

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 委託研究概要)

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
Σ	J1281 97-003	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

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 委託研究概要)

1997年3月

日揮株式会社

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\*<sup>1</sup>、雨夜隆之\*<sup>2</sup>、千葉保\*<sup>1</sup>

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、 $\alpha$ -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

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\*<sup>1</sup>, Takayuki Amaya\*<sup>2</sup>, Tamotsu Chiba\*<sup>1</sup>

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,  $\alpha$ -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 <sub>n</sub> 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 <sub>n</sub> 溶液の検討 .....	7
3.2.2 試験操作 .....	7
3.2.3 解析方法 .....	7
3.3 試験結果 .....	8
3.4 考察 .....	8
3.5 解析 .....	8
3.6 まとめ .....	9
4. S <sub>n</sub> の吸着挙動へのS <sub>n</sub> 濃度、イオン強度影響評価試験 及び吸着挙動のモデル化 .....	20
4.1 試験条件 .....	20
4.2 試験方法 .....	20
4.2.1 試験操作 .....	20
4.2.2 分配係数値の算出方法 .....	21
4.3 試験結果 .....	21
4.4 まとめ .....	22
4.5 吸着モデル検討 .....	22
5. 岩石へのS <sub>n</sub> の吸着試験 .....	29
5.1 試験条件 .....	29
5.2 試験方法 .....	29
5.2.1 試験操作 .....	29
5.2.2 分配係数値の算出法 .....	29
5.3 試験結果 .....	30
5.4 考察 .....	30
5.5 まとめ .....	30
6. S <sub>n</sub> の溶解度への共存イオン影響評価試験 .....	34
6.1 試験条件 .....	34
6.2 試験方法 .....	34
6.3 試験結果 .....	34
6.4 考察 .....	34
6.5 まとめ .....	34
APPENDIX アモルファスS <sub>n</sub> 固相による未飽和溶解度試験	

## 表 リ ス ト

表 3-1	調整した塗布 S n 溶液と塗布量	10
表 4-1	試験条件	24
表 4-2	ベントナイトに対する S n の分配係数値のまとめ	25
表 5-1	岩石への S n の収着試験条件	31
表 5-2	収着試験結果	32
表 6-1	S n 溶解度試験における $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ の影響試験条件	35
表 6-2	溶解度試験における $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ の影響試験結果	36

## 図 リ ス ト

図 3-1	拡散試験用カラム装置	11
図 3-2	拡散濃度プロファイル (試料 6 M-1)	12
図 3-3	拡散濃度プロファイル (試料 6 M-2)	13
図 3-4	拡散濃度プロファイル (試料 9 M-1)	14
図 3-5	拡散濃度プロファイル (試料 9 M-2)	15
図 3-6	拡散濃度プロファイル (試料 1 2 M-1)	16
図 3-7	拡散濃度プロファイル (試料 1 2 M-2)	17
図 3-8	液相化学種をnegative speciesとしたときの濃度分布 ( $K_d=10\text{mL/g}$ )	18
図 3-9	液相化学種をnegative speciesとしたときの濃度分布 ( $K_d=100\text{mL/g}$ )	19
図 4-1	分配係数値の p H 依存性	26
図 4-2	各固相への $S_n$ の吸着 (DLMによる解析)	27
図 4-3	各固相への $S_n$ の吸着 (TLMによる解析)	28
図 5-1	分配係数値の p H 依存性	33
図 6-1	液中 $S_n$ 濃度に対する $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの影響	37
図 6-2	液中 $S_n$ 濃度に対する $\text{Cl}^-$ イオンの影響	38



## 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  $\text{Sn}$  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  $\text{Sn}$  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  $\text{Sn}$  吸着量が多かったこともあり、数千  $\text{ml/g}$  以上という下限値表示に止まった。と同時に溶液中の  $\text{Sn}$  濃度が測定限界値以下であったことから、 $\text{Sn}$  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、 $\text{Sn}$  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 Balistreri 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  $\text{Sn}$  吸着割合の変化、表面電位及び表面電荷密度の  $\text{pH}$  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  $\text{Sn}$  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  $\text{pH} 2 \sim 8$  で約  $9 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ 、過飽和の場合同  $\text{pH}$  域で約  $5 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$  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  $\text{SnO}_2$  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  $\text{pH} 10$  での溶解度も得られ、 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  と予想外に高いものであった。解析ではこの高  $\text{pH}$  での溶解度上昇を  $\text{Sn}(\text{OH})_6^-$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  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  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  に付加されることとなった。さらに高  $\text{pH}$  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 NaClO<sub>4</sub>水溶液に対して、 $5 \times 10^{-8}$  mol/l (pH7) ~  $5 \times 10^{-5}$  mol/l (pH10.5) が得られ、高pH領域における溶解度上昇は、Sn(OH)<sub>5</sub><sup>-</sup>、Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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,  $2.3 \times 10^4$ :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、 $\alpha$ -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、Da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と同様の試験を行う。

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

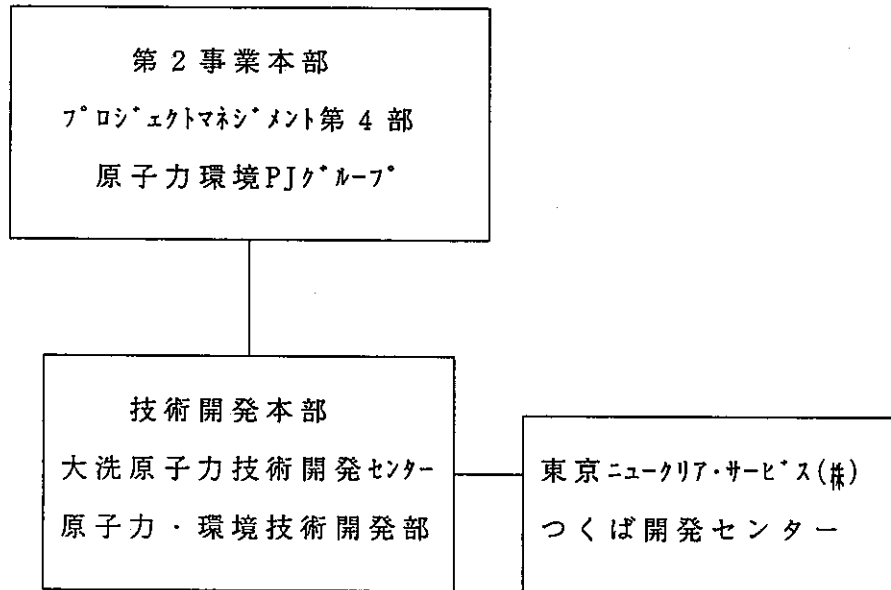
平成6年度までの溶解度試験は、0.1M-NaClO<sub>4</sub>水溶液、非還元雰囲気下での試験であったのに対し、より処分環境に近い条件として、平成7年度は、強還元条件のペントナイト空隙水模擬環境下におけるSn溶解度試験を行った。

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

ベントナイトの乾燥密度は $0.4\text{g/cm}^3$ 、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

境界条件として、カラム表面の核種濃度が拡散によらず一定と仮定した。塗布Sn溶液のデータを表3-1に示す。

##### 3.2.2 試験操作

図3-1に本試験で使用したカラムを示す。

乾燥ベントナイトを充填し、次に脱気水中で約4ヶ月間含水させた。含水後、ベントナイトの表面に $^{113}\text{Sn}$ を含むSn溶液を塗布し、2つのベントナイトのカラムをSnの塗布面側を接合させて装置を組み立て、室温で拡散試験を実施した。拡散期間終了後、ベントナイトを $0.2\text{mm}$ 程の厚さにスライスし、各スライス片のSn濃度を求めた。

本試験はアルゴン(99.999%)ベースのグローブボックス内( $\text{O}_2$ 濃度： $<1\text{ppm}$ ,  $\text{CO}_2$ 濃度： $<1\text{ppm}$ )で実施した。

##### 3.2.3 解析方法

単位重量中Sn濃度 $C_w(\text{mol/g})$ は下式で求められる。

$$C_w = \frac{\epsilon R_i C_o}{\rho'} \operatorname{erfc} \frac{y}{2(D_i t)^{1/2}} \quad \dots (3-1)$$

$\epsilon$	: 空隙率[-]
$R_f$	: 遅延係数
$C_0$	: 塗布面のSn濃度(mol/l)
$\rho'$	: 含水ベントナイトみかけ密度(g/cm <sup>3</sup> )
$D_a$	: 見掛けの拡散係数(m <sup>2</sup> /sec)
$\gamma$	: 拡散源からの距離(m)
$t$	: 経過時間(sec)

拡散係数 $D_a$ は、(3-1)式を拡散濃度プロファイルにフィッティングして求めた。

### 3.3 試験結果

濃度プロファイルを図3-2～図3-7に示す。表面から0.2cmまでの、Sn濃度が急激に低下する部分は塗布したSn溶液のしみ込みであり、0.2cm以降が拡散濃度プロファイルであると考えられる。表面からの距離0.2cm付近の位置から拡散現象が開始するものとして、(3-1)式にしたがいフィッティングし、見かけの拡散係数を求めた。

各拡散期間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。期間による変動は誤差の範囲である。

### 3.4 考察

みかけの拡散係数 $4 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ からKd値を求めると、 $K_d = 10^1 \sim 10^2 \text{ml/g}$ となった。一方、平成6年度研究ではバッチ試験で得られたKd値はpH9付近で $10^5 \text{ml/g}$ 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。この理由として、ベントナイト溶出成分が影響している可能性がある。

### 3.5 解析

「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)」と同様の解析



手法により、今回の試験条件である乾燥密度 $0.4\text{g/cm}^3$ 及び乾燥密度 $1.8\text{g/cm}^3$ の条件におけるSnの拡散濃度プロファイルを求めた。

解析条件は以下の通りとした。Snの化学種はneutral/negativeの2種類を想定した。

- ・乾燥密度：0.4, 1.8 [ $\text{g/cm}^3$ ]
- ・分配係数：10, 100, 1000, 10000 [ $\text{mL/g}$ ]
- ・拡散期間：6, 9, 12 [month]
- ・実効拡散係数

