

## 高レベル放射性廃棄物からの核種移行に対する 固溶体鉱物－水溶液間の元素分配の役割

鹿園直建\* 小川泰正\*

深地下処分場の高レベル放射性廃棄物から、地質環境へ移行する放射性核種に関する固溶体鉱物－水溶液間の元素分配を明らかにするために、これまでになされた炭酸塩鉱物－水溶液間の微量元素分配に関する研究をまとめた。炭酸塩鉱物－水溶液間の元素分配係数と溶解度積、溶解度との関係を理論的に導き、この理論式と実験により求められた分配係数の比較を行い、理論と実験値の相異をもたらす要因（拡散、反応速度、固溶体の物性）についての考察を行った。イオン半径と実験的に求められた分配係数の関係より、固溶体の物性が元素分配に大きく影響を与える可能性を指摘した。

**Keywords :** 高レベル放射性廃棄物, 核種移行, 元素分配, 共沈, 固溶体

Experimental studies on the partitioning of minor elements between carbonate and aqueous solution were summarized in order to elucidate the partitioning of radioactive elements migrating from high level nuclear waste to geologic environment between carbonate and aqueous solution. The relationships among the partition coefficient, solubility product and solubility were theoretically derived. The factors causing derivation of the experimental partition coefficients from theoretical ones (diffusion, reaction rate, physical properties of solid solution) were considered. The relationship between the partition coefficients and ionic radii suggests that physical factors of solid solution are important for determining the partition coefficient values.

**Keywords:** high level nuclear waste, migration of radioactive elements, partitioning of elements, coprecipitation, solid solution

### 1 緒言

高レベル放射性廃棄物からの地下水による核種移行遅延メカニズムとして、従来は主として、吸着現象が考えられ、それをもとに性能評価研究がなされてきた[1]。しかしながら、主要な放射性核種の移行遅延に対して共沈現象が影響を与える場合もある。例えば、Ra, Am, Cm等の放射性核種として存在する元素は、岩石中に普遍的に存在する炭酸塩や硫酸塩の固溶体としてとじ込まれやすい。しかしながら、この固溶体生成のメカニズムに関する研究は、放射性廃棄物の研究分野では今まであまりなされていない。一方、地球化学の分野では、Goldschmidt (1940) [2]の研究以来、鉱物中の微量元素に関する研究が多く行われてきた。これらの研究では、マグマと結晶間の分配の研究が中心で、それに比べると水溶液－鉱物間の元素分配に関する研究は少ないが、水溶液－鉱物間の元素分配の研究は、Doener and Hoskins (1925) [3]によって研究がなされ、それ以来近年まで研究が進められてきている[4]。とくに、炭酸塩－水溶液間の元素分配の研究が多くなされ、放射性廃棄物研究分野への応用研究も少しはなされている[5, 6]。

そこで、本論説では、これら放射性核種が鉱物、とくに、炭酸塩固溶体中に取り込まれるメカニズムを明らかにすることを目的とする。放射性核種として高レベル放射性廃棄物体から放出される元素の例として、Am, Cmがあげられるが、これらの元素は天然には存在しない。そこで、Am, Cmと化学的性質の近い希土類元素の炭酸塩－水溶

液間の分配に関する研究をまとめ、この分配を支配する要因についての考察をする。なお、Am, Cmは、水溶液中で+3価となり、イオン半径はそれぞれ100pm, 98pmであり、軽希土類元素と化学的性質が近いといえる。例えば、+3価のLa, Ce, Smのイオン半径は104.5pm, 101.0pm, 95.8pmである。

### 2 希土類元素の炭酸塩－水溶液間の分配に関する従来の研究

従来の実験的研究によって得られた希土類元素の炭酸塩（カルサイト）－水溶液間の分配係数をTable 1にまとめた[6]。ここでの分配係数 ( $\lambda_{Me}$ ) の定義は、次の通りである。

$$\lambda_{Me} = (X_{Me}[m_{Ca}]) / (X_{Ca}[m_{Me}]) \quad (1)$$

ここで、 $X_{Me}$ ,  $X_{Ca}$ : カルサイト表面でのMe (Ca以外の金属元素), Caのモル分率,  $[m_{Ca}]$ ,  $[m_{Me}]$ : 水溶液中のCa, Me濃度。

この分配係数はある希土類元素に対して2-3桁程度のばらつきがある。このばらつきは、実験条件（沈澱速度、イオン強度、pH、温度等）が異なることによると思われる。しかしながら、以下では、それぞれの要因に関して詳しい議論を行わない（これに関しては、[5], [6]で議論されているので参照されたい）。

