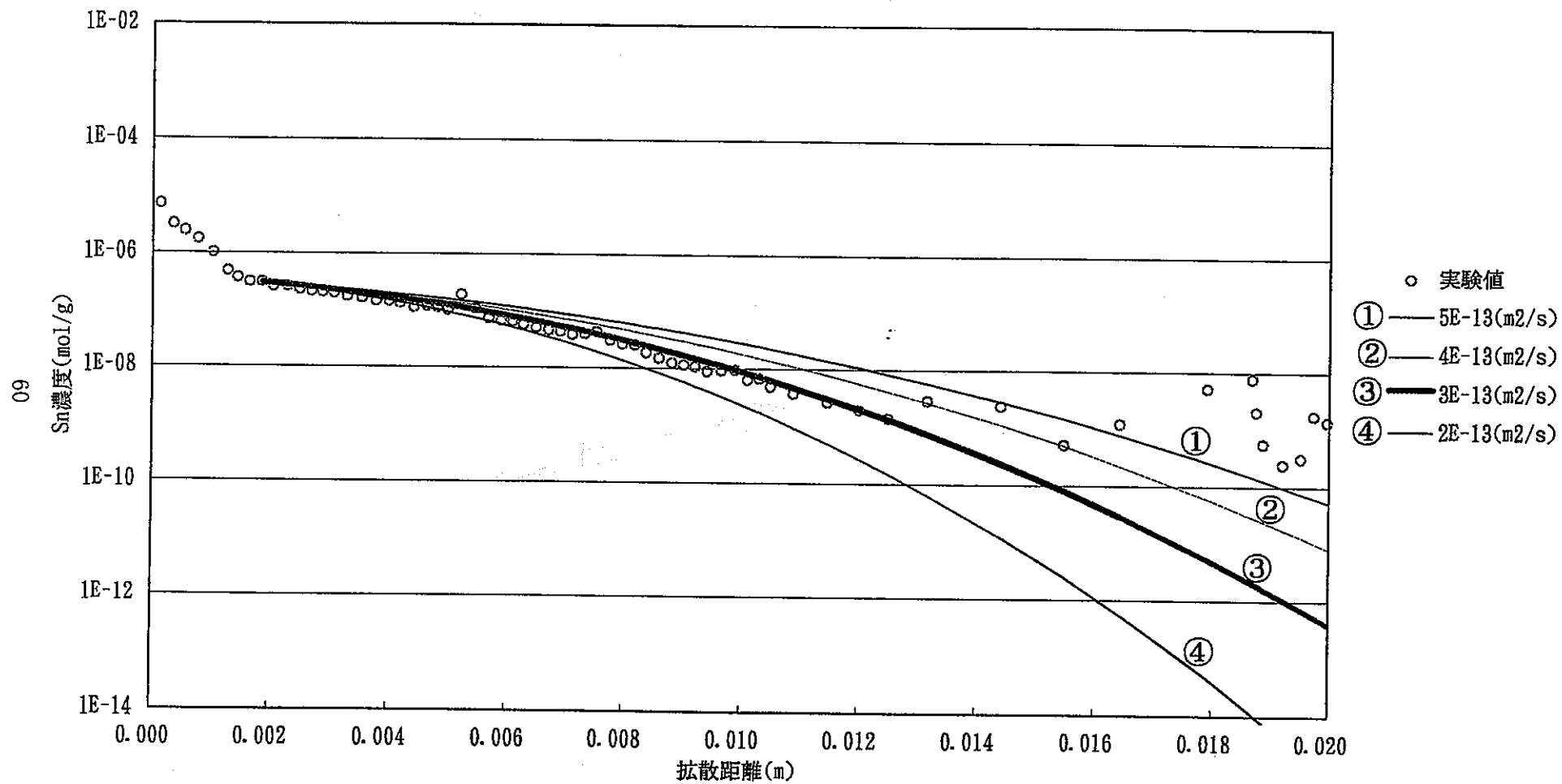


図3-20 見かけの拡散係数のフィティング (拡散期間9ヶ月, 試料9M-1)

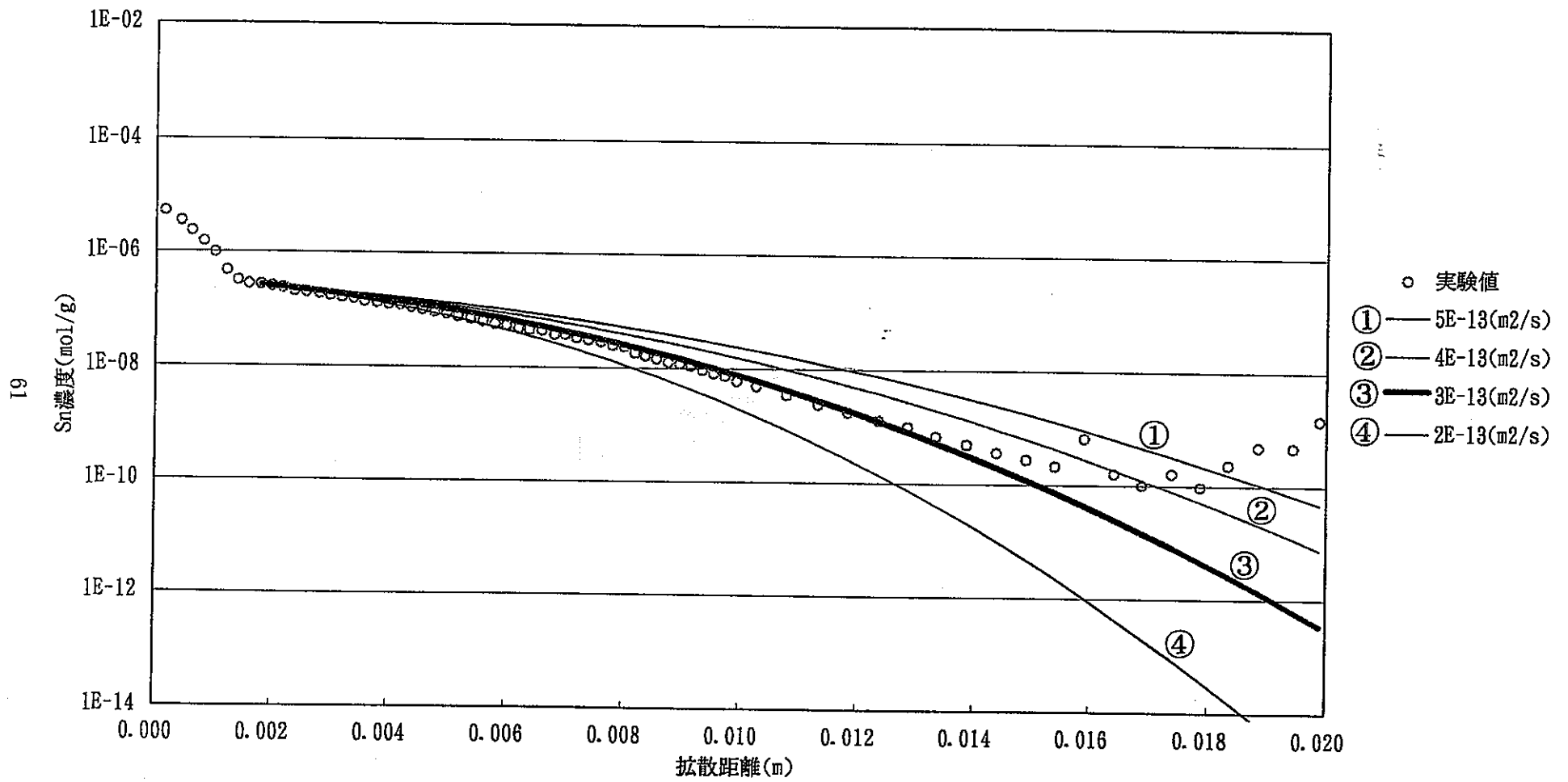


図3-21 見かけの拡散係数のフィティング (拡散期間9ヶ月, 試料9M-2)

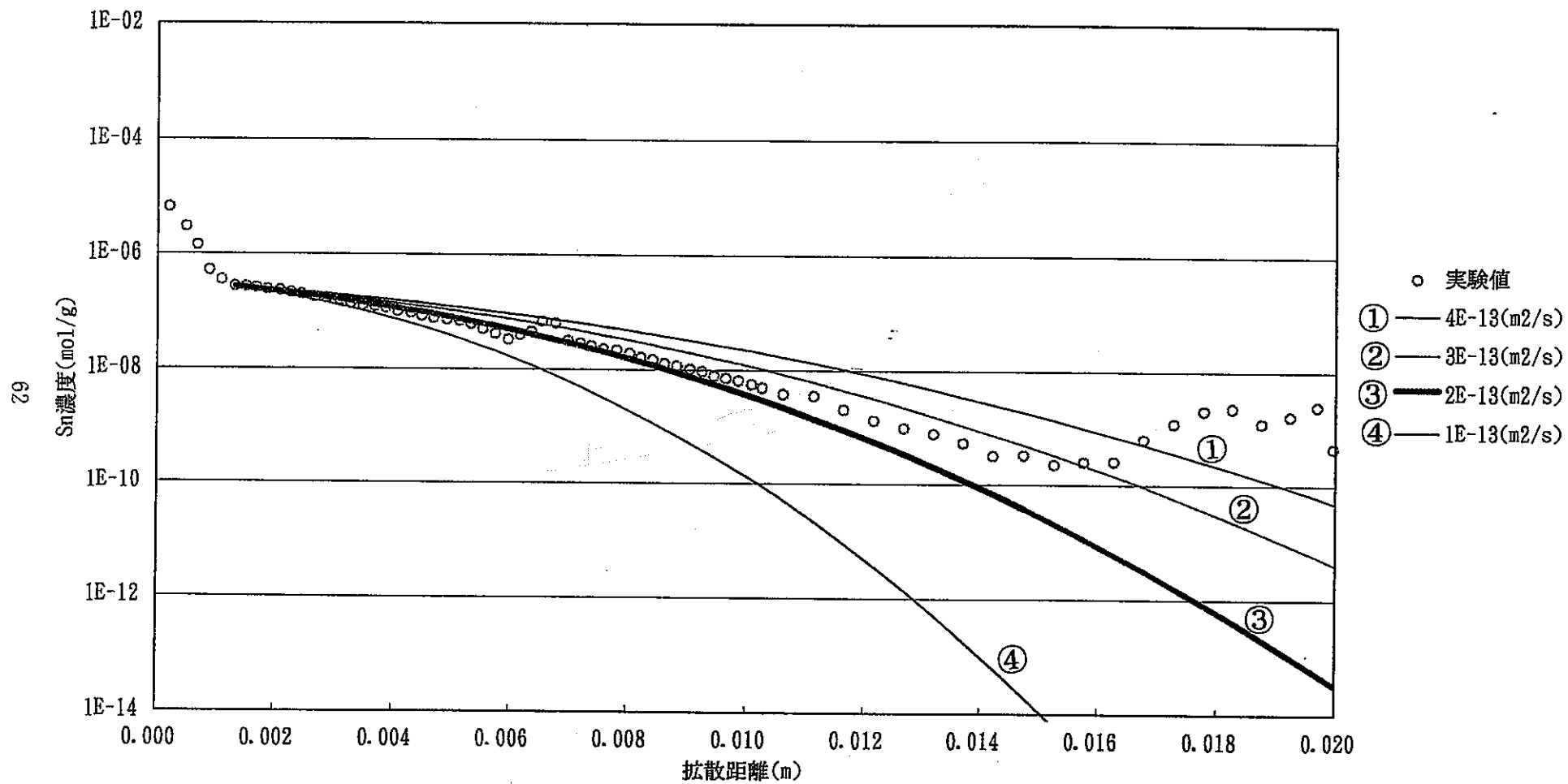


図3-22 見かけの拡散係数のフィティング (拡散期間12ヶ月, 試料12M-1)

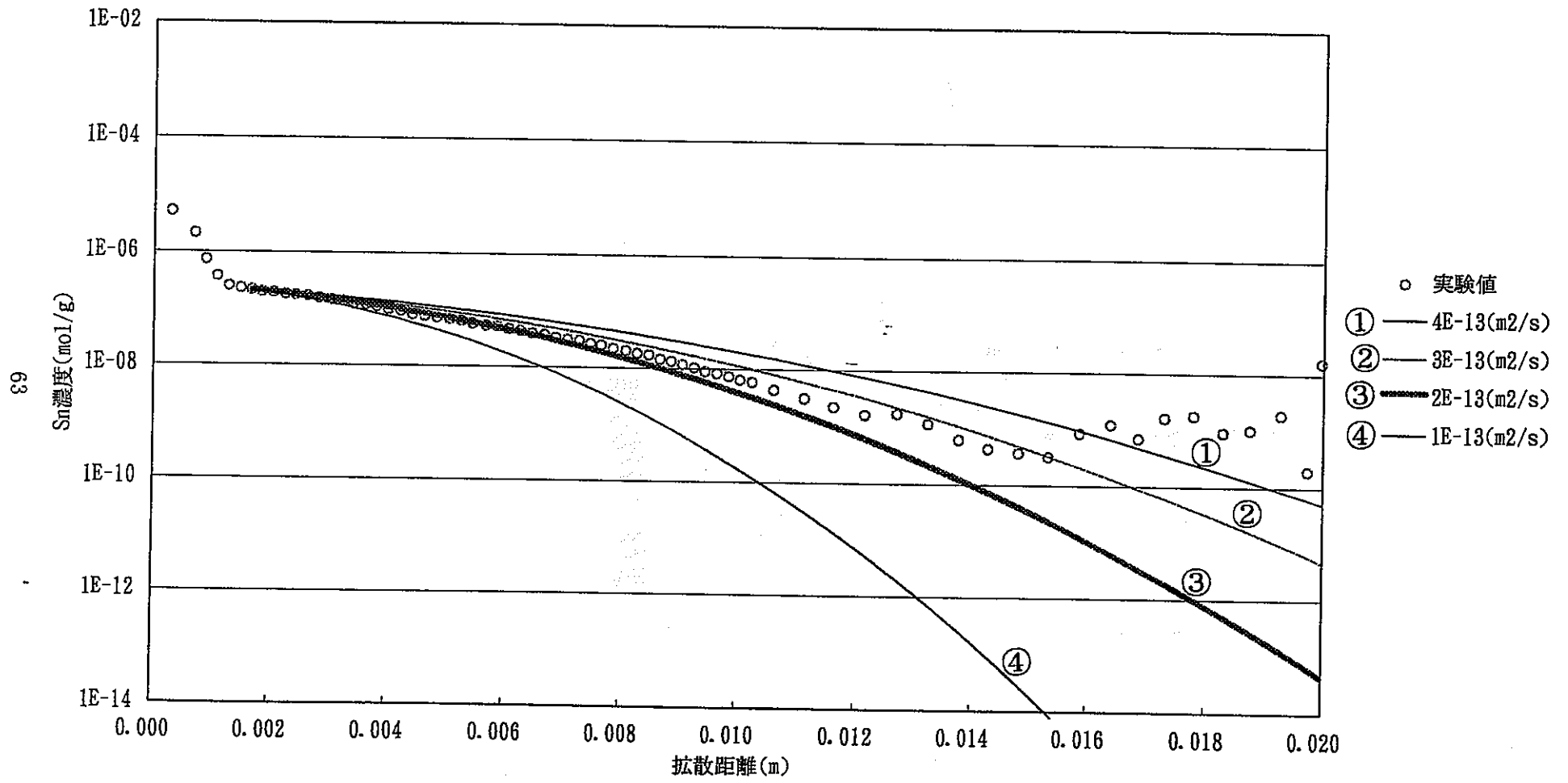


図3-23 見かけの拡散係数のフィティング (拡散期間12ヶ月, 試料12M-2)

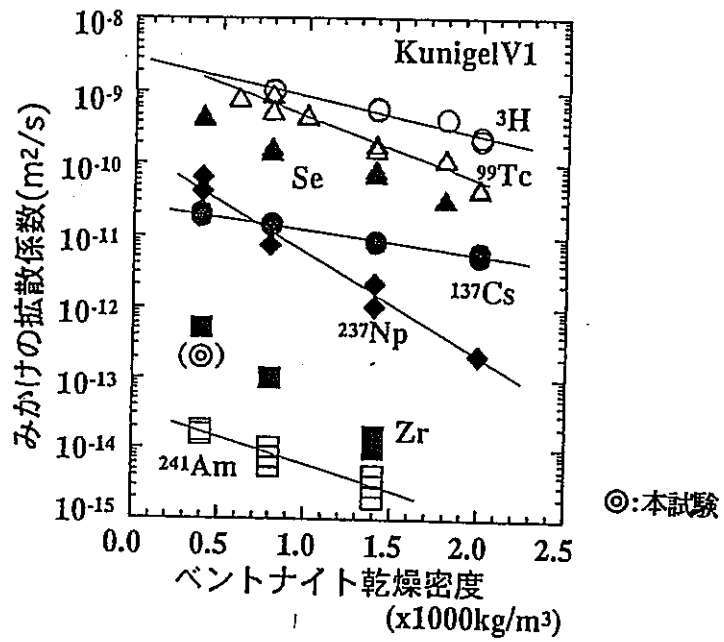


図3-24 ベントナイト中の核種のみかけの拡散係数の密度依存性

出典: 地層処分研究開発の現状(平成5年度)
 動力炉・核燃料開発事業団,
 PNC TN1410 94-094 p112

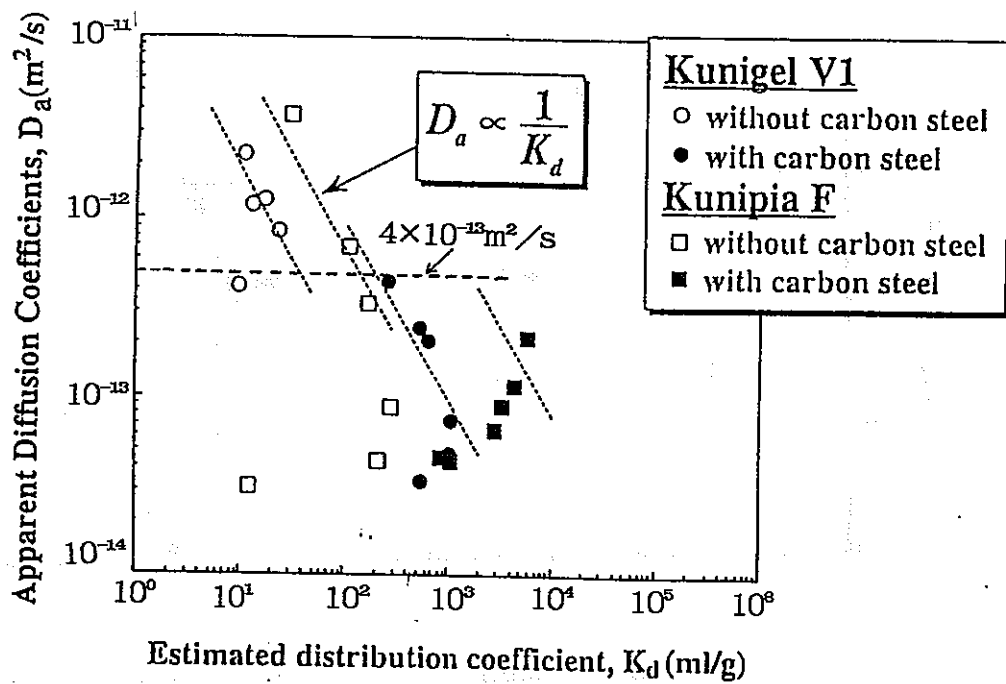


図3-25 みかけの拡散係数(D_a)の分配係数(K_d)依存性(核種:U)

出典:動力炉・核燃料開発事業団;PNC TN1100 96-010

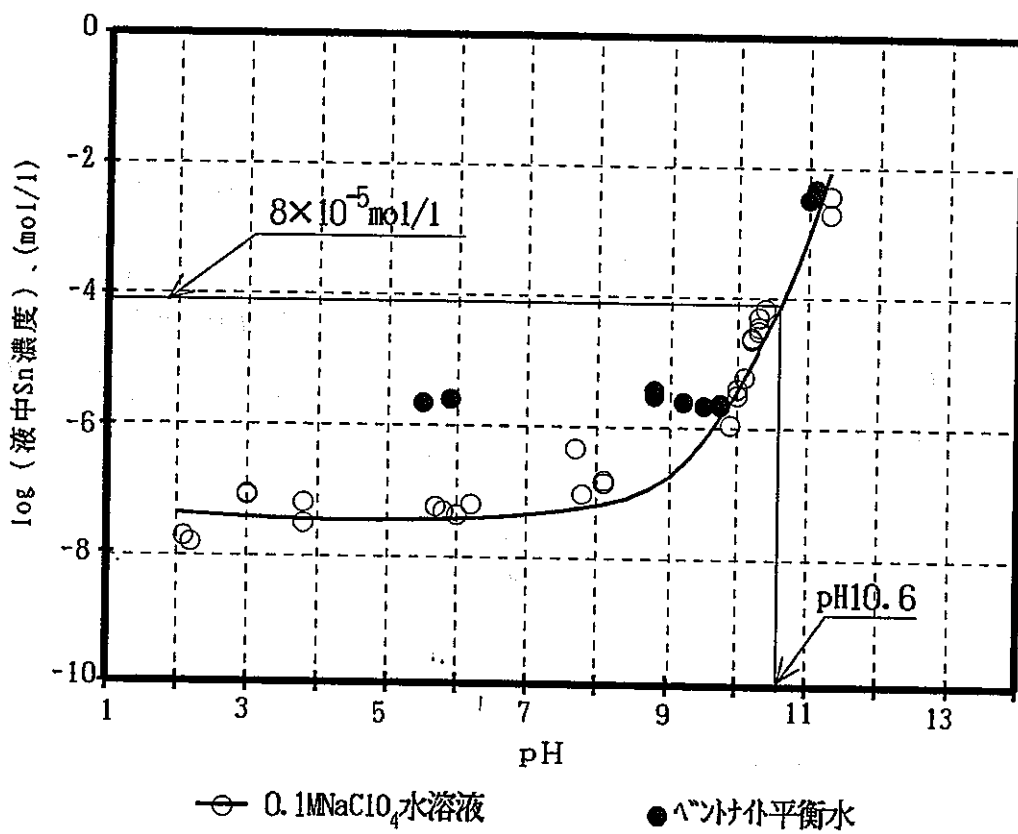


図3-26 溶解度から求めたベントナイト空隙水のpH

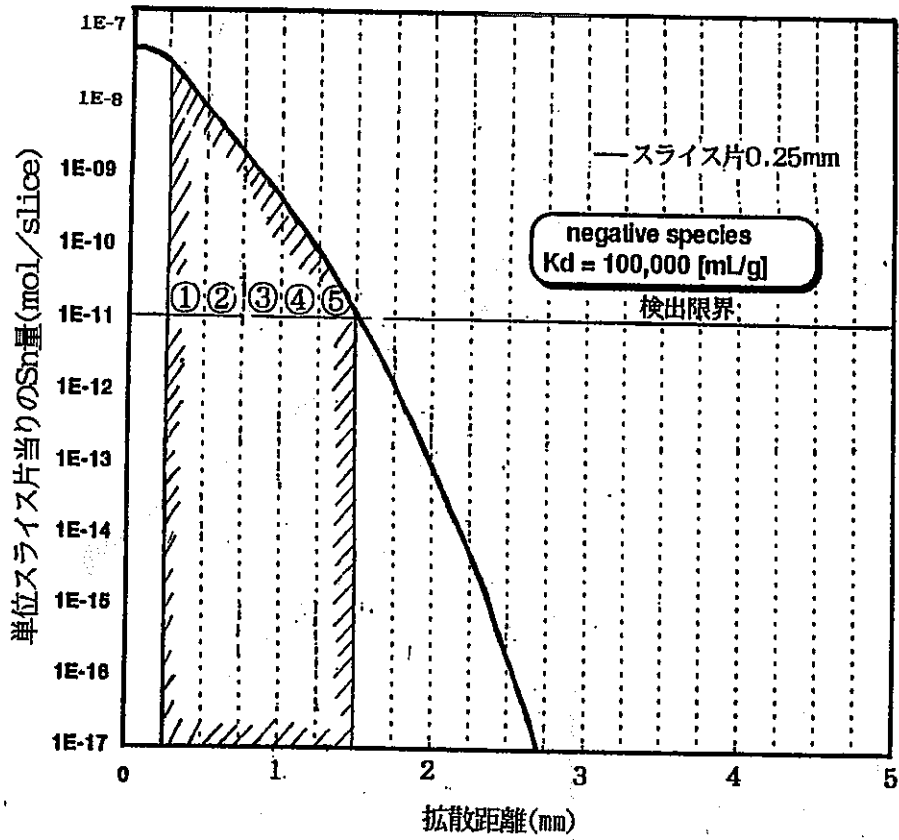


図3-27 negative speciesの場合の1年経過後のSn分布予測^{*)}
(切り出しスライス片0.25mmの時)

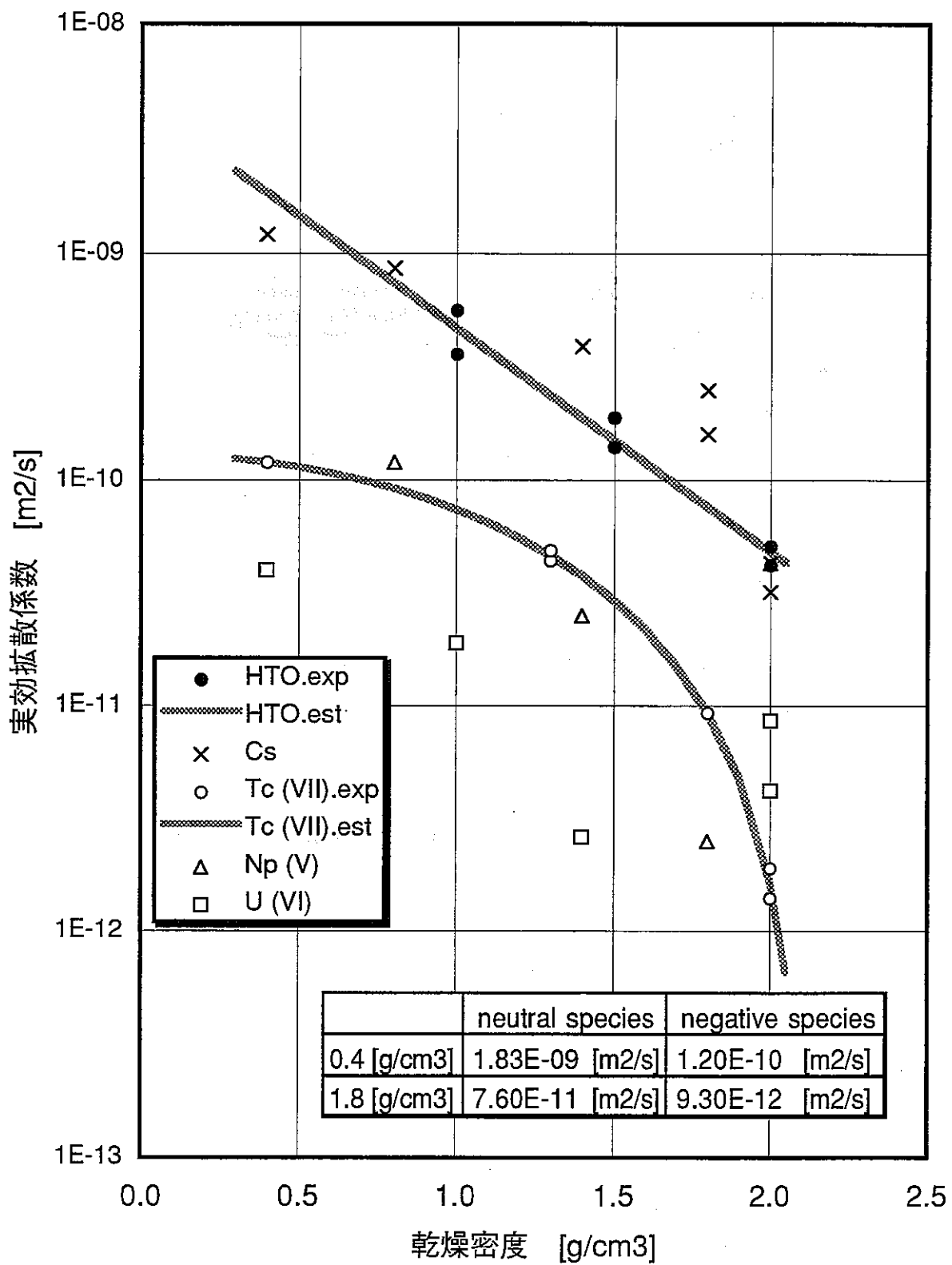


図3-28 乾燥密度と実効拡散係数の関係

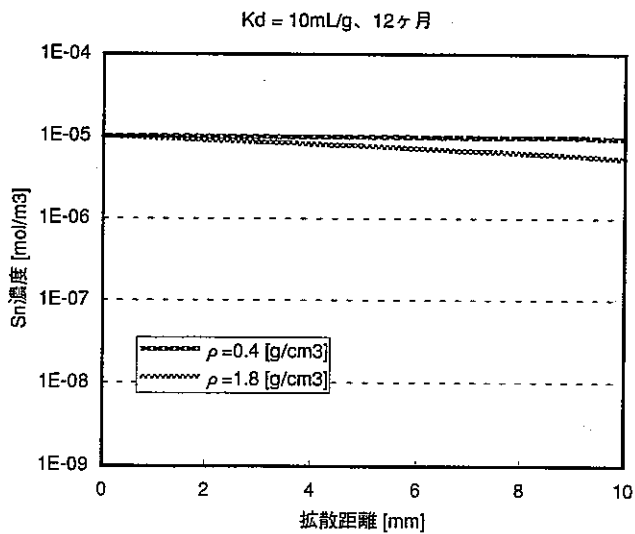
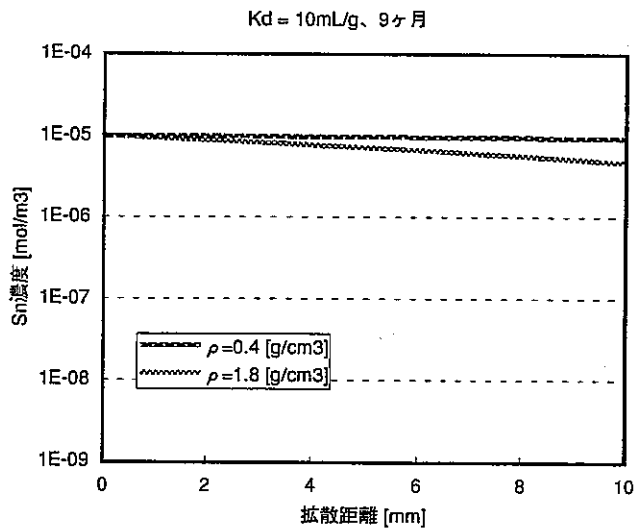
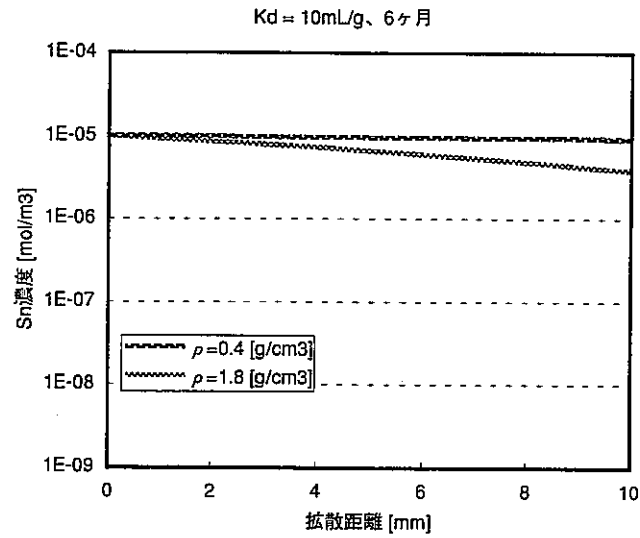


図3-29 液相化学種をneutral speciesとしたときの濃度分布 (Kd=10mL/g)

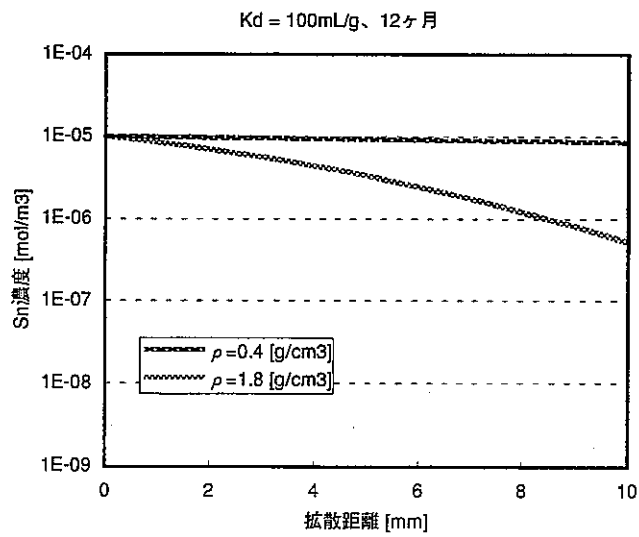
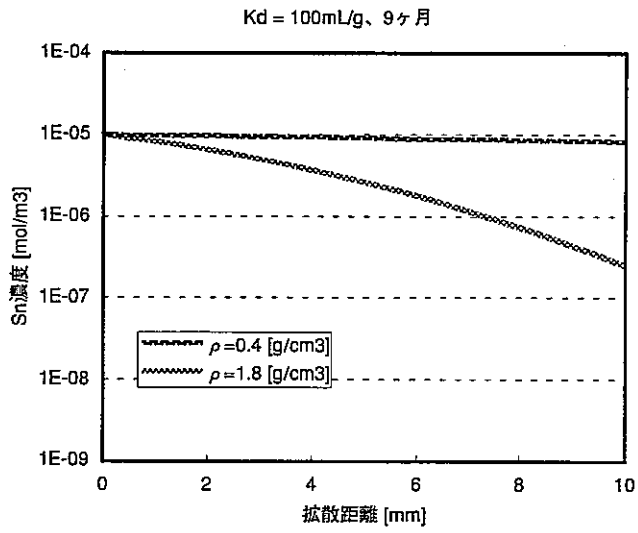
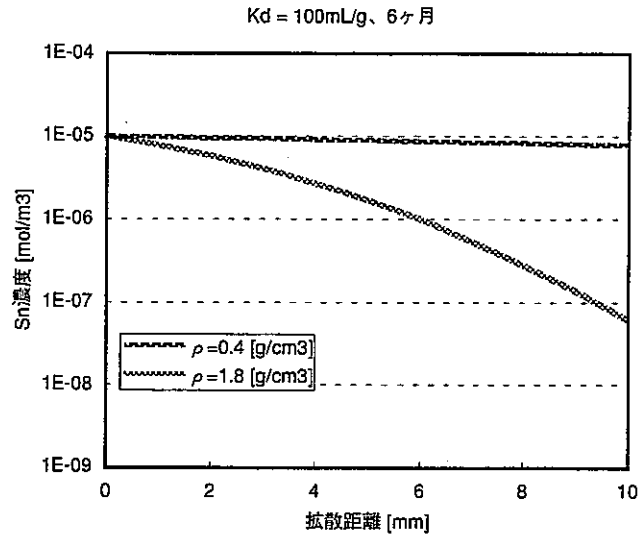


図3-30 液相化学種をneutral speciesとしたときの濃度分布 (Kd=100mL/g)