	(neutral speciesの場合)	(negative speciesの場合)
( $\rho=0.4\text{ g/cm}^3$ )	$1.83\times 10^{-09}\text{ [m}^2/\text{s]}$	$1.20\times 10^{-10}\text{ [m}^2/\text{s]}$
( $\rho=1.8\text{ g/cm}^3$ )	$7.60\times 10^{-11}\text{ [m}^2/\text{s]}$	$9.30\times 10^{-12}\text{ [m}^2/\text{s]}$

「3.4 考察」から $K_d=10, 100(\text{ml/g})$ とし、ベントナイト間隙水のpHが10程度と考えられることから、negative speciesの場合の解析結果を図3-8、図3-9に示す。

これらの図から理解されることは、分配係数が高いほど、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。

### 3.6 まとめ

- 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Sn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、分配係数が高いほど、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 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)	$5.0 \times 10^{-2}$
	p H	pH13* <sup>1</sup>
	比放射能(Bq/mol)	$1.5 \times 10^{11}$
	全放射能(Bq) (1試料あたりの放射能)	$1.4 \times 10^6$ ( $2.3 \times 10^5$ )
1試料あたりの塗布Sn量 (mol)		$1.5 \times 10^{-6}$
1試料あたりの塗布容量 ( $\mu$ l)		31 * <sup>2</sup>

\*1 推定値

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

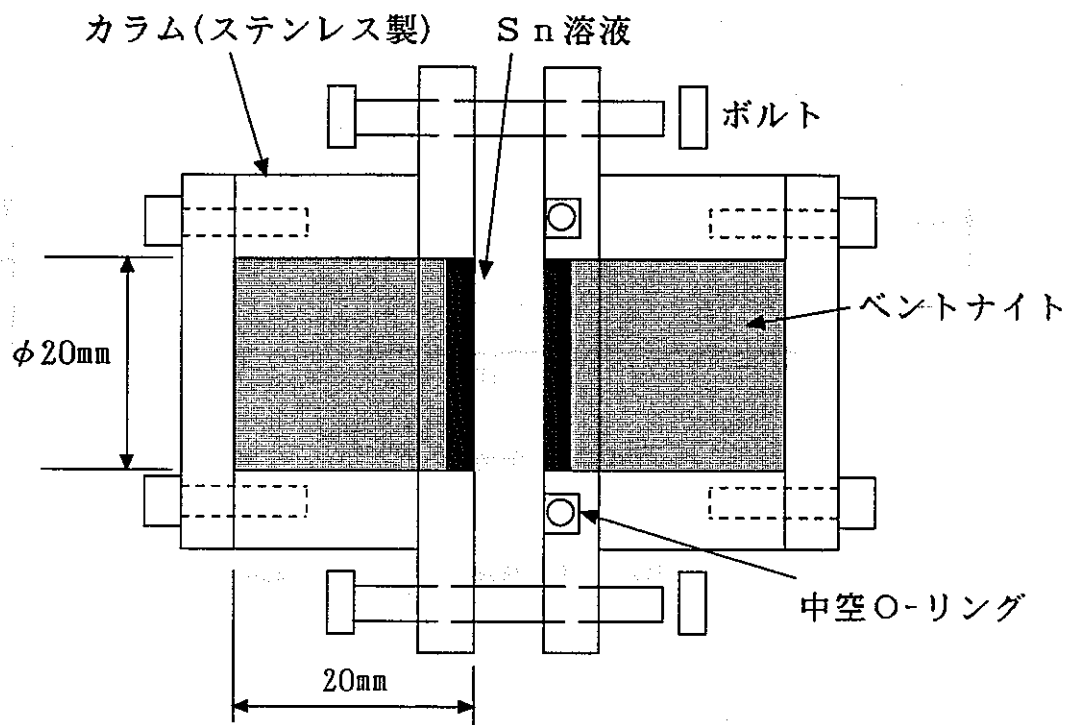


図3-1 拡散試験用カラム装置

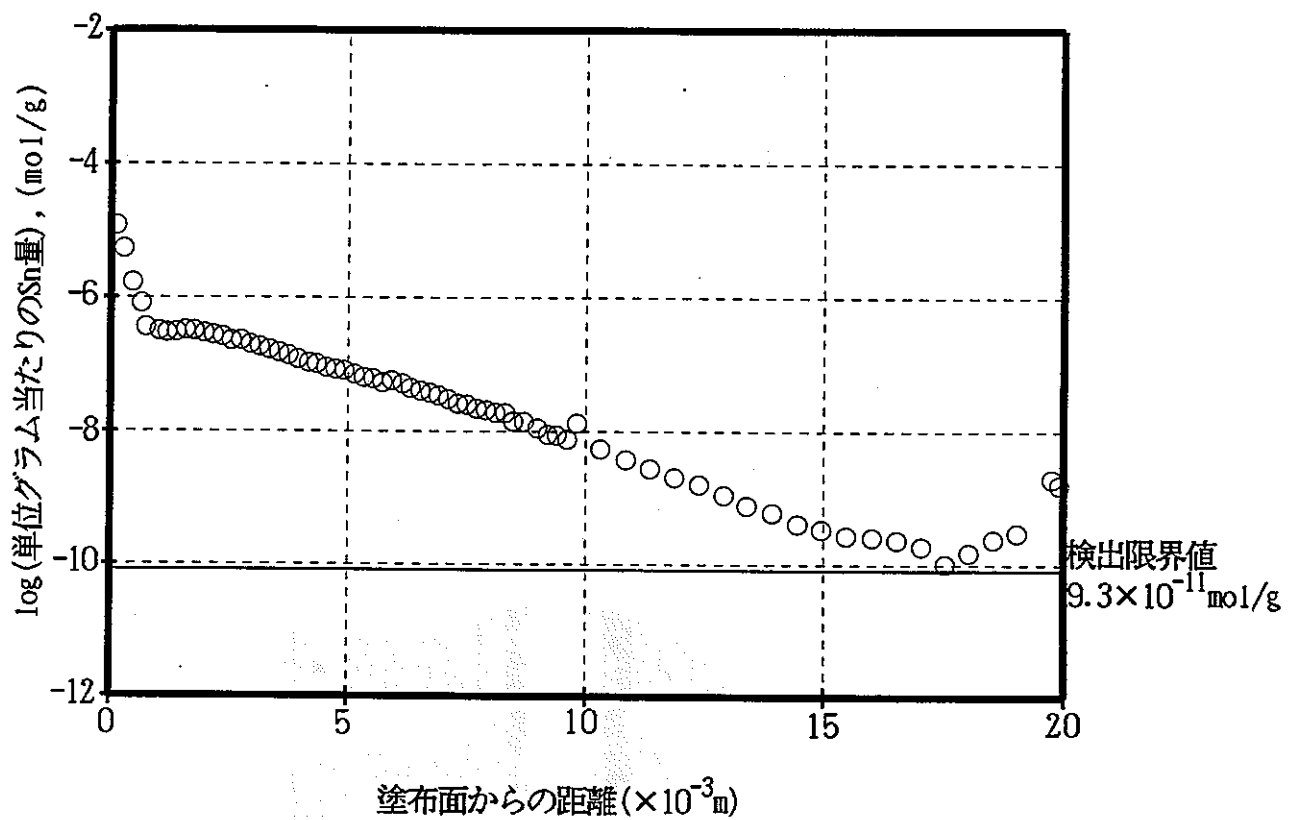


図3-2 拡散濃度プロファイル(試料6M-1)

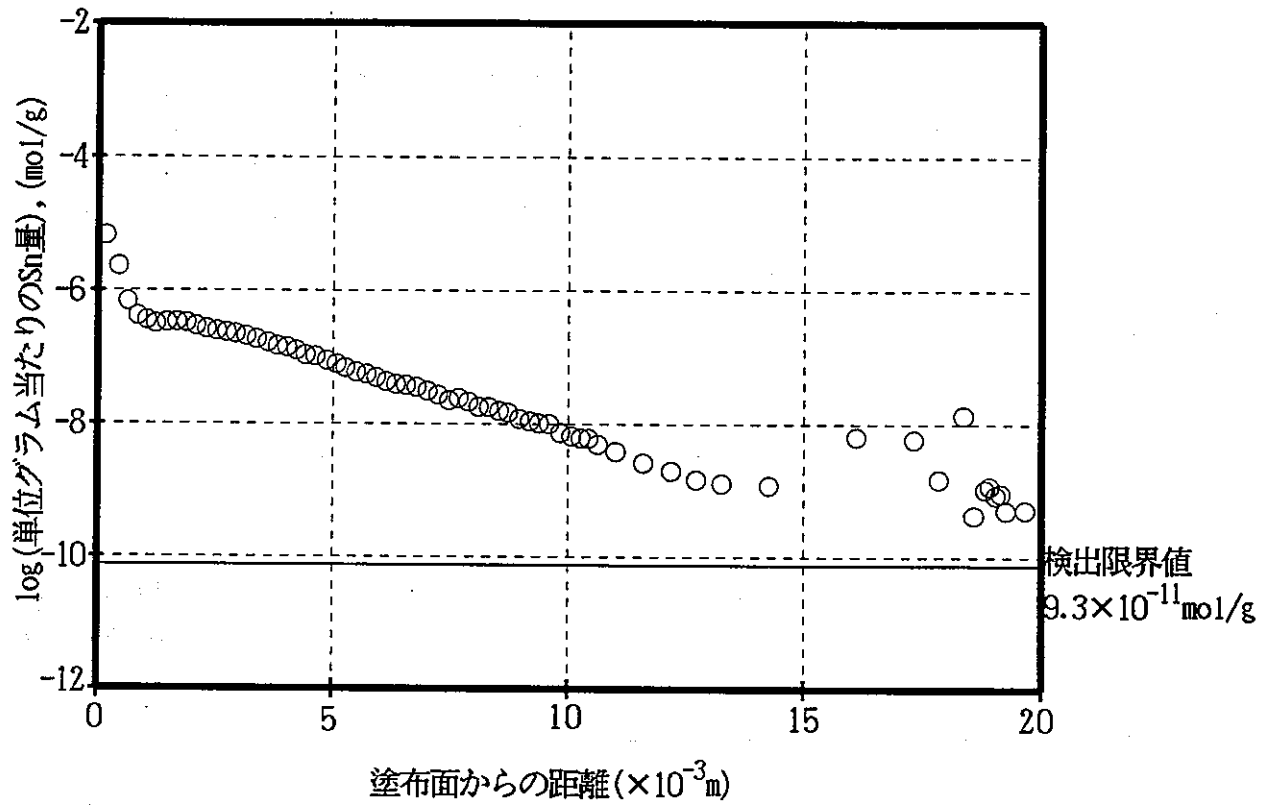


図3-3 拡散濃度プロファイル(試料6M-2)