### 3 分配係数の支配要因

#### 3.1 分配係数と溶解度、溶解度積との関係

分配係数は、溶解度、溶解度積と関係しているので以下

Role of partitioning of elements between solid solution mineral and aqueous solution for migration of radionuclides from high level nuclear waste by Naotatsu Shikazono (sikazono@apple.keio.ac.jp), Yasumasa Ogawa

\* 慶應義塾大学 理工学部 応用化学科 地球化学研究室  
〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1

**Table 1** Compilation of literature data on the coprecipitation of metals in calcite (modified after [6])

Trace cation	Temperature °C	Partition coefficient (range) [-]	Partition coefficient (median) [-]
Fe <sup>2+</sup>	10 - 50	1.5 - 7.7	2.7
Mg <sup>2+</sup>	25 - 90	0.057 - 0.124	0.097
	25	0.010 - 0.032	0.019
Co <sup>2+</sup>	25	1.9 - 5.9	3.7
Zn <sup>2+</sup>	35 - 50	1.6 - 6.1	4.1
	25	55 - 80	68
	25	24 - 26	25
Mn <sup>2+</sup>	10 - 50	3.1 - 28.8	8.5
	25	5.0 - 33.3	14.8
Cd <sup>2+</sup>	25	9.1 - 66.1	14.7
	25	~20 - ~200	~110
	25	7.5 - 111	41
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	22 - 27	0.21 - 0.26	0.22
	20	~0.0x - 0.2	0.04
Sr <sup>2+</sup>	25	0.03 - 0.09	0.04
	40 - 98	0.05 - 0.17	0.07
	25	0.15 - 0.40	0.27
	25	0.03 - 0.19	0.08
	25	0.02 - 0.14	0.03
Ba <sup>2+</sup>	25	0.04 - 0.12	0.06
	25	0.003 - 0.053	0.015
Na <sup>+</sup>	25	2×10 <sup>-4</sup> - 0.004	5.6×10 <sup>-4</sup>
	25	0.001 - 0.006	0.002
Li <sup>+</sup>	25	0.003 - 0.009	0.004
K <sup>+</sup>	25	5×10 <sup>-5</sup> - 0.002	7.5×10 <sup>-5</sup>
La <sup>3+</sup>	25	500 - 4180	2340
Ce <sup>3+</sup>	25	560 - 4250	2405
Pr <sup>3+</sup>	25	430 - 4010	2220
Nd <sup>3+</sup>	25	320 - 1840	1080
Sm <sup>3+</sup>	25	260 - 2280	1270
Eu <sup>3+</sup>	25	210 - 1390	800
Gd <sup>3+</sup>	25	140 - 1450	795
Tb <sup>3+</sup>	25	280 - 390	335
Dy <sup>3+</sup>	25	230 - 270	250
Ho <sup>3+</sup>	25	110 - 150	130
Er <sup>3+</sup>	25	80 - 120	100
Yb <sup>3+</sup>	25	60 - 70	65

ではこの関係をまず導く。そして、今回ここで導いた関係と、これまでに他研究者により実験的に求められた分配係数との比較検討を行う。その後、4章で、このずれの原因についての考察を行う。

希土類元素 (Ln) のカルサイト-水溶液間の分配に対する反応は以下で表される。

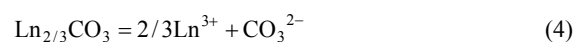


ここで、 $\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3$ : カルサイト中の  $\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3$  成分。  
この(2)に相当する分配係数 ( $K_d$ ) は、

$$K_d = (X_{\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3} / X_{\text{CaCO}_3}) / (m_{\text{Ln}^{3+}}^{2/3} / m_{\text{Ca}^{2+}}) \quad (3)$$

である。ここで、 $X$ : モル分率,  $m$ : モル濃度。なお、ここでは、(1)の定義とは異なるので、 $\lambda$  と区別し、 $K_d$  と表示した。

ところで、 $\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  の溶解反応は以下で表される。



(4)の平衡定数,  $K_4$  は、

$$K_4 = a_{\text{Ln}^{3+}}^{2/3} a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3} \quad (6)$$

ここで、 $a$ : 活量。

(5)の平衡定数,  $K_5$  は、

$$K_5 = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{CaCO}_3} \quad (7)$$