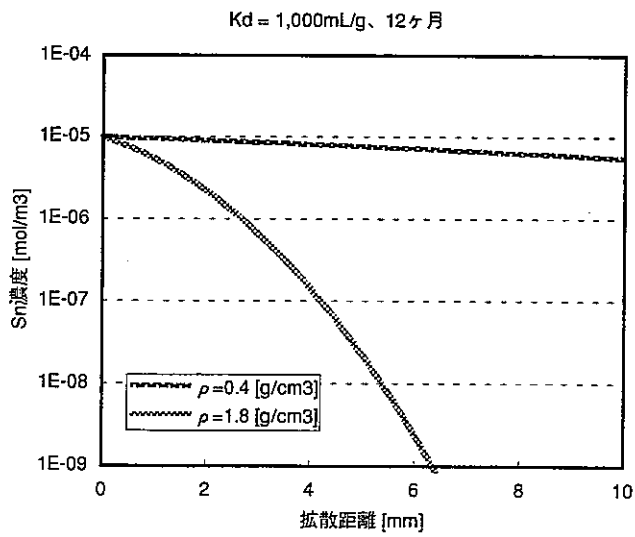
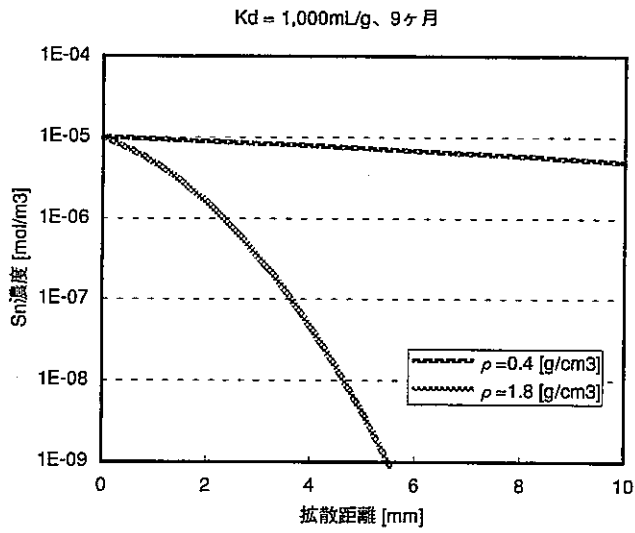
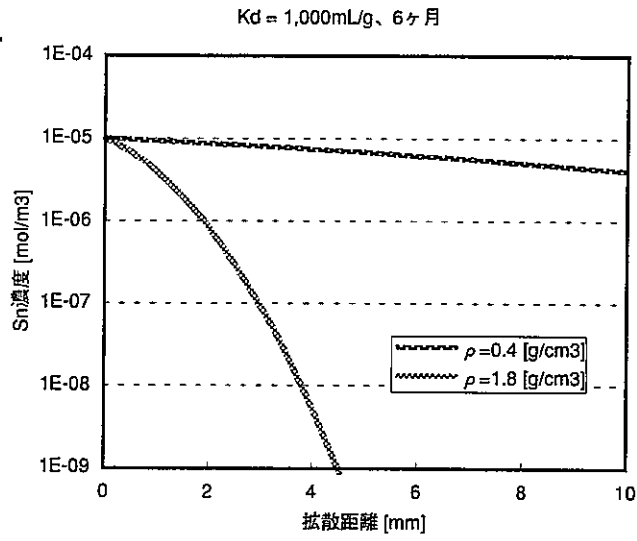


図3-31 液相化学種を neutral species としたときの濃度分布 (Kd=1,000mL/g)

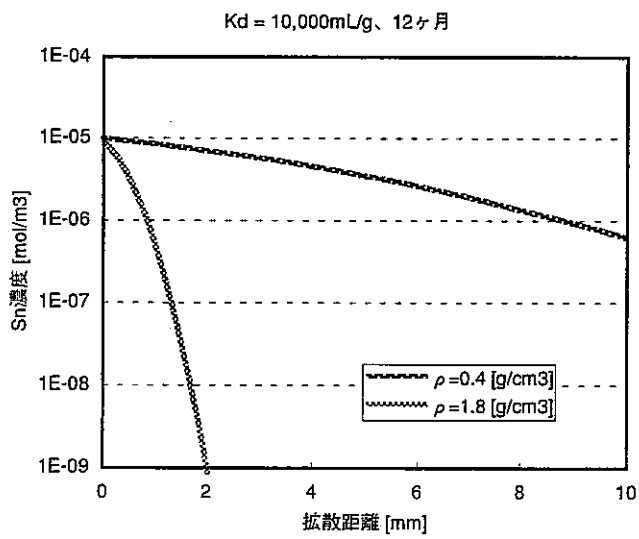
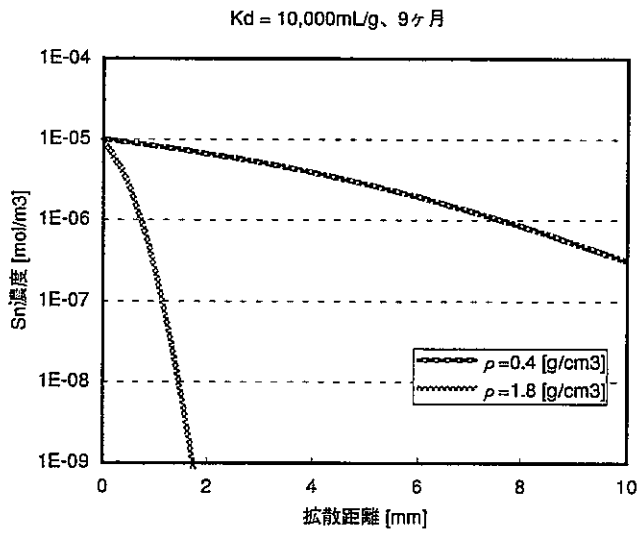
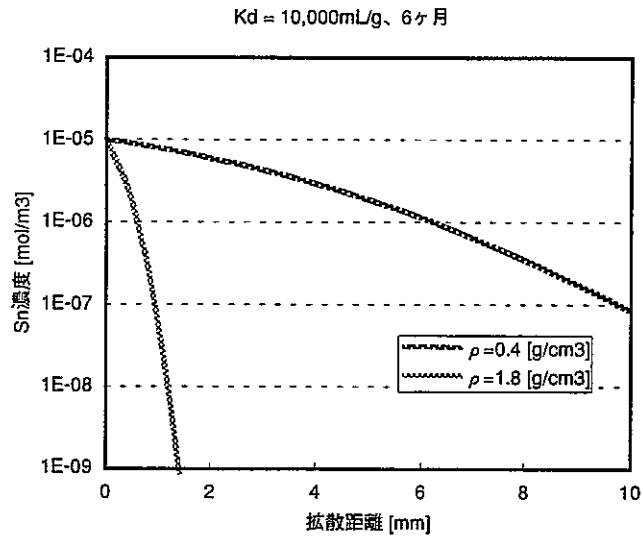


図3-32 液相化学種をneutral speciesとしたときの濃度分布 (Kd=10,000mL/g)

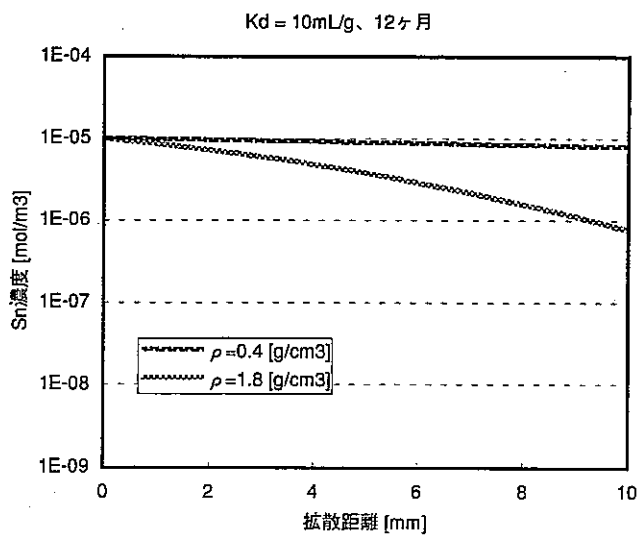
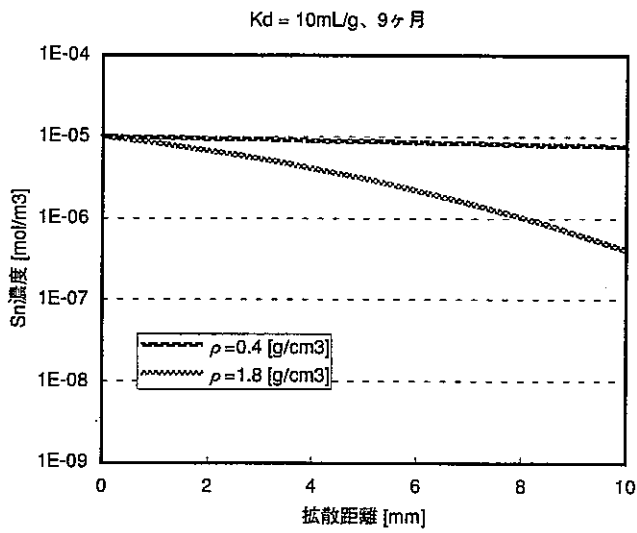
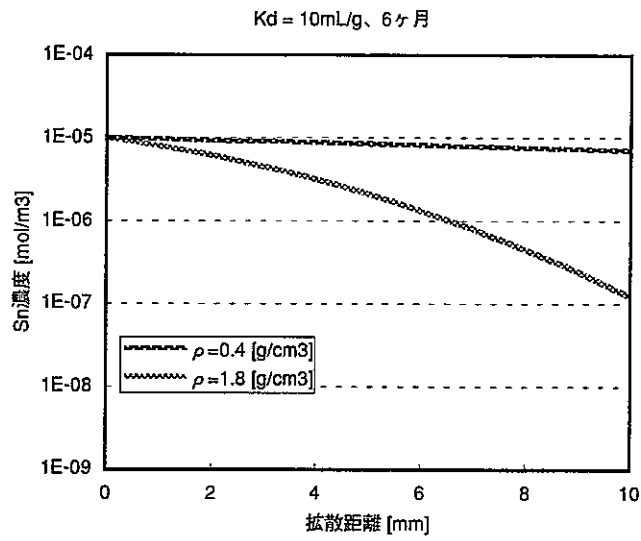


図3-33 液相化学種をnegative speciesとしたときの濃度分布 (Kd=10mL/g)

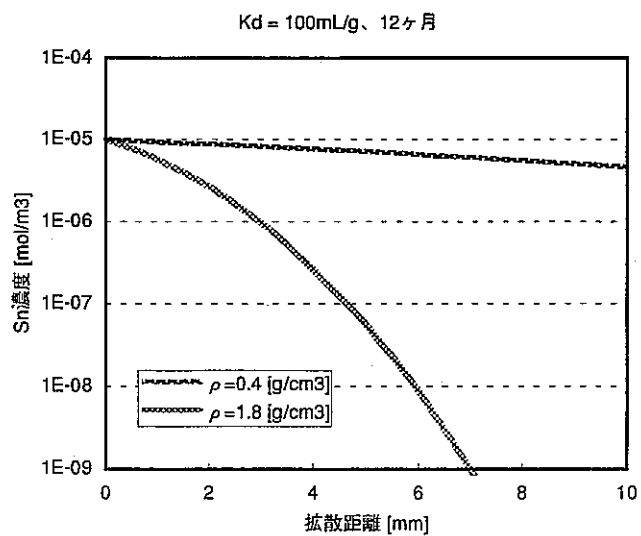
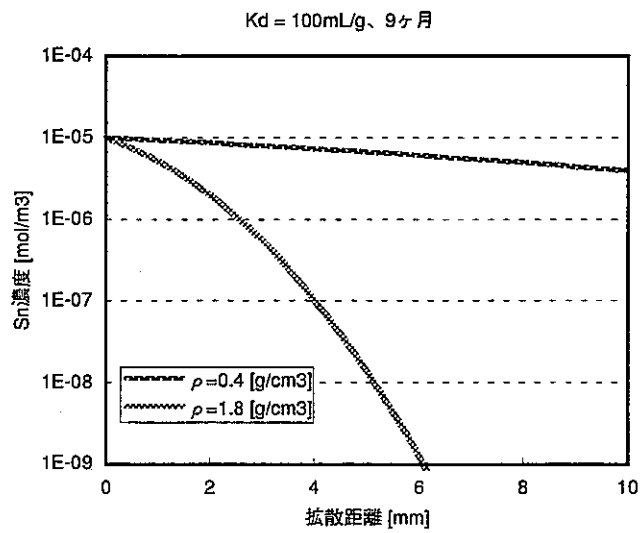
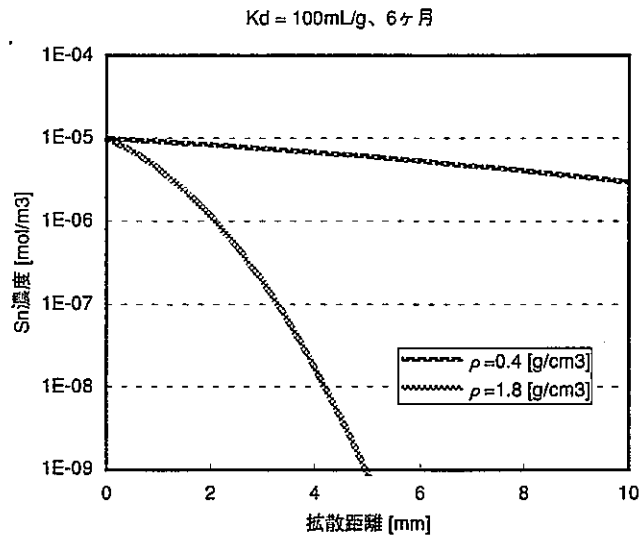


図3-34 液相化学種をnegative speciesとしたときの濃度分布 (Kd=100mL/g)

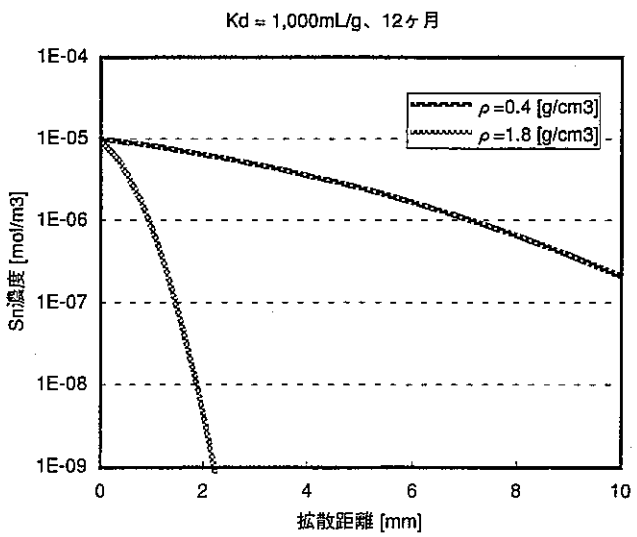
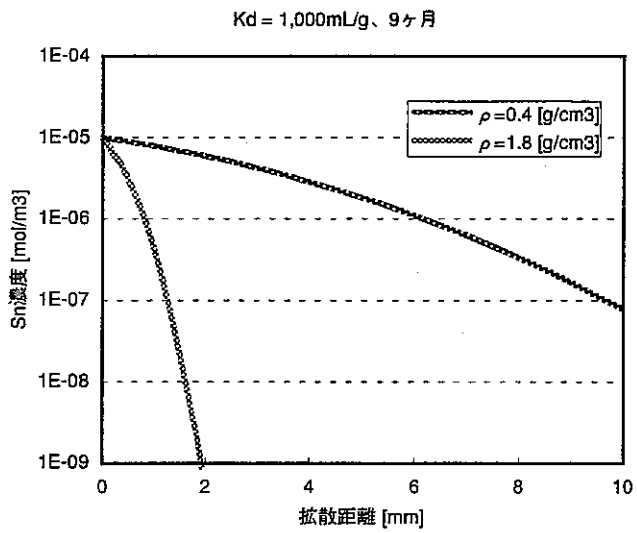
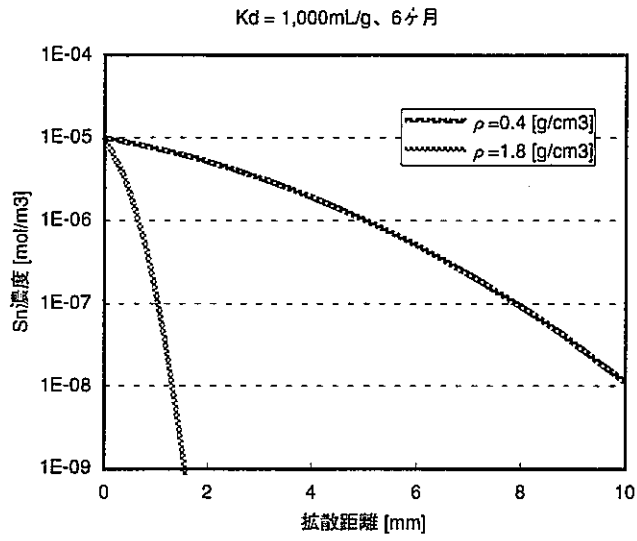


図3-35 液相化学種をnegative speciesとしたときの濃度分布 (Kd=1,000mL/g)

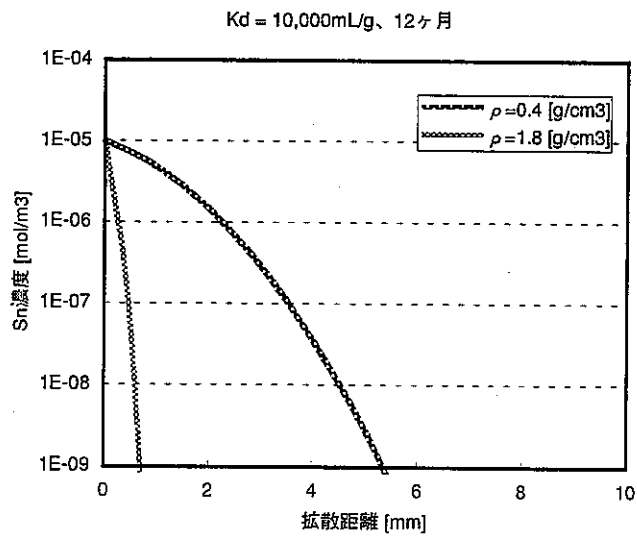
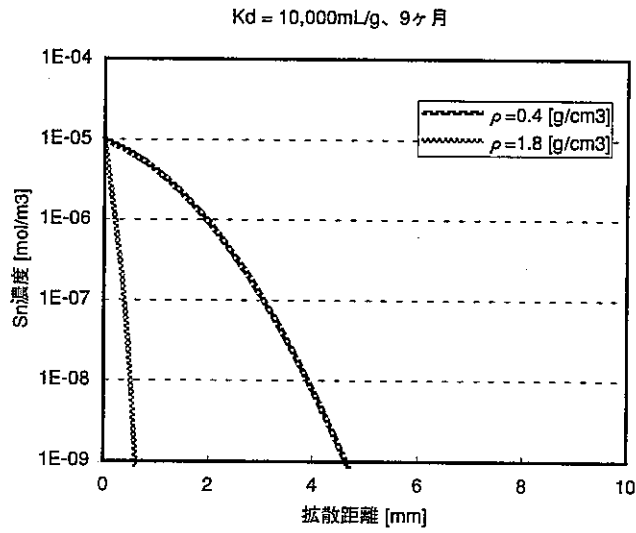
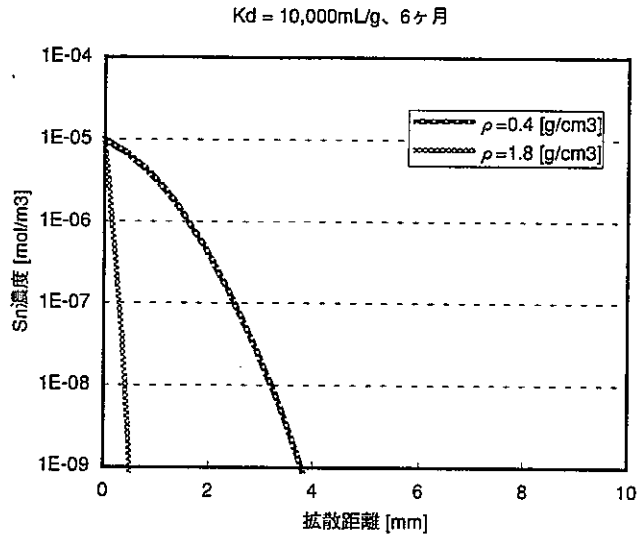


図3-36 液相化学種をnegative speciesとしたときの濃度分布 (Kd=10,000mL/g)

写真3-1 拡散試験試料含水状況

カラムに所定量のベントナイトを添加し、脱気水中で含水した



写真3-2 カラムへのSn塗布
操作①

含水しておいたカラム装置の開封

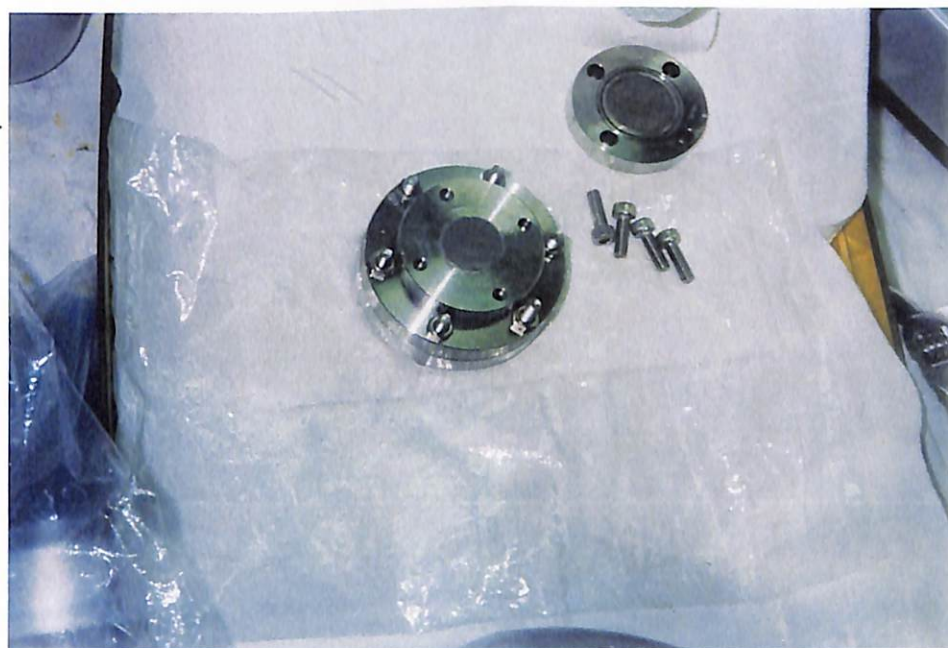


写真3-3 カラムへのSn塗布
操作②

Sn試料の塗布操作

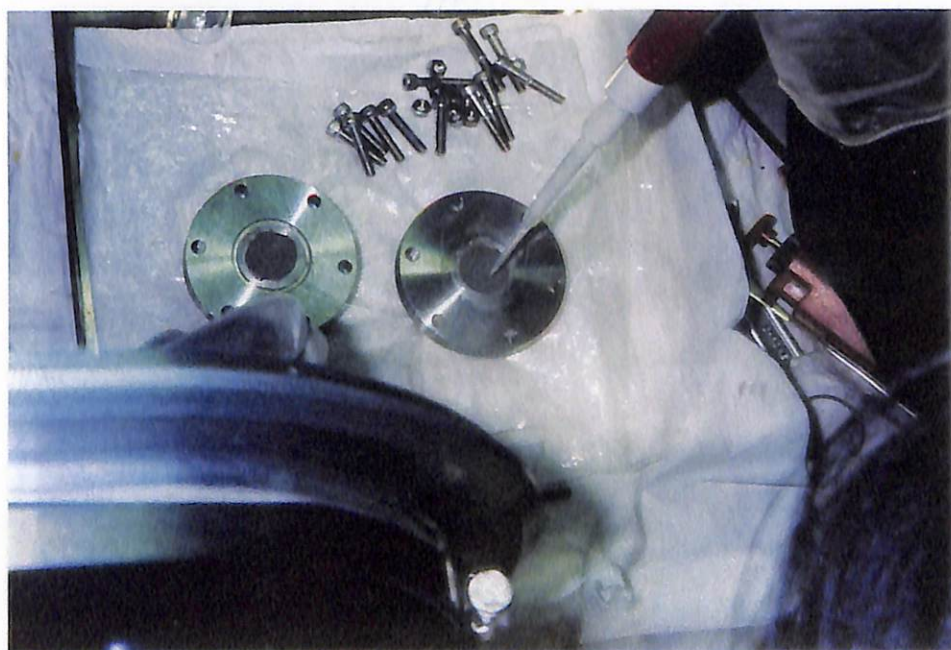


写真3-4 カラムへのSn塗布
操作③

Sn 試料塗布後の装置組立

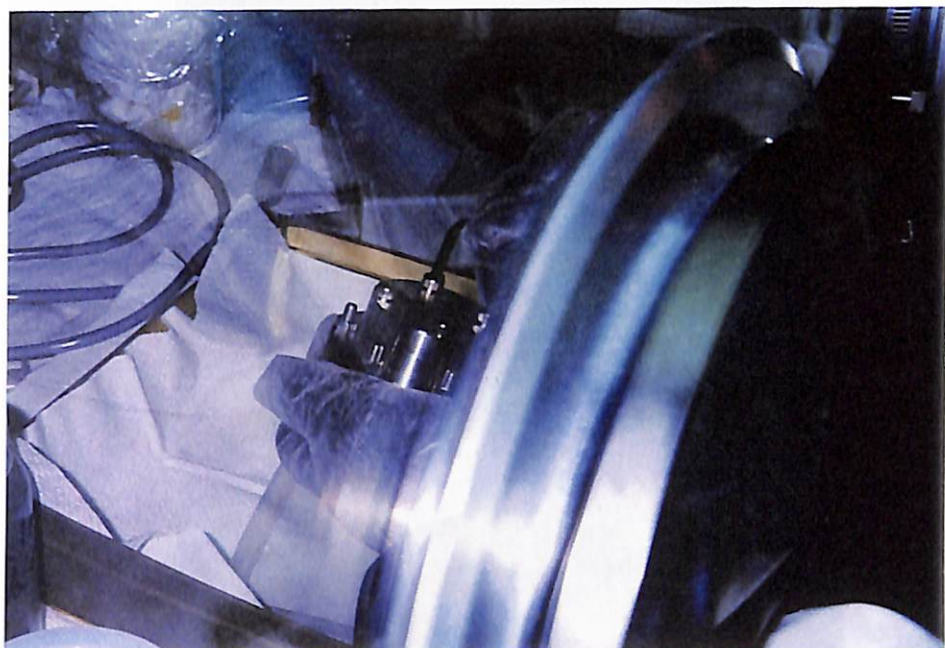


写真3-5 カラムへのSn塗布
操作④

Sn 試料塗布後の装置組立



写真3-6 拡散後の試料（浸漬
6ヶ月）

6ヶ月浸漬後に開封したカラム
装置の状況



写真3-7 使用した試料押し出し治具

押し出し治具にカラムを装着した状況



写真3-8 試料（浸漬6ヶ月）切り出しの状況①

ベントナイトを0.2mmずつ押し出し、カッターでスライスした



写真3-9 切り出した試料（浸漬6ヶ月）のスライス片①

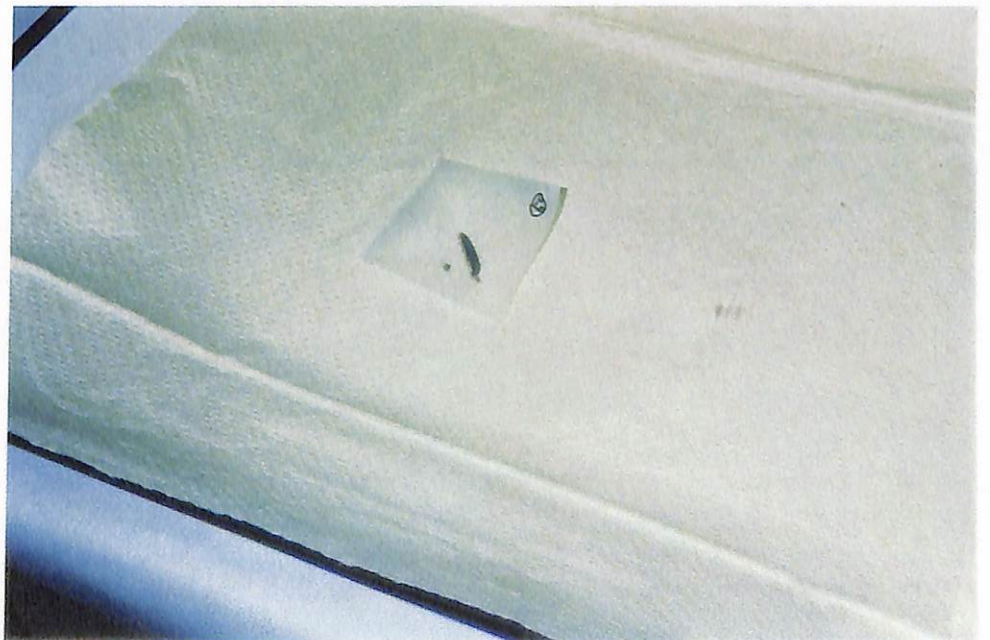


写真3-10 切り出した試料（浸漬
6ヶ月）のスライス片②

放射能測定のためスライス片
を薬包紙に包み、測定用チューブ
（栄研チューブ1号）に詰めた



4. Snの収着挙動へのSn濃度、イオン強度影響評価試験及び吸着挙動のモデル化

4.1 試験条件

表4-1に試験条件を示す。平成6年度³⁾に実施したSnのベントナイトへの収着試験に引き続き、次の条件を変化させた時の収着挙動を比較するため実施した。

- ①還元、非還元雰囲気(条件1と条件2の比較)
- ②イオン強度(0.1MNaClと0.01MNaClの各平衡水,条件2と条件4との比較)
- ③Sn濃度($\sim 1 \times 10^{-6}$ mol/lと 7×10^{-9} mol/l,条件3と条件4との比較)

なお、ベントナイトはクニゲルV1(クニミネ工業製)、液固比は10000ml/gで平成6年度研究と同一である。浸漬期間は1ヶ月、pH条件は条件1と条件2の場合はpH6,9,11の3点、条件3の場合はpH11の1点である。再現性は2回で試料数は合計14点である。

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(O_2 濃度: <1 ppm, CO_2 濃度: <1 ppm)ですべて実施した。

4.2 試験方法

4.2.1 試験操作

(1) ベントナイト平衡水の調製

図4-1及び図4-2に還元雰囲気、非還元雰囲気の各条件下での調製方法を示す。脱気水で調整した0.1MNaCl水溶液又は0.01MNaCl水溶液にベントナイト(クニゲルV1)を液固比10000ml/gで接触させた。また、還元雰囲気の条件で行う場合には、 $1MNa_2S_2O_4$ 水溶液を0.4ml又は0.8ml添加して液相中の酸化還元電位を-300mV以下に調整した。なお、この際 $Na_2S_2O_4$ 水溶液の1回の添加による $Na_2S_2O_4$ の濃度増は0.001M以下になるようにした。

次に、pH条件を調整するためにHCl、NaOHを添加し、1ヶ月間室温で浸漬を行った(写真4-1)。浸漬期間中、一定期間毎にEh(還元雰囲気のみ)、pHを測定し(写真4-2)、それらの値が上記の条件範囲でない場合、再度Eh(還元雰囲気のみ)、pHの調整を行った。なお、

全ての操作におけるEh測定については平成7年度報告書⁶⁾に示されている測定方法に従った。1ヶ月の浸漬後、分画分子量1万のフィルタで限外ろ過し(写真4-3)、そのろ液をベントナイト平衡水とした。またその化学成分をSi、Ca、Mg、Al、Feの各元素濃度はICP発光分析、K濃度は炎光分析、 SO_4^{2-} 濃度は陰イオンクロマトグラフィーで測定した。

(2) 収着試験操作

図4-1及び図4-2に還元雰囲気、非還元雰囲気各条件下における収着試験操作を示す。100mlテフロン容器に、上記で調製したベントナイト平衡水100mlとベントナイト10mg入れ混合し、平衡水作成時と同様にpH、Eh(還元雰囲気のみ)調整を行いながら1ヶ月間室温で放置した。その後 ^{113}Sn を含むSnストック溶液を所定のSn濃度になるように添加し、液相のpHがpH6, 9, 11になるようにHCl, NaOHを添加し調整した。浸漬中の試料を写真4-4に示す。還元雰囲気条件の場合はさらに、液相のEhを-300mV以下に調整するため、必要に応じて $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を添加した。添加試薬の濃度と量を表4-2及び表4-3に示す。また、試料中の主要なイオン濃度を表4-4に示す。なお、浸漬期間中は週2回の頻度で手動で振とうした。

1ヶ月間経過後、試料を2mlずつ3回分取し、分画分子量1万のフィルタで限外ろ過を行い、3回目のろ液中の放射能を測定した。

4.2.2 分配係数値の算出法

ベントナイトにおける分配係数(Kd)を次式で求めた。

$$Kd = \frac{(C_0 - C_1)}{C_1} \times \frac{V}{M} \quad [\text{ml/g}]$$

ここで、Kd:分配係数(ml/g)

M:ベントナイト乾燥重量(g)

V:ベントナイト平衡水液量(ml)

C_0 :初期液中放射能濃度(cpm/ml)

C_1 :固相分離後の液相中放射能濃度(cpm/ml)

なお、液相中の放射能濃度は1996年12月1日現在で減衰補正した値を用いた。

4.2.3 Snストック溶液と放射能の計測

使用した ^{113}Sn 原液はセティーカンパニーリミテッド社製で、表4-5にその仕様を示す。また、表4-6に使用したSnストック溶液の仕様を示す。放射能の計測方法及び計数誤差の取り扱いについては、第3章3.2.4「放射能の計測」と同様に行った。

4.3 試験結果

4.3.1 ベントナイト平衡水の化学組成

表4-7にベントナイト平衡水の化学組成の分析結果を示す。 SO_4^{2-} 濃度は、非還元雰囲気の場合いずれの条件でも $<0.1\text{ppm}$ であるのに対し、還元雰囲気の場合この調整のため添加した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ により高くなっている。Fe, Si, Al, Mg, Ca, Kの各イオン濃度は最大でも数ppmであり、低い値を示した。

なお、導電率は 0.1MNaCl の平衡水の場合 $14\sim 15\text{mS/cm}$ 、 0.01MNaCl 平衡水の場合 2mS/cm であった。また、Eh値は還元雰囲気条件ではpH6が -335mV 、pH9が -536mV 、pH11が -589mV 、非還元雰囲気条件ではpHによらず $195\sim 217\text{mV}$ の値だった。図4-3に還元雰囲気条件下における収着試験後のpH-Ehの関係を示す。pH6~pH11のいずれの試験のEh値も水が安定で、存在できる境界域における極めて低い値であることがわかる。

4.3.2 分配係数値

表4-8にベントナイトの収着試験結果を示す。また、平成6年度研究³⁾で得た分配係数値を含めて、表4-9にベントナイトに対するSnの分配係数値のまとめを示す。図4-4に分配係数値のpH依存性を示す。

(1) 雰囲気（還元、非還元）条件の比較

表4-9中の条件1と条件2のKd値の比較を行った。pH6においては還元、非還元ともほ

ほぼ同じKd値で、 $0.7\sim 3\times 10^6\text{ml/g}$ である。また、pH11においても還元、非還元ともほぼ同じKd値で、 $0.6\sim 1\times 10^4\text{ml/g}$ である。pH9においては、還元雰囲気下ではバラツキが大きいデータを除けば、還元、非還元でほぼ同じKd値で $\sim 2\times 10^5\text{ml/g}$ である。

したがって、還元、非還元雰囲気では同様なKd値と同じpH依存性を示し、雰囲気の違いによるKd値の顕著な変化は認められなかった。

(2) イオン強度 (0.1MNaCl平衡水と0.01MNaCl平衡水) 条件の比較

表4-9中の条件2と条件4のKd値の比較を行った。pH6においては、0.1MNaClの時 $2\sim 3\times 10^6\text{ml/g}$ に対し、0.01MNaClの時 $3\sim 4\times 10^5\text{ml/g}$ と0.1MNaClの方がKd値が1オーダー大きい。この結果は、中性のpH域ではイオン強度が高い場合、コロイドの生成が抑制されKdが大きくなることを示唆するものと考えられる。

pH9においては、0.1MNaCl, 0.01MNaClのいずれの時もKd値は若干小さくなるが、 $1\sim 3\times 10^5\text{ml/g}$ でほぼ同じである。pH11においては、0.1MNaClの時 $6\sim 9\times 10^3\text{ml/g}$ 、0.01MNaClの時 $3\times 10^4\text{ml/g}$ で0.1MNaClの条件の方がKd値が小さくなるが、この値は0.01Mの条件3と同じ値であり、イオン強度の効果とはいえない。