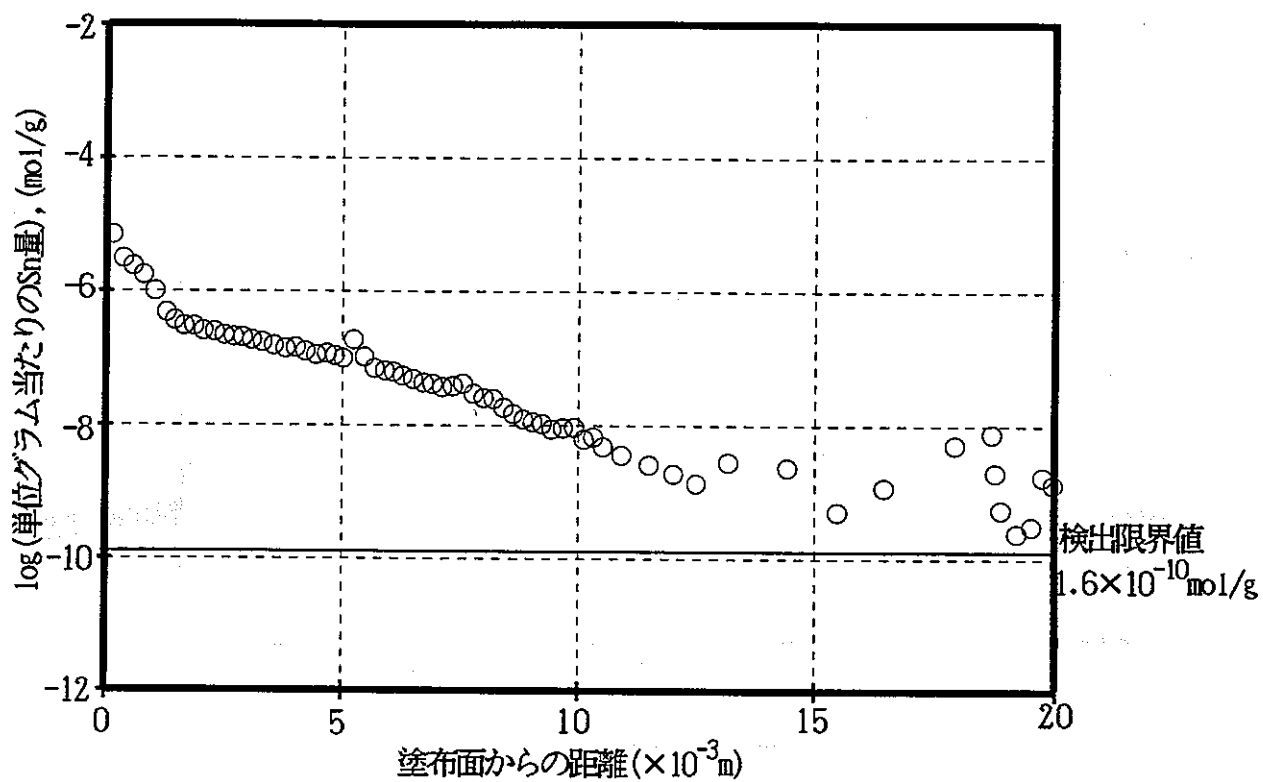


図3-4 拡散濃度プロファイル(浸漬期間9ヶ月, 試料9M-1)

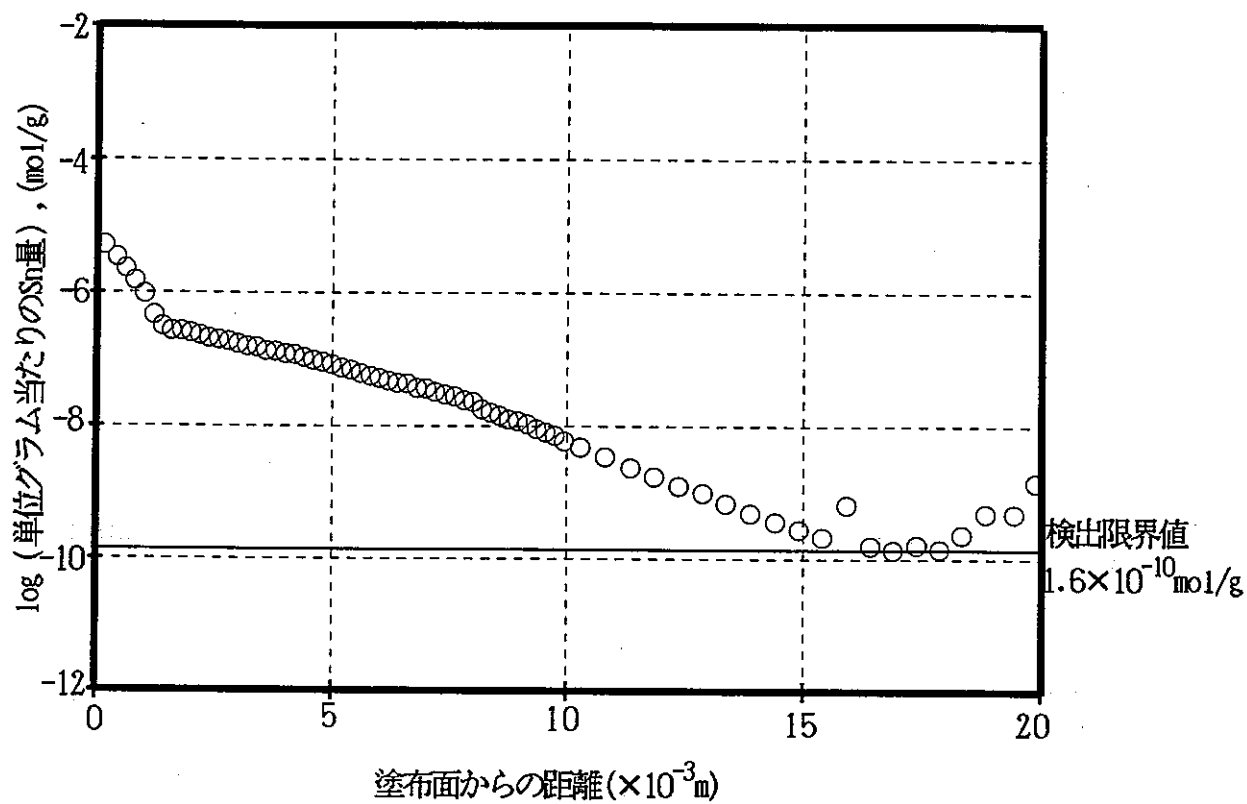


図3-5 拡散濃度プロファイル(浸漬期間9ヶ月, 試料9M-2)

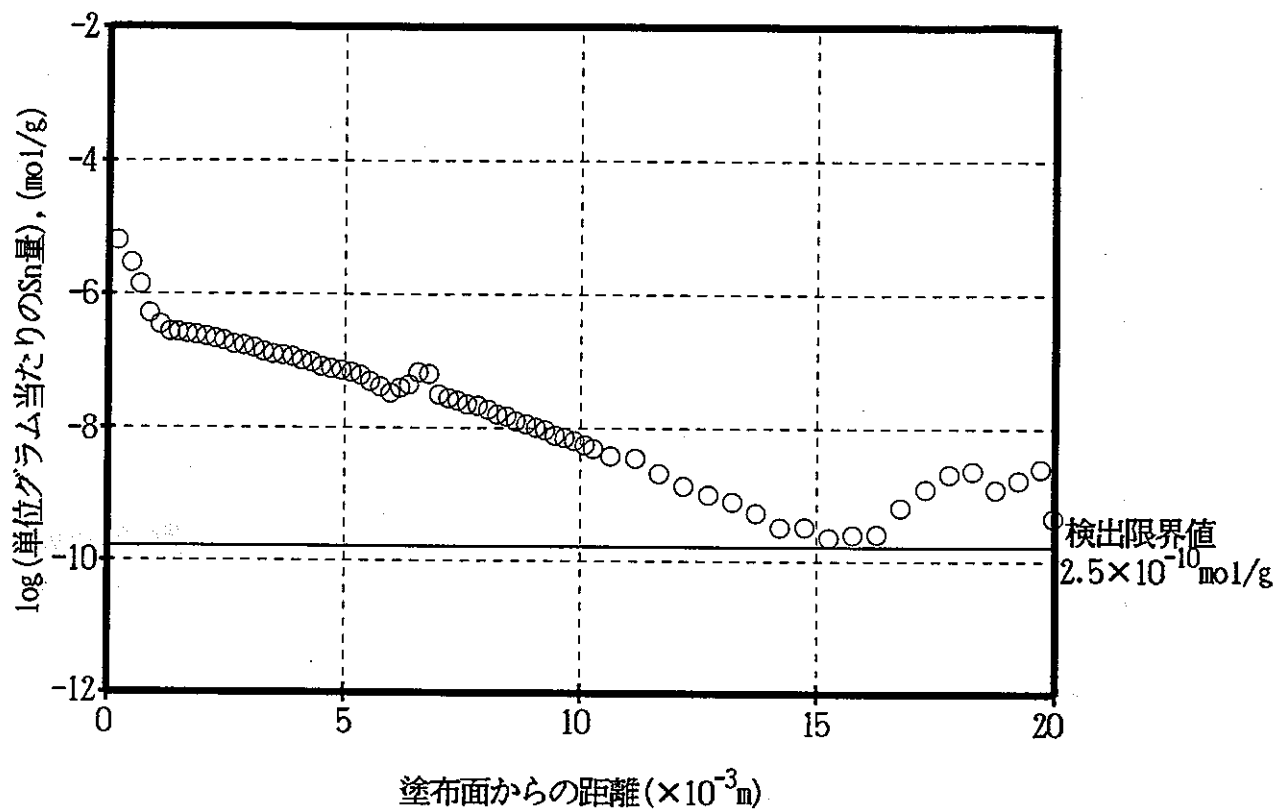


図3-6 拡散濃度プロファイル(浸漬期間12ヶ月, 試料12M-1)