(7)を(6)で割ると、

$$\begin{aligned} K_5 / K_4 &= (a_{\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3} / a_{\text{CaCO}_3}) / (a_{\text{Ln}^{3+}}^{2/3} / a_{\text{Ca}^{2+}}) \\ &= (\gamma_{\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3} / \gamma_{\text{CaCO}_3}) \times (\gamma_{\text{Ca}^{2+}} / \gamma_{\text{Ln}^{3+}}^{2/3}) \\ &\quad \times (X_{\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3} / X_{\text{CaCO}_3}) / (m_{\text{Ln}^{3+}}^{2/3} / m_{\text{Ca}^{2+}}) \\ &= f' K_d \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 $\gamma$ : 活量係数、

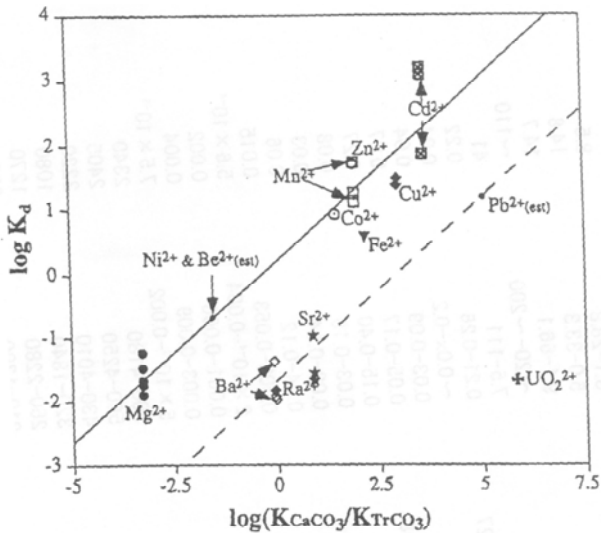
$$f' = (\gamma_{\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3} / \gamma_{\text{CaCO}_3}) \times (\gamma_{\text{Ca}^{2+}} / \gamma_{\text{Ln}^{3+}}^{2/3})$$

(8)より、

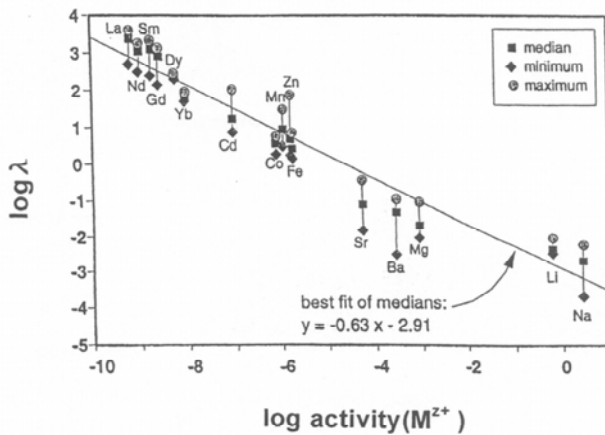
$$\log K_d = \log(K_5 / K_4) - \log f' \quad (9)$$

したがって、 $f'$ が一定のとき、分配係数( $K_d$ )の対数値は平衡定数の比 ( $K_5/K_4$ ) の対数値と比例関係にあることがわかる。

ところで、端成分の  $\text{Ln}_{2/3}(\text{CO}_3)$ ,  $\text{CaCO}_3$  に対する溶解度積、イオン活量積は、それぞれ  $m_{\text{Ln}^{3+}}^{2/3} m_{\text{CO}_3^{2-}}$ 、



**Fig.1** Correlation between  $\log K_d$  and the quotient of the solubility products of calcite and the trace carbonate. The solid line represents a linear regression for those ions with an effective ionic radius less than that of  $\text{Ca}^{2+}$ . The dashed line passing through the  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Ra}^{2+}$  data has a slope of 0.57, the same as the solid line [7].



**Fig.2** Correlation between measured partition coefficients of various trace metals in calcite and the solubility (activity of ion) of the corresponding pure carbonates (modified after [6]). The linear regression shown was calculated from the medians reported in Table 1 [6].