(3) Sn濃度の比較

表4-9中の条件3と条件4のKd値の比較を行った。Sn濃度は条件3で $1\times 10^{-6}\text{mol/l}$ 、条件4で $7\times 10^{-9}\text{mol/l}$ である。Sn濃度が高い条件3のKd値は $7\times 10^3\text{ml/g}$ 、条件4のKd値は $3\times 10^4\text{ml/g}$ で、Sn濃度の高い方がKd値が若干小さい結果が得られたが、条件3のKd値はSn濃度が条件4と同じ条件1、条件2のデータと同様の値であり、Sn濃度の違いによるKd値の顕著な変化は認められなかった。

また、APPENDIX-Cに収着試験後の容器へのSnの吸着の有無を示す。その結果、ベントナイトを含む試料では容器吸着は認められなかった。

4.4 まとめ

ベントナイトに対する S_n の収着挙動について

- ①還元、非還元雰囲気条件下で、分配係数値に顕著な差はなかった。
- ②イオン強度については、低pH(pH6)ではイオン強度の大きい方が分配係数値が大きくなった。

4.5 吸着モデル検討

本節では、FeOOH、モンモリロナイト及びベントナイトへの S_n のバッチ吸着試験結果を基に、これら固相への吸着現象をモデリングの観点から説明することを試みる。

4.5.1 解析の基本的な考え方

上記3種の固相に対して行われた S_n のバッチ吸着試験の条件を表4-10に示す。この試験の詳細な条件及び試験結果詳細については、「水理地球化学的不均質場における物質移行及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(1997)」に整理されているとおりであり、ここでは省略する。

ここで指摘しておきたい点は、バッチ吸着試験がpH=6~11の範囲で行われていること、また、別途行われた溶解度試験からはこのpH範囲では、 S_n の主要液相化学種は $Sn(OH)_4^0$, $Sn(OH)_5^-$, $Sn(OH)_6^{2-}$ のような水酸錯体となることが予想されていること、である。 S_n の吸着モデルにおいても、これらが主要液相化学種となっていることを前提にして、検討を行うこととする。

S_n のこれら固相への吸着には、複数のメカニズムが関与しうるが、本節では次のような考え方で解析を行う。

(FeOOHへの吸着)

FeOOHへの吸着現象については、主要カチオン・アニオンの吸着⁽¹⁾、Seの吸着⁽²⁾等多くの事例において広く適用されているように、FeOOH固相表面での表面錯体生成(ないしはそれ

に準じる相互作用) を、 S_n の吸着にも適用する。

(モンモリロナイトへの吸着)

モンモリロナイトへの吸着現象については、一般には次のプロセスが考えられる。

- ・層間の交換性カチオンとのイオン交換
- ・シート端点 (edge) での表面錯体

先に述べたように、今回のバッチ試験のpH領域では、 S_n は水酸錯体として存在することが示唆されており、交換性カチオンとの陽イオン交換は考えにくい。本検討では、上記プロセスのうち、edgeサイトとの表面錯体生成 (ないしはそれに準じる相互作用) を S_n の主要な吸着メカニズムとして想定する。

モンモリロナイトには、2種類のedgeサイトが存在しうることが示唆されている⁽³⁾。これらのサイトの解釈についてはいくつかの議論があるが、現状では、スメクタイト構造中に含まれるAl (octahedral / tetrahedral sheets) に起因するaluminol group (AlOH)と、Si (tetrahedral sheets) に起因する silanol group (SiOH) とする解釈⁽⁴⁾が一般的である。

本検討においても、モンモリロナイトが2種類の (表面) 吸着サイトを有することを前提に、解析を行うこととする。

(ベントナイトへの吸着)

ベントナイトはモンモリロナイトを主要な鉱物とする複合材料である。したがって、ベントナイトへの S_n の吸着においても、異なる鉱物相に起因する複数の吸着サイトが混在する系として取り扱う必要がある。

本検討では、ひとつの試みとして、ベントナイトへの S_n の吸着を、モンモリロナイトへの吸着とFeOOHへの吸着の重ね合わせとして表現する。

ここで問題となるのは、ベントナイト中に本試験に供したような α -FeOOHが実際に存在しうるかという点である。ベントナイトには、不純物の形でpyriteのような含鉄鉱物が含まれることは確実視されているが、処分環境において鉄がどのような形態で存在しうるかについては、なお不明な点が多い。

したがって、ベントナイトへの S_n の吸着解析は、FeOOHあるいはモンモリロナイトのような純粋鉱物への吸着解析とは趣が異なり、思考実験としての要素をより多く含んだものとなっている。

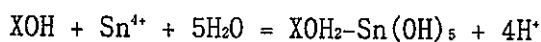
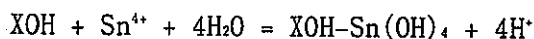
総括すれば、いずれの固相の場合でも、固相表面の吸着サイトでの表面錯体生成（ないしはそれに準じる相互作用）を基調に、解析を行うこととなる。

表面錯体モデルについては、固相表面での静電層の取り扱いによって定容量モデル、拡散層モデル等、いくつかのバリエーションが存在する。現時点では、 S_n のこれら固相への吸着においてどのモデルの適用性が高いかは判断しがたいため、ここでは、比較的取り扱いが容易で、解析に必要なデータの収集しやすい拡散層モデル（Diffuse Layer Model、以降DLMと略）と、電気三重層モデル（Triple Layer Model、以降TLMと略）とを用いることとする。これらDLM、TLMを適用する場合に必要な固相データを表4-11に示す^{(5), (6)}。

4. 5. 2 S_n のFeOOHへの吸着

(1) S_n の吸着種の想定

本検討では、FeOOH表面への S_n の吸着として、次式の反応を想定した。



上式においてXOHはFeOOHの表面吸着サイトを表したものである。

溶解度試験の結果からは、中性領域での S_n の主要液相化学種は $Sn(OH)_4^0$ であることが示唆されている。一方、吸着試験では、 S_n は中性領域では吸着性が高いことが示されている。したがって、このような中性領域での高い吸着性には、液相中に卓越して存在している $Sn(OH)_4^0$ が何らかの形で吸着に寄与していると考えられることができる。

中性種である $Sn(OH)_4^0$ の吸着を静電的な作用から説明することは難しい。ここでは、静電的な作用とは異なる親和力によって、中性の表面サイトXOHに中性の液相化学種が $Sn(OH)_4^0$ が吸着するとした。

また、吸着試験では、高pH領域において吸着性が低下することが認められている。このpH領域での主要液相化学種としては、 $Sn(OH)_5^-$ 及び $Sn(OH)_6^{2-}$ の存在が示唆されており、ここでは、protonated surface XOH_2^+ とnegative species $Sn(OH)_5^-$ との静電的な反応を想定することとした。 $Sn(OH)_6^{2-}$ による吸着への寄与は、予備解析の結果から小さいことが判断されており、ここでは考慮対象外とした。

S n の吸着種の想定については、既往研究との比較をしながら、4.5.5にて再度議論する。

(2) D L Mによる解析

FeOOHへの S n の吸着を D L Mを用いて解析する場合の化学反応系と解析に用いた安定度定数、酸解離定数等を表4-12に示す。fitting parameter は、(1)に示した S n の液相化学種と FeOOHの固相表面との反応の 2 つの logKである。

解析結果を図4-5に示す。試験結果と解析とは比較的良好な一致を示している。2つの fitting parameterについては、今回パラメトリックに変動させた組み合わせにおける best fittではあるが、必ずしも最適化された数値ではない。

(3) T L Mによる解析

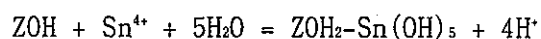
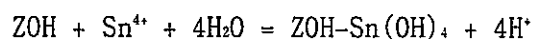
FeOOHへの S n の吸着を T L Mを用いて解析する場合の化学反応系と解析に用いた安定度定数、酸解離定数等を表4-13に示す。fitting parameter は、(1)に示した S n の液相化学種と FeOOHの固相表面との反応の 2 つの logKである。

解析結果を図4-6に示す。D L Mの場合と同様に、試験結果と解析とは比較的良好な一致を示している。また、これも同様に、2つの fitting parameterについては、今回パラメトリックに変動させた組み合わせにおける best fittではあるが、必ずしも最適化された数値ではない。

4. 5. 3 S n のモンモリロナイトへの吸着

(1) S n の吸着種の想定

本検討では、FeOOHの場合と同様にモンモリロナイト表面への S n の吸着として、次式の反応を想定した。



上式において YOH及び ZOHはモンモリロナイトの 2 種類の表面吸着サイトを表したものであ

る。

上記のような S_n の吸着種の想定のお考え方は、 $FeOOH$ への吸着の場合と同様である。モンモリロナイトの場合も、 $FeOOH$ の場合と同様、吸着の程度には差があるものの、中性領域では S_n の吸着性が高く、高 pH 側にシフトするにつれて吸着性が低下するという傾向が示されていることから、4.5.2項と同様の議論が可能であるとした。

(2) DLMによる解析

モンモリロナイトへの S_n の吸着を DLM を用いて解析する場合の化学反応系と解析に用いた安定度定数、酸解離定数等を表4-14に示す。fitting parameter は、(1)に示した S_n の液相化学種とモンモリロナイトの2種類の固相表面との反応の4つの $\log K$ である。

解析結果を図4-7に示す。試験結果と解析とは比較的良好な一致を示しているが、 $pH=6$ 付近では、試験結果よりも低い吸着性を示す結果となっている。4つの fitting parameter については、今回パラメトリックに変動させた組み合わせにおける best fit ではあるが、必ずしも最適化された数値ではない。

(3) TLMによる解析

モンモリロナイトへの S_n の吸着を TLM を用いて解析する場合の化学反応系と解析に用いた安定度定数、酸解離定数等を表4-15に示す。fitting parameter は、(1)に示した S_n の液相化学種とモンモリロナイトの2種類の固相表面との反応の4つの $\log K$ である。

解析結果を図4-8に示す。試験結果と解析とは比較的良好な一致を示しているが、低 pH 領域あるいは高 pH 領域において必ずしも一致してはいない。また、4つの fitting parameter については、今回パラメトリックに変動させた組み合わせにおける best fit ではあるが、必ずしも最適化された数値ではない。

4.5.4 S_n のベントナイトへの吸着

(1) ベントナイトの鉱物組成と解析方法

今回の吸着試験に供されたベントナイトはクニゲルV1である。ベントナイトはスメクタイトを主成分とする複数の鉱物から構成される複合体であり、クニゲルV1の鉱物組成については、H3レポートにおいて次のように記述されている⁽⁷⁾。

表4-16 クニゲルV1の鉱物組成

構成鉱物等	含有量
Na-モンモリロナイト	50-55%
石英	30-35%
長石	5-10%
方解石	1-3%
沸石（アナルサイト）	1-2%以下
ドロマイト	1-2%以下
黄鉄鉱	1-2%以下
雲母（黒雲母）	1-2%以下

ベントナイトへの S_n の吸着を解析するにあたっては、まず第一に、これら構成鉱物（場合によっては、それらを出発物質とする変質物を含む）のうち、吸着媒体として寄与するものが何であるのかを特定する必要がある。

モンモリロナイトへの吸着試験にて示されたように、 S_n はモンモリロナイトに対して低pH領域において吸着性が強い。したがって、ベントナイトへの S_n の吸着においても、モンモリロナイトが主要な吸着サイトの一つを提供していることが推測される。しかしながら、後述されることとなるが、ベントナイトへの S_n の吸着をモンモリロナイトのみを吸着サイトとして説明することは困難であり、他の吸着サイトの存在が強く示唆されている。

既往研究にあたってみると、U(IV)及びU(VI)の花崗閃緑岩への吸着試験結果からは、花崗閃緑岩を構成する鉱物への吸着性について、次の事柄が指摘されている⁽⁸⁾。

- ・U(VI)は黒雲母に多く吸着する。
- ・U(IV)は黒雲母及び長石のいずれにも吸着するが、長石により多く吸着する。
- ・U(VI)及びU(IV)のいずれも石英には吸着しない。
- ・Uの吸着は黒雲母中のFe及びKと相関がある。

ここで、tetra valentということでSn(IV)とU(IV)とのアナロジーが適用できるとすれば、本研究における S_n のベントナイト試験におけるモンモリロナイト以外の吸着サイトの提供鉱物としては、長石、黄鉄鉱及び黒雲母が推測される。

しかしながら、現時点でこれら鉱物の酸解離定数は整備されておらず、これら鉱物の寄

与を直接解析に盛り込むことは困難である。

4.5.1に述べたように、ここでは、ベントナイトへの S_n 吸着におけるモンモリロナイト以外の吸着サイトとして仮想的に $FeOOH$ を設定し、 $FeOOH$ への吸着試験のモデル解析から得られた表面錯体の安定度定数等を適用することとする。この場合、 $FeOOH$ の Fe の供給源としては、黄鉄鉱もしくは黒雲母ということになる。

Fe の水和酸化物は、細かく分散し他の鉱物表面を被覆することで、天然における主要な吸着媒体となりうることは広く理解されている⁽⁹⁾。しかしながら、本研究においてベントナイト中の鉱物組成が同定されているわけではなく、現時点ではひとつの可能性にとどまっている。

次項以降の解析では、ベントナイトへの S_n の吸着を、

- ・モンモリロナイト：50%
- ・ $FeOOH$: x % (パラメータ)

として解析を行うことにより、試験結果との比較を試みた。この場合、 S_n の吸着サイトとして、 $XOH(FeOOH)$ 、 YOH (モンモリロナイト)、 ZOH (モンモリロナイト) の3種が混在していることになる。

(2) DLMによる解析

DLMを適用したときの解析結果を図4-9に示す。同図に明らかなようにベントナイトへの S_n の吸着をモンモリロナイト (50%を仮定) だけから説明することは難しい。 $FeOOH$ については、0.1-10%までの範囲で変動させているが、必ずしもfittingしていない。

(3) TLMによる解析

TLMを適用したときの解析結果を図4-10に示す。全体的な傾向はDLMの場合と同様であり、ベントナイトへの S_n の吸着をモンモリロナイト (50%を仮定) だけから説明することは難しい。また、やはり同様に、 $FeOOH$ については、0.1-10%までの範囲で変動させているが、必ずしもfittingしていない。

4. 5. 5 考察

(1) FeOOHへの吸着

S_nのFeOOHへの吸着については、試験結果と解析結果とは比較的良好な一致を示した。これはFeOOHについては既往研究での知見の蓄積が豊富であり、固相表面サイトの特性データ、あるいはその酸解離定数等の信頼性が比較的高いことに由来するものであろう。

(2) モンモリロナイトへの吸着

S_nのモンモリロナイトへの吸着については、試験結果と解析結果とは概ね一致しているが、試験結果におけるpHに対する吸着傾向が全て説明できているわけではない。

この点については、次のような理由が考えられる。

- ・モンモリロナイトの固相表面特性データの不確実性
- ・モンモリロナイトの固相表面サイトの酸解離定数の不確実性
- ・AlOH基、SiOH基を前提としたモデル化の妥当性
- ・静電効果の見直し

本研究では、モンモリロナイトの滴定やサイト密度測定を実施しているわけではなく、解析に必要なこれらのデータについては、既往研究事例からの引用に頼っている。その引用事例によっては異なるデータ設定が示されているケースが多い。今後は、これらモンモリロナイトの固相表面に係る諸データについても実際に取得してゆくことが望ましい。

モデル化に関する課題のひとつに、モンモリロナイトの表面サイトの考え方がある。本解析では既往の研究事例を参考に、モンモリロナイトが2種類の吸着サイトを有すること、それらサイト特性データの設定に当たっては、それらをAlOH基及びSiOH基と想定して、データ収集を行った。しかしながら、これらの仮定をサポートするための試験的情報は、今回の研究の範囲では得られているわけではない。

また、表面錯体生成反応において、静電項 $\exp(-F\psi/RT)$ を考慮しないで質量作用則を適用するという手法⁽³⁾も、モンモリロナイトへの吸着現象を説明するためのひとつの方向性を示唆しており、興味深い。

(3) ベントナイトへの吸着

今回の解析では、ベントナイトへのS_nの吸着を、モンモリロナイトへの吸着とFeOOHへの吸着とから説明することを試みたが、試験結果と解析結果とは一致していない。ベント

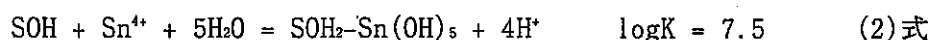
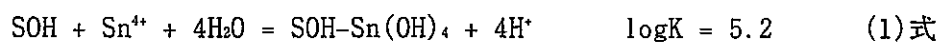
ナイトへの吸着のうちのある程度の割合は、含有されているモンモリロナイトへの吸着に対応していることは確実であるが、それだけでは説明できない吸着分が、何に由来するのかについて、今後検討してゆく必要がある。花崗閃緑岩へのU(IV)の吸着試験からは、長石あるいは黒雲母への吸着が示唆されており、Sn(IV)の吸着も、これら鉱物による効果があるかもしれない。

(4) DLMとTLM

今回の解析では、DLMによる解析とTLMによる解析を常に平行させた。結果は、FeOOH, モンモリロナイト及びベントナイトのいずれの場合でも、DLMによる解析結果とTLMによる解析結果の間に決定的な相違は生じなかった。このことは、裏を返せば、今回の解析条件では、静電項による補正の効果は小さかったことを意味している。

(5) Snの吸着種

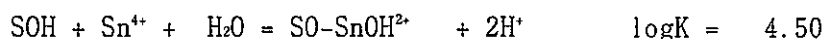
今回の解析では、FeOOH上でのSnの表面錯体反応として次式を想定した。

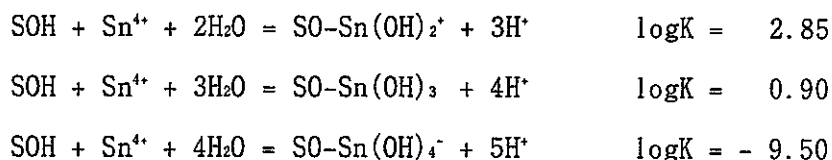


SOH : FeOOHの吸着サイト

1番目の式は中性のサイトと中性の液相化学種の結合、2番目の式はpositiveなサイトとnegativeな液相化学種との結合を表している。これらの反応式の想定は、今回の試験におけるpH領域では、 Sn(OH)_4^0 及び Sn(OH)_5^- が支配的な液相化学種となるという溶解度試験結果を受けたものである。同様の吸着種の想定をモンモリロナイトでも行ったことは既に述べたとおりである。

一方、K.A.Bond et al.⁽¹⁰⁾では、London ClayへのSn(IV)の吸着について、次のような反応式系を提案している。





ここで想定されている表面サイトは、Ferric Oxyhydroxideであり、London Clay中に約10%存在すると見積もられている。また、上記logKは、別途取得されているPu(IV)に関するデータを基に、同じIV価のSn(IV)に拡張された設定値である。

この場合の吸着種の考え方は、negative surfaceに positive or neutral species が吸着するというものである。

上記と同じ反応系を想定し、かつ、Ferric Oxyhydroxideに対して設定されている上記logKを本研究のFeOOHにも仮想的に適用して解析した結果が図4-11である。この状態では、解析結果は試験結果を再現できていない。

しかしながら、上記反応系に新たに次の反応を追加し、そのlogKをパラメータとしてfittingした結果が図4-12である。

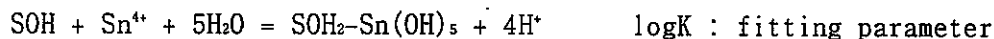
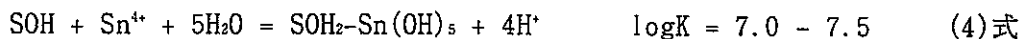
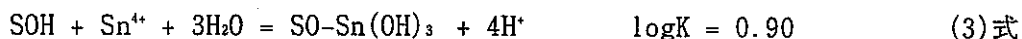


図4-11に比べ良好な一致を示していることがわかる。この場合、主要な吸着種はSO-Sn(OH)₃（低pH領域での吸着）及びSOH₂-Sn(OH)₅（中性域～高pH領域での吸着）となっており、この2種を考慮するだけでSnの吸着が説明できることとなる。



これらの作業から理解されることは、fittingにおける吸着種の想定には恣意性が入りうるという点である。特に、Sn(IV)のように中性の液相化学種が卓越するような系では、静電的な効果から吸着を予測できないため、吸着種の推定には慎重になる必要がある。現時点では吸着種を試験的に確認することが困難であるため、fittingによってlogKの値は得られるにしても、その数値は、想定されている反応系を前提にして成り立つものであること

には、注意する必要がある。

4. 5. 6 モデル検討まとめ

Snの吸着試験の解析からは、次のことがいえる。

- ・ FeOOHへのSn(IV)の吸着は、FeOOH表面との表面錯体生成によって説明できる。
- ・ モンモリロナイトへのSn(IV)の吸着は、モンモリロナイトのedgeでの表面錯体生成によって説明できる可能性がある。ただし、モンモリロナイト表面特性データの取得、吸着サイトのモデル上の取り扱い等、なお多くの研究課題を残している。
- ・ ベントナイトへのSn(IV)の吸着は、モンモリロナイトへの吸着以外に、他の吸着サイト（ただしFeOOHではない）が寄与していることが示唆された。

表4-1 試験条件

項目	試験条件			平成6年度研究 での試験条件 (参考)
	条件 1	条件 2	条件 3	条件 4
固相	ベントナイト (クニゲルV1)			ベントナイト (クニゲルV1)
液相	0.1M NaClの 平衡水	0.1M NaClの 平衡水	0.01M NaClの 平衡水	0.01M NaClの 平衡水
液固比	10000ml/g			10000ml/g
添加Sn濃度 (6MHC1)	9×10^{-9} mol/l	9×10^{-9} mol/l	1×10^{-6} mol/l	7×10^{-9} mol/l
pH	6、9、11	6、9、11	11	6、9、11
雰囲気	還元雰囲気*	非還元雰囲気	非還元雰囲気	非還元雰囲気
浸漬期間	1ヶ月			2ヶ月
再現性	2回			2回
試料数	6点	6点	2点	6点

* 還元剤($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$): 0.01mol/l(1回の添加量は0.001mol/lとする)
以下とする。

表4-2 pH, Eh調整に用いた試薬量 (還元雰囲気)

pH	平衡水調整								再 現 性	試料調整										
	添加試薬							調整後 pH		調整後 Eh (対 S.H.E) (mV)	添加試薬						RI添加 量 (1M NaOH) (ml)	調整後 pH	調整後 Eh (対 S.H.E) (mV)	
	亜硝酸ナトリウム			NaOH		HCl					亜硝酸ナトリウム			NaOH		HCl				
	濃度 (M)	添加量 (μ l)	平衡水中濃度 (M)	濃度 (M)	添加量 (μ l)	濃度 (M)	添加量 (μ l)				濃度 (M)	添加量 (μ l)	試料液中濃度 (M)	濃度 (M)	添加量 (μ l)	濃度 (M)				添加量 (μ l)
6	1	800	0.002	/	/	0.1	50	6.2	-335	1	1	200	0.002	10	10	1	120	100	5.9	-338
										2	1	200	0.002	10	10	1	110	100	5.8	-346
9	1	800	0.002	/	/	/	/	9.3	-536	1	1	100	0.001	10	40	1	220	100	8.7	-507
										2	1	100	0.001	10	40	0.1	100	0.1	130	100
11	1	400	0.001	/	/	/	/	10.9	-546	1	1	100	0.001	10	30	6	20	100	11.0	-577
										2	1	100	0.001	10	30	1	80	6	20	100

表4-3 pH調整に用いた試薬量 (非還元雰囲気)

液相	pH	平衡水調整				調整後 pH	再現性	試料調整					
		添加試薬						RI添加量 (1M NaOH) (ml)	調整後 pH	添加試薬			
		NaOH		HCl						NaOH		HCl	
		濃度 (M)	添加量 (μ l)	濃度 (M)	添加量 (μ l)					濃度 (M)	添加量 (μ l)	濃度 (M)	添加量 (μ l)
0.1M NaCl	6	1	12	1	10	5.8	1	10	20	1	150	100	6.3
									0.1	20			
	9	1	10	/	/	9.1	1	10	20	1	100	100	8.7
							2	10	20	1	100		
	11	1	500	/	/	10.9	1	10	10	6	30	100	11.1
							2	1	40	6	26		
0.01M NaCl	11	1	300	/	10.9	1	10	50	6	10	100	10.9	
						2	1	50	6	8			100

表4-4 試料中の主要なイオン濃度

雰囲気	pH	液相	調整後 pH値	初期設定 NaCl濃度 (mol/l)	添加試薬			添加 R I		イオン 強度 (I)*
					Na ₂ S ₂ O ₄ 濃度 (mol/l)	NaOH濃度 (mol/l)	HCl濃度 (mol/l)	HCl濃度 (mol/l)	Sn濃度 (mol/l)	
還元雰囲気	6	0.1M NaCl	5.9	1.0×10 ⁻¹	4.0×10 ⁻³	2.2×10 ⁻³	1.3×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻³	8.6×10 ⁻⁹	0.12
			5.8		4.0×10 ⁻³	2.1×10 ⁻³	1.3×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁹	0.12
	9		8.7		3.0×10 ⁻³	7.8×10 ⁻³	2.3×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁹	0.13
			9.2		3.0×10 ⁻³	4.3×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁹	0.12
	11		11.0		2.0×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁹	0.12
			11.2		2.0×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁹	0.12
非還元雰囲気	6	0.1M NaCl	6.3	1.0×10 ⁻¹¹	/	2.0×10 ⁻³	1.6×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁹	0.11
			6.3		/	2.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁹	0.11
	9		8.7		/	2.0×10 ⁻³	8.6×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁹	0.11
			9.2		/	2.0×10 ⁻³	9.8×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	8.5×10 ⁻⁹	0.11
	11		11.1		/	2.7×10 ⁻³	6.9×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	8.6×10 ⁻⁹	0.11
			11.2		/	2.3×10 ⁻³	7.8×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	8.6×10 ⁻⁹	0.12
	11	0.01M NaCl	10.9	/	6.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	1.1×10 ⁻⁶	0.03	
		11.0	/	5.8×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	1.1×10 ⁻⁶	0.03		

* イオン強度(I)は以下の式で求めた。

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2)$$

C_i:イオンのモル濃度 Z_i:イオンの電荷数

表4-5 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)	'96/11/18
放射能濃度 (Bq/ml)	9.0×10^6
Sn 元素濃度 (mol/l)	1.1×10^{-3}
比放射能 (Bq/mol)	8.2×10^{12}
溶 液	6M HCl

表4-6 Snストック溶液

項目	ストック1	ストック2
液相の種類	0.1M NaCl	0.01M NaCl
測定日	'96/12/1	'96/12/1
基準日における放射能濃度 (Bq/ml)	3.7×10^4	5.1×10^6
基準日におけるSn元素濃度 (mol/l)	8.0×10^{-6}	1.1×10^{-3}
基準日における比放射能 (Bq/mol)	4.7×10^{12}	4.7×10^{12}
測定時における検出限界計数率	1.7cpm/2ml (0.25Bq/2ml)	1.7cpm/2ml (0.25Bq/2ml)
基準日におけるSn元素濃度*1の検出限界(mol/l)	2.7×10^{-11}	2.6×10^{-11}

*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4-7 ベントナイト平衡水の化学組成

測定元素				Fe (ppm)	Si (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	K (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	pH	導電率 (mS/cm)	Eh (SHEmV)
雰囲気	液相	pH											
各 平 衡 水 の 種 類	還元	0.1MNaCl +ベントナイト平 衡水	6	0.47	3.3	1.0	0.5	1.1	3.6	10.9	6.3	14.6	-335
			9	0.64	6.5	2.3	0.7	1.1	2.7	16.9	9.3	14.6	-536
			11	0.29	2.5	1.3	0.3	0.9	1.5	27.0	10.9	15.1	-589
	非還元	0.1MNaCl +ベントナイト平 衡水	6	0.19	2.3	0.6	0.4	1.2	1.5	<0.1	5.8	13.7	217
			9	0.14	1.3	0.4	0.4	1.0	1.3	<0.1	9.1	13.7	214
			11	0.18	2.3	0.6	0.1	1.0	1.6	<0.1	10.9	14.3	203
	非還元	0.01MNaCl +ベントナイト平 衡水	11	0.35	3.6	1.8	0.3	0.6	<0.1	<0.1	10.9	1.89	195
*3 分析機器名				ICP (セイコ電子工業(株)製SPS1100)					炎光分析 〔日立製作 所製Z-6000〕	イオンクロマトグラ フィー 〔横川北辰 電気製 IC500〕			

*1 <:検出限界値以下

*2 グ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4-8 ベントナイトの吸着試験結果

試験条件											試験結果					
雰囲気	液相	pH条件	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)		
還元雰囲気	0.1M NaCl	6	1	30	8.6E-9 (291±1)	10	99	9900	5.8	-409	5.9	-338	(1.3±0.1)E-10 (4.3±0.4)	6.6E5		
			2		8.5E-9 (288±1)	11	100	9091	5.7	-411	5.8	-346	(6.9±1.2)E-11 (2.3±0.4)	1.1E6		
		9	1	30	8.5E-9 (285±1)	10	99	9900	8.8	-520	8.7	-507	(8.2±1.3)E-11 (2.8±0.4)	1.0E6		
			2		1.7E-8 (571±2)	11	100	9091	9.0	-547	9.2	-516	(1.12±0.02)E-9 (37.7±0.7)	1.3E5		
		11	1	30	8.5E-9 (285±1)	10	100	10000	11.2	-616	11.0	-577	(5.07±0.04)E-9 (170.9±1.2)	6.7E3		
			2		8.5E-9 (285±1)	10	99	9900	11.0	-615	11.2	-605	(3.73±0.03)E-9 (125.9±1.0)	1.3E4		
		非還元雰囲気	0.1M NaCl	6	1	30	8.5E-9 (288±1)	11	98	8909	6.1	-	6.4	217	(3.2±1.2)E-11 (1.1±0.4)	2.3E6
					2		8.5E-9 (288±1)	10	98	9800	5.9	-	6.4	250	(3.1±1.3)E-11 (1.1±0.4)	2.7E6
9	1			30	8.5E-9 (288±1)	11	100	9091	9.1	-	8.7	229	(3.2±0.2)E-10 (10.8±0.5)	2.3E5		
	2				8.5E-9 (285±1)	10	100	10000	8.9	-	9.2	228	(3.0±0.2)E-10 (10.2±0.5)	2.7E5		
11	1			30	8.6E-9 (291±1)	10	100	10000	10.9	-	11.1	220	(4.54±0.04)E-9 (153.2±1.1)	9.0E3		
	2				8.6E-9 (291±1)	11	100	9900	11.1	-	11.2	210	(5.34±0.04)E-9 (180.2±1.2)	5.7E3		
0.01M NaCl	11			1	30	1.1E-6 (36146±141)	10	100	10000	11.0	-	10.9	219	(6.35±0.06)E-7 (21429±177)	6.8E3	
				2		1.1E-6 (35415±139)	10	100	10000	11.0	-	11.0	219	(6.07±0.06)E-7 (20481±174)	7.3E3	

*1 放射能濃度:1996年12月1日での減衰補正值.