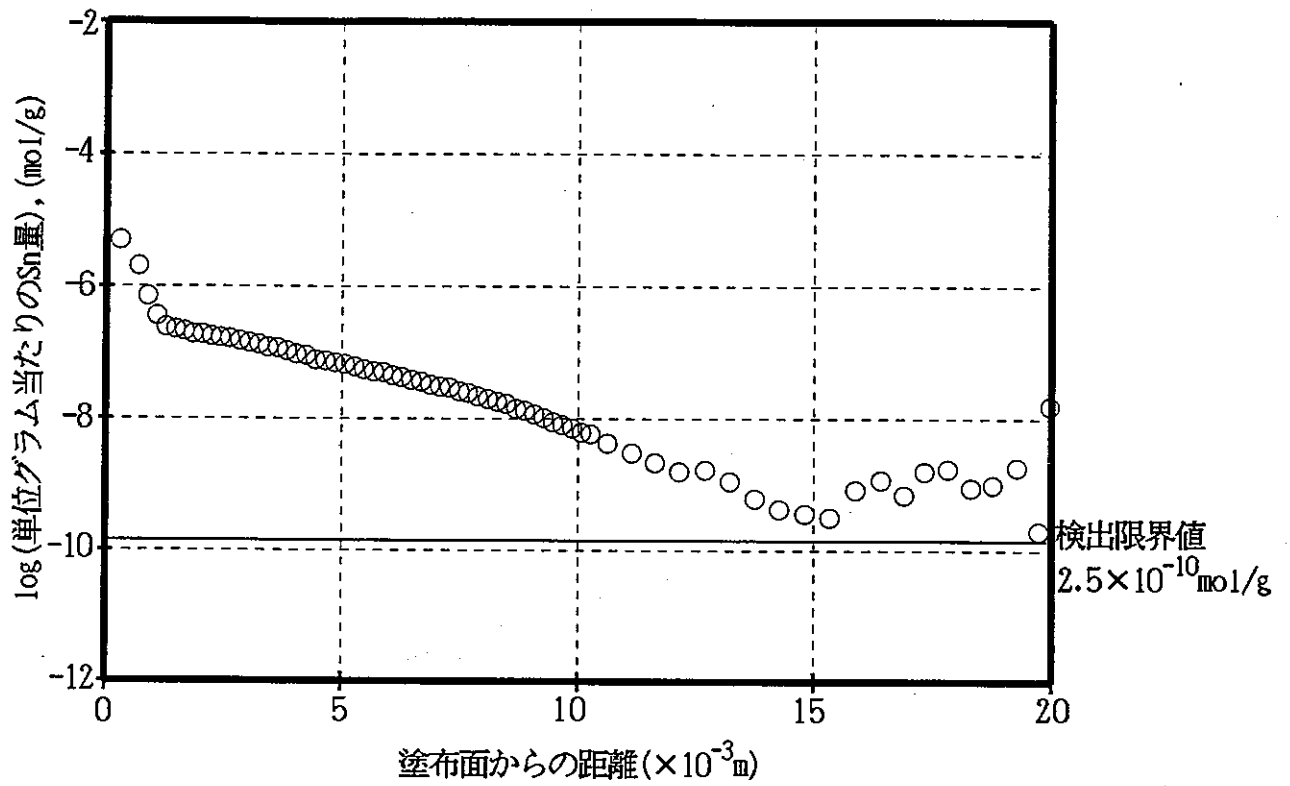


図3-7 拡散濃度プロファイル(浸漬期間12ヶ月, 試料12M-2)

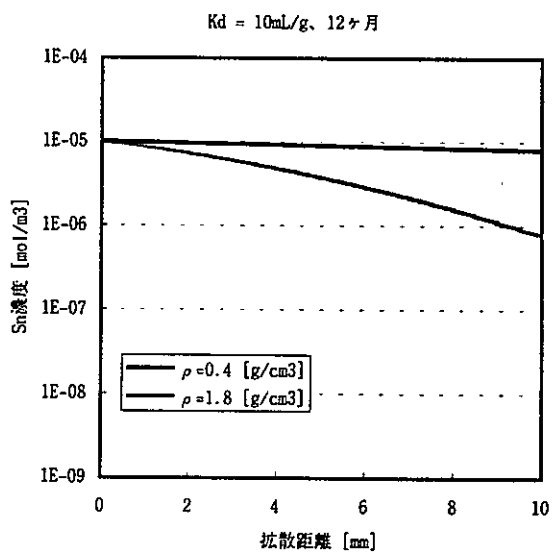
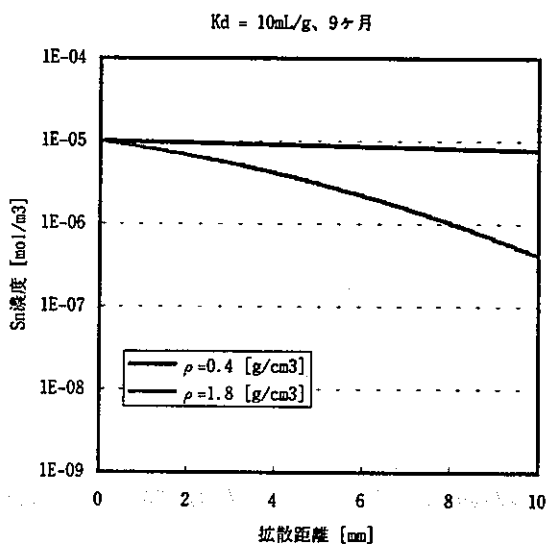
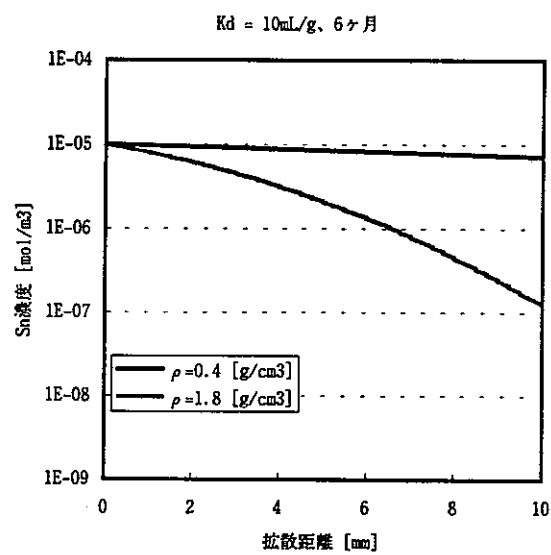


図3-8 液相化学種をnegative speciesとしたときの濃度分布 (Kd=10mL/g)

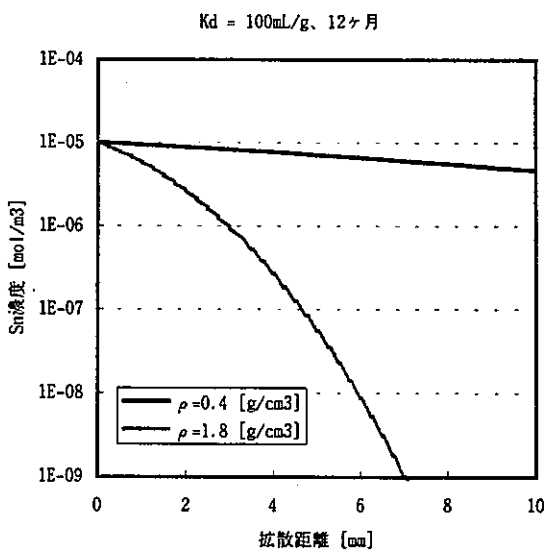
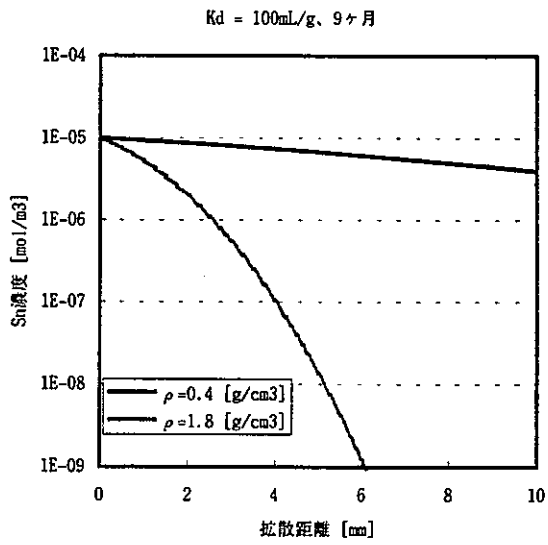
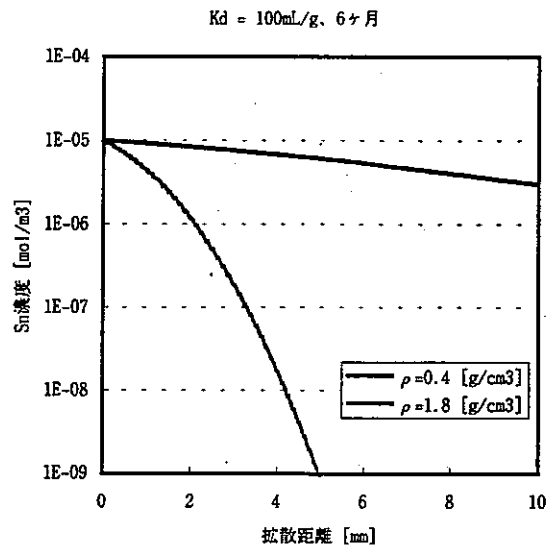


図3-9 液相化学種をnegative speciesとしたときの濃度分布 (Kd=100mL/g)