$a_{\text{Ln}^{3+}}^{2/3} a_{\text{CO}_3^{2-}}$ ,  $m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{CO}_3^{2-}}$ ,  $a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$ , であるので、  
溶解度積比  $\{(m_{\text{Ln}^{3+}}^{2/3} m_{\text{CO}_3^{2-}})/(m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{CO}_3^{2-}})\}$ , イオン活  
量積比  $\{(a_{\text{Ln}^{3+}}^{2/3} a_{\text{CO}_3^{2-}})/(a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}})\}$  は、平衡定数の比と  
関係していることがわかる。したがって、これらの溶解度  
積比、イオン活量積比も分配係数と、他のパラメータが一  
定の場合、比例関係にあるといえる。そこで、これらの間

の関係[7] (Fig.1) をみてもみると、比例関係にはあるが 1 : 1  
の関係ではないことがわかる。しかし、この場合は、 $\text{Ln}^{3+}$   
イオンではなく、 $\text{CaCO}_3$  に対する  $2+$ イオンの分配である  
ことに注意しなければならない。この場合の分配について  
は 3.2.1 で考える。

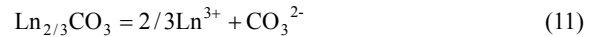
一方、Fig.2[6]で、溶解度も分配係数とある一定の関係  
にあることがわかる。なお、ここでは溶解度として、イオ  
ンの活量をとってある。溶解度が小さい方が分配係数は大  
きくなり、このことは、上の考察と調和的である。

まず、Curti et al. [6]の分配係数は(3)とは異なり、(1)に  
なるように定義され、希土類元素 (Ln) の場合は、次のよ  
うになる。

$$K_d' = (X_{\text{Ln}} / X_{\text{Ca}}) / (m_{\text{Ln}} / m_{\text{Ca}}) \quad (10)$$

ここで、 $X_{\text{Ln}}$ ,  $X_{\text{Ca}}$  は  $\text{CaCO}_3$  中の希土類元素 (Ln) のモ  
ル分率、Ca のモル分率、 $m_{\text{Ln}}$ ,  $m_{\text{Ca}}$  は水溶液中の Ln, Ca  
のモル濃度。

次に、カルシウム・希土類元素炭酸塩固溶体中の希土類  
元素炭酸塩成分 ( $\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3$ ) とカルシウム炭酸塩成分の溶  
解反応は、以下で表される。



$$K_{11} = (m_{\text{Ln}}^{2/3} m_{\text{CO}_3^{2-}}) / X_{\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3} \quad (13)$$

$$K_{12} = (m_{\text{Ca}} m_{\text{CO}_3^{2-}}) / X_{\text{CaCO}_3} \quad (14)$$

したがって、

$$\begin{aligned} K_{12}/K_{11} &= (X_{\text{Ln}_{2/3}\text{CO}_3} / X_{\text{CaCO}_3}) / (m_{\text{Ln}}^{2/3} / m_{\text{Ca}}) \\ &= (2/3)(X_{\text{Ln}} / X_{\text{CaCO}_3}) / (m_{\text{Ln}}^{2/3} / m_{\text{Ca}}) \\ &= (2/3)(X_{\text{Ln}} / X_{\text{CaCO}_3}) / \{m_{\text{Ln}} / (m_{\text{Ln}}^{1/3} m_{\text{Ca}})\} \\ &= (2/3)m_{\text{Ln}}^{1/3} K_d' \end{aligned} \quad (15)$$

したがって、

$$\log K_d' = -(1/3)\log m_{\text{Ln}} + \log(K_{12}/K_{11}) - 2/3 \quad (16)$$

したがって、 $\log K_d' - \log m_{\text{Ln}}$  図で傾きは  $-1/3$  である。し  
かし、この図で実験値から求められる傾きは  $-0.63$  であり  
(Fig.2),  $-1/3$  とは異なる。

以上の実験値と理論値のずれを起こす要因として、イオ  
ン強度、錯体の組成、固溶体の理想性からのずれ、pH,  $f_{\text{CO}_2}$ ,  
反応速度、拡散速度が考えられる。

一方、Rimstidt et al. [7]は、実験分配係数 ( $K_d'$ ) と希土  
類炭酸塩の溶解度積比との間に以下の正の関係があるこ

とを導いた.

$$\log K_d'' = 1.84(\pm 0.21)(\log K_{MCO_3} / K_{Ln_2(CO_3)_3})^{1/3} - 1.56(\pm 0.53) \quad (17)$$

ここで, M: Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>.  
または,

$$K_d'' = 0.028(K_{MCO_3} / K_{Ln_2(CO_3)_3})^{1/3} \quad (18)$$

なお, K<sub>d</sub>''は分配係数ではあるが以下で定義され, 本総説で用いている分配係数とは異なる.

$$K_d'' = (K_{MCO_3} / K_{Ln_2(CO_3)_3})^{2/3} (\gamma_{Ln} / \gamma_M) (\exp(-\Delta\mu / RT)) \quad (19)$$

ここで,  $\mu$ : 希土類元素炭酸塩固溶体—水溶液間の Ln<sup>3+</sup> と M<sup>2+</sup>に関するイオン交換反応化学ポテンシャル.