*2 温度条件25±3℃

表4-9 ベントナイトに対するSnの分配係数値のまとめ

		本 試 験									平成6年度試験 ³⁾		
条件の種類		条 件 1			条 件 2			条 件 3			条 件 4		
液相		0.1MNaCl+ベントナイト平衡水						0.01M NaCl + ベントナイト平衡水			0.01M NaCl + ベントナイト平衡水		
雰囲気		還元雰囲気			非還元雰囲気						非還元雰囲気		
イオン強度		~0.12			~0.11			~0.03			~0.03		
添加Sn濃度		9×10^{-9}			9×10^{-9}			1×10^{-6}			$\sim 7 \times 10^{-9}$		
pH		6	9	11	6	9	11	11	6	9	11		
分配係数値 (ml/g)	再現性	1	7×10^5	1×10^6	7×10^5	2×10^5	2×10^5	9×10^3	7×10^3	4×10^5	2×10^5	3×10^4	
		2	1×10^5	1×10^5	1×10^4	3×10^5	3×10^5	6×10^3	7×10^3	3×10^5	1×10^5	3×10^4	

表4-10 吸着試験条件

固相	FeOOH	モンモリロナイト	ベントナイト
試験方法	バッチ試験 (逐次添加法)	バッチ試験	バッチ試験
溶液	0.01M NaCl	0.01M NaCl	0.01M NaCl
温度	25℃	25℃	25℃
固相重量 [mg]	10	10	10
液相体積 [mL]	400	100	100
pH	6,9,11	6,9,11	6,9,11
浸漬期間	1週間×添加回数	1ヶ月	1ヶ月

再現性：2回

表4-11 DLM, TLM解析のための固相データ

	FeOOH		モンモリロナイト		
	XOH	設定	YOH ⁽³⁾	ZOH ⁽⁴⁾	設定
固液比 [mg/mL]	10 / 400	試験条件	10 / 100		試験条件
	52 [m ² /g]	(1)	5.32 [μ mol/m ²]	6.39 [μ mol/m ²]	(2)
	7.0 [sites/nm ²]	(1)	2.24E-5 [mol/g]	2.69E-5 [mol/g]	(2)
サイト濃度 [mol/L]	1.50E-05	上記条件より算出	2.24E-06	2.69E-06	上記条件より算出
吸着面積濃度 [m ² /L]	1.3	上記条件より算出	0.42	0.42	上記条件より算出
静電容量 (内側) [F/m ²]	0.8	(1)	1.2		(2)
静電容量 (外側) [F/m ²]	0.2	(1)	0.2		(2)

(1) C.Papelis, et al. (1988)

(2) J.M.Zachara, et al. (1994)

(3) SiOHに対応したデータを適用

(4) AlOHに対応したデータを適用

表4-12 FeOOHへの吸着解析に用いた化学量論係数と平衡定数 (D L M)

	Sn ⁴⁺	H ⁺	XOH	Na ⁺	Cl ⁻	exp(-Fψ/RT)	logK	設定
Sn(OH) ₄ ⁰	1	-4					-0.86	本研究より
Sn(OH) ₅ ⁻	1	-5					-8.51	本研究より
Sn(OH) ₆ ²⁻	1	-6					-18.17	本研究より
XO ⁻		-1	1			-1	-8.6	C.Papelis, et al. (1988)
XOH ₂ ⁺		1	1			1	8.6	C.Papelis, et al. (1988)
XO-Na		-1	1	1		-1	-7.28	C.Papelis, et al. (1988)
XOH ₂ -Cl		1	1		1	1	9.79	C.Papelis, et al. (1988)
XOH-Sn(OH) ₄	1	-4	1			0		fitting parameter
XOH ₂ -Sn(OH) ₅	1	-4	1			1		fitting parameter

XOH : FeOOHの固相表面の吸着サイト

表4-13 FeOOHへの吸着解析に用いた化学量論係数と平衡定数 (T L M)

	Sn ⁴⁺	H ⁺	XOH	Na ⁺	Cl ⁻	exp(-Fψ _o /RT)	exp(-Fψ _β /RT)	logK	設定
Sn(OH) ₄ ⁰	1	-4						-0.86	本研究より
Sn(OH) ₅ ⁻	1	-5						-8.51	本研究より
Sn(OH) ₆ ²⁻	1	-6						-18.17	本研究より
XO ⁻		-1	1			-1		-8.6	C.Papelis, et al. (1988)
XOH ₂ ⁺		1	1			1		8.6	C.Papelis, et al. (1988)
XO-Na		-1	1	1		-1	1	-7.28	C.Papelis, et al. (1988)
XOH ₂ -Cl		1	1		1	1	-1	9.79	C.Papelis, et al. (1988)
XOH-Sn(OH) ₄	1	-4	1			0	0		fitting parameter
XOH ₂ -Sn(OH) ₅	1	-4	1			1	-1		fitting parameter

108

XOH : FeOOHの固相表面の吸着サイト

表4-14 モンモリロナイトへの吸着解析に用いた化学量論係数と平衡定数 (DLM)

	Sn ⁴⁺	H ⁺	YOH	ZOH	Na ⁺	Cl ⁻	exp(-Fψ/RT) _{YOH}	exp(-Fψ/RT) _{ZOH}	logK	設定
Sn(OH) ₄ ⁰	1	-4							-0.86	本研究より
Sn(OH) ₅ ⁻	1	-5							-8.51	本研究より
Sn(OH) ₆ ²⁻	1	-6							-18.17	本研究より
YO ⁻		-1	1				-1		-11.5	J.M.Zachara, et al. (1994)
YOH ₂ ⁺		1	1				1		5.7	J.M.Zachara, et al. (1994)
YO-Na		-1	1		1		-1		-9.2	J.M.Zachara, et al. (1994)
YOH ₂ -Cl		1	1			1	1		7.9	J.M.Zachara, et al. (1994)
ZO ⁻		-1		1				-1	-6.65	J.M.Zachara, et al. (1994)
ZOH ₂ ⁺		1		1				1	-0.95	J.M.Zachara, et al. (1994)
ZO-Na		-1		1	1			-1	-6.6	J.M.Zachara, et al. (1994)
YOH-Sn(OH) ₄	1	-4	1				0			fitting parameter
YOH ₂ -Sn(OH) ₅	1	-4	1				1			fitting parameter
ZOH-Sn(OH) ₄	1	-4		1				0		fitting parameter
ZOH ₂ -Sn(OH) ₅	1	-4		1				1		fitting parameter

YOH : モンモリロナイトの固相表面の吸着サイト (AlOH相当)

ZOH : モンモリロナイトの固相表面の吸着サイト (SiOH相当)

表4-15 モンモリロナイトへの吸着解析に用いた化学量論係数と平衡定数 (TLM)

	Sn ⁴⁺	H ⁺	YOH	ZOH	Na ⁺	Cl ⁻	exp(-Fψ _o /RT) _{YOH}	exp(-Fψ _β /RT) _{YOH}	exp(-Fψ _o /RT) _{ZOH}	exp(-Fψ _β /RT) _{ZOH}	logK	設定
Sn(OH) ₄ ⁰	1	-4									-0.86	本研究より
Sn(OH) ₅ ⁻	1	-5									-8.51	本研究より
Sn(OH) ₆ ²⁻	1	-6									-18.17	本研究より
YO ⁻		-1	1				-1				-11.5	J.M.Zachara, et al. (1994)
YOH ₂ ⁺		1	1				1				5.7	J.M.Zachara, et al. (1994)
YO-Na		-1	1		1		-1	1			-9.2	J.M.Zachara, et al. (1994)
YOH ₂ -Cl		1	1			1	1	-1			7.9	J.M.Zachara, et al. (1994)
ZO ⁻		-1		1					-1		-6.65	J.M.Zachara, et al. (1994)
ZOH ₂ ⁺		1		1					1		-0.95	J.M.Zachara, et al. (1994)
ZO-Na		-1		1	1				-1	1	-6.6	J.M.Zachara, et al. (1994)
YOH-Sn(OH) ₄	1	-4	1				0	0				fitting parameter
YOH ₂ -Sn(OH) ₅	1	-4	1				1	-1				fitting parameter
ZOH-Sn(OH) ₄	1	-4		1					0	0		fitting parameter
ZOH ₂ -Sn(OH) ₅	1	-4		1					1	-1		fitting parameter

YOH: モンモリロナイトの固相表面の吸着サイト (AlOH相当)

ZOH: モンモリロナイトの固相表面の吸着サイト (SiOH相当)

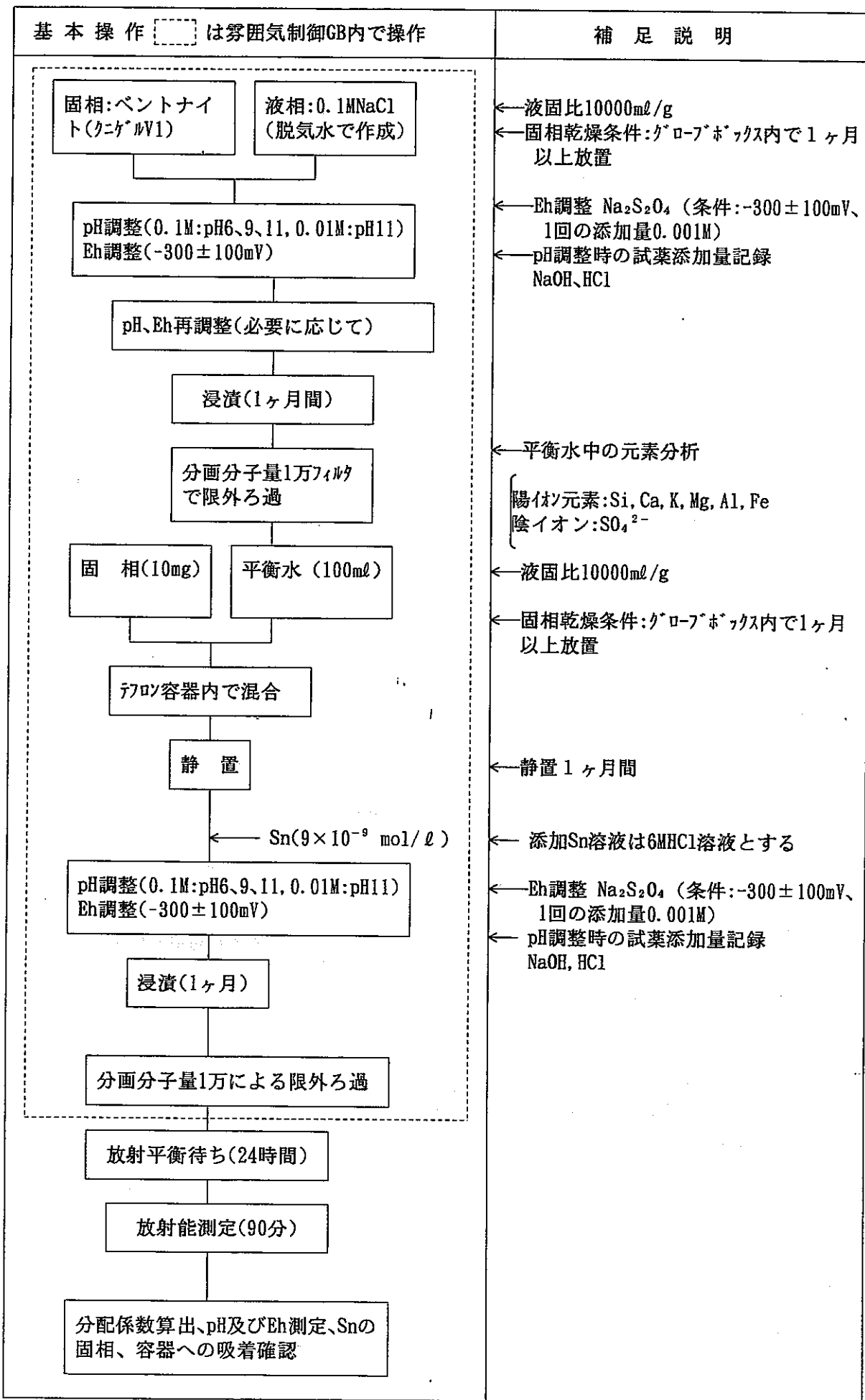


図4-1 イオン強度を変化させたSn分配係数取得試験操作(還元雰囲気)

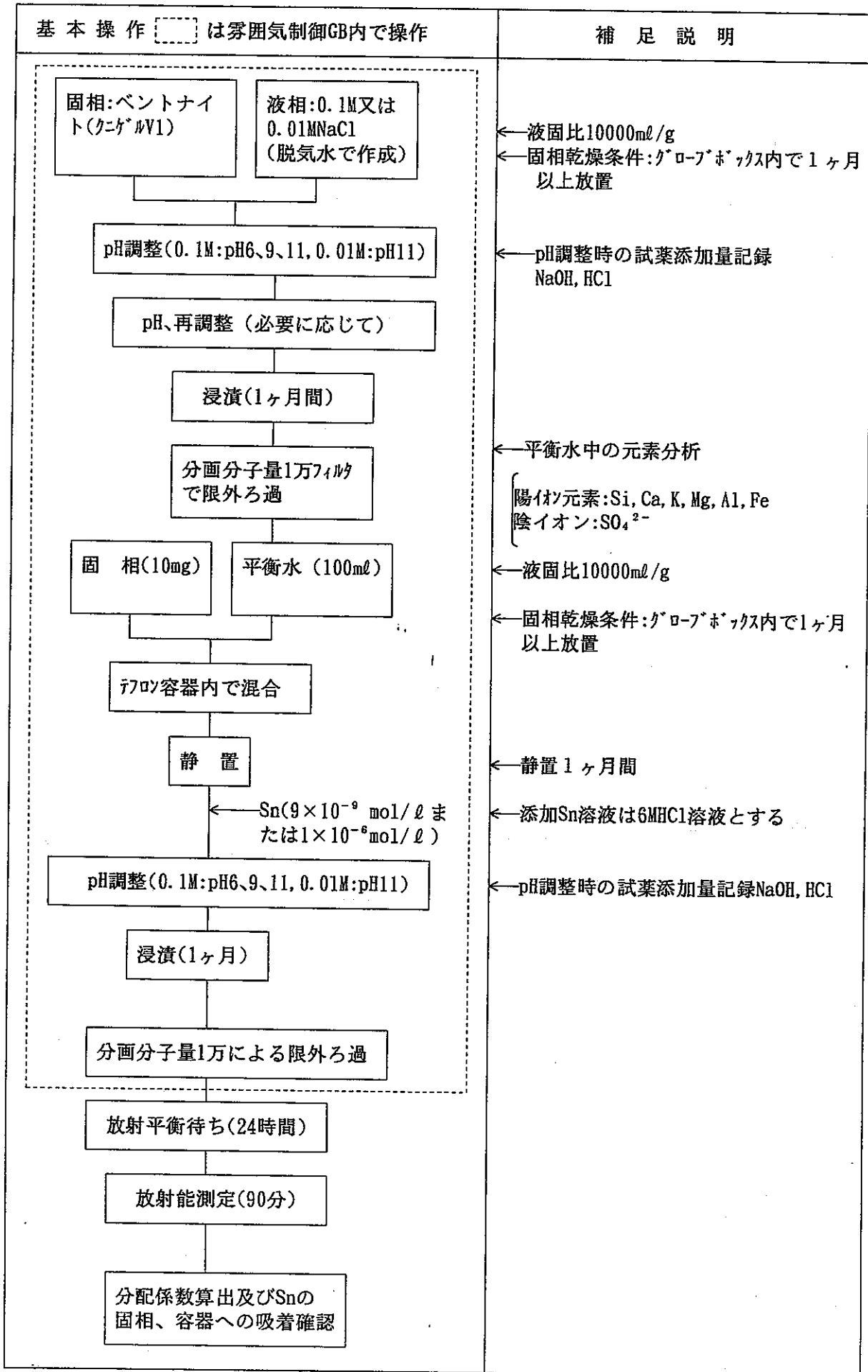


図4-2 イオン強度を変化させたSn分配係数取得試験操作(非還元雰囲気)

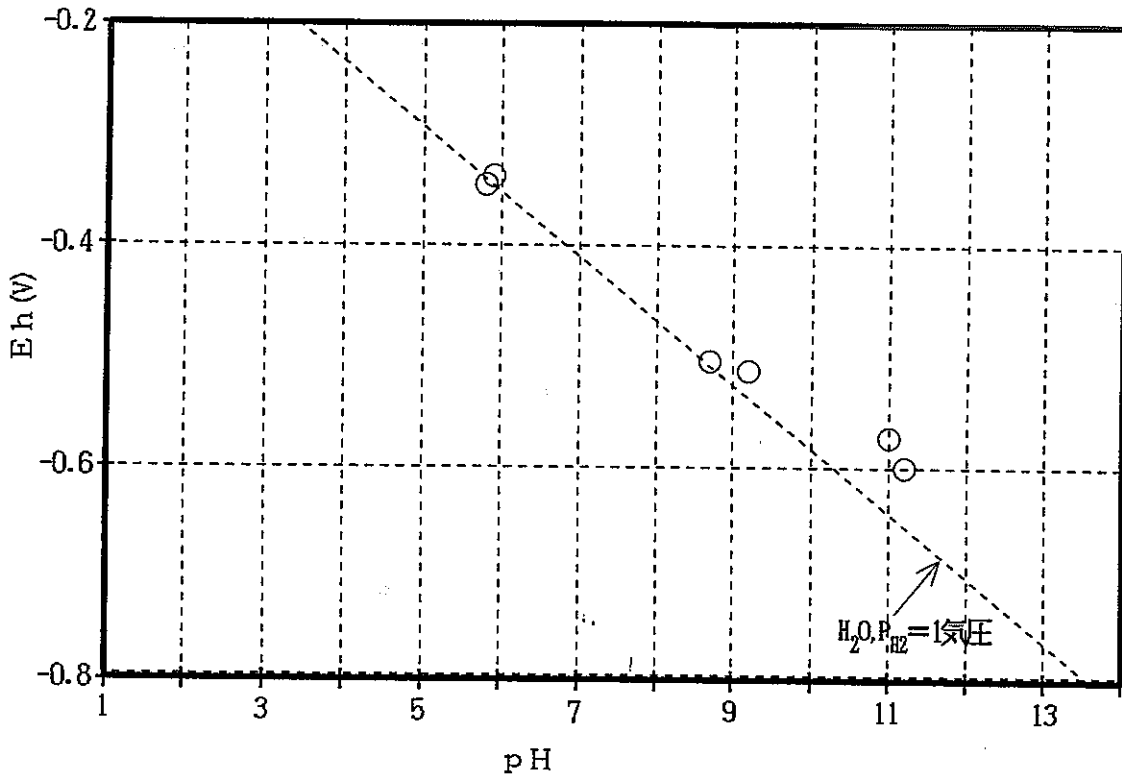
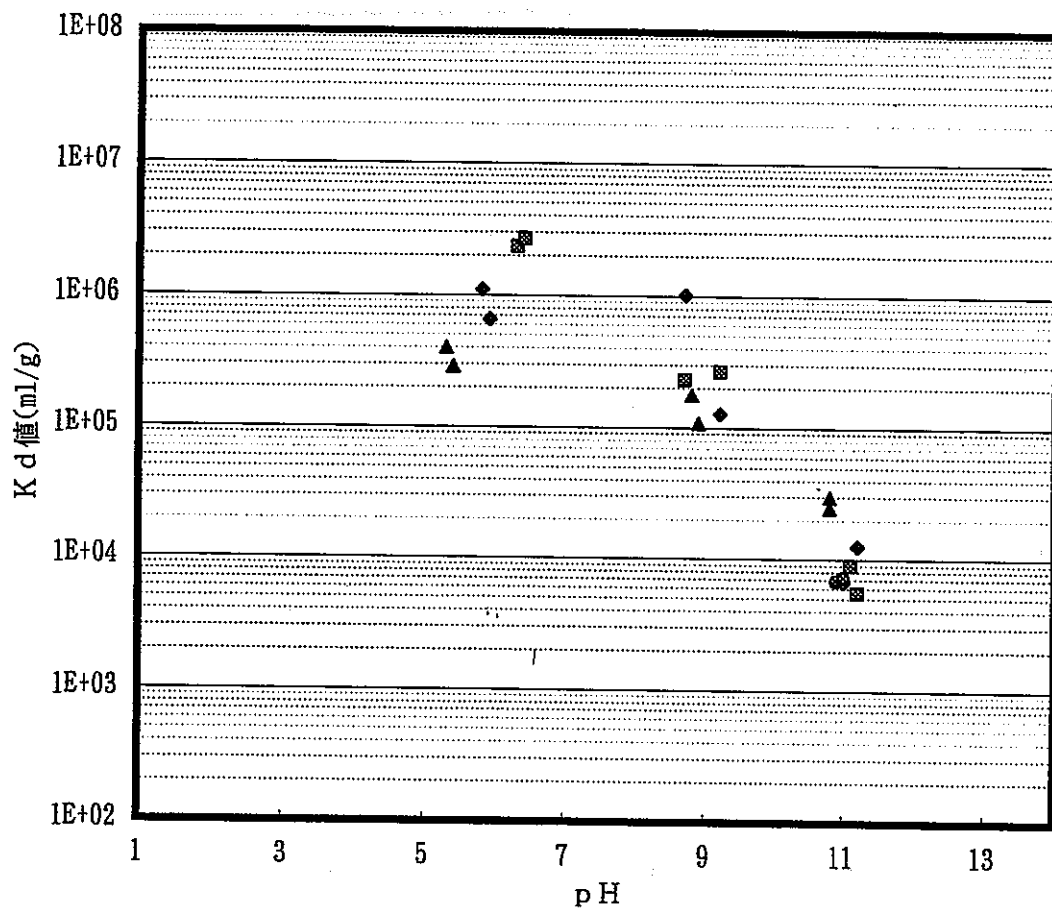


図4-3 アンチイト平衡水における収着試験後のpHとEhの関係(還元雰囲気条件下)

温度条件: 25 ± 3 °C



- ◆ : 条件1 [イオン強度0.1M(還元)]
- : 条件2 [イオン強度0.1M(非還元)]
- : 条件3 [イオン強度0.01M(非還元)]
- ▲ : 条件4 [イオン強度0.01M (平成6年度試験, 非還元)]

図4-4 分配係数値のpH依存性

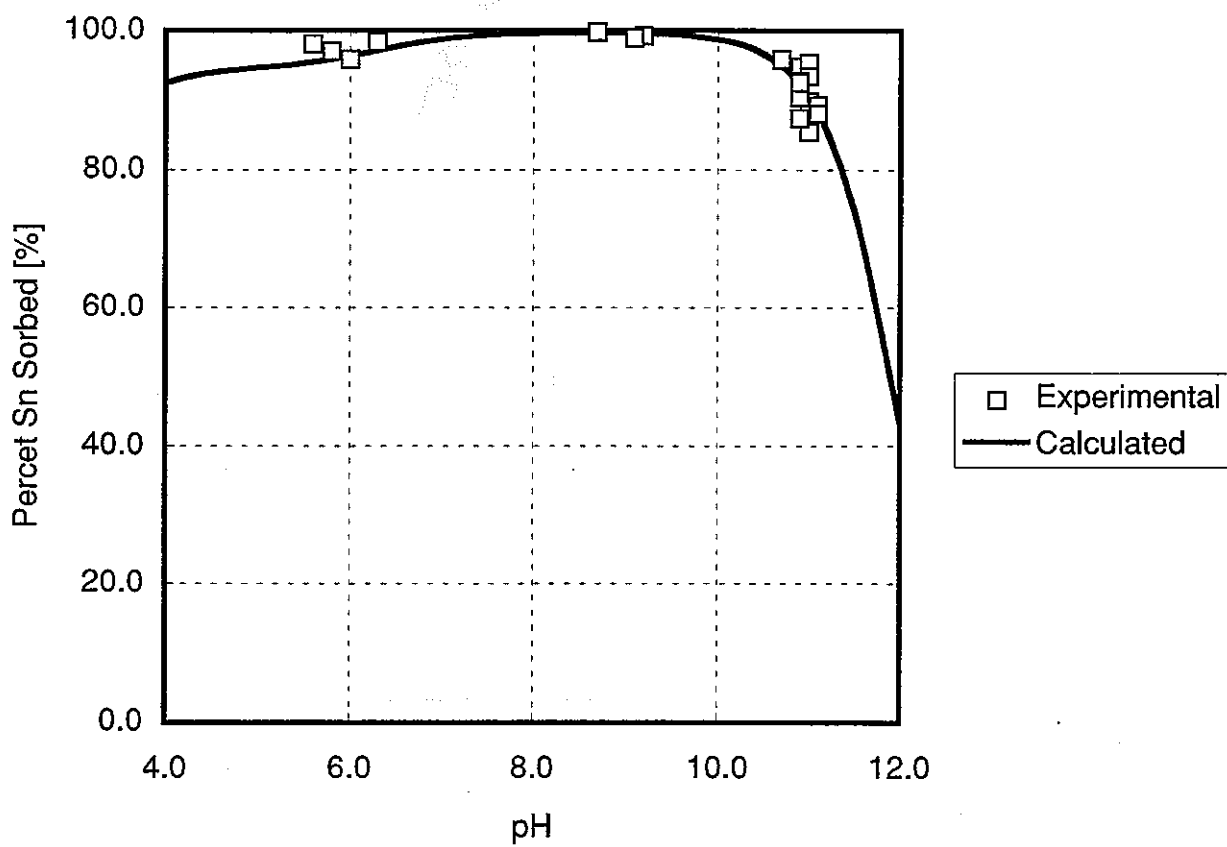


図 4-5 FeOOHへのSnの吸着 (DLM)

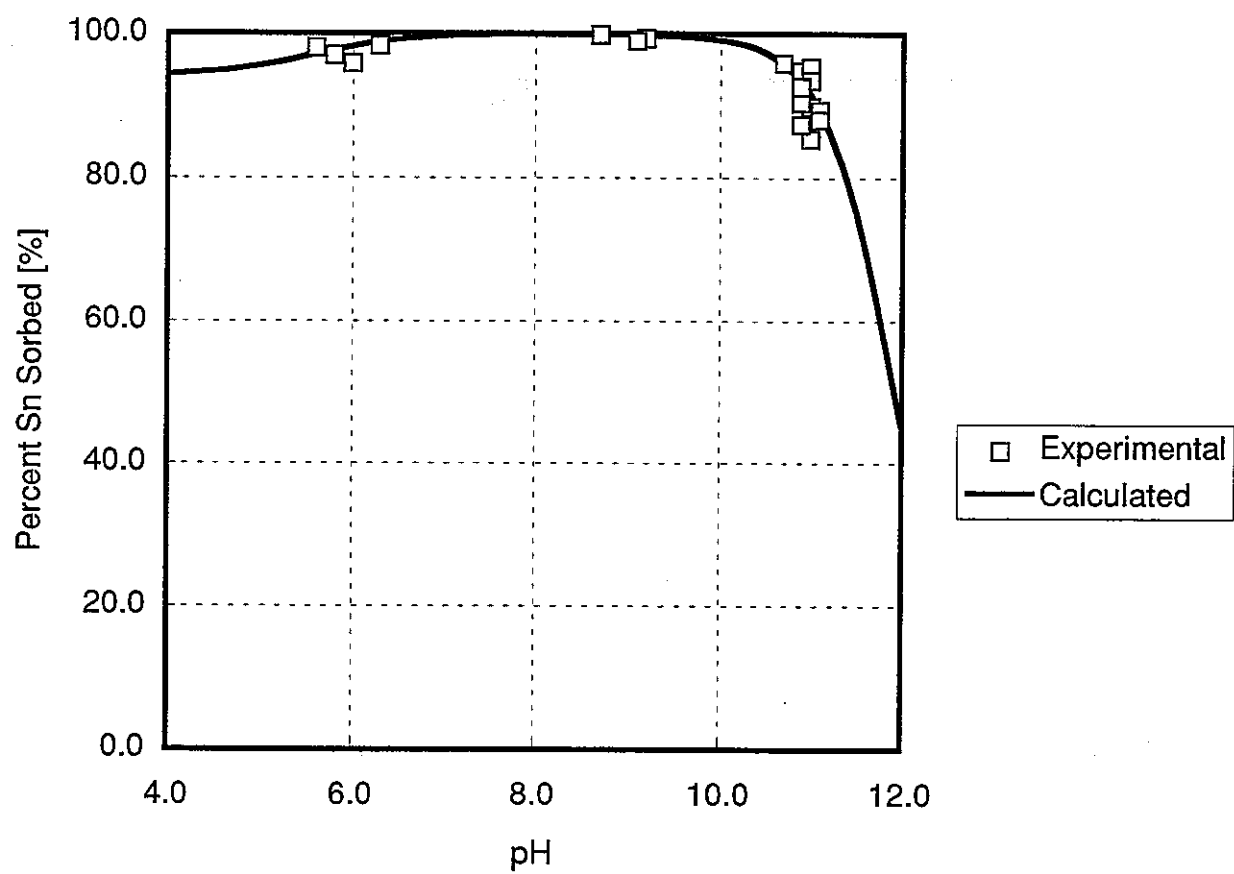


図 4-6 FeOOHへのSnの吸着 (TLM)

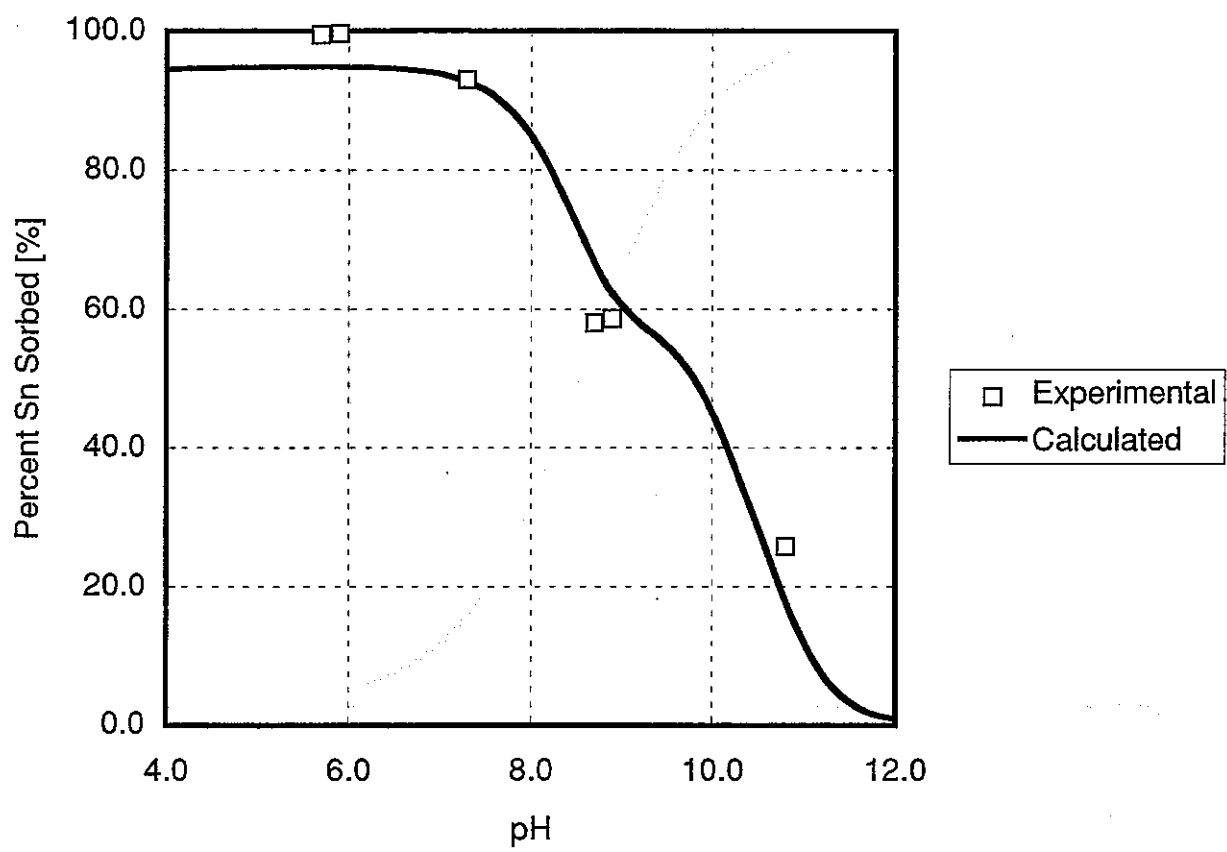


図4-7 モンモリロナイトへのSnの吸着 (DLM)

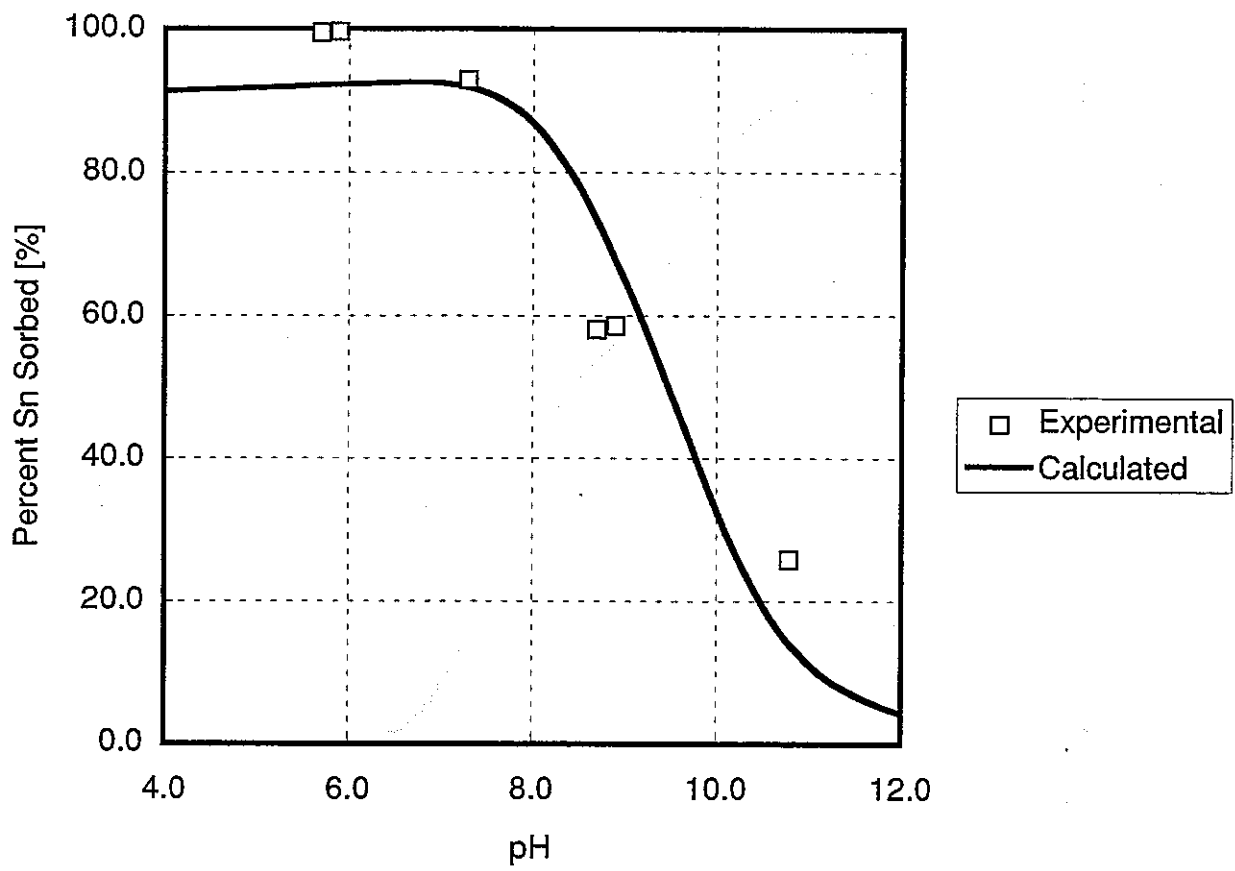


図4-8 モンモリロナイトへのSnの吸着 (TLM)

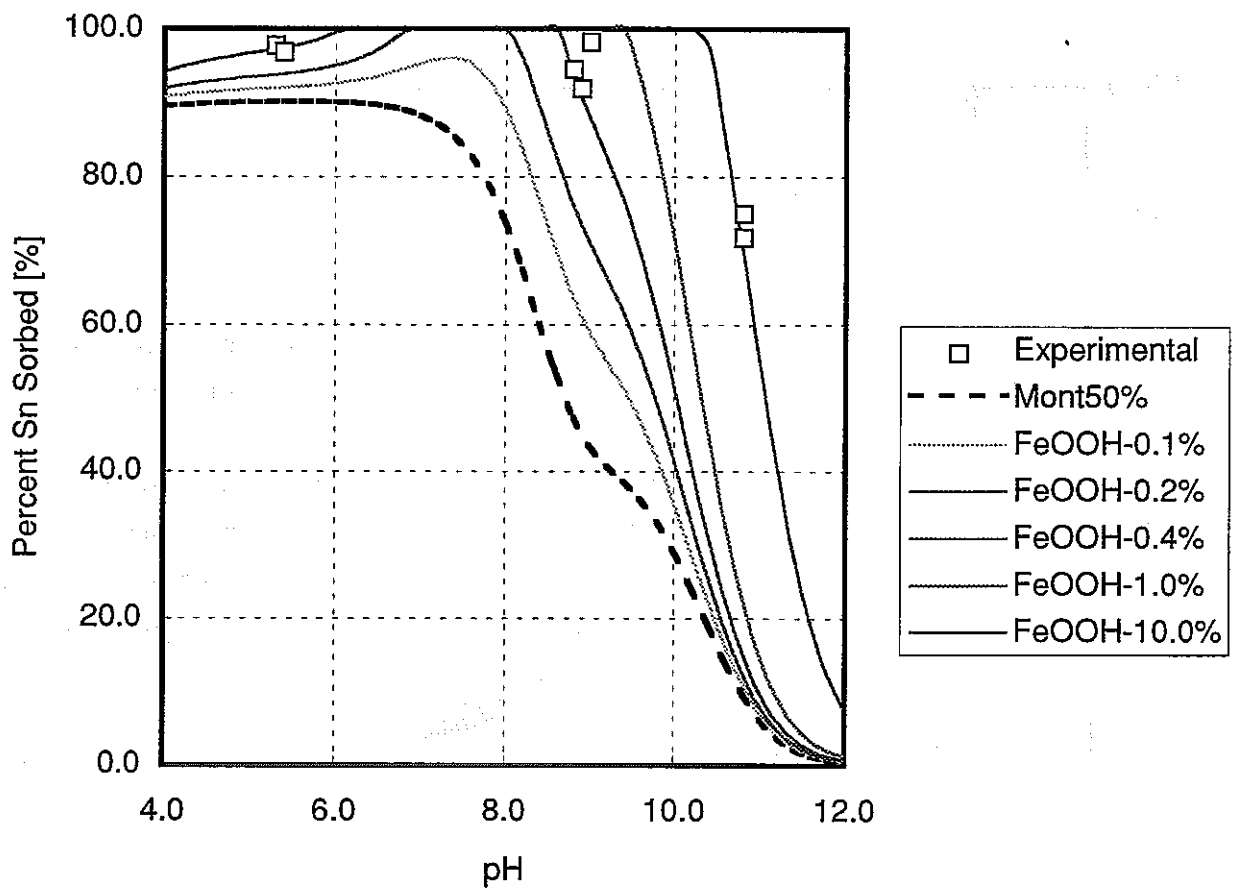


図4-9 ベントナイトへのSnの吸着 (DLM)