## 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 $7 \times 10^{-9}$ mol/l,条件3と条件4との比較)

本試験はアルゴン(99.999%)ベースのグローブボックス内( $O_2$ 濃度: $< 1$ ppm, $CO_2$ 濃度: $< 1$ ppm)で実施した。

### 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

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<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>水溶液を添加して液相中のEhを-300mV以下に調整した。

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。1ヶ月後、フィルタでろ過し、そのろ液をベントナイト平衡水とした。

##### (2) 収着試験操作

ベントナイト平衡水100mlとベントナイト10mgを混合し、1ヶ月間室温で放置した。その後<sup>113</sup>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はHCl、NaOHを添加し調整した。還元雰囲気条件の場合は、液相のEhを-300mV以下に調整するため、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を添加した。

#### 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 (K<sub>d</sub>) を次式で求めた。

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

K<sub>d</sub>: 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<sub>0</sub>: 初期液中放射能濃度 (cpm/ml)

C<sub>1</sub>: 固相分離後の液相中放射能濃度 (cpm/ml)

#### 4.3 試験結果

平成6年度研究を含めて、表4-2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4-1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4-2中の条件1と条件2のK<sub>d</sub>値の比較を行った。還元、非還元雰囲気で同様なK<sub>d</sub>値と同じpH依存性を示し、雰囲気の違いによるK<sub>d</sub>値の顕著な変化は認められなかった。

##### (2) イオン強度 (0.1MNaClと0.01MNaCl) 条件の比較

表4-2中の条件2と条件4のK<sub>d</sub>値の比較を行った。pH6においては、0.1MNaClの方がK<sub>d</sub>値が1オーダー大きい。pH9においては、0.1MNaCl, 0.01MNaClのいずれもK<sub>d</sub>値はほぼ同じである。pH11においては、0.1MNaClの条件の方がK<sub>d</sub>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4-2中の条件3と条件4のK<sub>d</sub>値の比較を行った。Sn濃度の高い条件3の方がK<sub>d</sub>値が若干小さい結果が得られたが、条件3のK<sub>d</sub>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。

#### 4.4 まとめ

ベントナイトに対するSnの吸着挙動について

- 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

FeOOH、モンモリロナイト及びベントナイトへのSn(IV)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た。

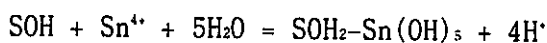
FeOOHへの吸着については、FeOOH固相表面での表面錯体生成を想定した。

モンモリロナイトへの吸着については、2種類のedgeサイトとの表面錯体生成を想定した。

ベントナイトの吸着については、ひとつの試みとして、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考え、モンモリロナイトを50%とFeOOHをx%として解析を行った。

いずれの解析においてもDiffuse Layer Model (DLM)とTriple Layer Model (TLM)を併せて実施した。

いずれの固相の場合でも、Sn(IV)の吸着種としては、次の反応による固相表面生成物を想定した。



SOH：固相表面の吸着サイト

各固相に対するSn(IV)の吸着を、DLMを用いて解析した結果を図4-2に、TLMを用い

て解析した結果を図4-3に示す。

総括すると、今回の解析からはSn(IV)の各固相への吸着について、次の事柄が指摘できる。

- ・ 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)	$9 \times 10^{-9} \text{mol/l}$	$9 \times 10^{-9} \text{mol/l}$	$1 \times 10^{-6} \text{mol/l}$	$7 \times 10^{-9} \text{mol/l}$
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 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ):  $0.01 \text{mol/l}$  (1回の添加量は  $0.001 \text{mol/l}$  とする)  
以下とする。



表4-2 ペントナイトに対するS<sub>n</sub>の分配係数値のまとめ

		本 試 験							平成6年度試験			
条件の種類		条 件 1			条 件 2			条 件 3	条 件 4			
液相		0.1MNaCl+ペントナイト平衡水					0.01M NaCl + ペントナイト平衡水		0.01M NaCl + ペントナイト平衡水			
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S <sub>n</sub> 濃度		9×10 <sup>-9</sup>			9×10 <sup>-9</sup>			1×10 <sup>-6</sup>	~7×10 <sup>-9</sup>			
pH		6	9	11	6	9	11	11	6	9	11	
分配係数値 (ml/g)	再現性	1	7×10 <sup>5</sup>	1×10 <sup>6</sup>	7×10 <sup>3</sup>	2×10 <sup>6</sup>	2×10 <sup>5</sup>	9×10 <sup>3</sup>	7×10 <sup>3</sup>	4×10 <sup>5</sup>	2×10 <sup>5</sup>	3×10 <sup>4</sup>
		2	1×10 <sup>6</sup>	1×10 <sup>5</sup>	1×10 <sup>4</sup>	3×10 <sup>6</sup>	3×10 <sup>5</sup>	6×10 <sup>3</sup>	7×10 <sup>3</sup>	3×10 <sup>5</sup>	1×10 <sup>5</sup>	3×10 <sup>4</sup>