Rimstidt et al. [7]は, 化学平衡論をもとに分配係数と溶解度積比との関係の導き, この結果と(17), (18)とはずれがみられることを述べ, このずれの原因として拡散速度による影響を考えている. これについては以下の3.2で詳しく述べる.

### 3.2 理論と実験のずれの要因

以下では, 上述の理論と実験のずれの原因について考える. ここでは, 固溶体の理想性からのずれ, 反応速度, 拡散の影響についての考察を行う.

#### 3.2.1 反応速度, 拡散速度の影響

Rimstidt et al. (1998) [7]は, 炭酸塩—水溶液間の微量元素に関する分配係数をまとめ, 溶解度積の比とこの分配係数との間に規則的關係を見出した (Fig.1). ところで, Fig.1は2+イオンについての分配係数をまとめたものであり, 3+イオンをとる希土類元素の分配とは異なる. そこで, 以下では, 2+イオンの分配係数と溶解度積との関係を導びく. このイオン交換反応は以下で表される.



ここで, AM, BM: 固溶体, (A,B)MのAM, BM成分. イオンA, Bの電荷は省略した.

(20)式の平衡定数 (K<sub>20</sub>) は, 以下で表される.

$$K_{20} = (a_{BM}a_A) / (a_{AM}a_B) \quad (21)$$

$$= (\gamma_{BM}X_{BM}\gamma_{AM}m_A) / (\gamma_{AM}X_{AM}\gamma_{BM}m_B) \quad (22)$$

ここで,  $\gamma$ : 活量係数, X: モル分率, m: 重量モル濃度.

分配係数 (K<sub>d</sub>) は,

$$K_d = (X_{BM} / X_{AM}) / (m_B / m_A) \quad (23)$$

であるので, 分配係数 K<sub>d</sub> と平衡定数 K<sub>20</sub> との関係は,

$$K_{20} = \phi K_d \quad (24)$$

ここで,  $\phi = (\gamma_{BM}\gamma_A) / (\gamma_{AM}\gamma_B)$ .

ところで, 端成分 AM, BM の溶解反応は以下で表される.



(25), (26)に対する平衡定数は, K<sub>25</sub> = (a<sub>A</sub>a<sub>M</sub>) / a<sub>AM</sub>, K<sub>26</sub> = (a<sub>B</sub>a<sub>M</sub>) / a<sub>BM</sub> で, AM, BM を端成分とすると, a<sub>AM</sub> = 1, a<sub>BM</sub> = 1 であり, K<sub>25</sub> = a<sub>A</sub>a<sub>M</sub>, K<sub>26</sub> = a<sub>B</sub>a<sub>M</sub> となり, これらはイオン活量積である. また, K<sub>spA</sub> = m<sub>AM</sub>m<sub>M</sub>, K<sub>spB</sub> = m<sub>BM</sub>m<sub>M</sub> は溶解度積である.

以上より,

$$K_{25} / K_{26} = K_{20} = \phi K_d \quad (27)$$

したがって,

$$\log(K_{25} / K_{26}) = \log K_{20} = \log K_d + \log \phi \quad (28)$$

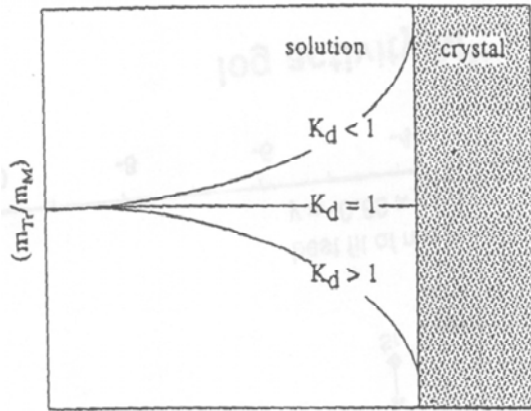
これより, K<sub>d</sub>が平衡値であり,  $\phi=1$  ならば, 実験値は溶解度積比と 1:1 の関係にあり, K<sub>d</sub>と溶解度積比は同じ値をとるはずである. しかし, 実験値はこの線からかなり離れ, 実験値と理論値の一致はみられない (Fig.1). 実験値は菱面体晶系炭酸塩 (Cd, Zn, Cu, Mn 等) に対して, K<sub>d</sub>と溶解度積比との正の関係がみられ, この関係は以下で表される[7].

$$K_d = 1.6(K_{MCO_3} / K_{TrCO_3})^{0.57} \text{ (カルサイト)} \quad (29)$$

$$K_d = 4.1(K_{MCO_3} / K_{TrCO_3})^{0.57} \text{ (シデライト)} \quad (30)$$

ここで, K<sub>MCO<sub>3</sub></sub>: 主成分炭酸塩 (MCO<sub>3</sub>) の溶解度積 (ここで, M: Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>), K<sub>TrCO<sub>3</sub></sub>: 微量成分炭酸塩 (TrCO<sub>3</sub>) の溶解度積 (ここで, Tr: +2 価の陽イオン) である.