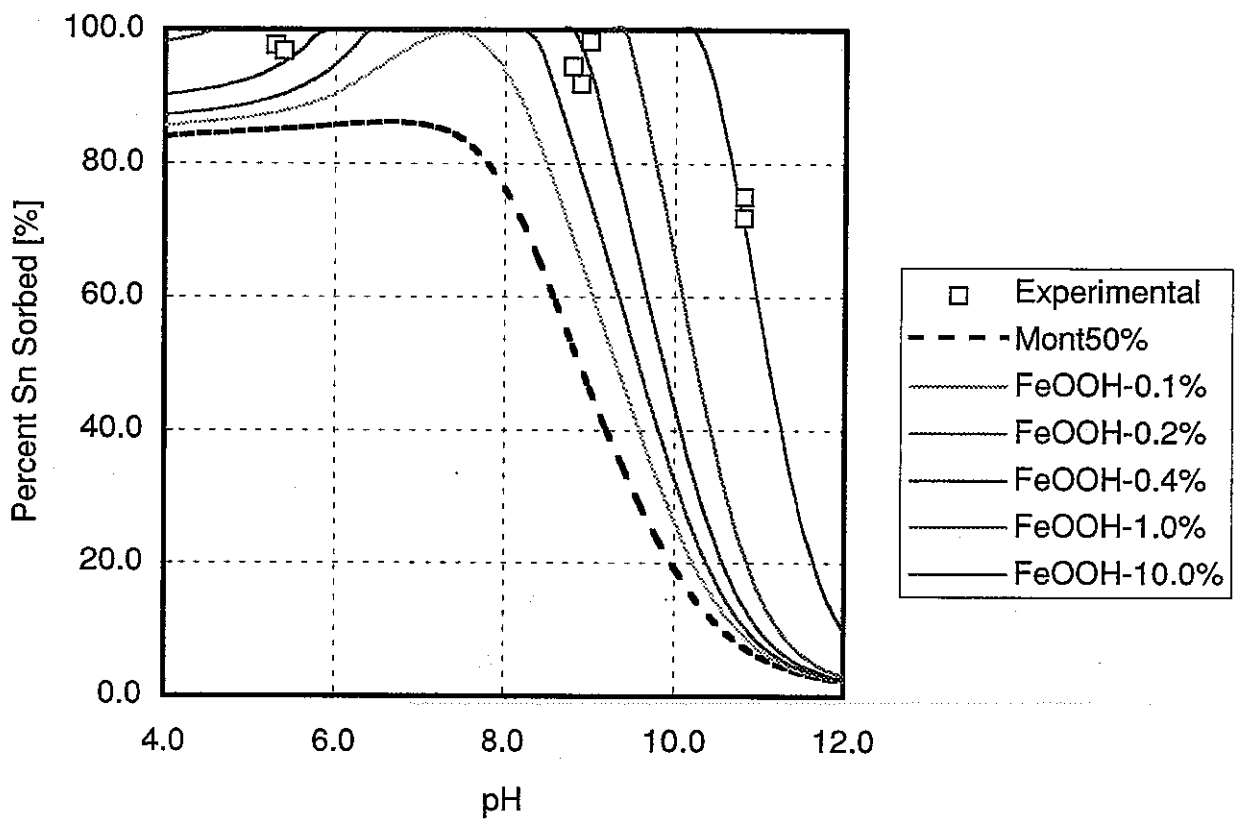


図4-10 ベントナイトのSnの吸着 (TLM)

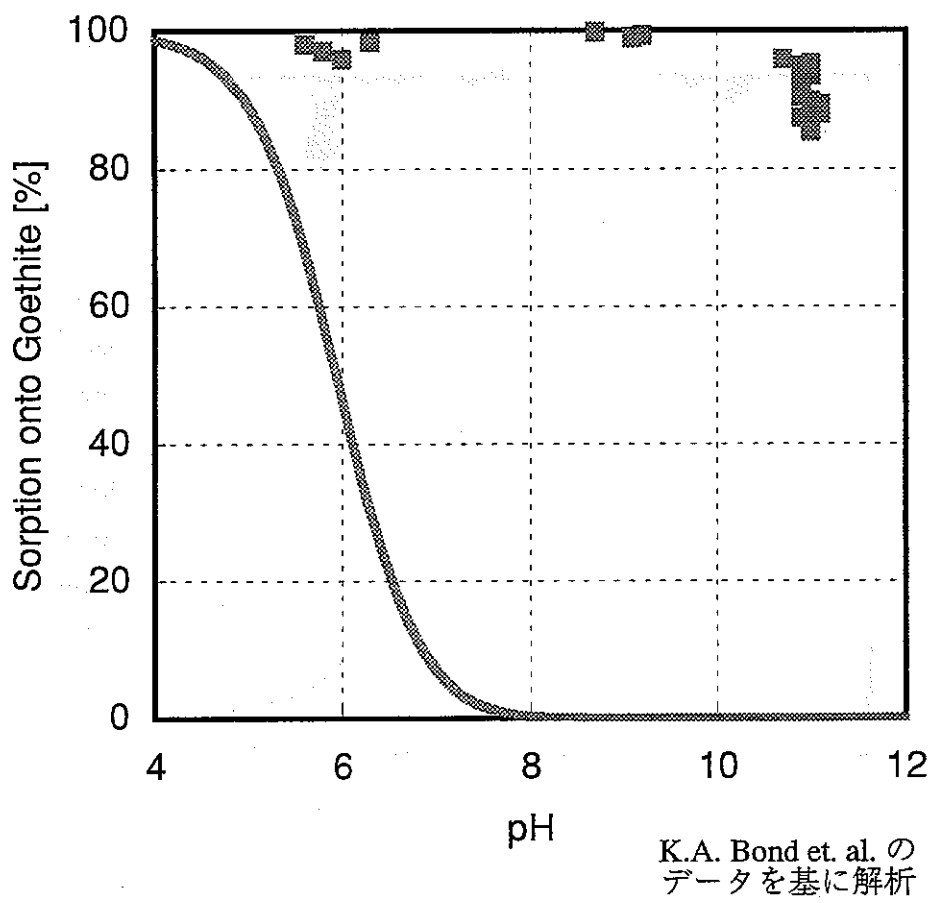


図4-11 異なる吸着種を想定した場合の解析結果

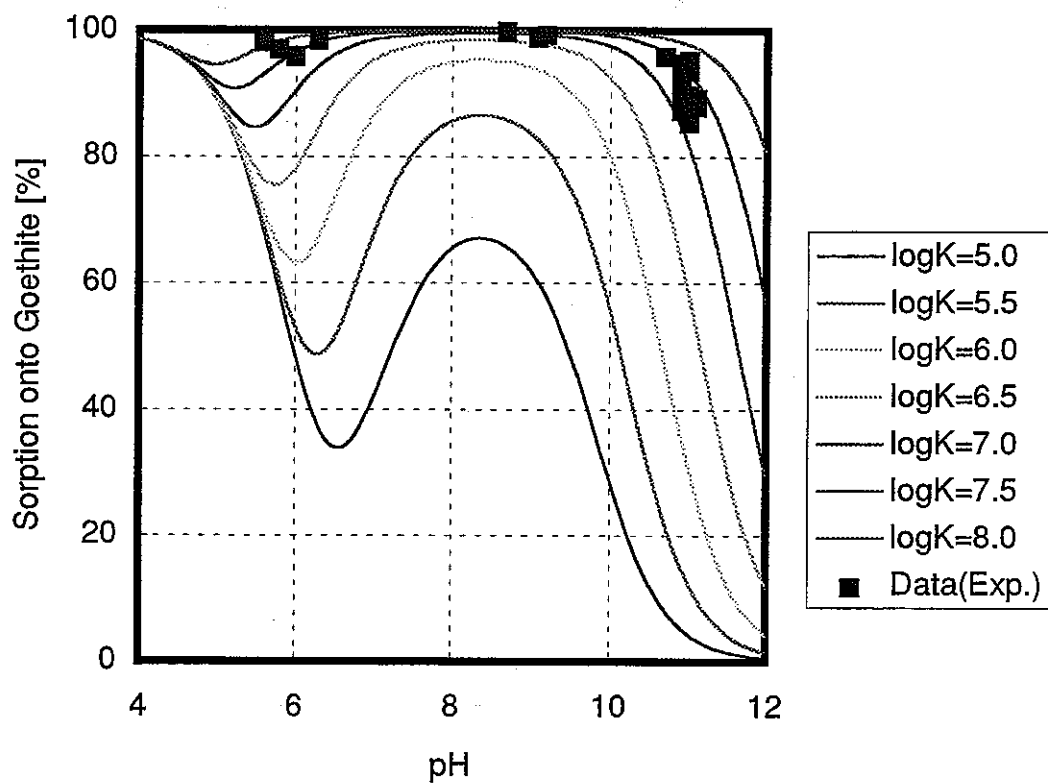


図4-12 K.A.Bond et al. のデータにSOH₂-Sn(OH)₅を追加した場合の Fitting curve

写真4-1 ベントナイト平衡水作成時の浸漬状況

0.1M NaClまたは0.01MNaCl（脱気水で作成）にベントナイトを添加（液固比10000ml/g）しpH、Eh（還元雰囲気条件の試料のみ）を調整し、浸漬した



写真4-2 収着試験試料のEh値測定

各試料のEhを測定した

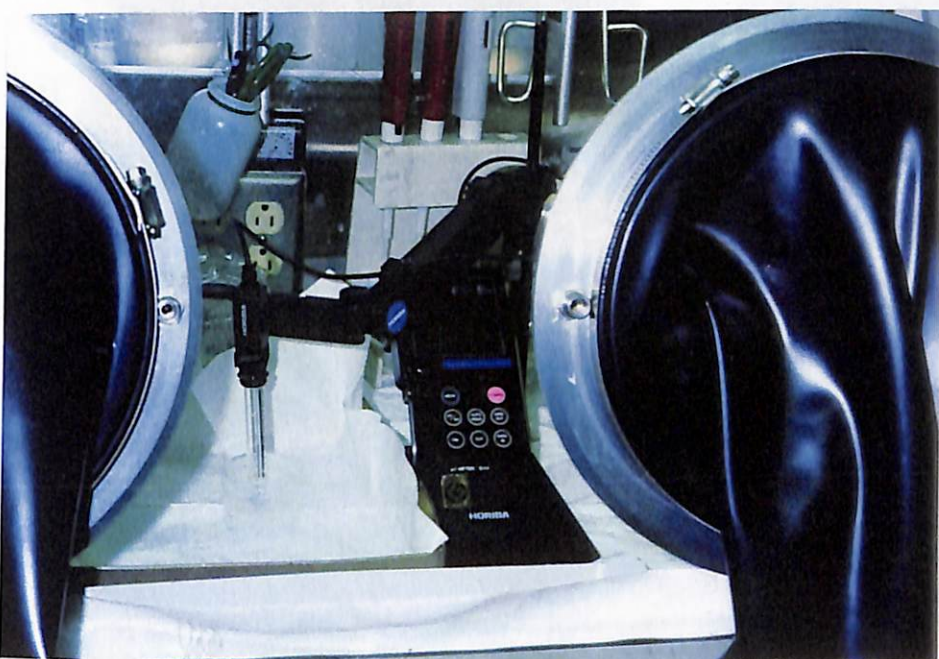


写真4-3 ベントナイト平衡水調製時限外ろ過操作

浸漬していたベントナイト平衡水を分画分子量1万のフィルタで固液分離した

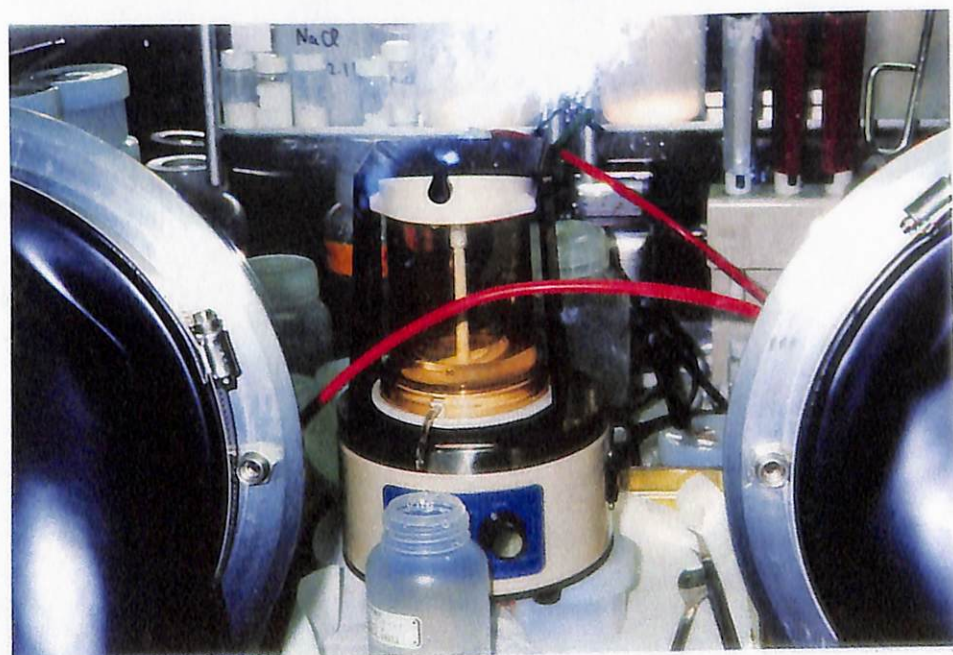


写真4-4 ベントナイト平衡水に
おける収着試験の状態

^{113}Sn を含むSnストック溶液を 9×10^{-4} mol/l添加し、所定pH, Eh(還元雰囲気条件試料)に調整して1ヶ月浸漬した。

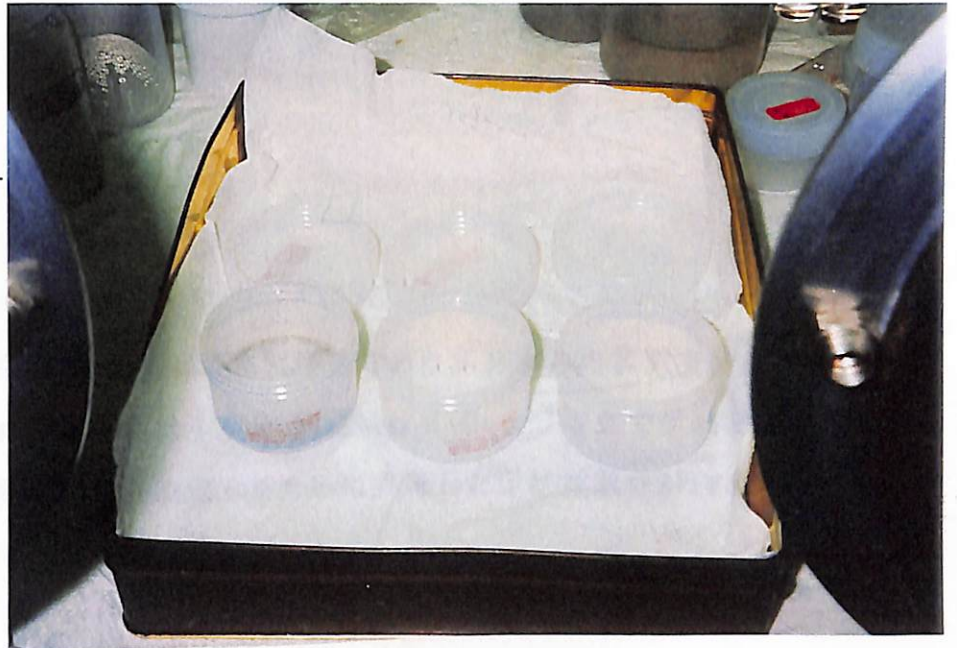
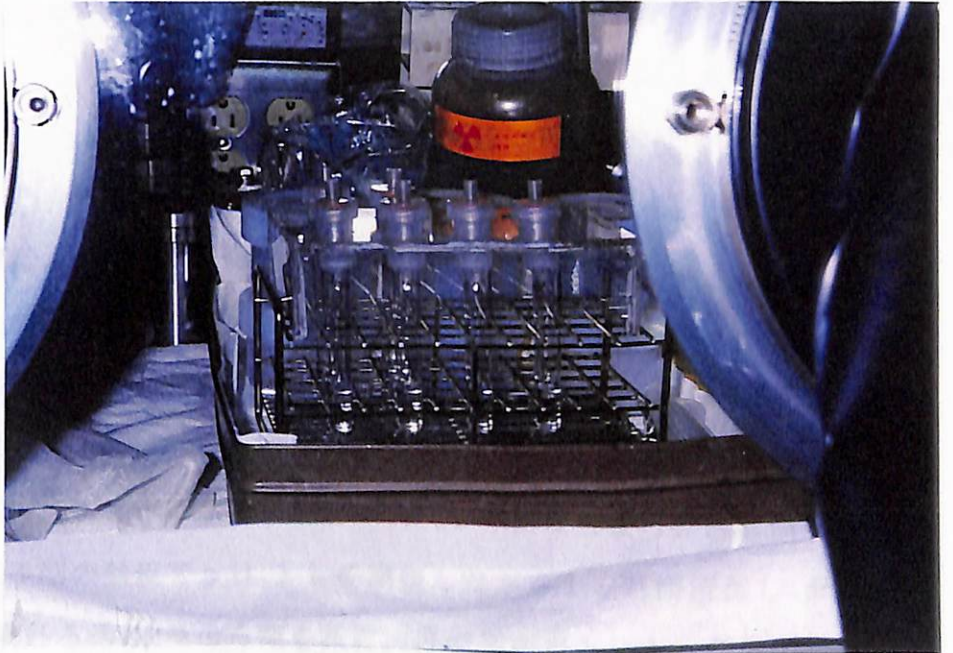


写真4-5 収着試験の浸漬終了時
の固液分離操作

浸漬後の試料を分画分子量1万のフィルタで限外ろ過し、溶液中放射エネルギーを測定した。



5. 岩石のSnの収着試験

5.1 試験条件

表5-1に試験条件を示す。対象岩石は花崗閃緑岩であり調整済みの客先支給品を使用した。液固比は10000ml/g、試験期間は1ヶ月、再現性は2回、pH3点で試料数は合計6個である。なお、上記試験条件を設定するために実施した予察試験をAPPENDIX-Aに示す。

5.2 試験方法

5.2.1 試験操作

(1) 花崗閃緑岩の平衡水の調製

図5-1に平衡水調製方法を示す。脱気水で調製した0.1MNaCl溶液に花崗閃緑岩を液固比10000ml/gで室温で接触させた。この混合液に1MNa₂S₂O₄水溶液を0.4ml添加し液相のEhを-300mV以下に調整した。また平衡水はpHが6、9、11になるようにHCl, NaOHを添加し調整した。1週間に1回の頻度でpH、Ehを調整しながら1ヶ月間浸漬し、分画分子量1万のフィルタで限外ろ過し、そのろ液を花崗閃緑岩平衡水とした。花崗閃緑岩平衡水の限外ろ過操作状況を写真5-1に示す。

また花崗閃緑岩の平衡水の化学成分をSi, Ca, Mg, Al, Feの各元素濃度はICP発光分析、K濃度は炎光分析、SO₄²⁻濃度は陰イオンクロマトグラフィーで測定した。全ての操作におけるEh測定は、第4章と同様に平成7年度研究⁵⁾の試験報告書に示すEh測定方法に従った。

(2) 収着試験操作

100 ml テフロン製容器に上記で調製した花崗閃緑岩平衡水 100 ml と花崗閃緑岩 10 mg を入れ混合し、平衡水作成時と同様に Eh, pH 調整を行いながら室温で 1 ヶ月間放置した。その後 ^{113}Sn を含む Sn ストック溶液を所定の Sn 濃度になるよう添加し、さらに液相の Eh を -300mV 以下に保っていることを確認した。pH が pH 6、9、11 になるように HCl, NaOH を添加し調整した。添加試薬の濃度と量を表 5-2 に、試料中の主要なイオン濃度を表 5-3 に示す。1 ヶ月の接触期間中は週 2 回の頻度で手で振とうした。写真 5-2 に浸漬中の収着試験試料を示す。

1 ヶ月間経過後試料を 1 ml ずつ 3 回分取し、同じ分画分子量 1 万のフィルタで限外ろ過を行い、3 回目のろ液中の放射能を測定した。測定値から固相分離後の液相中放射能濃度を求めた。

なお、固液分離するまでの間の全ての工程を 4.1 と同様の低酸素環境下のグローブボックス内で実施した。

5.2.2 分配係数値の算出法

岩石の分配係数 (K_d) を次式で求めた。

$$K_d = \frac{(C_0 - C_1)}{C_1} \times \frac{V}{M} \quad [\text{ml/g}]$$

ここで、 K_d : 分配係数 (ml/g)

M : 岩石乾燥重量 (g)

V : 岩石平衡水液量 (ml)

C_0 : 初期液中放射能濃度 (cpm/ml)

C_1 : 固相分離後の液相中放射能濃度 (cpm/ml)

なお、液相中の放射能濃度は 1996 年 3 月 1 日現在で減衰補正した値を用いた。

5.2.3 Snストック溶液と放射能の計測

使用した ^{113}Sn 原液はセティカンパニーリミテッド社製のもので、その仕様を表5-4に示す。購入した $^{113}\text{SnCl}_4$ 原液を Cl^- フリーのアルカリ溶液として調製し、収着試験に用いた。表5-5に使用したSnストック溶液の仕様を、図5-2にSnストック溶液の調整方法を示す。放射能の計測方法及び計数誤差の取り扱いについては第3章3.2.4「放射能の計測」と同様に行った。

5.3 試験結果

5.3.1 花崗閃緑岩平衡水の化学組成

表5-6に花崗閃緑岩の平衡水の化学組成分析結果を示す。 SO_4^{2-} 濃度はpH6.9において12~13ppm、pH11では46ppmで分析した化学組成の中で最も高い値を示した。K濃度は3ppmである。Si, Al, Mg, Caの各濃度は0.1ppm以下で低い値を示した。

5.3.2 収着試験結果

表5-7に収着試験結果を示す。分配係数値はpH6で $3\sim 4\times 10^6$ ml/g、pH9で 1×10^4 ml/g、pH11で $1\sim 2\times 10^3$ ml/gであり、pHが高くなると低下する傾向を示した。図5-3に収着試験後のpHとEhの関係を示す。pH6.3のときEhは-413mV、-387mV、pH9.2、pH9.3のときEhは-499mV、-535mV、pH11.3、pH11.2で-600mV、-632mVで各pHとも-300mV以下を保ち、各pHで溶液が安定に存在し得る最も低い酸化還元電位であった。

また、APPENDIX-Cに収着試験後の容器へのSnの吸着の有無を示す。その結果、花崗閃緑岩を含む試料では容器吸着は認められなかった。

5.4 考察

5.4.1 平衡水の化学組成の特徴

花崗閃緑岩の平衡水の化学組成を平成6年度³⁾に実施した α -FeO(OH)、純粹モンモリロナイトの収着試験の平衡水、平成7年度⁵⁾に実施した収着試験の凝灰岩平衡水及び本年度に実施したベントナイト収着試験の平衡水の化学組成と比較検討した。その結果を表5-8に示す。平成6年度の鉱物の平衡水と比較して、花崗閃緑岩の平衡水の特徴は次のとおりである。

①導電率15mS/cmで他の平衡水(0.01MNaCl)の場合(1mS/cm)と比較して約10倍高い。

(0.1MNaCl平衡水)

②酸化還元電位が-400~-600mVで他の平衡水の場合(非還元雰囲気条件)と比較して還元側にある。(還元雰囲気条件)

③ SO_4^{2-} 濃度が12~46ppmで他の平衡水の場合(非還元雰囲気条件)と比較して高い。

②と③については、還元雰囲気条件にするために添加した下記 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ の酸化反応によるものと考えられる。この反応によれば、アルカリ側(pH11)で SO_4^{2-} 濃度が高くなり本平衡水の化学組成と同じ傾向である。



5.4.2 α -FeO(OH)、純粹モンモリロナイト、ベントナイト凝灰岩の各分配係数値との比較

図5-4に平成6³⁾、7年度⁵⁾に実施した、各鉱物、岩石の収着試験結果、及び本年度のベントナイトの収着試験結果を含めて、その分配係数値のpH依存性を示す。

花崗閃緑岩の分配係数値は、 α -FeO(OH)、純粹モンモリロナイト、ベントナイトの場合と同様にpHが高くなるにしたがい、分配係数値が低下している。これは平成6年度の試験³⁾で考察されているように、中性からアルカリ性域にかけて $\text{Sn}(\text{OH})_4^0$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ に変化する化学形と、等電位点より高いpHで表面電荷が負電荷に変化する

花崗閃緑岩中の各鉱物との反応で分配係数が支配されていることを示している。

また、花崗閃緑岩の分配係数値はpH9、pH11のpH条件において純粋モンモリロナイトの分配係数値とほぼ同じであった。一方、pH6の条件においてはベントナイト、凝灰岩の分配係数値とほぼ同じであった。

5.5 まとめ

①花崗閃緑岩の平衡水の収着試験において、以下の分配係数値を得た。

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

②得られた分配係数値はpHの上昇にしたがって減少した。

表5-1 岩石へのSnの収着試験条件

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($7\sim 9 \times 10^{-9}$ mol/l)* ¹
pH	3点(6、9、11)
雰囲気	還元雰囲気* ²
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⁻フリー)とした。

*2 還元剤(Na₂S₂O₄):0.01mol/l(1回の添加量は0.001mol/lとする)
以下とする。

表5-2 pH, Eh調整に用いた試薬量

pH	平衡水調整								再 現 性	試料調整										
	添加試薬							調整後 pH		調整後 Eh (対 S.H.E) (mV)	添加試薬						RI添加 量 (1M NaOH) (ml)	調整後 pH	調整後 Eh (対 S.H.E) (mV)	
	亜硝酸ナトリウム			NaOH		HCl					亜硝酸ナトリウム			NaOH		HCl				
	濃度 (M)	添加量 (μ l)	平衡水 中濃度 (M)	濃度 (M)	添加量 (μ l)	濃度 (M)	添加量 (μ l)				濃度 (M)	添加量 (μ l)	試料液 中濃度 (M)	濃度 (M)	添加量 (μ l)	濃度 (M)				添加量 (μ l)
6	1	400	0.001	/	/	1	20	5.9	-410	1	/	/	1	150	1	500	100	6.0	-400	
										2	/	/	/	/	1	300	100	6.0	-343	
9	1	400	0.001	1	60	1M	250	9.1	-587	1	/	/	1	10 0.1 20	1	290	100	9.0	-533	
										2	/	/	1	10	1	300	100	9.3	-492	
11	1	400	0.001	1	400	/	/	10.9	-633	1	/	/	/	/	1	200	100	11.0	-585	
										2	/	/	/	/	1	210	100	11.0	-605	

表5-3 試料中の主要なイオン濃度

pH	液相	調整後 pH値	再 現 性	初期設定 NaCl濃度 (mol/l)	添 加 試 薬			添 加 R I		イオン 強度 (1)*
					Na ₂ S ₂ O ₄ 濃度 (mol/l)	NaOH濃度 (mol/l)	HCl濃度 (mol/l)	NaOH濃度 (mol/l)	Sn濃度 (mol/l)	
6	0.1M NaCl	6.0	1	1.0×10 ⁻¹	4.0×10 ⁻³	1.5×10 ⁻³	5.1×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	9.2×10 ⁻³	0.11
		6.0	2		1.0×10 ⁻³	—	3.1×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	9.1×10 ⁻³	0.11
9	0.1M NaCl	9.0	1	1.0×10 ⁻¹	1.0×10 ⁻³	2.7×10 ⁻⁴	2.9×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	9.2×10 ⁻³	0.11
		9.3	2		1.0×10 ⁻³	2.5×10 ⁻⁴	3.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	8.6×10 ⁻³	0.11
11	0.1M NaCl	11.0	1	1.0×10 ⁻¹	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	8.3×10 ⁻³	0.11
		11.0	2		1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	2.1×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	7.5×10 ⁻³	0.11

*イオン強度(1)は以下の式で求めた。

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2)$$

C_i:イオンのモル濃度 Z_i:イオンの電荷数

表5-4 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)	9.0×10^6
Sn 元素濃度 (mol/l)	9.0×10^{-6}
比放射能 (Bq/mol)	1.0×10^{14}
溶 液	6M HCl

表5-5 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)	7.1×10^5
基準日における Sn元素濃度 (mol/l)	7.3×10^{-6}
基準日における比放射能 (Bq/mol)	9.7×10^{13}
測定時における検出限界計数率	1.7cpm/2ml (0.24Bq/2ml)
基準日におけるSn元素濃度*1の検出限界(mol/l)	2.4×10^{-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5-6 花崗閃緑岩の平衡水の化学組成

測定元素		Fe (ppm)	Si (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	K (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	pH	導電率 (mS/cm)	Eh (SHEmV)
0.1M NaCl +花崗岩 平衡水	pH6	0.14	<0.1*1	<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
*2 分析機器名		ICP発光分析 (セイコ電子工業(株)製SPS1100)					炎光分析 [日立製作 所製Z-6000]	イオンクロマト ファイ [横川北辰 電気製 IC500]			

*1 <:検出限界値以下

*2 カッコ内は製品名を示す

表5-7 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	9.2×10^{-9} (6375±27)	11	99	9000	6.0	-400	6.3	-413	$(3.03 \pm 0.07) \times 10^{-10}$ (211±5)	2.6×10^5
6	2		9.1×10^{-9} (6324±27)	11	99	9000	6.0	-343	6.3	-387	$(1.83 \pm 0.06) \times 10^{-10}$ (127±4)	4.4×10^5
9	1	35	9.2×10^{-9} (6375±27)	11	99	9000	9.0	-533	9.2	-499	$(4.49 \pm 0.05) \times 10^{-9}$ (3127±29)	9.3×10^3
9	2		8.6×10^{-9} (6018±26)	10	99	9900	9.3	-492	9.3	-535	$(4.07 \pm 0.05) \times 10^{-9}$ (2834±28)	1.1×10^4
11	1	35	8.3×10^{-9} (5763±24)	10	99	9900	11.0	-585	11.3	-600	$(7.26 \pm 0.07) \times 10^{-9}$ (5054±43)	1.4×10^3
11	2		7.5×10^{-9} (5202±22)	10	99	9900	11.0	-605	11.2	-632	$(6.20 \pm 0.07) \times 10^{-9}$ (4312±39)	2.0×10^3

*1 放射能濃度:1996年3月1日での減衰補正值.

*2 温度条件 $25 \pm 3^\circ\text{C}$

表5-8 各固相の平衡水化学組成と分配係数値の比較

測定元素	各平衡水の種類 (単位:ppm)														
	平成6年度分収着試験						平成7年度分収着試験			平成8年度分収着試験					
	0.01MNaCl+ α -FeO(OH) (液固比:4000ml/g)			0.01MNaCl+モンモリロナイト (液固比:10000ml/g)			0.1MNaCl+凝灰岩 (液固比:10000ml/g)			0.1MNaCl+ベントナイト (液固比:10000ml/g)			0.1MNaCl+花崗閃緑岩 (液固比:10000ml/g)		
	非還元雰囲気			非還元雰囲気			還元雰囲気			還元雰囲気			還元雰囲気		
	pH6	pH9	pH11	pH6	pH9	pH11	pH6	pH9	pH11	pH6	pH9	pH11	pH6	pH9	pH11
Fe	<0.1*1	<0.1	<0.1	1.50	0.12	<0.1	0.3	0.1	0.1	0.47	0.64	0.29	0.14	0.12	0.10
Si	<0.1	<0.1	0.23	31.26	2.83	1.31	0.7	0.4	0.6	3.3	6.5	2.5	<0.1	<0.1	<0.1
Al	<0.1	<0.1	<0.1	12.33	0.99	0.42	0.3	0.3	0.4	1.0	2.3	1.3	<0.1	<0.1	<0.1
Mg	<0.1	<0.1	<0.1	2.09	0.19	0.10	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	0.7	0.3	<0.1	<0.1	<0.1
Ca	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.2	3.6	2.4	1.1	1.1	0.9	<0.1	<0.1	<0.1
K	0.42	0.16	0.22	0.38	0.38	0.36	7.3	5.9	14.4	3.6	2.7	1.5	2.5	3.6	2.5
SO ₄ ²⁻	0.27	0.29	0.29	<0.1	<0.1	0.10	15.3	15.3	52.0	10.9	16.9	27	13.1	12.4	46.0
炭酸イオン** (as C)	<0.02	<0.02	0.06	<0.02	0.05	0.08	<0.1	<0.1	0.3	/	/	/	/	/	/
pH	5.9	9.0	11.0	6.1	9.1	10.9	6.2	8.8	11.1	6.3	9.3	10.9	5.9	9.1	10.9
導電率 (mS/cm)	1.06	1.13	1.63	1.14	1.21	1.40	11.1	11.0	11.0	14.6	14.6	15.1	14.8	14.3	14.8
Eh値 (SHE mV)	316	314	255	316	307	299	-412	-530	-570	-335	-536	-589	-410	-587	-633
分配係数 (ml/g)	>2× 10 ⁷	>2× 10 ⁷	7~9 ×10 ⁵	>2× 10 ⁷	1×10 ⁴	3×10 ³	5~9 ×10 ⁵	1~2 ×10 ⁵	2×10 ⁴	0.7~1 ×10 ⁶	1×10 ⁶	0.7~1 ×10 ⁴	3~4 ×10 ⁶	0.9~1 ×10 ⁴	1~2 ×10 ³