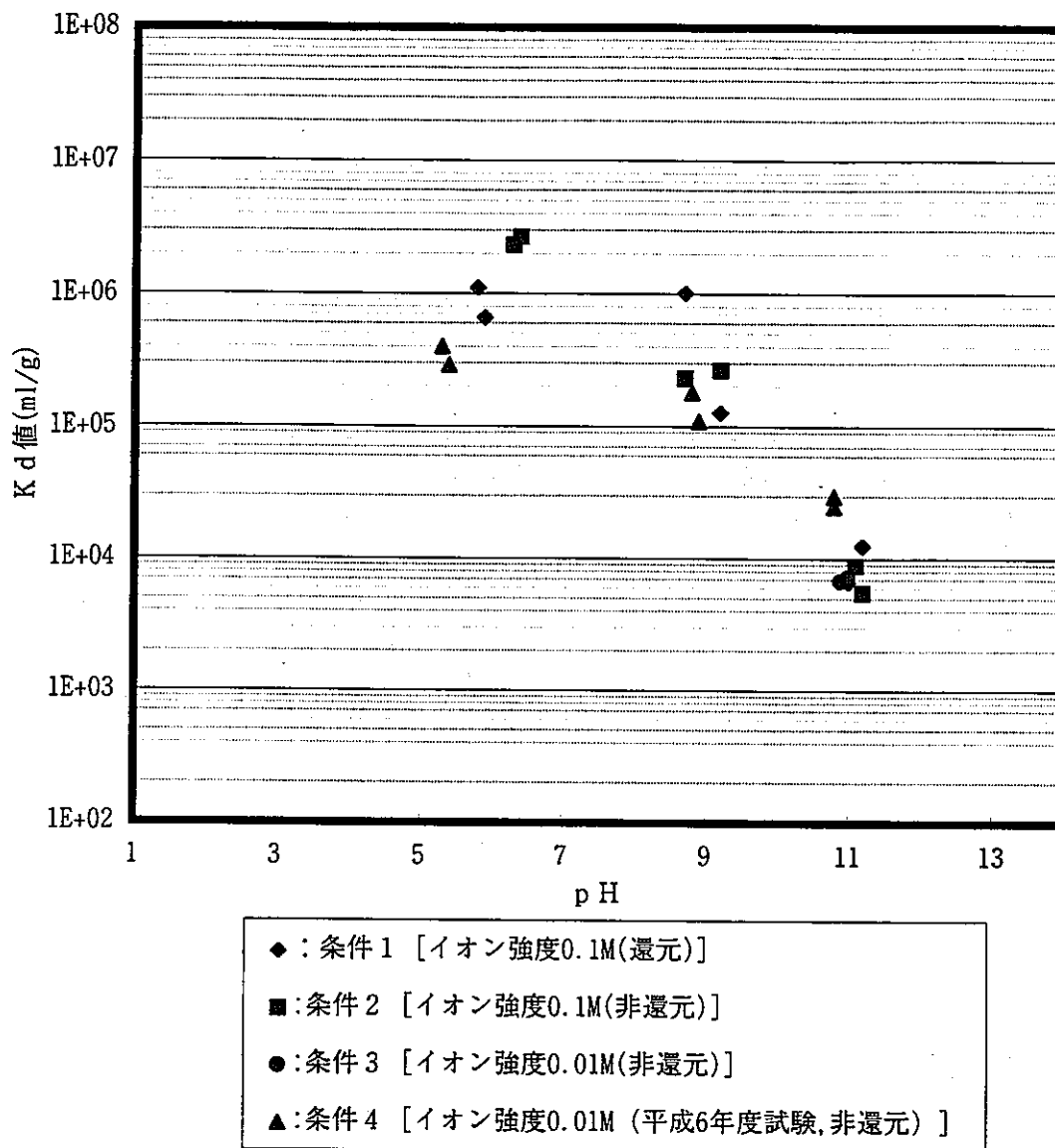


図4-1 分配係数値のpH依存性

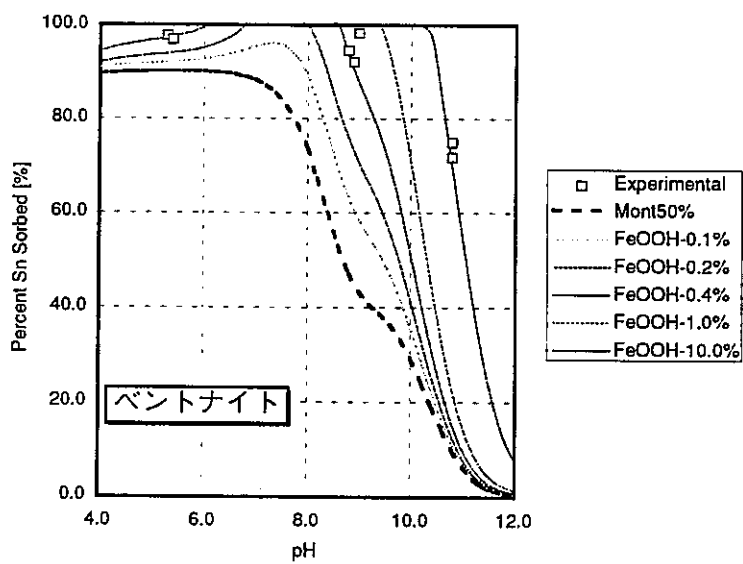
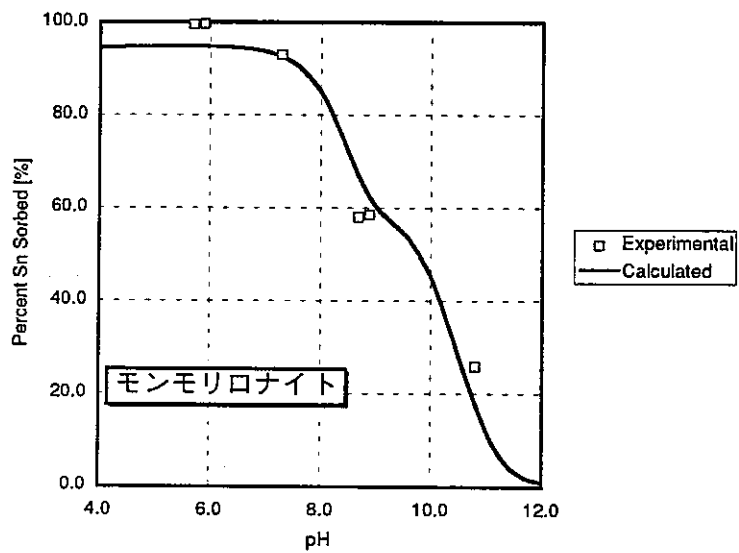
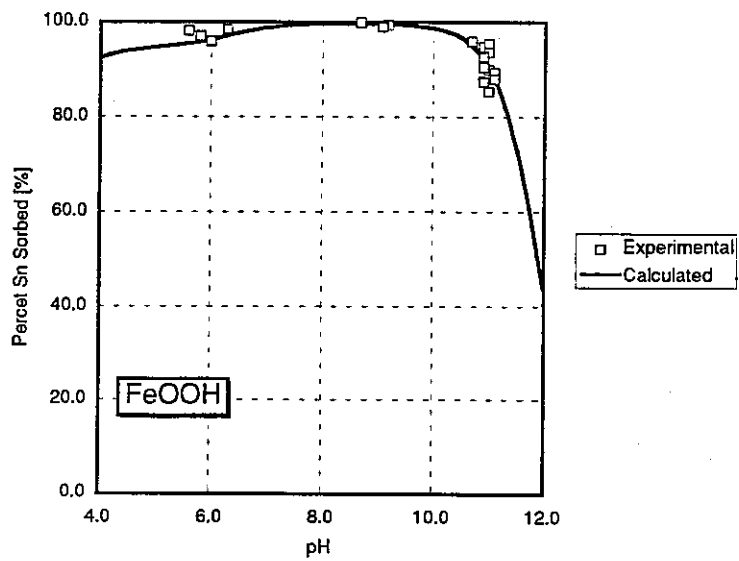


図4-2 各固相へのSnの吸着 (DLMによる解析)

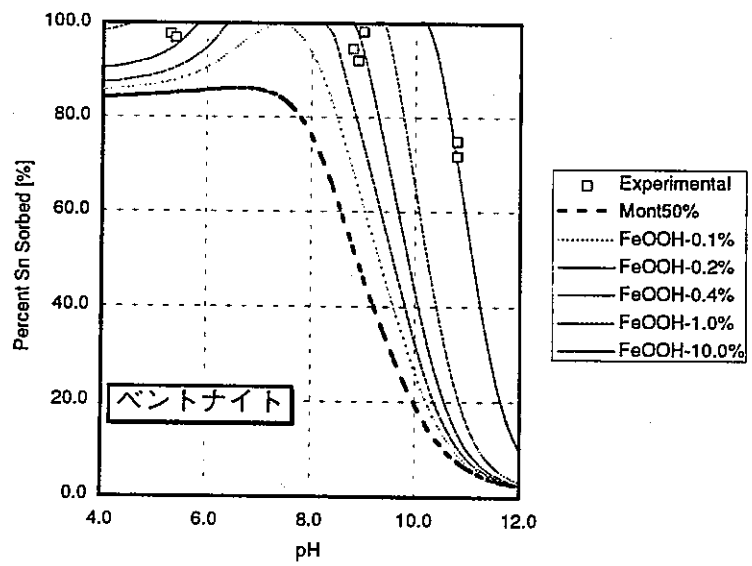
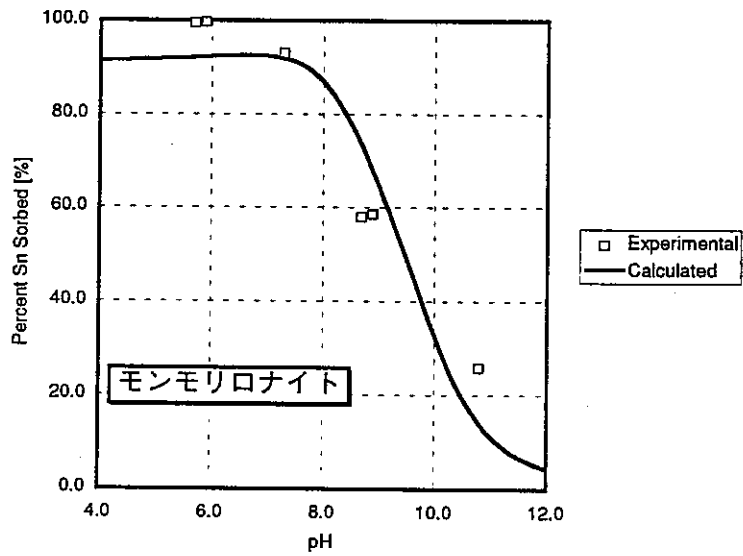
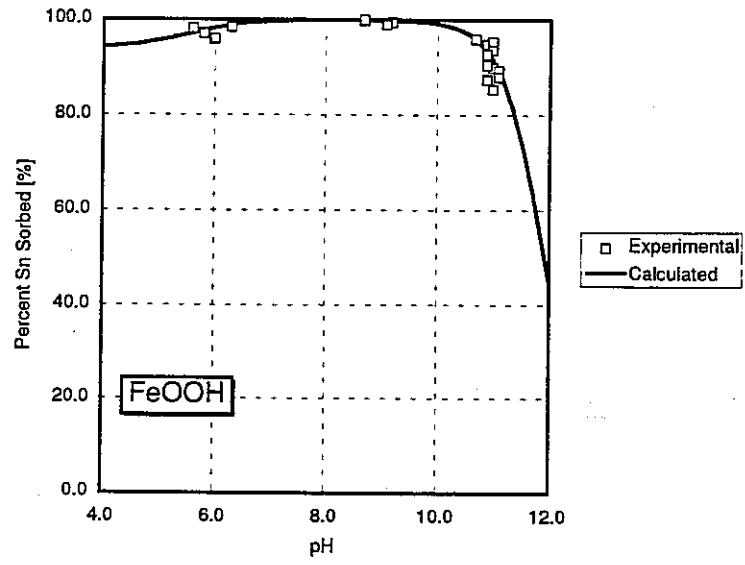


図4-3 各固相へのSnの吸着 (TLMによる解析)

## 5. 岩石への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る。

### 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

脱気水で調製した0.1MNaCl溶液に花崗閃緑岩を液固比10000ml/gで接触させた。この混合液に1MNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>水溶液を添加しEhを-300mV以下に調整した。平衡水のpHはHCl, NaOHを添加し調整した。1ヶ月間浸漬した後、フィルタでろ過し、そのろ液を花崗閃緑岩平衡水とした。

##### (2) 収着試験操作

花崗閃緑岩平衡水100mlと花崗閃緑岩10mgを混合し、室温で1ヶ月間放置した。その後<sup>113</sup>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が-300mV以下に保っていることを確認した。pHはHCl, NaOHを添加し調整した。

固液分離するまでの全ての工程を低酸素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(Kd)を次式で求めた。

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

Kd:分配係数(ml/g)

M:岩石乾燥重量(g)

V:岩石平衡水液量(ml)

C<sub>0</sub>:初期液中放射能濃度(cpm/ml)

C<sub>1</sub>:固相分離後の液相中放射能濃度(cpm/ml)

### 5.3 試験結果

表5-2に収着試験結果を示す。分配係数値はpHが高くなると低下する傾向を示した。

### 5.4 考察

図5-1に平成6,7年度に実施した収着試験結果、及び本年度のベントナイトの収着試験結果を含めて、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、 $\alpha$ -FeO(OH)、純粋モンモリロナイト、ベントナイトと同様に、pHが高くなるにしたがい低下している。

### 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)	$3\sim 4\times 10^5$	$1\times 10^4$	$1\sim 2\times 10^3$

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の取着試験条件

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( $7\sim 9\times 10^{-9}\text{mol/l}$ )* <sup>1</sup>
pH	3点(6、9、11)
雰囲気	還元雰囲気* <sup>2</sup>
浸漬期間	1ヶ月
再現性	2回
試料数	6点

