

高 pH 条件下におけるモンモリロナイトに対するスズの収着挙動

Sorption behavior of tin onto montmorillonite under high-pH conditions

*伊藤美貴¹、赤木洋介¹、北村暁²

¹三菱マテリアル、²原子力機構

セメント系材料の影響を検討するため、高 pH 条件下におけるモンモリロナイトへのスズ (Sn) の収着分配係数 (K_d) をバッチ法により取得した。不足していた K_d データを拡充するとともに、Sn の収着挙動について考察した。

キーワード: 地層処分、セメント影響、Ca 型モンモリロナイト、Sn、高 pH、収着分配係数

1. 緒言 セメント系材料が地下水へ溶解すると、地下水が高 pH 化するとともに Ca 濃度が上昇すると考えられる。このような環境下では、安全評価の対象となる核種の溶存化学種の変化や、緩衝材として用いられるベントナイトの主要構成鉱物であるモンモリロナイトの Ca 型化が考えられる。しかしながら、Sn など一部の元素については、放射性核種の中には高 pH 条件、対 Ca 型ベントナイトの収着データが不足している。本研究では、セメント影響下における Sn の収着挙動について検討するため、高 pH 条件下における Ca 型モンモリロナイトへの Sn の収着分配係数を取得し、収着データの拡充を図るとともに収着挙動について考察した。

2. 実験 K_d は原子力学会標準に準拠したバッチ法収着試験[1]により取得した。放射性トレーサーとして Sn-113 を用い、初期 Sn 濃度はキャリアを含め $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ ($1.5 \times 10^4 \text{ Bq/dm}^3$) とした。固相は、クニミネ工業 (株) 製のクニピア F から調製した Ca 型モンモリロナイト (Ca-mont.) を使用し、比較のため無調製のクニピア F (Na-mont.) を用いた試験も実施した。Ca-mont. を用いた試験では、試験溶液は 0.002M (M: mol/dm³) または 0.02M の CaCl₂ + Ca(OH)₂ 水溶液とし、Na-mont. の試験溶液は 0.02M の NaCl + NaOH 水溶液とした。pH は Ca(OH)₂、NaOH を用いて 9.4~12.5 (0.002M CaCl₂ は pH 9.4~11.4) に調整した。液固比は 100 mL/g とした。また、Sn の容器収着等の影響についても調べるため、固相を添加せず Sn のみを添加して濃度変化を観察した (ブランク試験)。所定期間経過後に、液相の一部を分取して分画分子量 10^4 の限外ろ過フィルターでろ過を行い、ろ液中の Sn の放射能濃度を液体シンチレーションカウンタ (Perkin Elmer, TRI-CARB2910TR) により定量した。収着試験は O₂ 濃度 10ppm 以下の Ar 雰囲気下で実施した。

3. 結果と考察 図 1 に試験結果を示す。横軸の pH は溶液採取時の実測値である。本試験条件下における Ca 型モンモリロナイトに対する K_d は、pH10 以上の条件において約 5~8 m³/kg との結果が得られ、1m³/kg と提案[2]されているセメント影響を考慮したベントナイトに対する Sn の K_d は、試験結果と整合的かつ提案値が過度に保守的な設定ではないことが示された。Sn の K_d は pH の上昇に伴い低下する傾向を示し、特に pH9 から 10 付近での K_d の低下が顕著である。この傾向は、図 2 に示すとおり中性加水分解種 Sn(OH)₄(aq) の存在割合の変化とよく一致しており、この化学種が収着に寄与していると考えられる。また、 K_d に Ca 濃度依存性が見られないことから、モンモリロナイトの層間イオンとのイオン交換による収着の影響は小さく、表面錯体反応が支配的と思われる。さらに、pH12 付近では、Ca-mont. に対する K_d が Na-mont. に対するものより高い値を示していることがわかる。Na 系では pH>12 において Na₂Sn(OH)₆(aq) が生成することが予想されており[3]、Na 系と Ca 系で支配的な溶存化学種が異なるなどの可能性が考えられるものの、収着メカニズムが不明確なことから今後詳細な検討が必要である。

※本研究は、平成 27 年度経済産業省委託事業「処分システム評価確認技術開発」で実施したものである。

[1] AESJ-SC-TR001:2006, [2] 日本原子力研究開発機構: セメント材料影響評価技術高度化開発報告書(2015),

[3] Rai et al.: *J. Solution. Chem.*, **40**, 1155-1172 (2011)

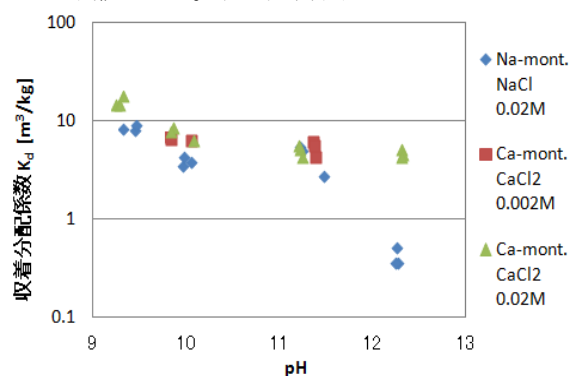


図 1 モンモリロナイトに対する Sn の収着分配係数の pH 依存性

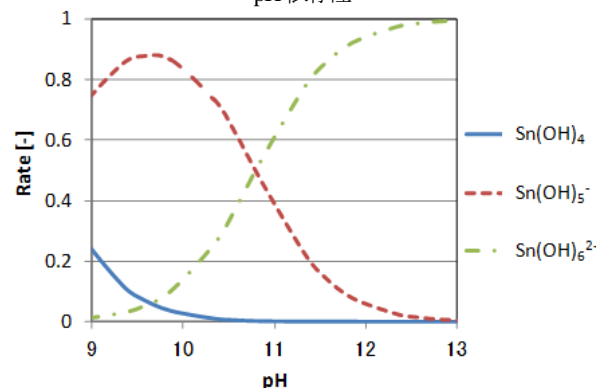


図 2 高 pH 条件下における Sn の溶存化学種の pH 依存性 Rai et al. [3]の熱力学データを使用