*1 <:検出限界値以下

*2 グローブボックスより搬出後30分以内に測定した

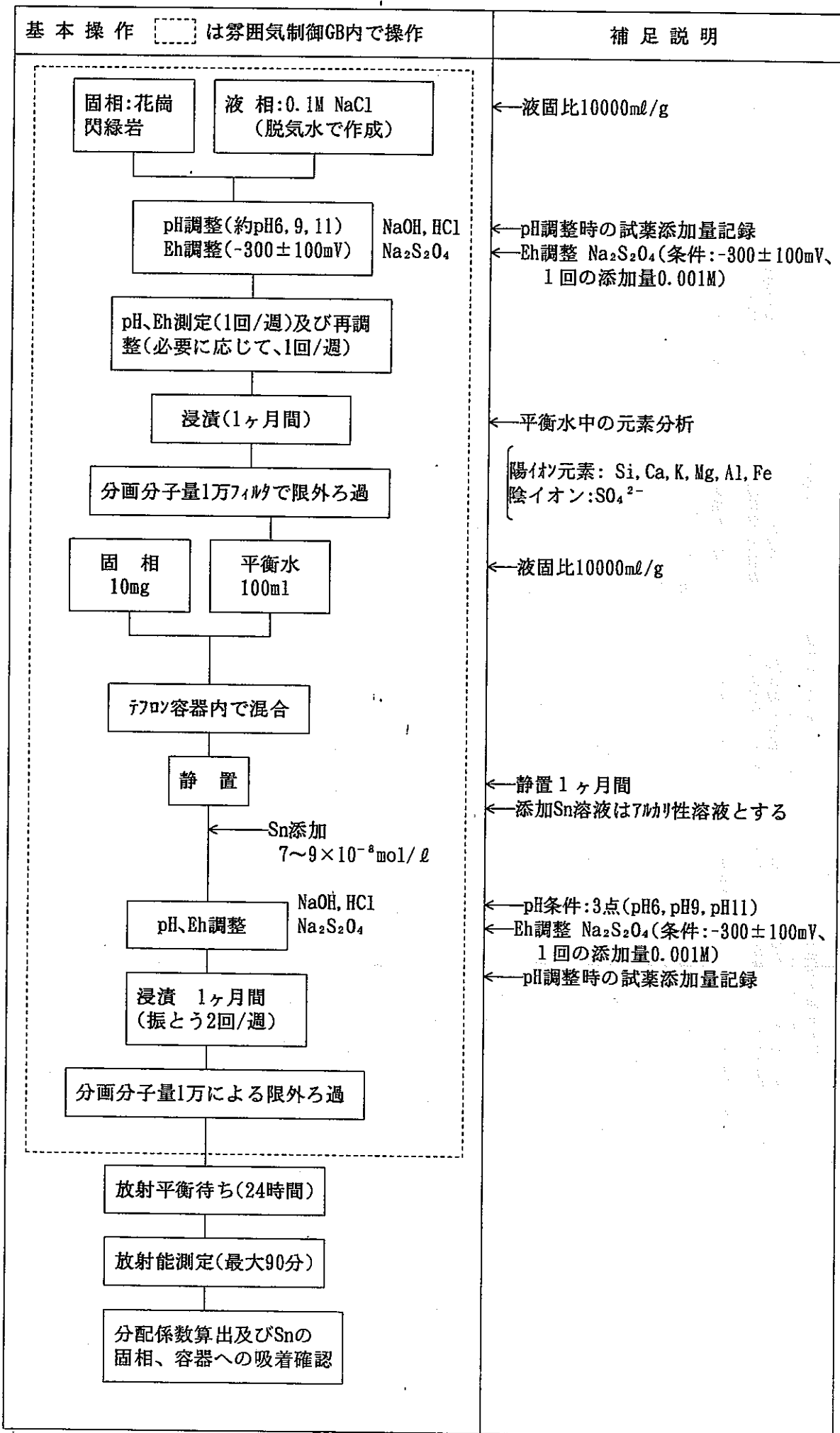


図5-1 岩石へのSnの吸着試験操作

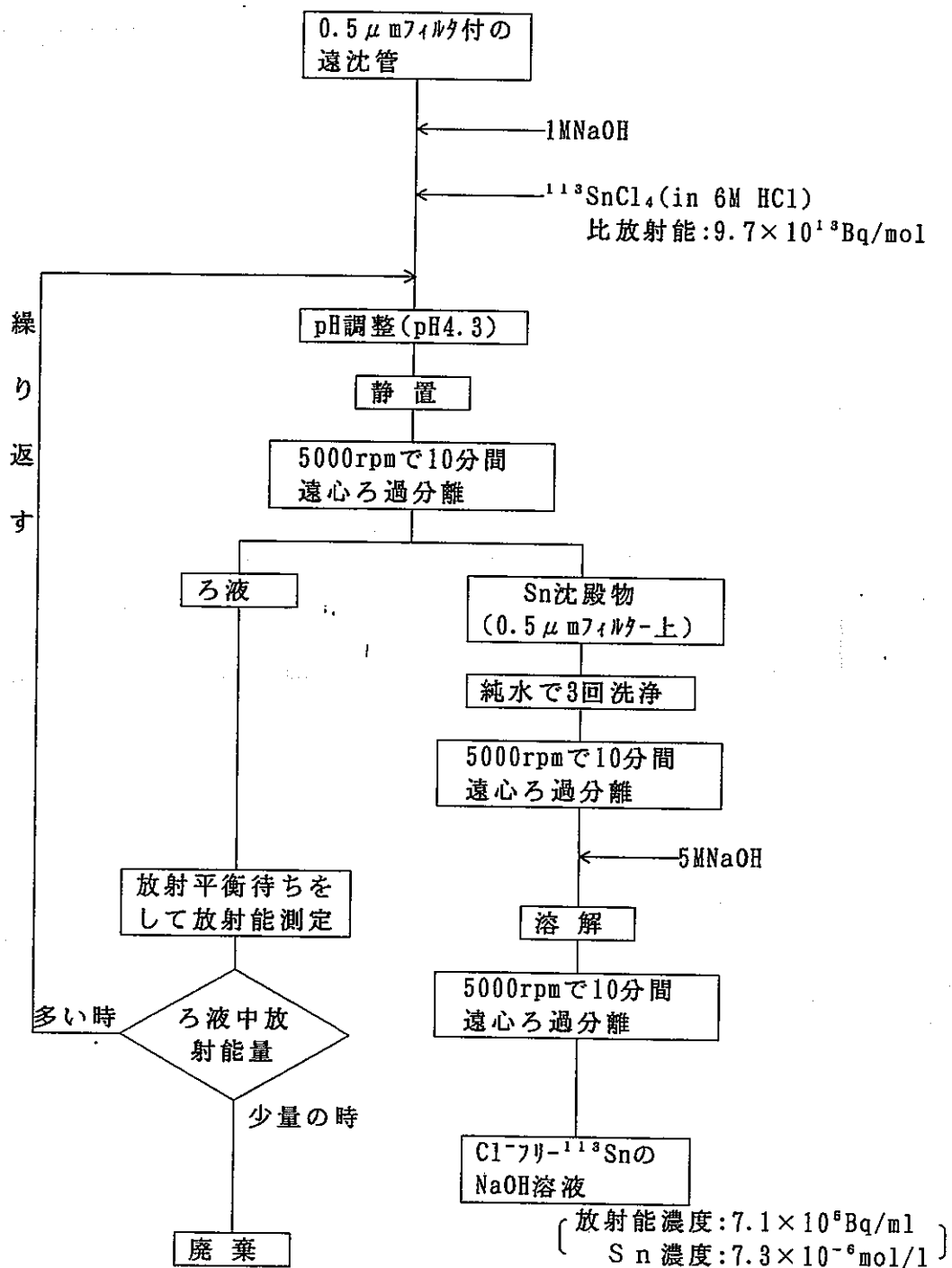


図5-2 Cl⁻77-Snストック液調製方法（岩石による収着試験）

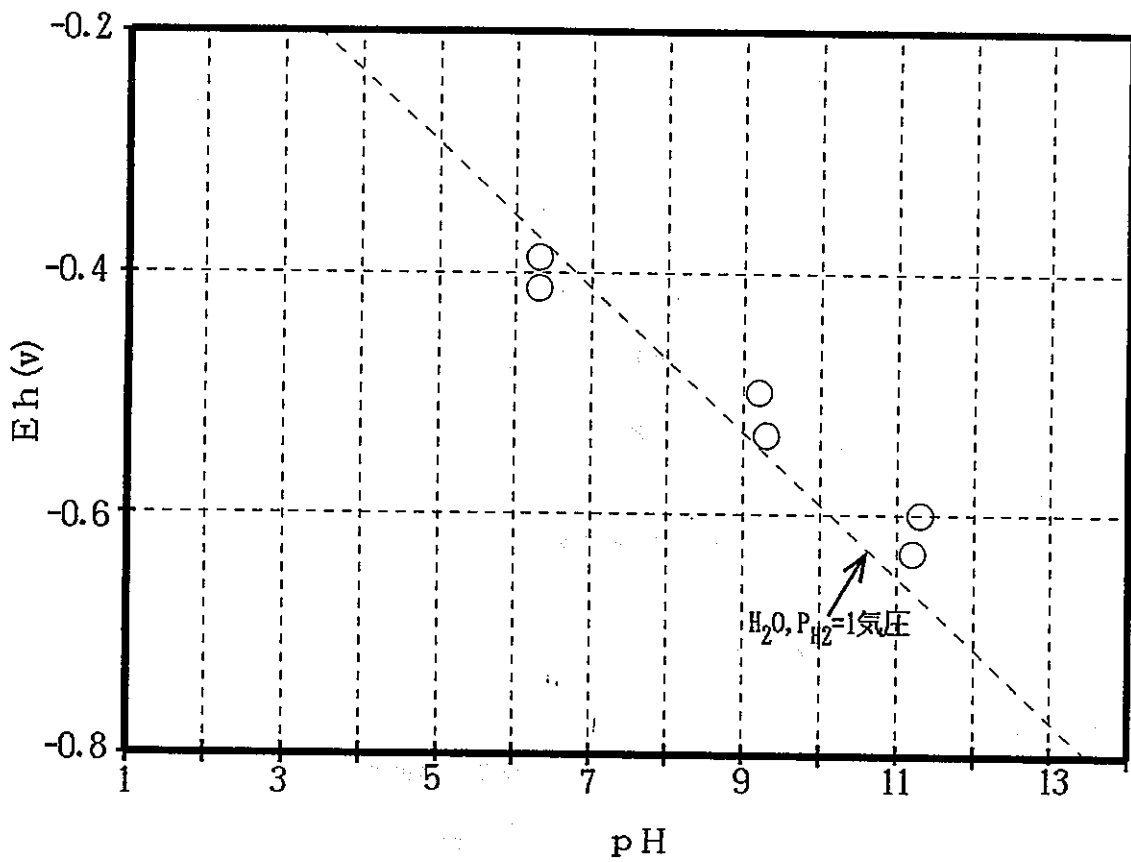


図5-3 花崗閃緑岩における収着試験後のpHとEhの関係

温度条件：25 ± 3 °C

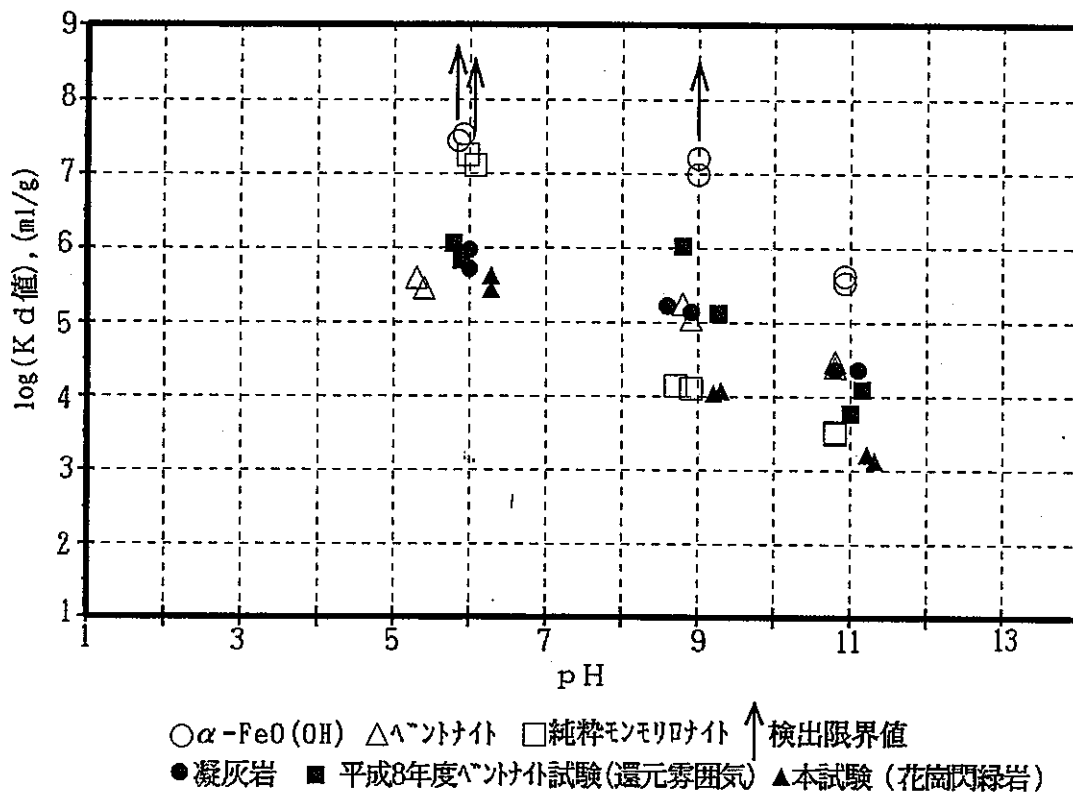


図5-4 分配係数値のpH依存性

写真5-1 花崗閃緑岩の平衡水の
限外ろ過操作

浸漬していた花崗閃緑岩平衡
水を分画分子量1万のフィルタで
固液分離した。

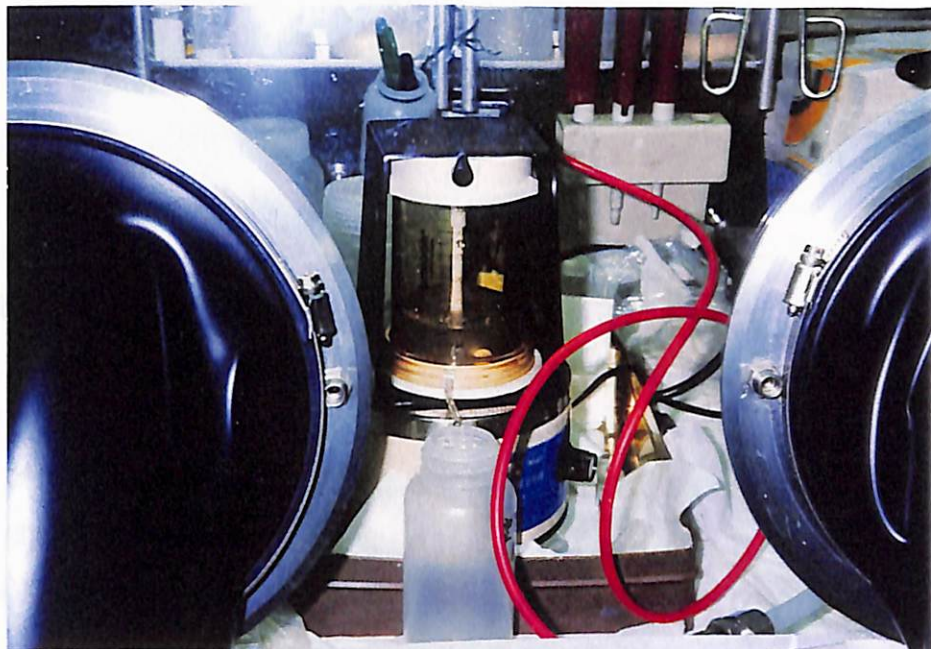


写真5-2 花崗閃緑岩における収
着試験浸漬時試料の状態

^{113}Sn を含むSnストック溶液を $8\sim 9$
 $\times 10^{-9}\text{mol/l}$ 添加し、所定pH, Eh
に調整して1ヶ月浸漬した。



6. Snの溶解度への共存イオン影響評価試験

6.1 試験条件

Snの溶解度（過飽和条件）に対する、液相中の共存イオン（ SO_4^{2-} 、 Cl^- ）の影響を検討するため、 SO_4^{2-} 、 Cl^- の各イオン濃度を変化させた溶解度試験を行った。試験条件を表6-1に示す。液相のpH条件を一定（pH 8）、イオン強度を0.4~0.6の範囲内とし、 Na_2SO_4 溶液および NaCl 溶液の濃度を変化させた。すなわち、 SO_4^{2-} 濃度は0.001~0.1Mに、 Cl^- 濃度は0.06~0.46Mに変化させた。pHは1点（pH 8）で、非還元雰囲気下で浸漬期間は3ヶ月とした。再現性は2回で、試料数は合計14点とした。

6.2 試験方法

試験操作を図6-1に示す。イオン強度調整試薬に0.4M NaClO_4 を用いた。 Na_2SO_4 溶液(0.001M, 0.01M, 0.1M)、又は NaCl 溶液(0.004M, 0.04M, 0.4M)各50mlに、 ^{113}Sn を含むSnのストック溶液を添加しSn初期濃度を $1.1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ に調整した。次に、 NaOH でpH 8に調整し、室温で3ヶ月間浸漬した。各液相中のイオン濃度を表6-2に示す。3ヶ月後、分画分子量1万フィルタで溶液を1mlずつ3回限外ろ過し、3回目のろ液中の放射能を測定し、ろ液中Sn濃度を求めた。

なお、固液分離する間の全ての工程を低酸素環境下(Ar ベース: $\text{O}_2 < 1 \text{ppm}$, $\text{CO}_2 < 1 \text{ppm}$)グローブボックス内で実施した。

6.3 試験結果

(1) SO_4^{2-} の影響

図6-2に液中Sn濃度に対する SO_4^{2-} イオンの影響を示す。ブランク（0.4M NaClO_4 溶液）の液中Sn濃度 $1 \times 10^{-7} \text{mol/l}$ に対し、 SO_4^{2-} 濃度を0.001Mから0.1Mへ変化させても液中Sn濃度に大きな変化は認められなかった。

(2) Cl^- の影響

図6-3に液中Sn濃度に対する Cl^- イオンの影響を示す。

ブランク (0.4M NaClO₄ 溶液) の液中 Sn 濃度 1×10^{-7} mol/l に対し、Cl⁻ 濃度を 0.004M から 0.4M へ変化させても液中 Sn 濃度に大きな変化は認められなかった。

以上の試験結果から、イオン強度 0.4~0.6 の範囲内で液中 Sn 濃度に対して SO₄²⁻、Cl⁻ の各イオン濃度の影響がないことがわかった。

6.4 考察

平成 6 年度研究³⁾ で得られたベントナイト平衡水中での Sn 濃度は pH 6 ~ pH 9 の範囲で $2 \sim 4 \times 10^{-6}$ mol/l で、0.1M NaClO₄ 溶液の Sn 濃度より 1~2 桁程高くなっていた。この理由として、ベントナイト平衡水中からの溶出成分、及び天水起源としての SO₄²⁻、海水起源として Cl⁻ イオンなどの共存イオンによる影響の可能性が論じられた。

一方、平成 7 年度研究⁵⁾ での天水起源、及び海水起源での各溶液の Sn の溶解度試験を実施した結果、天水起源、海水起源ともに液中 Sn 濃度がほぼ同じであり、SO₄²⁻ や Cl⁻ の影響はむしろ少ないと考えられた。

本試験結果は平成 7 年度研究⁵⁾ の結果を裏付けるものであり、液中 Sn 濃度に対する SO₄²⁻ や Cl⁻ の各イオンの影響がないことが確認できた。

したがって、ベントナイト平衡水中での液中 Sn 濃度が中性~アルカリ域 (pH 6 ~ pH 9) で 0.1M NaClO₄ 溶液の場合と比較して高くなる理由は、SO₄²⁻ や Cl⁻ の共存イオンよりもむしろ、ベントナイトからの別の要因となる物質の溶出や、ベントナイトからの溶出成分と Sn との相互作用 (例えばコロイド) などが考えられる。

6.5 まとめ

過飽和溶解度試験における液中 Sn 濃度に対して、pH 8、イオン強度 0.4~0.6 の条件で共存イオン (SO₄²⁻、Cl⁻) の影響は認められなかった。

表6-1 Sn溶解度試験におけるSO₄²⁻、Cl⁻の影響試験試験条件

項目	試験条件(過飽和)						
液相	SO ₄ ²⁻ の影響			Cl ⁻ の影響			ブランク
		0.1M Na ₂ SO ₄	0.01M Na ₂ SO ₄ +0.4M NaClO ₄	0.001M Na ₂ SO ₄ +0.4M NaClO ₄	0.4M NaCl	0.04M NaCl +0.4M NaClO ₄	0.004M NaCl +0.4M NaClO ₄
添加Sn濃度	1.1 × 10 ⁻⁴ mol/l (6M HCl溶液)						
pH	1点 (pH8)						
雰囲気	非還元雰囲気						
浸漬期間	3ヶ月						
再現性	2回						
試料数	14点						

表6-2 SO₄²⁻, Cl⁻イオンの影響試験における試料中イオン強度及び陰イオン濃度

	液相		化合物名	総添加濃度 (mol/l)	イオン強度合計	陰イオン濃度	Cl ⁻ イオン濃度合計	SO ₄ ²⁻ イオン濃度合計
SO ₄ ²⁻ イオンの 影響	0.1MNa ₂ SO ₄	初期設定濃度	Na ₂ SO ₄ NaClO ₄	1×10 ⁻¹	0.43	1×10 ⁻¹	0.06	0.100
		添加試薬	NaOH	7×10 ⁻²		—		
		添加R I	HCl SnCl ₄	6×10 ⁻² 1×10 ⁻⁴		6×10 ⁻² 4×10 ⁻⁴		
	0.01MNa ₂ SO ₄ +0.4MNaClO ₄	初期設定濃度	Na ₂ SO ₄ NaClO ₄	1×10 ⁻² 4×10 ⁻¹	0.56	1×10 ⁻² 4×10 ⁻¹	0.06	0.010
		添加試薬	NaOH	7×10 ⁻²		—		
		添加R I	HCl SnCl ₄	6×10 ⁻² 1×10 ⁻⁴		6×10 ⁻² 4×10 ⁻⁴		
	0.001MNa ₂ SO ₄ +0.4MNaClO ₄	初期設定濃度	Na ₂ SO ₄ NaClO ₄	1×10 ⁻³ 4×10 ⁻¹	0.53	1×10 ⁻³ 4×10 ⁻¹	0.06	0.001
		添加試薬	NaOH	7×10 ⁻²		—		
		添加R I	HCl SnCl ₄	6×10 ⁻² 1×10 ⁻⁴		6×10 ⁻² 4×10 ⁻⁴		
Cl ⁻ イオンの 影響	0.4MNaCl	初期設定濃度	NaCl NaClO ₄	4×10 ⁻¹	0.53	4×10 ⁻¹	0.46	0.000
		添加試薬	NaOH	7×10 ⁻²		—		
		添加R I	HCl SnCl ₄	6×10 ⁻² 1×10 ⁻⁴		6×10 ⁻² 4×10 ⁻⁴		
	0.04MNaCl +0.4MNaClO ₄	初期設定濃度	NaCl NaClO ₄	4×10 ⁻² 4×10 ⁻¹	0.57	4×10 ⁻² 4×10 ⁻¹	0.10	0.000
		添加試薬	NaOH	7×10 ⁻²		—		
		添加R I	HCl SnCl ₄	6×10 ⁻² 1×10 ⁻⁴		6×10 ⁻² 4×10 ⁻⁴		
	0.004MNaCl +0.4MNaClO ₄	初期設定濃度	NaCl NaClO ₄	4×10 ⁻⁴ 4×10 ⁻¹	0.54	4×10 ⁻⁴ 4×10 ⁻¹	0.06	0.000
		添加試薬	NaOH	7×10 ⁻²		—		
		添加R I	HCl SnCl ₄	6×10 ⁻² 1×10 ⁻⁴		6×10 ⁻² 4×10 ⁻⁴		
ブレンダ	0.4MNaClO ₄	初期設定濃度	NaClO ₄	4×10 ⁻¹	0.53	4×10 ⁻¹	0.06	0.000
		添加試薬	NaOH	7×10 ⁻²		—		
		添加R I	HCl SnCl ₄	6×10 ⁻² 1×10 ⁻⁴		6×10 ⁻² 4×10 ⁻⁴		

表6-3 溶解度試験におけるSO₄²⁻, Cl⁻の影響試験結果

試験条件					試験結果	
液相	再現性	初期Sn濃度 (mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)*1	浸漬期間	初期pH	後期pH	Sn濃度(mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)
0.1M Na ₂ SO ₄	1	1.1×10 ⁻⁴ (48802±263)	3ヶ月	8.0	8.0	(9.1±0.2)E-8 (38.8±0.8)
	2	1.1×10 ⁻⁴ (47341±255)	3ヶ月	8.0	8.0	(9.2±0.2)E-8 (39.7±0.8)
0.01M Na ₂ SO ₄ +0.4M NaClO ₄	1	1.1×10 ⁻⁴ (48051±259)	3ヶ月	7.9	8.0	(6.6±0.2)E-8 (28.2±0.7)
	2	1.1×10 ⁻⁴ (48259±260)	3ヶ月	7.8	7.7	(3.7±0.2)E-8 (16.1±0.6)
0.001M Na ₂ SO ₄ +0.4M NaClO ₄	1	1.1×10 ⁻⁴ (47693±257)	3ヶ月	8.0	7.7	(5.9±0.2)E-8 (25.2±0.7)
	2	1.1×10 ⁻⁴ (47078±253)	3ヶ月	8.1	7.9	(3.0±0.1)E-8 (12.7±0.6)
0.4M NaCl	1	1.1×10 ⁻⁴ (47926±258)	3ヶ月	7.9	8.0	(3.6±0.2)E-8 (15.5±0.7)
	2	1.1×10 ⁻⁴ (48416±261)	3ヶ月	7.8	7.7	(5.7±0.2)E-8 (24.4±0.7)
0.04M NaCl +0.4M NaClO ₄	1	1.1×10 ⁻⁴ (47487±256)	3ヶ月	7.6	7.8	(9.1±0.2)E-8 (38.8±0.8)
	2	1.1×10 ⁻⁴ (47206±254)	3ヶ月	8.0	8.0	(14.0±0.2)E-8 (59.8±0.9)
0.004M NaCl +0.4M NaClO ₄	1	1.1×10 ⁻⁴ (47484±256)	3ヶ月	8.1	8.0	(7.5±0.2)E-8 (32.3±0.8)
	2	1.1×10 ⁻⁴ (46959±253)	3ヶ月	8.0	8.2	(13.0±0.2)E-8 (55.9±0.9)
0.4M NaClO ₄	1	1.1×10 ⁻⁴ (46714±251)	3ヶ月	7.7	7.7	(14.5±0.2)E-8 (62.3±0.9)
	2	1.1×10 ⁻⁴ (47269±254)	3ヶ月	8.2	8.2	(11.7±0.2)E-8 (50.0±0.9)

*1 放射能濃度:1996年8月1日での減衰補正值

*2 温度条件:23±3℃(室温)

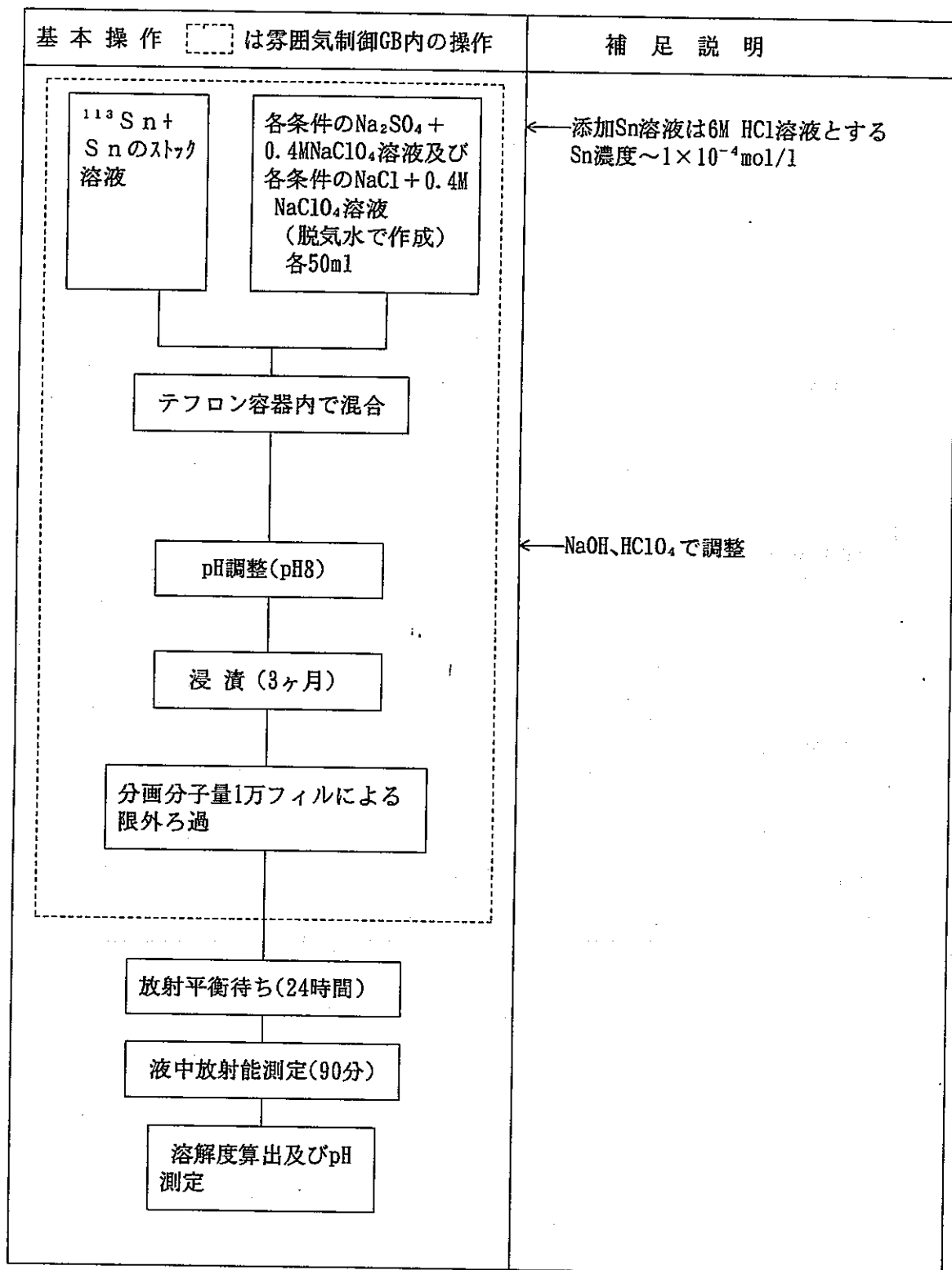


図6-1 試験操作

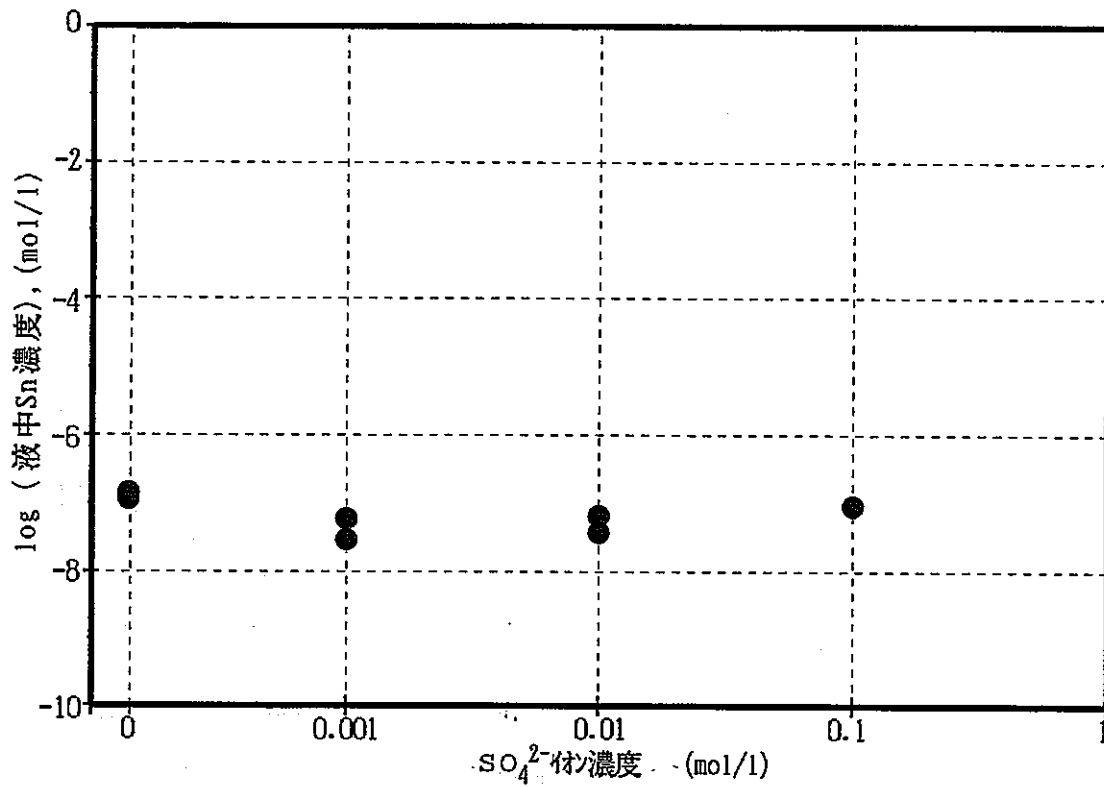


図6-2 液中Sn濃度に対するSO₄²⁻イオンの影響

試験条件

イオン強度(I): 0.43~0.57
 pH: 7.6~8.2
 温度条件: 23 ± 3 °C

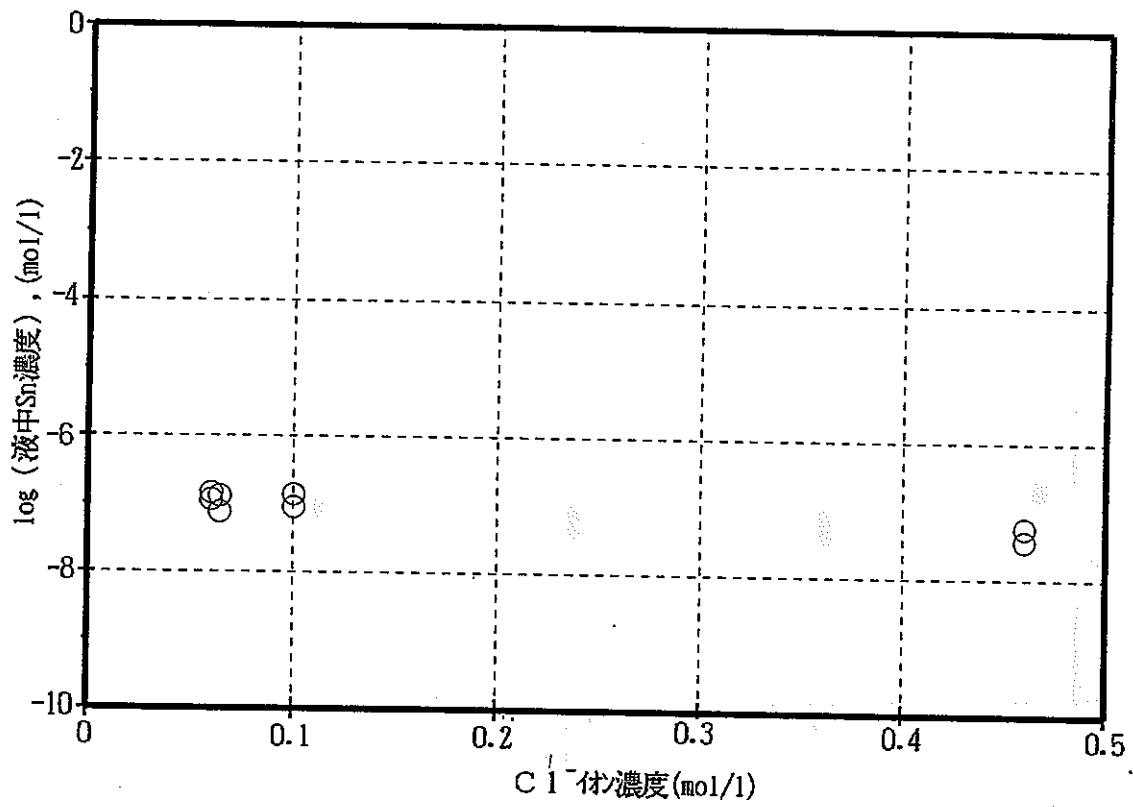


図6-3 液中Sn濃度に対するCl⁻イオンの影響

試験条件

イオン強度(I): 0.53~0.57
 pH: 7.6~8.2
 温度条件: 23 ± 3 °C

参考文献
(4.5節以外)

- 1) The Mathematics of Diffusion, 2nd edition, Oxford Univ. Press, 1975
- 2) 地層処分研究開発の現状(平成5年度):動力炉・核燃料開発事業団,PNC TN1410 94-094 p112(1994)
- 3) 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(Ⅲ)
- 4) 動力炉・動力炉・核燃料開発事業団,PNC TN1100 96010
- 5) 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(Ⅳ)
- 6) 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)
- 7) Tomoki Shibutani, Mikazu Yui and Hideki Yoshikawa.: Sorption mechanism of Pu, Am, and Se on sodium-bentonite, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 333, pp725 ~730(1994)
- 8) 黒澤進, 吉川英樹, 油井三和, 圧縮ベントナイト中コロイド移行に関する研究: 放射性廃棄物研究, Vol. 1, No. 2, pp177~185(1995)

(4.5 吸着モデル検討)

- (1) L.S. Balistrieri and J.W. Murray, "The Surface Chemistry of Goethite (α -FeOOH) in Major Ion Seawater", American Journal of Science, Vol. 281 (1981)
- (2) K.F. Hayes, C. Papelis and J.O. Leckie, "Modeling Ionic Strength Effects on Anion Adsorption at Hydrated Oxide/Solution Interface", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 125, No. 2 (1988)
- (3) M.H. Bradbury and B. Baeyens, "A Quantitative Mechanistic Description of Ni, Zn and Ca Sorption on Na-Montmorillonite, Part III: Modeling", PSI Bericht Nr. 95-12 (1995)
- (4) G.N. White and L.W. Zelazny, "Analysis and Implications of the Edge Structure of Dioctahedral phyllosilicates", Clays and Clay Miner. (1988)
- (5) C. Papelis, K.F. Hayes and J.O. Leckie, "HYDRAQL: A Program for the Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch System Including Surface-Complexation Modeling of Ion Adsorption at the Oxide / Solution Interface", Technical Report No. 306, Stanford Univ. (1988)
- (6) J.M. Zachara and S.C. Smith, "Edge Complexation Reactions of Cadmium on Specimen and Soil-Derived Smectite", Soil Sci. Soc. Am. J. (1994)
- (7) 「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発の技術報告書」、PNC TN 1410 92-081, p3-31 (1992)
- (8) "花崗閃緑岩及び凝灰岩へのU, Tcの収着挙動"、「地層処分研究開発の現状」、PNC TN1410 94-094, p135 (1994)
- (9) D.A. Dzombak and F.M.M. Morel, "Surface Complexation Modeling -Hydrated Ferric Oxide-", John Wiley & Sons (1990)
- (10) K.A. Bond and C.J. Tweed, "Geochemical Modelling of the Sorption of Tetravalent Radioelements", NSS/R227 (1991)

A P P E N D I X

- A: 拡散試験における Sn 量バランス
- B: 花崗閃緑岩の分配係数値取得の確認
- C: アモルファス Sn 固相による未飽和溶解度試験
- D: ベンチライト及び花崗閃緑岩における吸着試験での 77 K の容器への Sn の吸着確認試験