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

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

表5-2 取着試験結果

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

\*1 放射能濃度:1996年3月1日での減衰補正值。

\*2 温度条件 $25 \pm 3^\circ\text{C}$



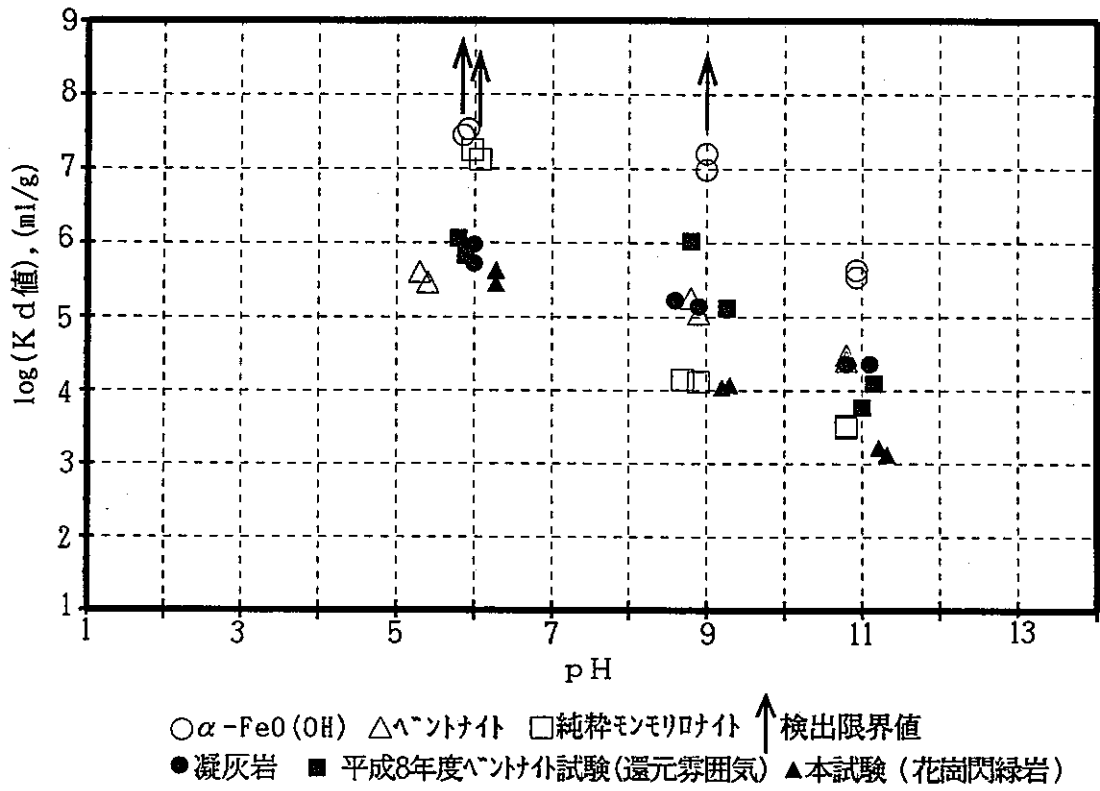


図5-1 分配係数値のpH依存性

## 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( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ )の影響を検討するため、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 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。

### 6.2 試験方法

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液又は $\text{NaCl}$ 溶液各50mlに、 $^{113}\text{Sn}$ 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、 $\text{NaOH}$ でpH8に調整し、室温で3ヶ月間浸漬した。3ヶ月後、フィルタで溶液をろ過し、ろ液中のSn濃度を求めた。

固液分離するまでの全ての工程を、低酸素( $\text{Ar}$ 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

試験結果を、表6-2に示す。

#### (1) $\text{SO}_4^{2-}$ の影響

図6-1に液中Sn濃度に対する $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの影響を示す。

ブランク(0.4MN a C I O<sub>4</sub>溶液)の液中Sn濃度に対し、 $\text{SO}_4^{2-}$ 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) $\text{Cl}^-$ の影響

図6-2に液中Sn濃度に対する $\text{Cl}^-$ イオンの影響を示す。

ブランク(0.4MN a C I O<sub>4</sub>溶液)の液中Sn濃度に対し、 $\text{Cl}^-$ 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。

### 6.4 考察

平成7年度研究で天水起源、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、 $\text{SO}_4^{2-}$ や $\text{Cl}^-$ の影響は少ないと考えられた。本試験結果は平成7年度研究の結果を裏付けるものであり、液中Sn濃度に対する $\text{SO}_4^{2-}$ や $\text{Cl}^-$ の各イオンの影響がないことが確認できた。

### 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、pH8、イオン強度0.4~0.6の条件で共存イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ )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SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>の影響試験条件

項目	試験条件(過飽和)						
液相	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> の影響			Cl <sup>-</sup> の影響			ブランク
		0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.4M NaClO <sub>4</sub>	0.001M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.4M NaClO <sub>4</sub>	0.4M NaCl	0.04M NaCl +0.4M NaClO <sub>4</sub>	0.004M NaCl +0.4M NaClO <sub>4</sub>
添加Sn濃度	1.1 × 10 <sup>-4</sup> 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 溶解度試験におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>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)* <sup>1</sup>	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 <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1.1×10 <sup>-4</sup> (48802±263)	3ヶ月	8.0	8.0	(9.1±0.2)E-8 (38.8±0.8)
	2	1.1×10 <sup>-4</sup> (47341±255)	3ヶ月	8.0	8.0	(9.2±0.2)E-8 (39.7±0.8)
0.01M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.4M NaClO <sub>4</sub>	1	1.1×10 <sup>-4</sup> (48051±259)	3ヶ月	7.9	8.0	(6.6±0.2)E-8 (28.2±0.7)
	2	1.1×10 <sup>-4</sup> (48259±260)	3ヶ月	7.8	7.7	(3.7±0.2)E-8 (16.1±0.6)
0.001M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.4M NaClO <sub>4</sub>	1	1.1×10 <sup>-4</sup> (47693±257)	3ヶ月	8.0	7.7	(5.9±0.2)E-8 (25.2±0.7)
	2	1.1×10 <sup>-4</sup> (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 <sup>-4</sup> (47926±258)	3ヶ月	7.9	8.0	(3.6±0.2)E-8 (15.5±0.7)
	2	1.1×10 <sup>-4</sup> (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 <sub>4</sub>	1	1.1×10 <sup>-4</sup> (47487±256)	3ヶ月	7.6	7.8	(9.1±0.2)E-8 (38.8±0.8)
	2	1.1×10 <sup>-4</sup> (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 <sub>4</sub>	1	1.1×10 <sup>-4</sup> (47484±256)	3ヶ月	8.1	8.0	(7.5±0.2)E-8 (32.3±0.8)
	2	1.1×10 <sup>-4</sup> (46959±253)	3ヶ月	8.0	8.2	(13.0±0.2)E-8 (55.9±0.9)
0.4M NaClO <sub>4</sub>	1	1.1×10 <sup>-4</sup> (46714±251)	3ヶ月	7.7	7.7	(14.5±0.2)E-8 (62.3±0.9)
	2	1.1×10 <sup>-4</sup> (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)