この解釈として, Rimstidt et al. (1998) [7]は, 水溶液からの鉱物生成速度と, 鉱物表面近くでのイオンの拡散の兼ねあいで実験的分配係数が異なると考えた. 分配係数が 1 より大きい場合と小さい場合で, 結晶表面からの距離により水溶液中の元素濃度分布が異なる (Fig.3). 実験で求まる水溶液の濃度は, 結晶表面近くのものではなく, バルク



**Fig.3 Relationship between  $(m_T/m_M)$  at the surface of a growing crystal and  $K_d$ . If  $K_d > 1$ , the trace element is incorporated into the crystal faster than the major element, so the  $(m_T/m_M)$  value in the solution adjacent to the crystal face is lower than that in the bulk solution. If  $K_d < 1$ , the major element is incorporated into the crystal faster than the trace element, so the  $(m_T/m_M)$  value in the solution adjacent to the crystal face is higher than that in the bulk solution. If  $K_d = 1$ , the trace element is incorporated into the crystal at the same rate as the major element, so the  $(m_T/m_M)$  value in the solution adjacent to the crystal face is the same as in the bulk solution.**

溶液濃度であるから、実験的分配係数は平衡値からずれ、1に近づく。

この Rimstidt et al. (1998) [7]の研究により鉱物-水溶液間の元素分配を決める要因として、沈澱速度、拡散速度が重要であることが示唆され、炭酸塩に関する分配係数と溶解度積との間に一定の関係があることが明らかにされた。したがって、実験で求まっていない元素の分配係数を予測することも可能であると考えられた[7]。しかしながら、平衡値からのずれの程度は結晶-水溶液比により異なるので、実験によって異なるはずである。また、このようなアプローチが天然の条件に対して当てはまるかどうかはわからない。水溶液中での鉱物表面近くでの拡散と沈澱メカニズムが影響を与える場合は、応用が可能であるが、他の物質移動メカニズムが効く場合は規則性を見出すことは難しいであろう。例えば、流動速度が影響を与える場合は、上の Rimstidt et al. (1998) [7]の関係は使えない。

### 3.2.2 固溶体の熱力学に関する研究

次に  $\phi$  の  $K_d$  に対する影響について考える。  $\phi$  はイオンと固溶体成分の活量係数の関数として表される。以下では、固溶体の熱力学に関するこれまでの研究例を紹介する。

イオン交換反応ギブスエネルギーは、  $G_{ex} = G_{reaction} + G_{elastic}$  である。ここで、  $G_{reaction}$  は反応ギブスエネルギー、  $G_{elastic}$  は弾性歪みエネルギーである。したがって、このイオン交換反応ギブスエネルギー ( $G_{ex}$ ) は、反応のギブス

エネルギーとともに、弾性歪みエネルギー ( $G_{elastic}$ ) がわからないと求められない。この弾性歪みエネルギーと分配係数の関係は、Nagasawa (1966) [8]により初めて指摘された。Nagasawa (1966) [8]は弾性体モデルを用い、  $\log K_d$  と  $-(r_0-r)^2/r_0^2$  (ここで、  $r_0$ : 主元素イオンのイオン半径、  $r$ : 微量元素イオンのイオン半径) は線形関係にあることを導いた。この長沢理論は、マグマ-斑晶、熱水-鉱物間の分配に適用された[9, 10]。しかし、低温の水溶液から沈澱した鉱物に対する研究は今までにほとんどなされていない。

この弾性体モデルについて、近年、マグマ-結晶間[10]、および水溶液-結晶間の分配[11]に対して理論的考察と実験的研究がなされた。例えば、Gnanapragasam and Lewis (1995) [11]は、カルサイト-水溶液、石膏-水溶液間の Ra の分配係数 ( $K_d$ ) を以下の理論式をもとに導き、実験値の説明をした。

$$-RT \ln K_d = 0.2G_{ex}^{\circ} + 0.2G_{elastic} - 2.3 \quad (31)$$

ここで、  $G_{ex}^{\circ}$ : イオン交換反応ギブスエネルギー、  $G_{elastic}$ : 弾性歪みエネルギー。

Gnanapragasam and Lewis (1995) [11]は、弾性歪みエネルギーを以下の式より求めた。

$$G_{elastic} = 4\pi EN_0 m_i [(r_i - r_m)^2 / r_m^2] r_m^3 \times \{ (1 + \mu) + 2(1 - 2\mu)(r_i / r_m)^3 / \{ (1 + \mu) + 2(1 - 2\mu)(r_i / r_m)^3 \}^2 \} \quad (32)$$