APPENDIX—A

拡散試験における Sn 量バランス

昭和四十四年三月三十一日現在

表 A-1 拡散試験における Sn 量バランス

拡散試験における S n 量バランス

表A-1に拡散試験における S n 量バランスを示す。添加 S n 量は各試料とも 1.5×10^{-6} mol で、試験後のスライス片全 S n 量の回収率は 6M-2 以外は 97%~100% とほぼ全量回収できた。6M-2 の回収率は 89% とやや低い値だった。これは、切り出し操作時の S n 損失によるものと思われる。

表A-1 拡散試験におけるSn量バランス

試料番号	添加Sn量(mol) (A)	スライス片全Sn量 (mol) (B)	回収率(%) (B)/(A)×100
6M-1	1.5×10^{-6} $\pm 7.6 \times 10^{-9}$	1.6×10^{-6} $\pm 5.8 \times 10^{-9}$	103±1
6M-2	1.5×10^{-6} $\pm 7.6 \times 10^{-9}$	1.4×10^{-6} $\pm 7.6 \times 10^{-9}$	89±1
9M-1	1.5×10^{-6} $\pm 7.6 \times 10^{-9}$	1.5×10^{-6} $\pm 6.4 \times 10^{-9}$	100±1
9M-2	1.5×10^{-6} $\pm 7.6 \times 10^{-9}$	1.5×10^{-6} $\pm 3.2 \times 10^{-8}$	97±2
12M-1	1.5×10^{-6} $\pm 7.6 \times 10^{-9}$	1.5×10^{-6} $\pm 1.4 \times 10^{-8}$	100±1
12M-2	1.5×10^{-6} $\pm 7.6 \times 10^{-9}$	1.5×10^{-6} $\pm 1.3 \times 10^{-8}$	99±1

A P P E N D I X — B

花崗閃緑岩の分配係数值取得の確認

表B-1 花崗閃緑岩における収着試験（予察試験）結果

図B-1 予察試験における分配係数值の経時変化

1. 概要

花崗閃緑岩の収着試験を表5-1の試験条件で行ったとき、分配係数値としてデータの取得が可能かあらかじめ予察試験を行った。またこの際浸漬期間を7日間、21日間、33日間とし、それぞれの分配係数値を求め、30日間で収着平衡に達していることを確認した。

2. 試験方法

収着試験の試料調整時にpH6, Eh-300mV以下に調整した岩石の平衡水50mlと花崗閃緑岩の固相5mgを50mlテフロン容器内で混合し、2週間程放置して花崗閃緑岩平衡水を作製した。この平衡水に花崗閃緑岩を液固比10000ml/gで混合後RIを添加し、接触期間7日間、21日間、33日間に分配係数値を求めた。

3. 試験結果

試験結果を表B-1に示す。液固比10000ml/g, pH5.9とき、接触期間7日間で分配係数値は 2.4×10^6 ml/g, 接触期間21日で 9.7×10^5 ml/g, 接触期間33日間では 8.8×10^5 ml/gの分配係数値を得た。

また、分配係数値の経時変化を図B-1に示す。pH6の条件で接触期間21日間、33日間では分配係数値はほぼ同じで、平衡に達していることがわかった。

4. 結論

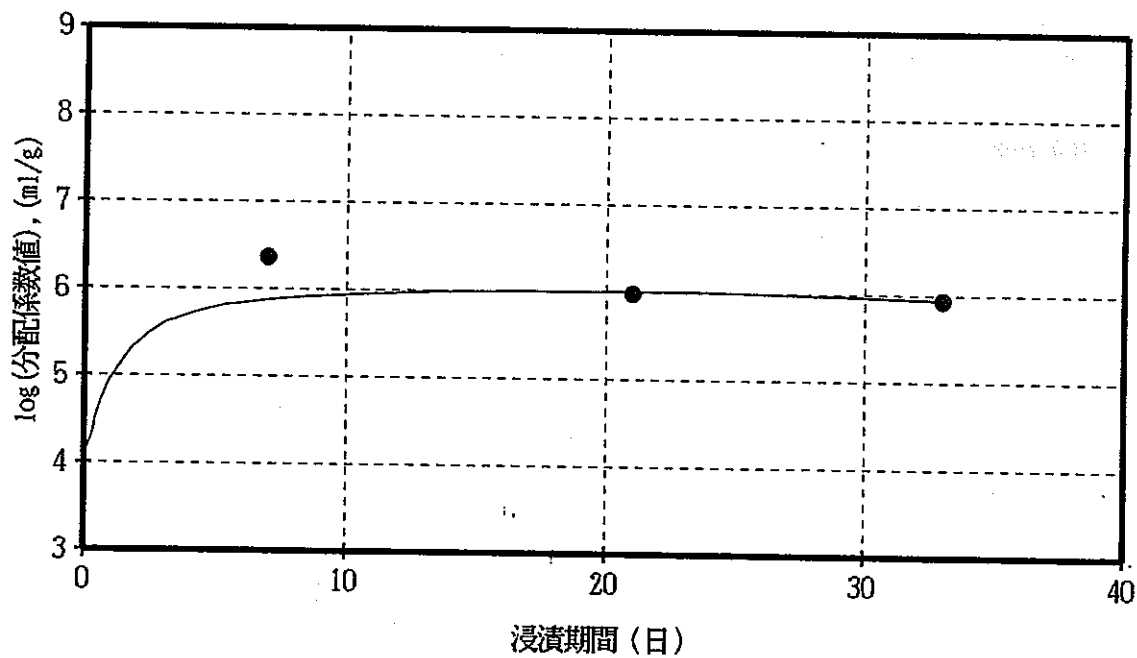
本試験で行う試験条件で分配係数値が十分得られることがわかった。また、33日間で十分に平衡に達し、分配係数値は $8.8 \sim 9.7 \times 10^5$ ml/gと予測できた。

表B-1 岩石（花崗閃緑岩）における収着試験結果

試験条件								試験結果			
分離回数	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	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)
1	7	7.3E-9 (5100±22)	5	50	10000	6.0	-398	5.9	-276	(3.2±0.3)E-11 (22±2)	2.4E6
2	21							5.8	—	(7.7±0.4)E-11 (54±3)	9.7E5
3	33							5.8	-205	(8.5±0.4)E-11 (59±3)	8.8E5

*1 放射能濃度:1996年3月1日での減衰補正值。

*2 温度条件25±3℃



図B-1 花崗岩の吸着試験予察試験における分配比の経時変化

A P P E N D I X—C

アモルファス S n 固相による未飽和溶解度試験

表 C-1 試験条件 (1)

表 C-2 試験条件 (2)

表 C-3 p H 調整に用いた試薬量 (条件 1 と条件 2)

表 C-4 p H 調整に用いた試薬量 (条件 3 と条件 4)

表 C-5 試料中の主要なイオン濃度 (過飽和条件)

表 C-6 試料中の主要なイオン濃度 (未飽和条件)

表 C-7 購入した R I 原液の仕様

表 C-8 S n ストック溶液

表 C-9 溶解度試験結果

図 C-1 試験操作 (1) (R I 試験)

図 C-2 試験操作 (2) (コールド試験)

図 C-3 アモルファス性 S n 固相の作製方法

図 C-4 溶解度試験結果

図 C-5 未飽和条件における試験前後の Sn 固相 X 線回折結果 (1)

図 C-6 未飽和条件における試験前後の Sn 固相 X 線回折結果 (2)

図 C-7 X 線回折による未飽和条件と過飽和条件の固相比較

写真 C-1 溶解度試験試料の状態 (R I 試験)

写真 C-2 コールド試験に使用したアモルファス性 S n の作成状況①

写真 C-3 コールド試験に使用したアモルファス性 S n の作成状況②

アモルファス S n 固相による未飽和溶解度試験

1. 試験条件

アモルファス性 S n 固相を用いた溶解度試験の試験条件を表C-1、表C-2に示す。

条件1、条件3では、pH5で S n C l₄からのアモルファス性 S n 固相を作成した後、pH7~11での未飽和溶解度試験を実施した。また、条件4では C l⁻フリーのアモルファス性 S n 固相で、pH10~11での未飽和溶解度試験を実施した。なお、条件1で得られた pH5のアモルファス性 S n 固相生成時の液中 S n 濃度は、そのまま pH5における過飽和溶解度データとして使用することとした。

条件2では pH7、pH9付近の過飽和溶解度データを充実させ、同じ pH域で未飽和溶解度データと比較しやすくするため、過飽和溶解度試験を実施した。

液相は 0.1MNaClO₄、浸漬期間は過飽和条件で1ヶ月または3ヶ月、未飽和条件では3ヶ月とした。再現性は2回、pHは過飽和条件で3点、未飽和条件（コールド試験も含む）で6点とした。試料数は過飽和・未飽和溶解度試験で12個、過飽和溶解度試験で4個、コールド試験で6個の合計22個である。

2. 試験方法

2.1 溶解度試験操作

(1) R I 試験

図C-1に条件1、条件2、条件3の場合の溶解度試験のフローを示す。50mlテフロン容器内で脱気水で調整した0.1MNaClO₄水溶液50mlに S n ストック溶液を混合させ、S n 濃度を 1×10^{-4} mol/l (条件1, 条件2)、 1×10^{-2} mol/l (条件3) に調整後 NaOH, HClO₄ で液相の pH を pH5 (条件1, 条件3)、pH7, 9 (条件2) に調整し、室温で静置した。それ以降の操作は、条件によって以下のように実施した。

①未飽和溶解度試験（条件1, 条件3）

pH5で静置1ヶ月後に分画分子量1万のフィルタで2mlずつ3回限外ろ過を行い、3回目のろ液中の放射能を測定し、液中Sn濃度を算出した。浸漬中の試料を写真C-1に示す。その後pHをpH7, 8, 9（条件1）、pH10, 10.5, 11（条件3）に調整し、未飽和条件にして3ヶ月間静置した。3ヶ月後に上記と同様に限外ろ過を行い、液中のSn濃度を算出した。

②過飽和溶解度試験（条件2）

pH7とpH9で静置3ヶ月後に分画分子量1万のフィルタで2mlずつ3回限外ろ過を行い、3回目のろ液中の放射能を測定し、液中Sn濃度を算出した。

pH調整に用いた試薬量を表C-3、表C-4に示す。また試料中の主要なイオン濃度を表C-5、表C-6に示す。

なお、固液分離する間での全ての工程を低酸素環境下（Arベース： $O_2 < 1ppm$, $CO_2 < 1ppm$ ）グローブボックス内で実施した。

（2） コールド試験

①未飽和溶解度試験（条件4）

図C-2にコールド試験のフローを示す。また、使用したアモルファス性Sn固相の作製方法を図C-3に示す。市販の $SnCl_4$ （レアメタリック社製99.9%）に5MNaOHを加えpHを5に調整してSnの沈殿を生じさせた（写真C-2）。その試料を遠心分離機で4000rpmで30分間遠心分離し固液分離した。回収した固相を脱気水でよく洗浄し、グローブボックス内で3日間乾燥させた。乾燥後メノー乳鉢で粉碎し、供試料とした。その固相を写真C-3に示す。

50mlテフロン容器に脱気水で作成した0.1MNaClO₄50mlとアモルファス性Sn固相780mg（SnO₂として全量溶解した場合のSn濃度： $\sim 1 \times 10^{-1} mol/l$ ）をよく混合し、pHをpH10, pH10.5, pH11になるようNaOH, HClO₄で調整して室温で3ヶ月間浸漬した。浸漬後分画分子量1万のフィルタで3回限外ろ過を行い、3回目のろ液中Sn濃度をICP発光分析（セイコー電子工業(株)製:SPS1100）により測定した。また、0.45 μm フィルタで精密ろ過し、沈澱物を回収した。沈澱物は、グローブボックス内で1日間自然乾燥させた後、メノー乳鉢で粉碎し、X線回折分析（理学電気製ガイガーフレックスRAD-II

A型X線回折装置)をおこなった。なお、分析はろ過してから3日以内に行った。

pH調整に用いた試薬量を表C-4に示す。また、試料中の主要なイオン濃度を表C-6に示す。

なお、固液分離するまでの間は、全ての工程を低酸素環境下(Arベース: $O_2 < 1\text{ppm}$, $CO_2 < 1\text{ppm}$)グローブボックス内で実施した。

2.2 ストック溶液の調製と放射能の計測

RI試験で使用した ^{113}Sn 原液の仕様を表C-7に示す。また、表C-8に使用した Sn ストック溶液の仕様を示す。放射能の計測方法及び計数誤差の取り扱いについては第3章3.2.4「放射能の計測」と同様に行った。

3. 試験結果

3.1 RI試験(条件1,条件2,条件3)

条件1,条件2,条件3の溶解度試験結果を表C-9に示す。

①過飽和溶解度試験(条件1,条件2)

条件1は、pH5付近で液中 Sn 濃度は $4\sim 7\times 10^{-8}\text{mol/l}$ であることがわかった。また条件2から、pH7で $3\times 10^{-8}\text{mol/l}$ 、pH9で $5.0\times 10^{-7}\text{mol/l}$ が得られた。

②未飽和溶解度試験(条件1,条件3)

条件1の液中 Sn 濃度は、pH7で $8\times 10^{-8}\text{mol/l}$ 、pH8で $2\times 10^{-7}\text{mol/l}$ 、pH9で $3\times 10^{-7}\text{mol/l}$ の値が得られ、前述の過飽和溶解度試験の条件2(pH7~pH9)の結果とほぼ同じ結果であることがわかった。また、条件3における液中 Sn 濃度は、pH10では $8\times 10^{-6}\text{mol/l}$ 、pH10.5では $1\times 10^{-4}\text{mol/l}$ 、pH11では $5\times 10^{-4}\text{mol/l}$ の値を得た。なお、条件3については、 Sn の初期濃度を高くしたため溶解度試験期間中沈殿生成を目視で確認できた。

3.2 コールド試験（条件4）

①未飽和溶解度試験

表C-9に溶解度試験結果を示す。条件4では、液中S_n濃度はpH10.1で 8.1×10^{-5} mol/l、pH10.5, 10.7では 2×10^{-4} mol/l, 6.7×10^{-4} mol/l、pH11, 10.9では 1.3×10^{-3} mol/l, 8.1×10^{-4} mol/lの値を得た。図C-4に各pHにおける液中S_n濃度を示す。この図より、コールド試験はRI試験で行った溶解度試験の液中S_n濃度とほぼ等しい値を得たことがわかる。

②生成固相のX線回折分析

図C-5, 図C-6に未飽和溶解度試験における試験前後のS_n固相のX線回折結果を示す。試験後のS_n固相のX線回折結果は、どのpHにおいても明確な鋭いピークが表れておらず、アモルファス性のS_nとなっていることがわかる。また、試験前に調製したアモルファス性S_nのX線回折結果においても、試験後のS_n固相の結果と同じで試験前後のS_n固相に変化のないことがわかった。また、図C-7に未飽和条件と過飽和条件のS_n固相を比較した結果を示す。ここで用いたデータは市販のS_nO₂（結晶性S_n）と過飽和条件（平成5年度研究）、未飽和条件（本試験）で、これらのX線回折図を比較した。結晶性S_nの場合明らかに明確なピークが認められるのに対し、過飽和条件で生成したS_n固相、アモルファス化したS_n固相を用いた未飽和条件でのS_n固相のいずれも明確なピークが認められず、ブロード状であることがわかった。

過飽和条件と未飽和条件との回折結果を比較すると、過飽和条件に対して未飽和条件の方がピーク位置がわかる程度に結晶化している。未飽和条件の方が浸漬期間が長いので、結晶化の進行とも考えられるが、上記のように試験前後のS_n固相のX線回折スペクトルが同じであるので、この結果からは判断しがたい。

4. 考察

4.1 溶解度試験

①過飽和条件と未飽和条件

図C-4に本試験結果を平成5,6年度試験データと共に示す。本試験で得られた各pHでの液中Sn濃度は、平成5,6年度試験データとほぼ同じ値を示しており、これまでに得られている過飽和溶解度試験の溶解度曲線上にのっていることがわかった。

平成5年度の未飽和条件に用いたSn固相が結晶化したSnO₂であったため、過飽和条件で得られた液中Sn濃度と比較して未飽和条件とで液中Sn濃度が一致しなかった。これは、溶解度試験のSn固相が未飽和条件では結晶性固相、過飽和条件ではアモルファス性であり、その相違によるものと考えられた。本試験では未飽和条件で用いたSn固相は、過飽和条件下で生成させたアモルファス性Sn(pH7~pH11)または、アモルファス性Sn固相に調製したもの(pH10~pH11:コールド試験)である。

本試験結果から、未飽和条件と過飽和条件での液中Sn濃度が一致する(pH7~pH11)ことから、固相状態が同じ(アモルファス性Sn)であれば溶解度は未飽和条件と過飽和条件とで同じ値になることが確認できた。

②溶解度曲線

図C-4に示すように、従来得られている溶解度曲線に今回新たにpH7~pH10の範囲のデータを追加することができた。その結果、溶解度曲線は次の3本の直線で成り立つことを示唆している。すなわち、

- ① pH2~pH8
- ② pH8~pH10
- ③ pH10~pH11.5

先に平成6年度報告書で解析したように、Snの溶解度のpH依存性は3種の加水分解生成物を仮定して推測しており、それらの化学種はpH8未満ではSn(OH)₄⁰が、pH8~pH10ではSn(OH)₆⁻が、pH10以上はSn(OH)₆²⁻が主要化学種の存在である。本試験の溶解度曲線は、解析で推測した3種の化学種の存在による溶解度曲線とほぼ一致することが確認できた。

4.2. 溶解度試験における S n 固相

前述したように本試験においてアモルファス性 S n 固相では、未飽和条件と過飽和条件とが一致することがわかった。しかし、得られているデータの試験期間は最長で9ヶ月であり、アモルファス性 S n 固相の場合に限られる。S n の長期にわたる核種移行を考慮した場合、アモルファス性 S n は結晶化へと進行するものと想定され、その場合の溶解度曲線の変化について検討を要するものと思われる。

過飽和条件下アモルファス性 S n が長期間のうちに結晶化へと進行し、S n 固相は結晶物に近づくと思われる。しかし、たとえ結晶化が進行したとしても、S n 固相の内部は結晶性とはなるが S n 固相と液相との接触表面の S n 固相はアモルファス性となっておりと思われる。また環境中において、未飽和条件下で S n が存在するときは、その溶解度はアモルファス性の S n に支配されるものと考えられる。

したがって、S n の結晶化にともなう溶解度曲線の変化はないかもしくは小さいものと考えられる。

5. まとめ

- ①本試験の溶解度は、同じ pH において未飽和条件、過飽和条件ともほぼ等しい値を得た。
- ②本試験における溶解度はアモルファス性 S n の溶解度である。
- ③pH2～pH11.5の範囲において、3種の S n 化学種における溶解度曲線が成り立つことが示唆された。
- ④未飽和溶解度試験（コールド試験）に使用した生成固相はアモルファス性 S n 固相で、浸漬3ヶ月間では結晶化はしなかった。

表C-1 試験条件(1)

項目		R I 試験		
		条件 1 (過飽和条件から 未飽和試験)	条件 2 (過飽和試験)	条件 3 (過飽和条件から未飽 和試験)
過飽和条件	添加 R I 及び Sn 濃度 pH調整液 液相 浸漬期間 pH 条件	SnCl ₄ 6M HCl溶液 10 ⁻⁴ M HClO ₄ , NaOH 0.1M NaClO ₄		SnCl ₄ 6M HCl溶液 10 ⁻² M HClO ₄ , NaOH 0.1M NaClO ₄
		1ヶ月 pH5, pH5, pH5	3ヶ月 pH7, pH9	1ヶ月 pH5, pH5, pH5
未飽和条件	pH 条件 pH調整液 浸漬期間	↓ ↓ ↓ pH7, pH8, pH9 (HClO ₄), NaOH 3ヶ月	/	↓ ↓ ↓ pH10, pH10.5, pH11 (HClO ₄), NaOH 3ヶ月
Cl ⁻ イオン濃度		6×10 ⁻³ mol/l		6×10 ⁻² mol/l
再現性		2 回		
測定試料数		過飽和 + 未飽和 = 6 + 6	過飽和のみ = 4	未飽和のみ = 6
		12点	4点	6点
分析方法		γ線放射線測定		

表C-2 試験条件(2)

項 目		条 件 4 (未飽和条件)
未飽和条件	添加Sn及び Sn濃度 pH調整液 液相 浸漬期間 pH条件	アモルファス性Sn固相 10 ⁻¹ M HClO ₄ , NaOH 0.1M NaClO ₄ 3ヶ月 pH10, pH10.5, pH11
	Cl ⁻ イオン濃度	6×10 ⁻³ mol/l
	再現性	2回
	測定試料数	6点
	分析方法	ICP発光分析(液中Sn濃度) XDA(試験前後のSn固相)

表C-3 pH調整に用いた試薬量 (条件1と条件2)

条件	pH	過飽和条件						pH	未飽和条件						
		再 現 性	添加試薬				RI添加量 (6NHCl) (ml)		調整後 pH	再 現 性	添加試薬				調整後 pH
			NaOH		HClO ₄						NaOH		HClO ₄		
			濃度 (M)	添加量 (μl)	濃度 (M)	添加量 (μl)					濃度 (M)	添加量 (μl)	濃度 (M)	添加量 (μl)	
1	5	1	1	230	/	/	50	5.2	7	1	0.1	15	/	/	7.1
			0.1	20							/	/			
		2	1	310	50	4.7	2	0.1		15			6.9		
	8	3	1	250	5	30	50	4.7	1	0.1	25	7.9			
		4	1	250	1	100	50	5.1	2	0.1	25	8.1			
		5	10	50	5	10	50	4.9	1	0.1	30	8.9			
9	6	1	10	40	/	/	50	5.0	9	2	0.1	30	/	/	9.0
			5	40							/	/			
	0.1	25	/	/											
2	7	1			10	240	1	100	500	6.9	/	/	/	/	/
		2	10	260	1	10	500	7.4							
	9	1	10	230	1	30	500	9.2							
			1	60	500	9.2									
2	10	220	5	25	500	8.8									

表C-4 pH調整に用いた試薬量 (条件3と条件4)

条件	pH	再現性	過飽和条件					調整後 pH	pH	*	再現性	未飽和条件						調整後 pH	
			添加試薬		RI添加量 (6NHC1)	濃度 (M)	添加量 (μl)					添加試薬			濃度 (M)	添加量 (μl)	濃度 (M)		添加量 (μl)
			NaOH									HClO ₄		NaCl					
			濃度 (M)	添加量 (μl)	濃度 (M)	添加量 (μl)	濃度 (M)					添加量 (μl)	平衡水中濃度 (M)	濃度 (M)	添加量 (μl)	濃度 (M)	添加量 (μl)		
条件3	10	1	10	100	/	50	4.7	10	1	/	0.1	300	0.1	80	10.0				
		2	1	20	/	50	4.7			2	/	0.1	240	/	10.0				
	10.5	3	10	220	5	20	500	5.1	10.5	1	/	0.1	500	/	10.4				
		4	1	100	/	500	5.1	2		/	1	60	/	10.4					
	11	5	10	400	5	200	500	5.0	11	1	/	1	150	1	20	11.0			
		6	10	350	5	200	500	5.0		2	/	1	150	1	20	11.0			
条件4	10	①	/	/	/	/	/	10	①	1	300	0.006	1	98	/	10.1			
		②	/	/	/	/	/		②	1	300	0.006	1	120	1	10	9.9		
	10.5	①	/	/	/	/	/	10.5	①	1	300	0.006	1	160	/	10.5			
		②	/	/	/	/	/		②	1	300	0.006	1	200	/	10.5			
	11	①	/	/	/	/	/	11	①	1	300	0.006	1	240	/	10.9			
		②	/	/	/	/	/		②	1	300	0.006	1	300	/	11.1			

* 1, 2はRI試料、①, ②はコールド試料を示す

表C-5 試料中の主要なイオン濃度 (過飽和条件)

	pH 条件	再 現 性	調整後 pH値	初期設定 NaClO ₄ 濃 度 (mol/l)	添 加 試 薬		添 加 R I		イオン 強度 (I) ^{*2}
					NaOH濃度 (mol/l)	HClO ₄ 濃度 (mol/l)	HCl濃度 (mol/l)	Sn濃度 (mol/l)	
条 件 5 1		1	5.2	1.0×10 ⁻¹	4.6×10 ⁻³	/	6.0×10 ⁻³	1.4×10 ⁻⁴	0.11
		2	4.7		5.0×10 ⁻³		6.0×10 ⁻³	1.4×10 ⁻⁴	0.11
		3	4.7		4.6×10 ⁻³	6.0×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻³	1.4×10 ⁻⁴	0.11
		4	5.1		5.0×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	1.4×10 ⁻⁴	0.11
		5	4.9		1.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻³	1.1×10 ⁻⁴	0.12
		6	5.0		1.2×10 ⁻²	/	6.0×10 ⁻³	1.1×10 ⁻⁴	0.12
条 件 7 2 9		1	6.9	1.0×10 ⁻¹	4.8×10 ⁻²	2.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻²	1.1×10 ⁻⁴	0.21
		2	7.4		5.2×10 ⁻²	2.0×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻²	1.1×10 ⁻⁴	0.21
		1	9.2	1.0×10 ⁻¹	4.7×10 ⁻²	6.0×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻²	1.1×10 ⁻⁴	0.21
		2	8.8		4.4×10 ⁻²	2.5×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻²	1.1×10 ⁻⁴	0.21
条 件 5*1 3		1	4.7	1.0×10 ⁻¹	2.0×10 ⁻²	/	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.18
		2	4.7		2.4×10 ⁻²		6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.18
		3	5.1		4.6×10 ⁻²	2.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.20
		4	5.1		1.0×10 ⁻¹	2.0×10 ⁻²	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.28
		5	5.0		8.0×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.26
		6	5.0		7.1×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.25

*1 過飽和条件の液中Sn濃度は測定しない試料。

*2 イオン強度(I)は以下の式で求めた。

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2)$$

C_i:イオンのモル濃度 Z_i:イオンの電荷数

表C-6 試料中の主要なイオン濃度 (未過飽和条件)

	pH 条件	*1 再現性	調整後 pH値	初期設定 NaClO ₄ 濃 度 (mol/l)	添 加 試 薬			添 加 R I		イオン 強度 (I)*2	
					NaCl濃度 (mol/l)	NaOH濃度 (mol/l)	HClO ₄ 濃度 (mol/l)	HCl濃度 (mol/l)	Sn濃度 (mol/l)		
*3 条 件 1	7	1	7.1	1.0×10 ⁻¹	/	4.6×10 ⁻³	/	6.0×10 ⁻³	1.4×10 ⁻⁴	0.11	
		2	6.9					6.0×10 ⁻³	1.4×10 ⁻⁴	0.11	
	8	1	7.9	1.0×10 ⁻¹		6.5×10 ⁻³		3.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	1.4×10 ⁻⁴	0.12
		2	8.1			5.1×10 ⁻³		2.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	1.4×10 ⁻⁴	0.11
	9	1	8.9	1.0×10 ⁻¹		1.0×10 ⁻²		1.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	1.1×10 ⁻⁴	0.12
		2	9.0			1.2×10 ⁻²		6.0×10 ⁻³	1.1×10 ⁻⁴	0.12	
*3 条 件 3	10	1	10.0	1.0×10 ⁻¹	4.7×10 ⁻²	1.6×10 ⁻⁴	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.21		
		2	10.0		5.2×10 ⁻²	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.21			
	10.5	1	10.4	1.0×10 ⁻¹	4.7×10 ⁻²	3.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.21		
		2	10.4		1.0×10 ⁻¹	2.0×10 ⁻²	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.28		
	11	1	11.0	1.0×10 ⁻¹	8.0×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.26		
		2	11.0		7.1×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	6.0×10 ⁻²	1.0×10 ⁻²	0.25		
*3 条 件 4	10	①	10.1	1.0×10 ⁻¹	6.0×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	/	/	0.11		
		②	9.9		6.0×10 ⁻³	2.4×10 ⁻³			2.0×10 ⁻⁴	0.11	
	10.5	①	10.5	1.0×10 ⁻¹	6.0×10 ⁻³	3.2×10 ⁻³			0.11		
		②	10.5		6.0×10 ⁻³	4.0×10 ⁻³			0.11		
	11	①	10.9	1.0×10 ⁻¹	6.0×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³			0.11		
		②	11.0		6.0×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³			0.11		

*1 再現性1, 2はRI試験試料、再現性①, ②はコールド試験試料を示す。

*2 イオン強度(I)は以下の式で求めた。

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2)$$

C_i:イオンのモル濃度 Z_i:イオンの電荷数

*3 過飽和条件時の添加分も含む

表C-7 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)	'96/6/12
放射能濃度 (Bq/ml)	8.8×10^6
Sn 元素濃度 (mol/l)	1.5×10^{-3}
比放射能 (Bq/mol)	5.9×10^9
溶 液	6MHC1

表C-8 Snストック溶液

項目	ストック4	ストック5	ストック6	ストック7
	条件1	条件2	条件3	条件4
基準日	'96/8/1	'96/8/1	'96/8/1	'96/8/1
基準日における放射能濃度 (Bq/ml)	1.6×10^6	1.9×10^6	1.2×10^6	9.7×10^5
基準日におけるSn元素濃度 (mol/l)	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-2}	1.0×10^0	1.0×10^{-1}
基準日における比放射能 (Bq/mol)	1.6×10^{10}	1.9×10^{11}	1.2×10^9	9.7×10^9
測定時における検出限界計数率 (0.25Bq/2ml)	1.7cpm/2ml (0.25Bq/2ml)	1.7cpm/2ml (0.25Bq/2ml)	1.7cpm/2ml (0.25Bq/2ml)	1.7cpm/2ml (0.25Bq/2ml)
基準日におけるSn元素濃度*の検出限界(mol/l)	7.8×10^{-9}	6.6×10^{-10}	1.0×10^{-7}	1.3×10^{-8}

* 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))

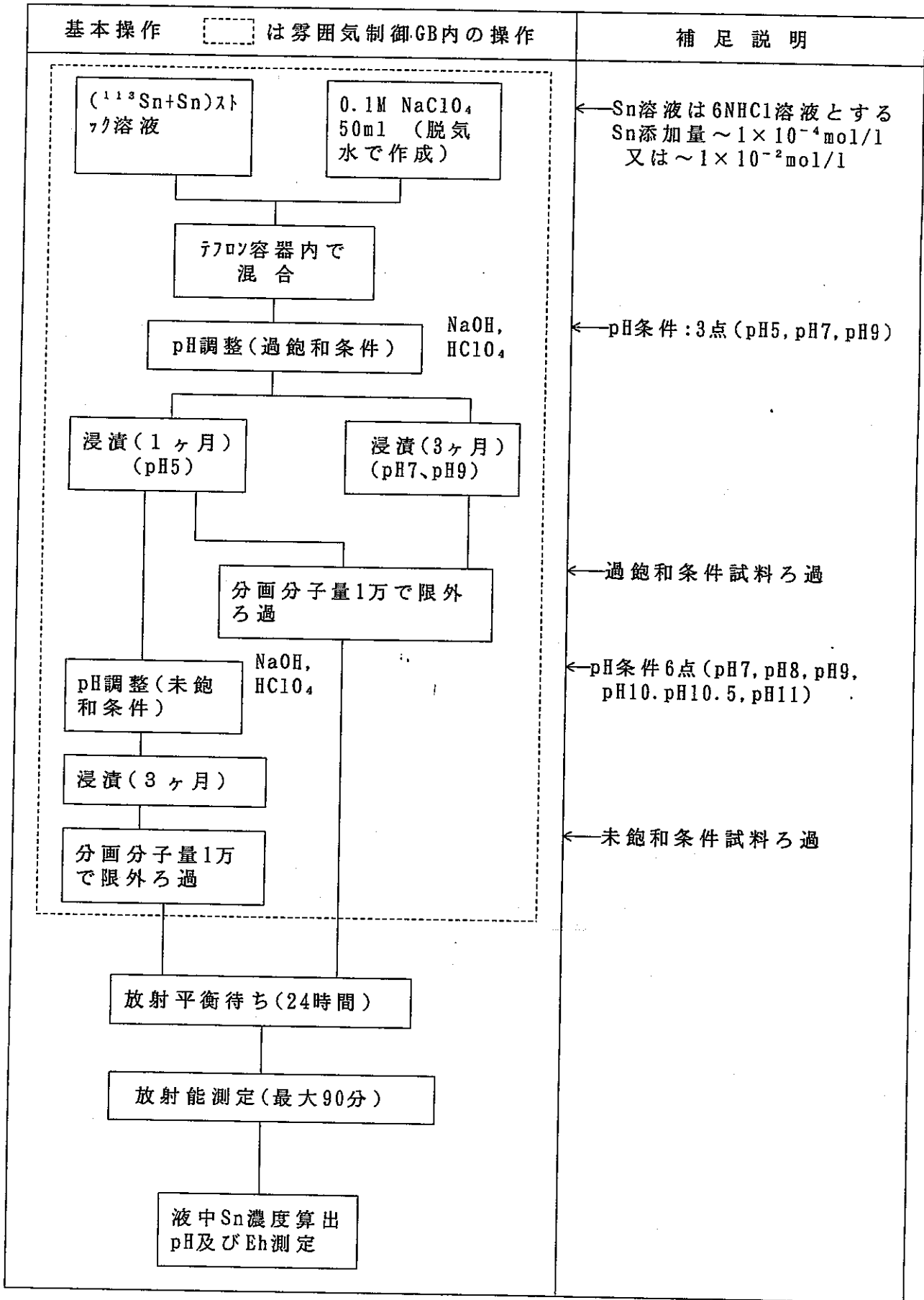
表C-9 溶解度試験結果

		試験条件			過飽和条件時				未飽和条件時			
条件	pH条件	再現性	初期Sn濃度 (mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)*1	浸漬 期間	初期 pH	後期 pH	Sn濃度(mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)	浸漬 期間	初期 pH	後期 pH	Sn濃度(mol/l) (放射能濃度 cpm/ml)	
1	5	1	1.4E-4 (15399±85)	1ヶ月	5.2	5.3	(5.5±0.3)E-8 (7.7±1)	3ヶ月	7.1	6.9	(7.3±0.1)E-8 (3.4±1)	
		2	1.4E-4 (15740±87)	1ヶ月	4.7	4.7	(4.1±0.3)E-8 (5.6±1)	3ヶ月	6.9	7.4	(8.5±0.1)E-8 (4.0±1)	
		3	1.4E-4 (15902±88)	1ヶ月	4.7	4.7	(7.4±0.4)E-8 (10.4±1)	3ヶ月	7.9	8.2	(1.4±0.4)E-7 (20±2)	
		4	1.4E-4 (15537±86)	1ヶ月	5.1	5.1	(10.6±0.4)E-8 (14.8±1)	3ヶ月	8.1	8.3	(2.2±0.4)E-7 (31±2)	
		5	1.1E-4 (12474±69)	1ヶ月	4.9	5.2	(6.5±0.4)E-8 (7.4±1)	3ヶ月	8.9	8.7	(1.8±0.1)E-7 (21±1)	
		6	1.1E-4 (12307±68)	1ヶ月	5.0	5.3	(6.7±0.4)E-8 (7.5±1)	3ヶ月	9.0	8.8	(3.1±0.1)E-7 (35±1)	
条件	7	1	1.1E-4 (159036±875)	3ヶ月	6.9	7.1	(3.4±0.2)E-8 (47.0±3.0)					
		2	1.1E-4 (155400±855)	3ヶ月	7.4	7.7	(1.14±0.03)E-7 (158.7±4.6)					
2	9	1	1.1E-4 (157727±868)	3ヶ月	9.2	9.8	(1.38±0.01)E-6 (1932.3±14.8)					
		2	1.1E-4 (156680±862)	3ヶ月	8.8	9.2	(4.96±0.07)E-7 (692.3±9.1)					
条件	10	1	1.8E-2 (15098±82)	1ヶ月	4.7			3ヶ月	10.0	10.2	(8.7±0.1)E-5 (74±1)	
		2	1.8E-2 (15427±84)	1ヶ月	4.7			3ヶ月	10.0	10.2	(7.3±0.1)E-5 (62±1)	
	10.5	1	1.3E-2 (90722±383)	1ヶ月	5.1			3ヶ月	10.4	10.5	(1.51±0.03)E-4 (1053±19)	
		2	1.3E-2 (87854±371)	1ヶ月	5.1			3ヶ月	10.4	10.6	(7.0±0.2)E-5 (487±15)	
	3	11	1	1.3E-2 (89357±378)	1ヶ月	5.0			3ヶ月	11.0	10.9	(4.6±0.05)E-4 (3185±28)
			2	1.3E-2 (88103±372)	1ヶ月	5.0			3ヶ月	11.0	11.2	(4.5±0.04)E-4 (3147±28)
*2 条件	10	1	1.0E-1					3ヶ月	10.1	10.1	9.1E-5	
		2	1.0E-1					3ヶ月	10.1	10.1	8.1E-5	
	10.5	1	1.0E-1					3ヶ月	10.4	10.5	2.0E-4	
		2	1.0E-1					3ヶ月	10.5	10.7	6.7E-4	
	4	11	1	1.0E-1					3ヶ月	11.0	11.0	1.3E-3
			2	1.0E-1					3ヶ月	10.9	10.9	8.1E-4