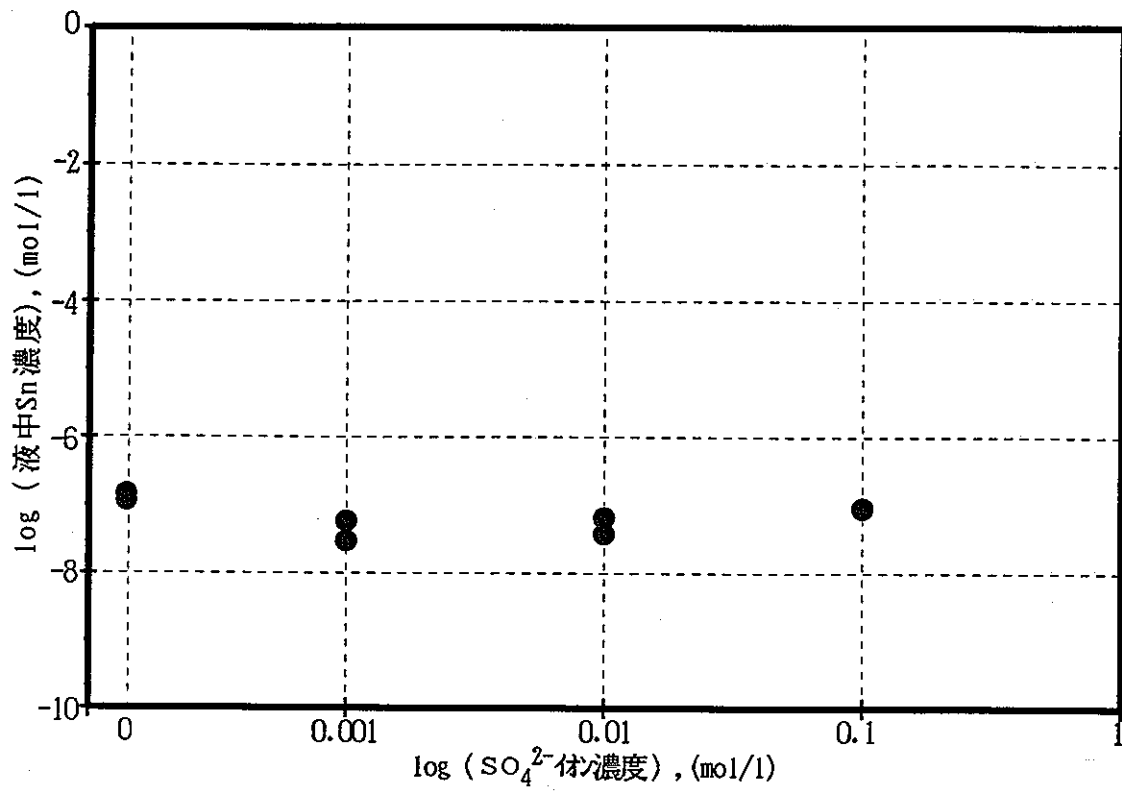


図6-1 液中Sn濃度に対するSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンの影響

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

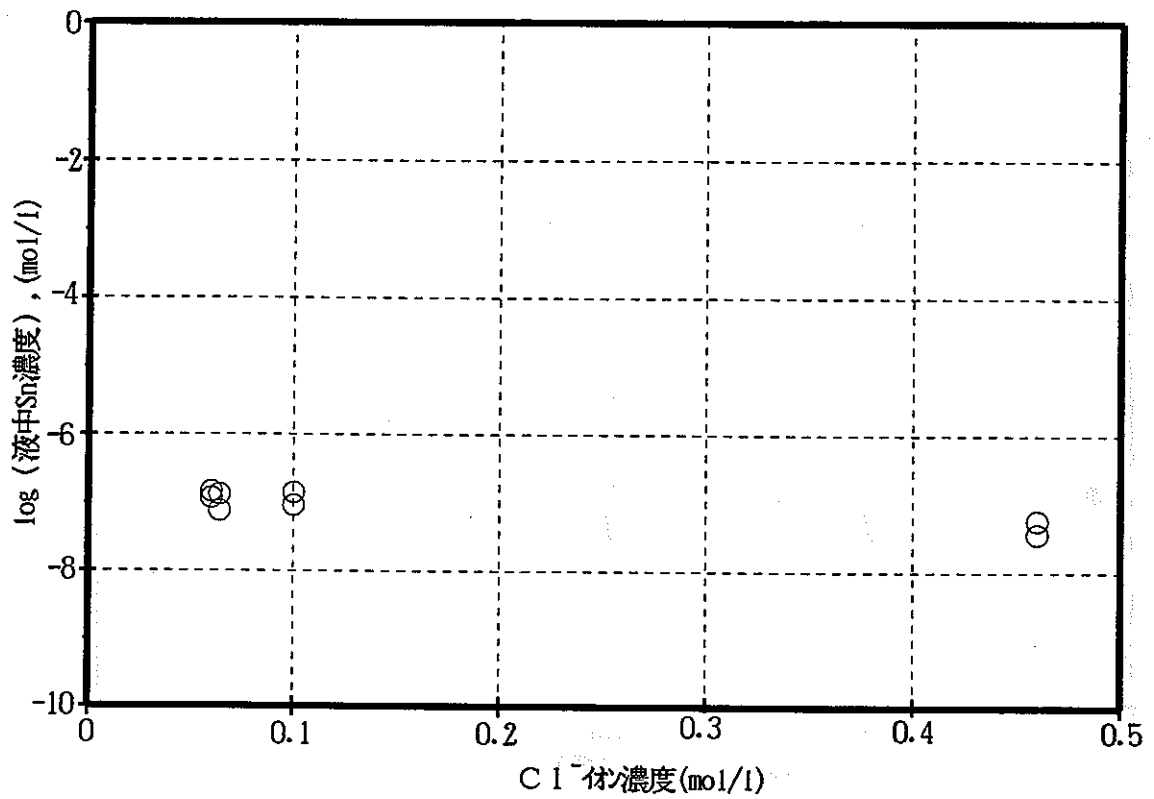


図6-2 液中Sn濃度に対するCl<sup>-</sup>イオンの影響

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

# A P P E N D I X

アモルファスSn固相による未飽和溶解度試験

表A-1 試験条件(1)

表A-2 試験条件(2)

表A-3 溶解度試験結果

図A-1 溶解度試験結果

## 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

試験条件を表A-1、表A-2に示す。

条件1、3、4では、アモルファス性 S n の未飽和溶解度試験を実施した。

条件2では過飽和溶解度試験を実施した。

### 2. 試験方法

#### (1) R I 試験

脱気水で調整した0.1MNaClO<sub>4</sub>水溶液50mlに S n ストック溶液を混合し、S n 濃度を調整後NaOH, HClO<sub>4</sub>で液相のpHを調整した。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）

静置1ヶ月後にフィルタでろ過を行い、ろ液中の S n 濃度を算出した。その後pHを調整し、未飽和条件にして3ヶ月間静置した。3ヶ月後にろ過を行い、液中の S n 濃度を算出した。

##### ②過飽和溶解度試験（条件2）

静置3ヶ月後にフィルタでろ過を行い、ろ液中の S n 濃度を算出した。

#### (2) コールド試験

##### ①未飽和溶解度試験（条件4）

脱気水で作成した0.1MNaClO<sub>4</sub>50mlとアモルファス性 S n 固相780mgを混合し、pHをNaOH, HClO<sub>4</sub>で調整して室温で3ヶ月間浸漬した。浸漬後フィルタでろ過を行い、ろ液中 S n 濃度を測定した。沈澱物には、X線回折分析を行った。

(1)、(2)共、固液分離するまでの全ての工程を低酸素（Arベース：O<sub>2</sub><1ppm, CO<sub>2</sub><1ppm）グローブボックス内で実施した。



### 3. 試験結果

溶解度試験結果を表A-3に示す。

#### 3.1 RI試験 (条件1, 条件2, 条件3)

##### ①過飽和溶解度試験 (条件1, 条件2)

条件1は、pH 5付近で液中Sn濃度は $4\sim 7\times 10^{-8}$ mol/lであることがわかった。また条件2から、pH 7で $3\times 10^{-8}$ mol/l、pH 9で $5.0\times 10^{-7}$ 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、pH 7で $8\times 10^{-8}$ mol/l、pH 8で $2\times 10^{-7}$ mol/l、pH 9で $3\times 10^{-7}$ mol/lであった。条件3における液中Sn濃度は、pH 10では $8\times 10^{-5}$ mol/l、pH 10.5では $1\times 10^{-4}$ mol/l、pH 11では $5\times 10^{-4}$ mol/lの値を得た。

#### 3.2 コールド試験 (条件4)

##### ①未飽和溶解度試験

条件4では、液中Sn濃度はpH 10.1で $8.1\times 10^{-5}$ mol/l、pH 10.5, 10.7では $2\times 10^{-4}$ mol/l、 $6.7\times 10^{-4}$ mol/l、pH 11, 10.9では $1.3\times 10^{-3}$ mol/l、 $8.1\times 10^{-4}$ mol/lの値を得た。図A-1に各pHにおける液中Sn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Sn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

試験後のSn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現れておらず、アモルファス性のSnとなっていた。

### 4. 考察

#### ①過飽和条件と未飽和条件

図A-1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。

## ②溶解度曲線

図A-1は、溶解度曲線が以下の3本の直線で成り立つことを示唆している。

① pH2～pH8

② pH8～pH10

③ pH10～pH11.5

これは、pH8未満では $S_n(OH)_4^0$ が、pH8～pH10では $S_n(OH)_5^-$ が、pH10以上では $S_n(OH)_6^{2-}$ が主要化学種であることを示唆している。

## 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）に使用した固相はアモルファス性 $S_n$ で、浸漬3ヶ月間では結晶化はしなかった。

表A-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 S n 濃度	SnCl <sub>4</sub> , 6M HCl 溶液 10 <sup>-4</sup> M		SnCl <sub>4</sub> , 6M HCl 溶液 10 <sup>-2</sup> M
	pH調整液 液 相	HClO <sub>4</sub> , NaOH 0.1M NaClO <sub>4</sub>		HClO <sub>4</sub> , NaOH 0.1M NaClO <sub>4</sub>
未飽和条件	浸漬期間	1ヶ月	3ヶ月	1ヶ月
	pH 条件	pH5, pH5, pH5	pH7, pH9	pH5, pH5, pH5
未飽和条件	pH 条件	↓ pH7, pH8, pH9	/	↓ pH10, pH10.5, pH11
	pH調整液 浸漬期間	(HClO <sub>4</sub> ), NaOH 3ヶ月		(HClO <sub>4</sub> ), NaOH 3ヶ月
Cl <sup>-</sup> イオン濃度		6×10 <sup>-3</sup> mol/l		6×10 <sup>-2</sup> 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A-2 試験条件 (2)

項 目		条 件 4 (未飽和条件)
未飽和条件	添加 S n 及び S n 濃度 pH調整液 液 相 浸漬期間 p H 条件	アモルファス性 S n 固相 10 <sup>-1</sup> M HClO <sub>4</sub> , NaOH 0.1M NaClO <sub>4</sub> 3 ヶ月 pH10, pH10.5, pH11
	Cl <sup>-</sup> イオン濃度	6×10 <sup>-3</sup> mol/l
	再現性	2 回
	測定試料数	6 点
	分析方法	I C P 発光分析(液中 S n 濃度) X D A (試験前後の S n 固相)

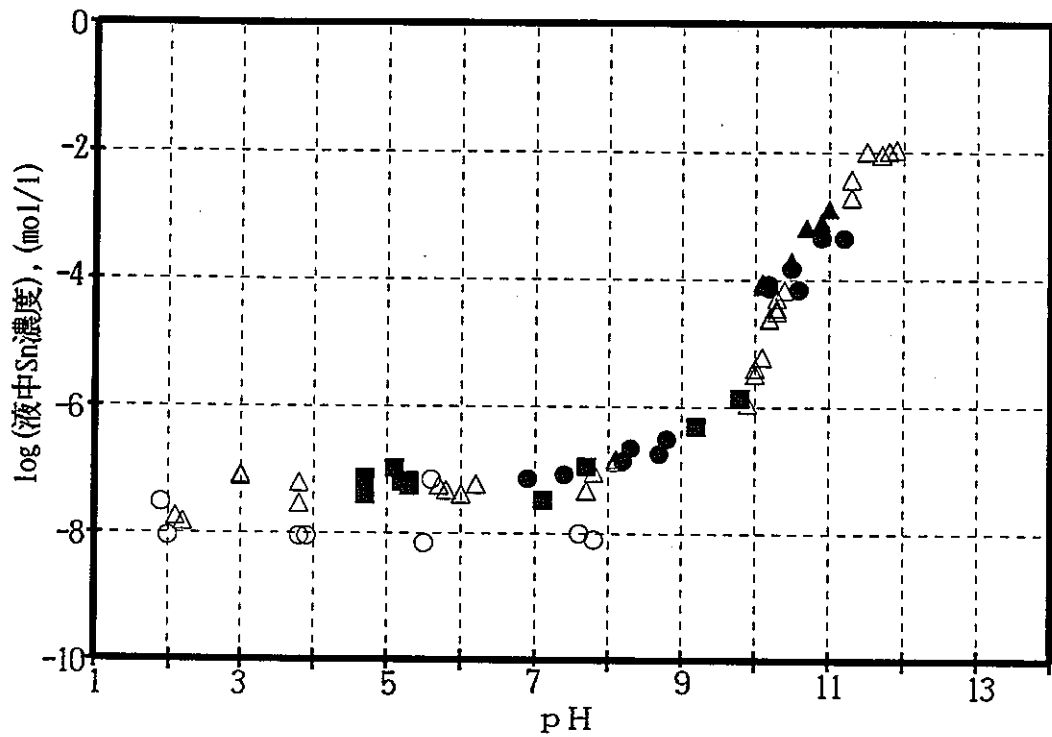
表A-3 溶解度試験結果

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)
2	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)				
	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)				
3	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)
	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)
4	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
	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)



- 平成5年度未飽和溶解度試験データ(0.01MNaClO<sub>4</sub>)
- △平成5,6年度過飽和溶解度試験データ(0.1MNaClO<sub>4</sub>)
- 本試験(過飽和条件,0.1MNaClO<sub>4</sub>)
- 本試験(未飽和条件,0.1MNaClO<sub>4</sub>)
- ▲本試験(コールド:未飽和条件,0.1MNaClO<sub>4</sub>)

図 A-1 溶解度試験結果

温度条件:25±3℃