ここで、  $E$ : ヤング率、  $N_0$ : アボガドロ数、  $m_i$ : 固溶体中の微量元素イオンのモル分率、  $r_i$ : 微量元素イオンの結晶イオン半径、  $r_m$ : 主元素イオンの結晶イオン半径、  $\mu$ : ポアソン比。

したがって、さまざまな結晶の物性値 (ポアソン比、ヤング率) が求めれば、弾性歪みエネルギーが求まり、分配係数を求めることが可能である。しかし、(32)式は、以下の3つの仮定が成り立つ場合のみ成り立つことに注意しなくてはならない。

- (1) 固溶体は均一立方連続体でヤング率、ポアソン比が結晶集合体で同一である。
- (2) 微量元素端成分が、固溶体の弾性的性質と同じである。
- (3) カチオンは、6配位のイオン半径を持った球体と仮定される。

ところで、(31)は以下のようなになる。

$$-RT \ln K_d = -0.2RT \ln K + 0.2G_{elastic} - 2.3 \quad (33)$$

$$\log K_d = 0.2 \log K - 0.085G_{elastic} / T + 1 \quad (34)$$

この  $K$  は、  $AM + B = BM + A$  に対する平衡定数で、

$$\begin{aligned}
 K &= a_{BM} a_A / a_{AM} a_B = \gamma_{BM} X_{BM} \gamma_A m_A / \gamma_{AM} X_{AM} \gamma_B m_B \\
 &= (\gamma_{BM} X_{BM} \gamma_A / \gamma_{AM} X_{AM} \gamma_B) (m_A m_{CO_3^{2-}} / m_B m_{CO_3^{2-}}) \\
 &= (\gamma_{BM} X_{BM} \gamma_A / \gamma_{AM} X_{AM} \gamma_B) (K_{SPA} / K_{SPB}) = \phi (K_{SPA} / K_{SPB})
 \end{aligned}
 \tag{35}$$

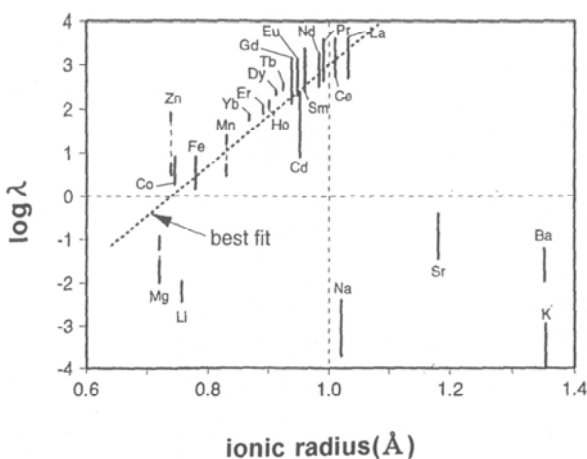
したがって、

$$\log K_d = 0.2 \log (K_{SPA} / K_{SPB}) + 0.2 \log \phi - 0.085 G_{elastic} / T + 1
 \tag{36}$$

であり、理論的には、 $\log K_d - \log (K_{SPA} / K_{SPB})$  図上で、傾きは 0.2 になるはずである。しかしながら、Rimstidt et al. (1998) [7] の導いた炭酸塩の微量元素 (2+イオン) の分配に対する傾きは 0.57 であり、傾きが一致しない。この原因として、イオンにより、この溶解度積以外の項 (イオン半径、ポアソン比、ヤング率、活量係数) が異なる点等があげられるが、この不一致の原因ははっきりしていない。

### 3.2.3 イオン半径と分配係数

Fig. 4 には、イオン半径と  $K_d$  との関係をまとめた。Nagasawa (1966) [8] や Gnanapragasam and Lewis (1995) [11] の式 (28式) でも明らかのように、分配係数はイオン半径と密接な関係にあり、この関係は Nagasawa (1966) [8] 等により導かれた弾性体理論により説明が可能である。これより、上でも述べたように、Rimstidt et al. (1998) [7] の経験則や希土類元素の分配係数について、反応速度や拡散速度といったメカニズムではなく、弾性体理論によって説明できる可能性がある。しかし、その為には希土類元素炭酸塩化合物等の物性値 (ヤング率、ポアソン比等) の取得が必要である。



**Fig.4** Graphical representation of partition coefficient in calcite as a function of the ionic radius of the coprecipitated ions [6]. The bar represent ranges defined by experimental data from various sources (Table 1). The best fit line was calculated excluding the data for Mg, Li, Na and all cations with radius exceeding 1.1Å [6].