*1 放射能濃度:1996年8月1日での減衰補正值

*2 コールド試験

*3 温度条件:25±3℃(室温)



図C-1 試験操作(1) (RI試験)

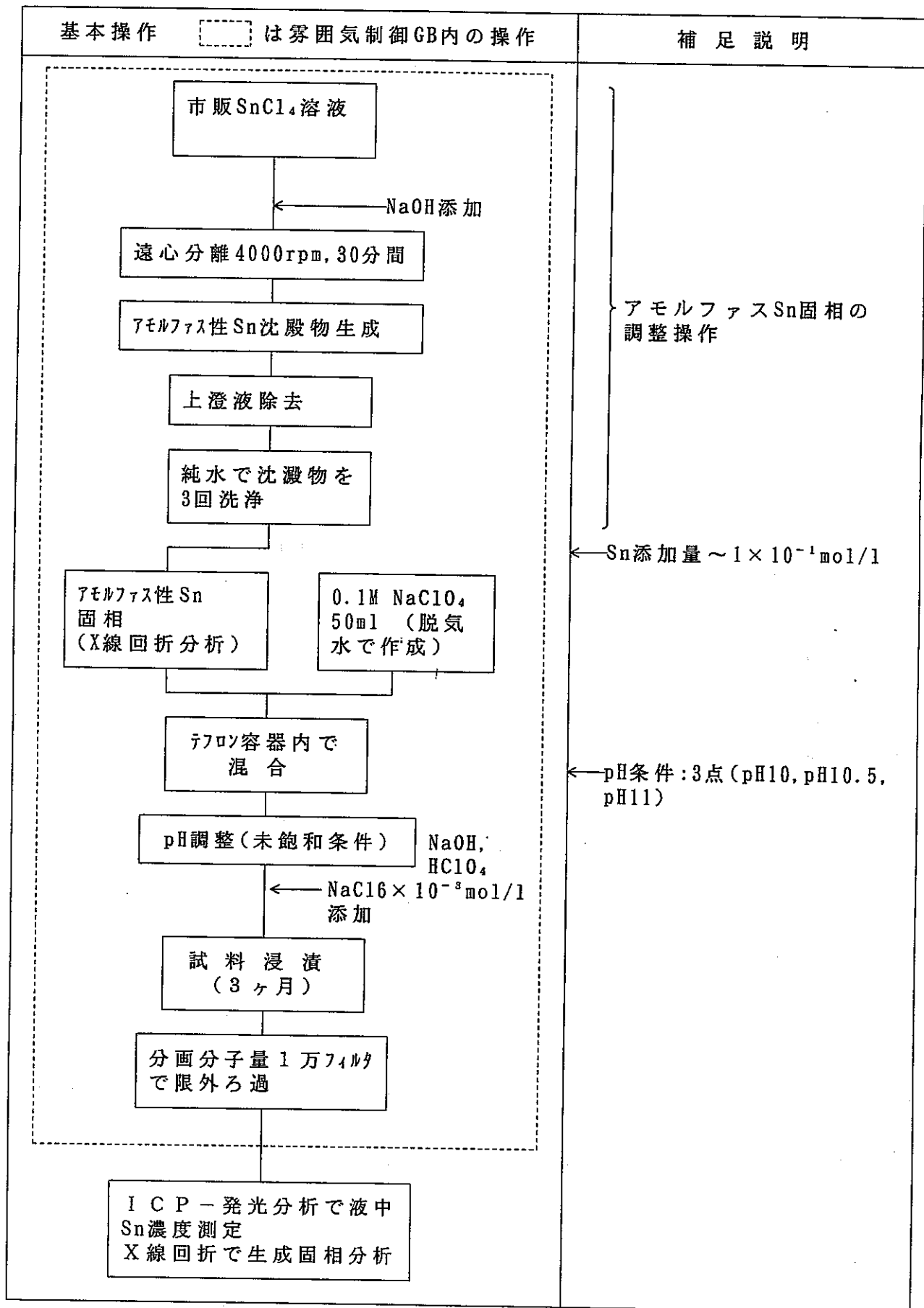
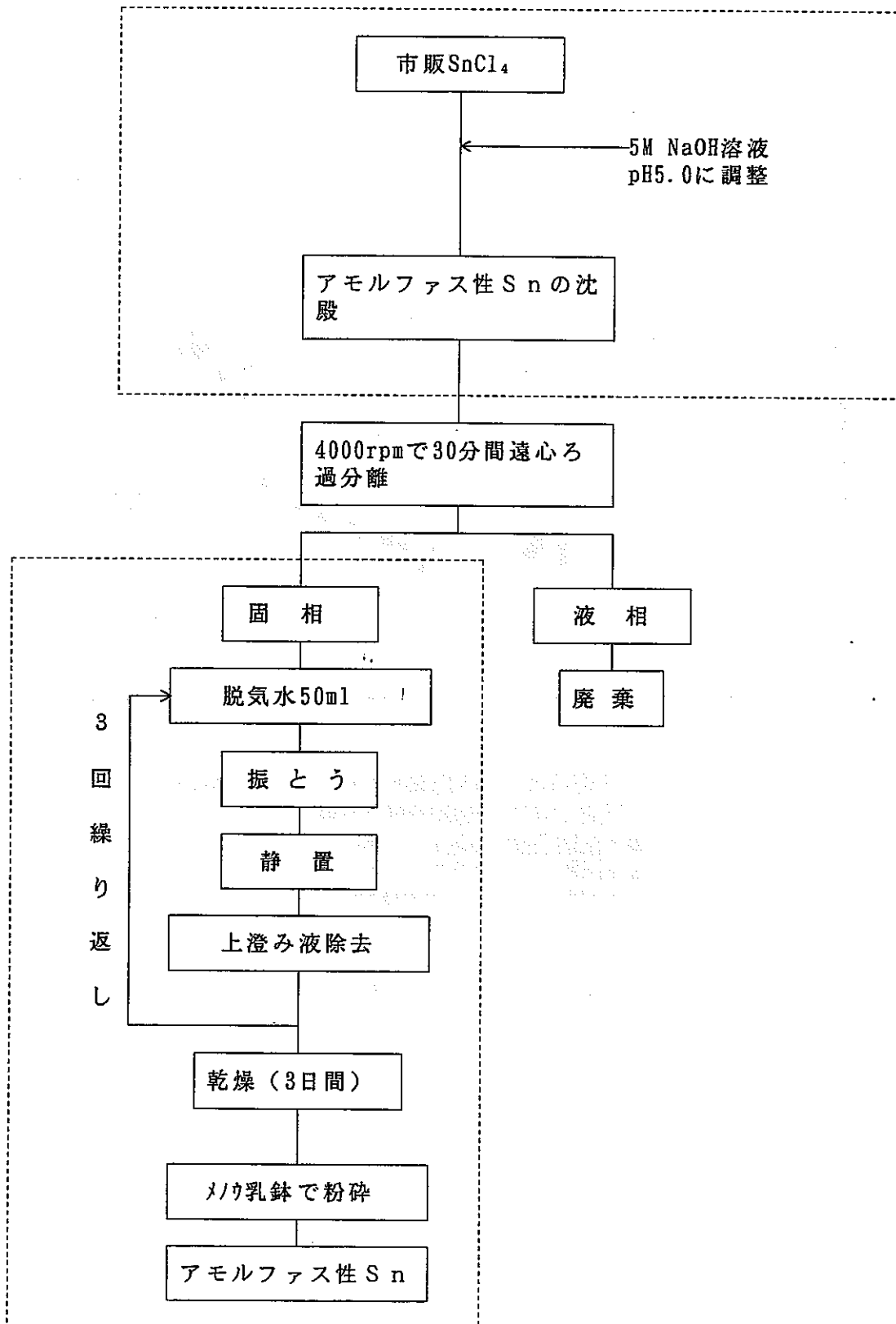
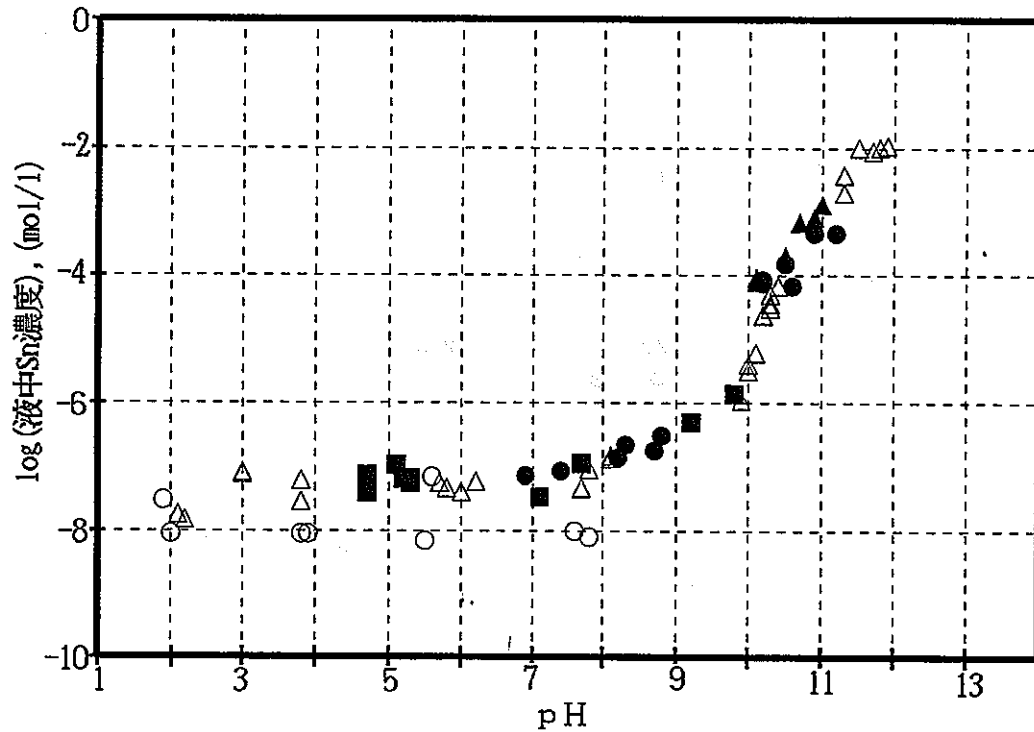


図 C-2 試験操作 (2) (コールド試験)



* [] 内は雰囲気制御グローブボックス内での作業を示す

図C-3 アモルファス性Sn固相の作成方法
C-18



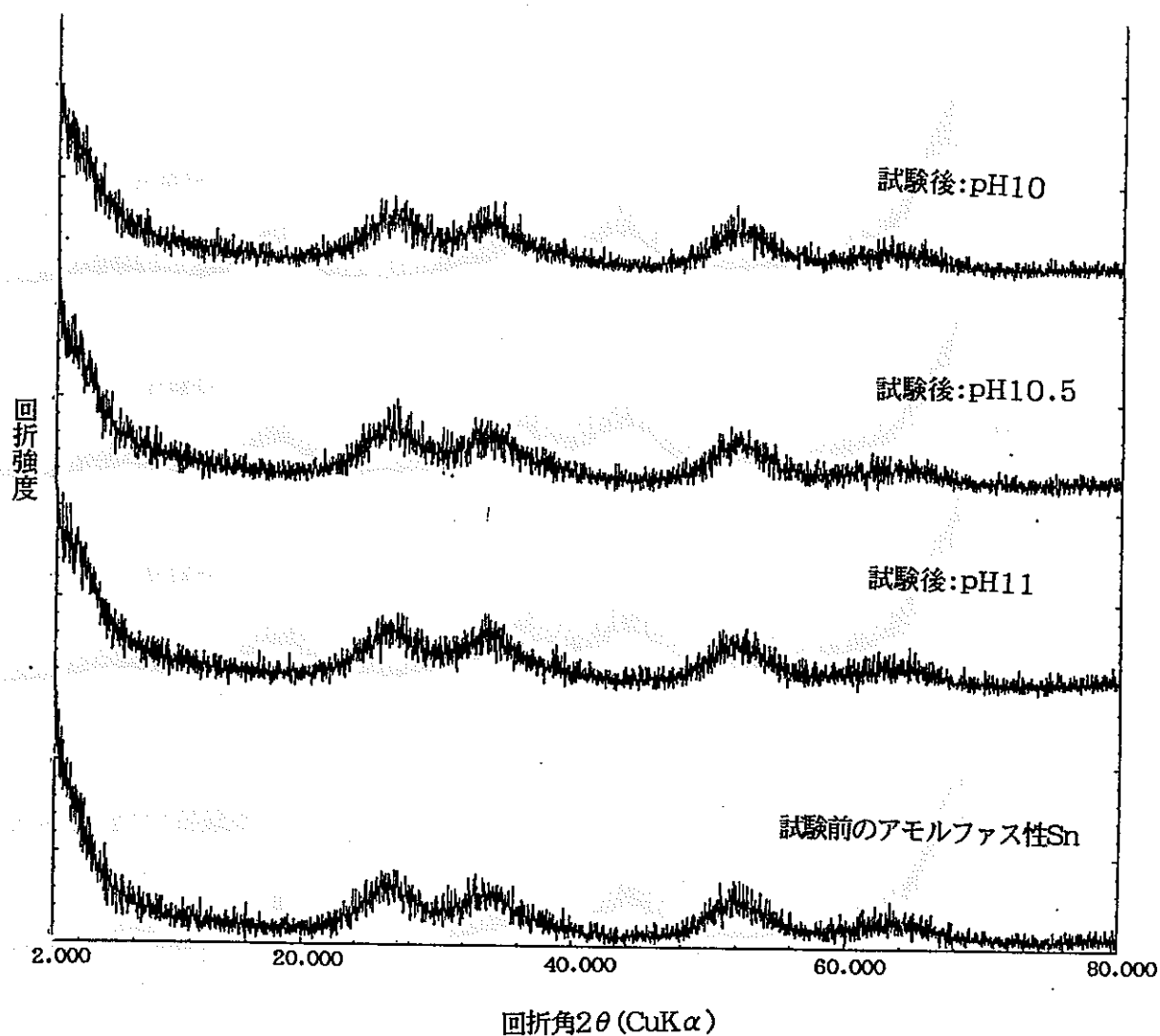
- 平成5年度未飽和溶解度試験データ(0.01MNaClO₄)
- △平成5,6年度過飽和溶解度試験データ(0.1MNaClO₄)
- 本試験(過飽和条件,0.1MNaClO₄)
- 本試験(未飽和条件,0.1MNaClO₄)
- ▲本試験(コールド:未飽和条件,0.1MNaClO₄)

図 C-4 溶解度試験結果

温度条件: 25 ± 3°C

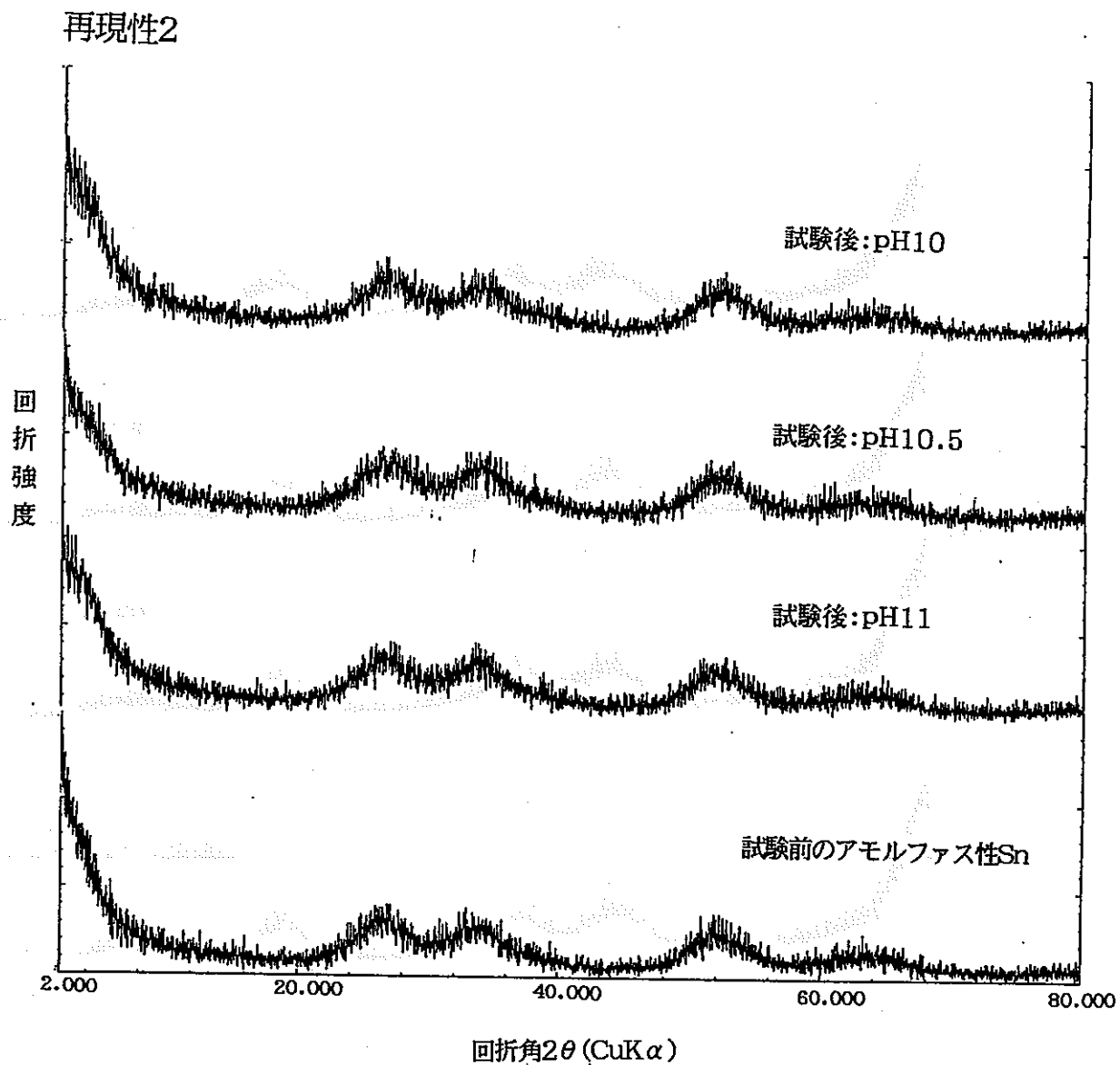
測定条件
管球:Cu 走査速度 :4.00/min
管電圧:40kV 発散スリット :1°
管電流:30mA DTA(レンジ):0.15mm

再現性1



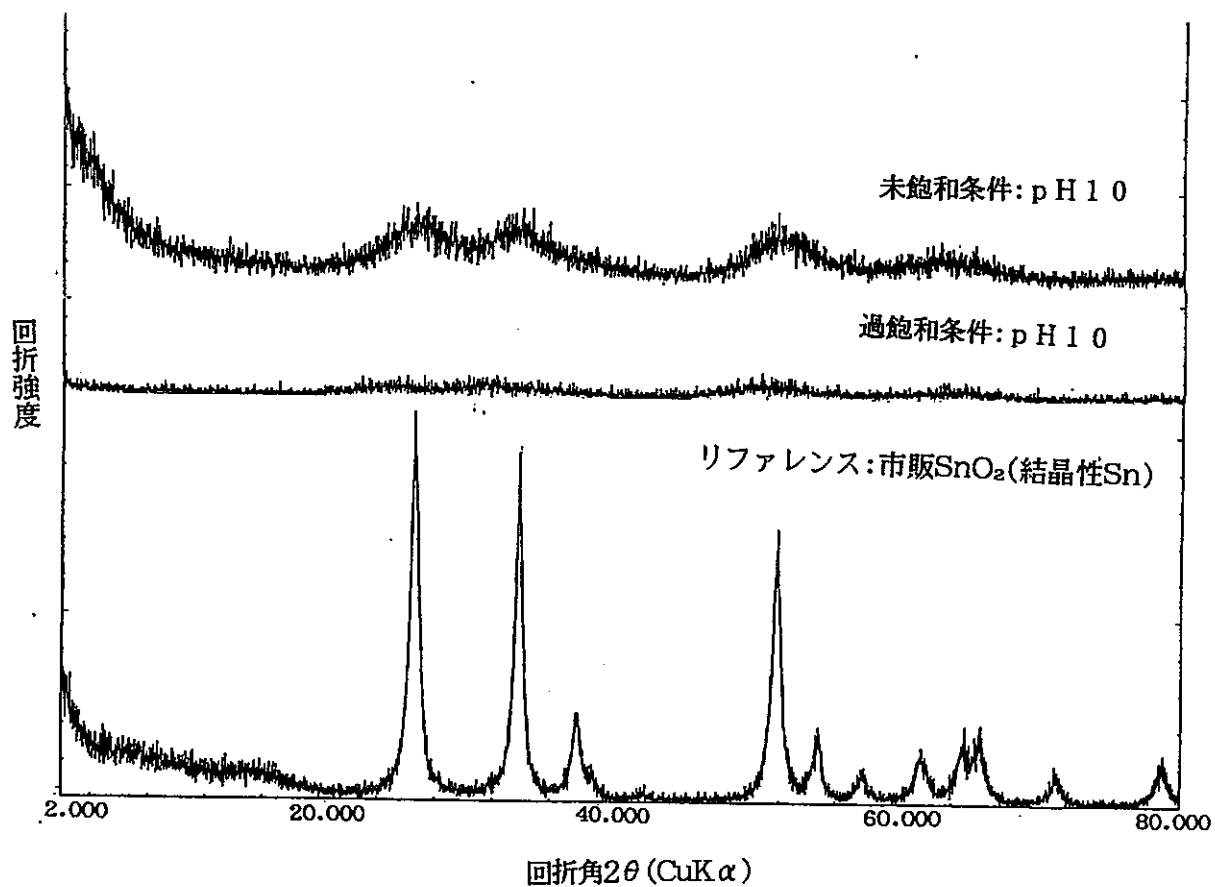
図C-5 未飽和条件における試験前後のSn固相X線回折結果

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



図C-6 未飽和条件における試験前後のSn固相X線回折結果

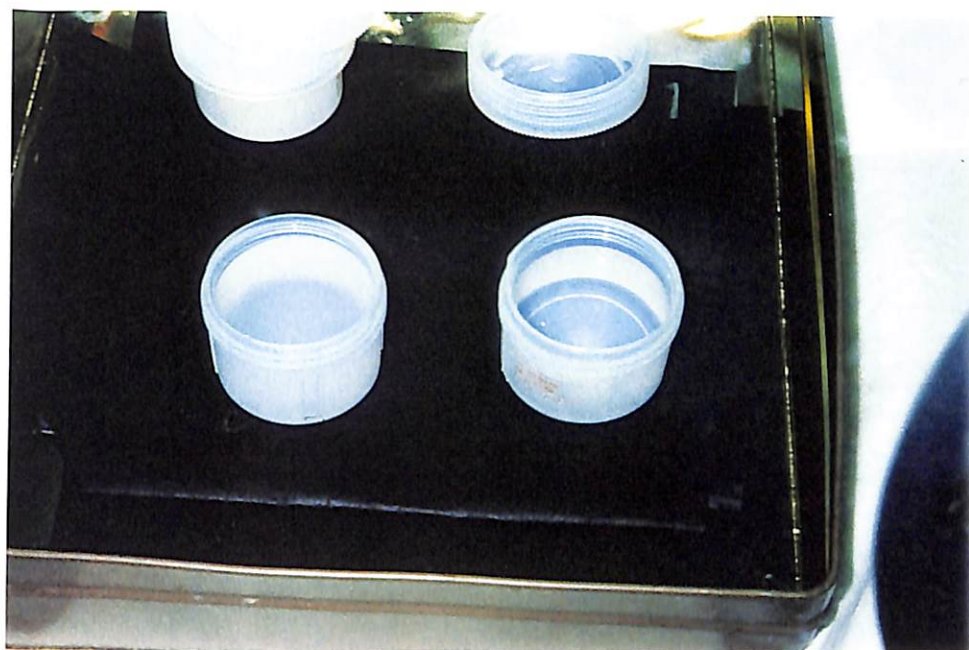
測定条件
管球:Cu 走査速度 :4.00/min
管電圧:40kV 発散スリット :1°
管電流:30mA DTA(レンジ):0.15mm



図C-7 X線回折による未飽和条件と過飽和条件の固相比較
[浸漬期間:1ヵ月(過飽和条件)
3ヵ月(未飽和条件)]

写真C-1 溶解度試験試料の状態
(R I 試験)

3ヶ月間浸漬中の過飽和状態の試料(pH5)。向かって右側が添加Sn濃度 1×10^{-4} mol/lの試料、左側が添加Sn濃度 1×10^{-2} mol/lの試料



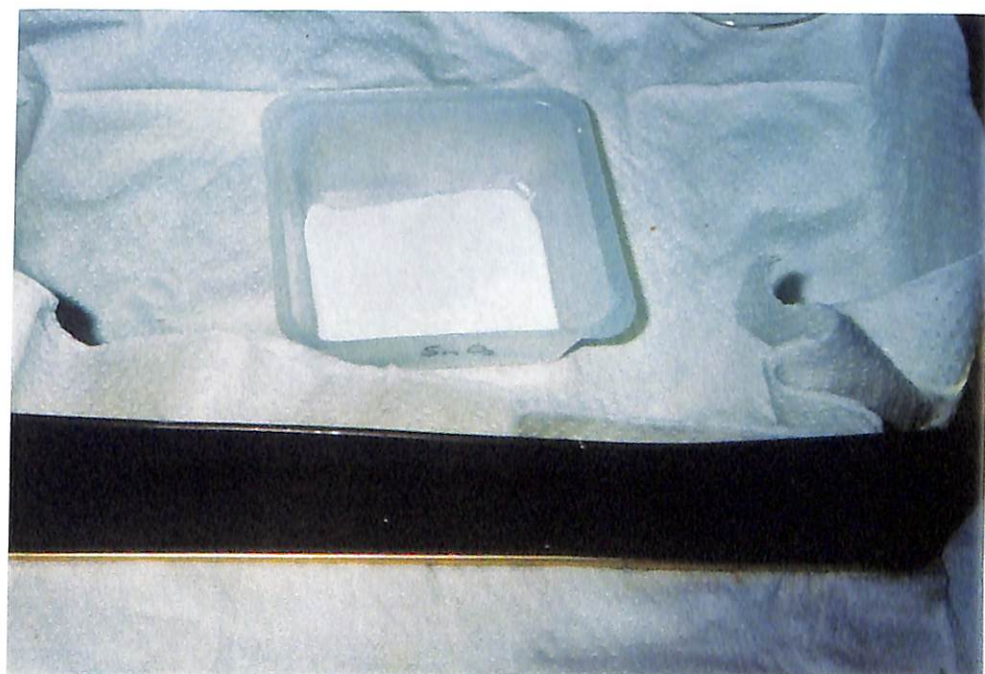
写真C-2 コールド試験に使用したアモルファス性Snの作成状況①

市販SnO₂(V7メタリック社製,純度99.9%)にNaOHを添加してアモルファス性Snの沈殿を生じさせた。



写真C-3 コールド試験に使用したアモルファス性Snの作成状況②

固液分離したアモルファス性Snを脱気水で洗浄後グローブボックス内で乾燥させた。



A P P E N D I X — D

バントナイト及び花崗閃緑岩における収着試験でのテフロ容器へのSnの吸着確認試験

表D-1 バントナイトにおける収着試験でのテフロ容器へのSnの
吸着確認試験結果

表D-2 花崗閃緑岩における収着試験でのテフロ容器へのSnの
吸着確認試験結果

図D-1 バントナイト及び花崗閃緑岩における収着試験でのテフロ
容器へのSnの吸着確認

1. 目的

ベントナイトの吸着試験及び、花崗閃緑岩における吸着試験終了時のテフロン容器へのSn吸着の有無について確認を行った。

2. 試験方法

吸着確認試験操作のフロー図を図D-1に示す。

吸着試験終了後、試料を0.1 μ mフィルタで精密ろ過し、ベントナイト又は花崗閃緑岩をフィルタ上に回収した。回収した固相を0.1Mおよび0.01MNaCl（各pHに調整したもの）5mlで3回洗浄し、測定用チューブに入れグローブボックス内で乾燥した。乾燥後、各固相の重量を測定し、NaI(Tl)シンチレーションカウンタで測定を行い固相中の全放射エネルギー(B)を求めた。

同様に試料を分画分子量1万のフィルタで限外ろ過したろ液2mlをNaI(Tl)シンチレーションカウンタで測定し、全液中放射エネルギー(C)を測定した。

また、Snストック液100 μ lを固相、ろ液と同様に測定し、その値から試料に添加した放射エネルギーを算出した(A)。

以上の値から容器吸着分放射エネルギーを次式により求めた。

$$D = A - (B + C)$$

D: 容器吸着分放射エネルギー(cpm)

A: 試料中追加放射エネルギー(cpm)

B: ベントナイトまたは花崗閃緑岩中放射エネルギー(cpm)

C: 液中放射エネルギー(cpm)

3. 結論

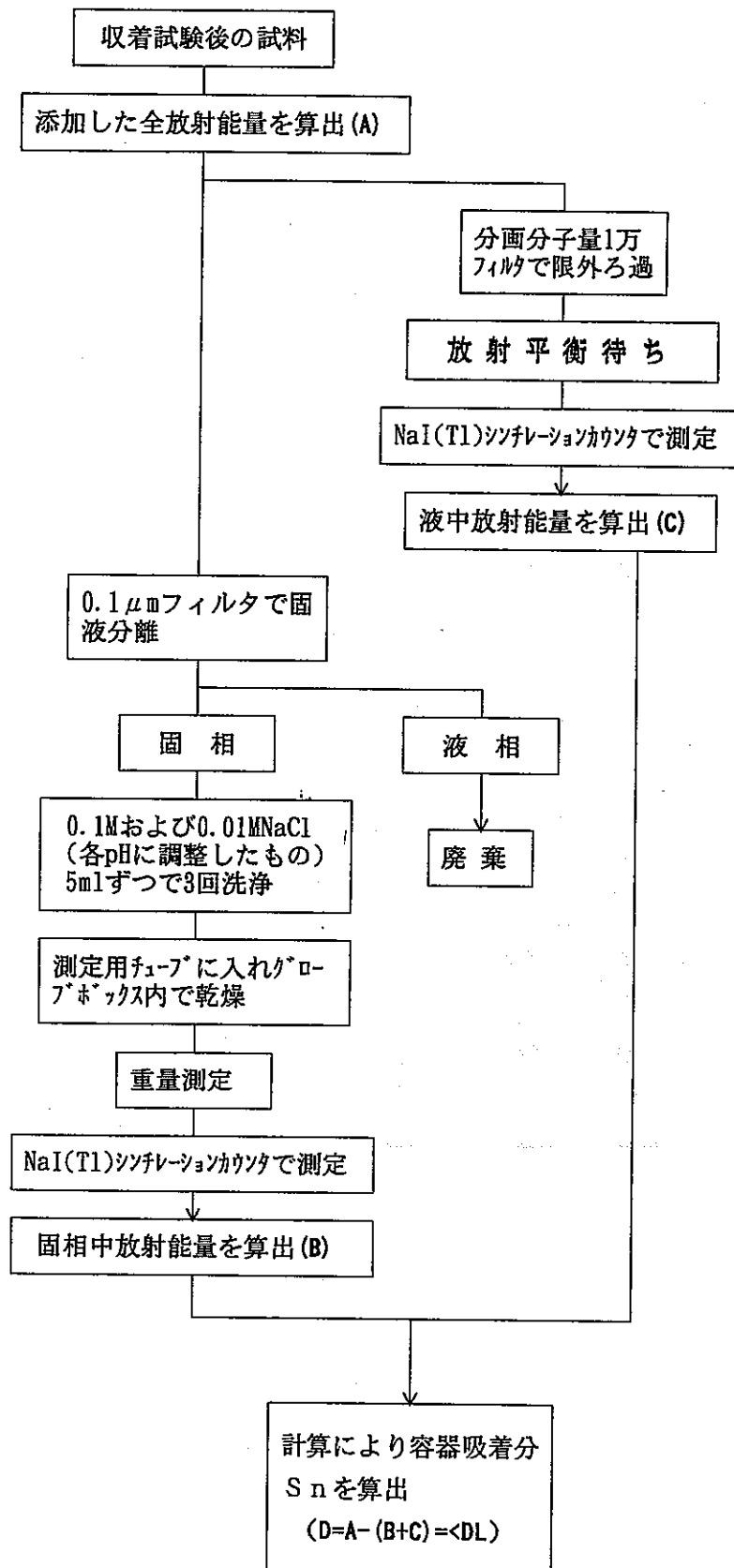
吸着試験におけるテフロン容器への吸着確認試験結果を表D-1, D-2に示す。

これより、ベントナイト及び花崗閃緑岩の吸着試験では各pHとも容器への吸着は認められなかった。

表D-1 ベントナイトにおける吸着試験でのテフロン容器へのSnの吸着確認試験結果*

雰 囲 気	液相	pH 条 件	再 現 性	添加放射 エネルギー (A) (cpm)	固相中放 射エネルギー (B) (cpm)	液中放射 エネルギー (C) (cpm)	容器吸着分 放射エネルギー D=A-(B+C) (cpm)	存 在 率		
								容器吸着分 Sn (D/A)×100 (%)	固相中Sn (B/A)×100 (%)	液中分Sn (C/A)×100 (%)
還 元	0.1M NaCl+ ベントナ イト平衡 水	6	1	28922 ±103	28332 ±269	430 ± 42	< 2	0.0	98±1.0	1.5±0.1
			2	28718 ±102	28572 ±270	234 ± 41	< 2	0.0	99±1.0	0.8±0.1
		9	1	28282 ±100	28247 ±253	273 ± 42	< 2	0.0	100±1.0	1.0±0.1
			2	56446 ±200	53203 ±314	3724 ± 65	< 2	0.0	94±0.7	6.6±0.1
		11	1	28468 ±101	11324 ± 77	17046 ±119	< 2	0.0	40±0.3	60±0.5
			2	28389 ±101	15980 ± 81	12527 ±104	< 2	0.0	56±0.3	44±0.4
非 還	0.1M NaCl+ ベントナ イト平衡 水	6	1	28302 ±100	28532 ±258	108 ± 41	< 2	0.0	100±1.0	0.4±0.1
			2	28469 ±101	28441 ±239	105 ± 42	< 2	0.0	100±0.9	0.4±0.1
		9	1	28761 ±102	27645 ±135	1080 ± 51	< 2	0.0	96±0.6	3.8±0.2
			2	28470 ±101	27503 ±279	1022 ± 52	< 2	0.0	97±1.0	3.6±0.2
		11	1	29116 ±103	13835 ± 86	15343 ±114	< 2	0.0	48±0.3	53±0.4
			2	29016 ±103	11090 ± 69	17980 ±122	< 2	0.0	38±0.3	62±0.5
元	0.01M NaCl+ ベントナ イト平衡 水	11	1	3582023 ±14014	1475429 ±2740	82751 ±572	< 2	0.0	41±0.2	59±0.5
			2	3528996 ±13806	1479259 ±2060	89825 ±596	< 2	0.0	42±0.2	58±0.5

* 放射能の値はすべて1996年12月1日に減衰補正したもの。



図D-1 ベントナイトおよび花崗閃緑岩における収着試験のテフロン容器への吸着確認試験操作