弾性体理論では、イオン半径- $K_d$  図で電荷が小さい程パラボラの翼の広がりが大きくなる[12]. この関係については、マグマ-結晶系で明らかにされている[12]. しかし、水溶液-結晶系についての検討は成されていない。そこで、これについて、水溶液-炭酸塩系の元素分配の検討を試みた。Fig.4 より、この広がり、アルカリ元素 (+1) > アルカリ土類元素 (+2), 重金属元素 (+2) > 希土類元素 (+3) であり、水溶液系においてもこの理論が成り立っている可能性があり、今後の詳しい検討を要する。

### 4 分配係数の廃棄物処分問題への応用

浅地層や深地層に廃棄物を処分したり、汚染物質を廃棄すると、地下水により有害汚染物質が運搬され環境汚染が広がる。この移行のされ方は、地下水と土壌、岩石、生物との相互作用により決まる。これらの相互作用には、鉱物表面への吸着、鉱物の無機および微生物による溶解反応、沈殿反応、イオン交換反応、バイオミネラリゼーション等がある。有害汚染物質は、一般に微量成分であるために、鉱物の結晶化により結晶中に取り込まれ、固溶体を形成することが多い。この固溶体が生成されれば、有害汚染物質は移動しにくくなる。

ここで述べたように、Rimstidt et al. (1998) [7] の研究が正しければ、さまざまな元素の炭酸塩への分配を予測することが可能である。しかしこの方法については、上で述べたような問題があり、Gnanapragasam and Lewis (1995) [11] 等による方法に基づく再検討が必要である。実験的および理論的研究に裏付けられた分配係数をもとにして、炭酸塩や硫酸塩等の生成している土壌や岩石、および地下水での微量元素プロファイルを計算で求め、実測値と比較することが重要である。例えば、ここで述べたように、希土類元素、ウラン、トリウムは、炭酸塩に取り込まれやすいので、これらを考慮した元素の移行遅延に関する解析が必要である。Rimstidt et al. (1998) [7] は、簡単なレイリー分別しか取り上げていないが、この分配係数を用いた反応 (この場合は交換反応) -流動モデル[13]に基づく計算ができる。また、放射性 Ra ( $^{226}\text{Ra}$ ) は放射性廃棄物体より放出され、これらは炭酸塩、硫酸塩中に取り込まれる。放射性核種の化学アナログ元素として重要な希土類元素は、燐酸塩、炭酸塩、硫酸塩中に取り込まれやすい[14].

このような有害汚染物質の地下での挙動に関しては、従来は、汚染物質の吸着と地下水流動による移行に関する研究がほとんどである。しかしながら、放射性廃棄物からの放射性核種の挙動を初めとして、多くの有害汚染物質について、今後は短期的予測のみならず長期的予測が必要不可欠である。その場合、鉱物の生成に伴う鉱物中への有害汚染物質の取り込みのメカニズム (分配、共沈、沈殿等) が明らかにされなければいけない。

## 謝辞

本論文に関し、多くのコメントを頂いた匿名の査読者に深く感謝致します。

## 参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性, 分冊 3, JNCTN1400, 99-023 (1999).
- [2] Goldschmidt, B.: Etude du fractionnement part cristallisation mixte a laide des radioelem ents. *Ann. Chim. (Paris)*, **B**, 88-173 (1940).
- [3] Doener, H. A. and Hoskins, W. M.: Coprecipitation of radium and barium sulfates. *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 662-675 (1925).
- [4] 鹿園直建: 水溶液－無機・生体鉱物間微量元素分配とその環境問題への応用. *岩石鉱物科学*, **31**, 197-207 (2002).
- [5] Curti, E.: Coprecipitation of radionuclides; basic concepts, literature review and first applications. PSI-Report 97-10, Paul Scherrer Institut, Villigen Switzerland. Also published as Nagra Technical Report NTB 97-08 by the National cooperative for the Disposal of Radioactive Waste (Nagra), Wettingen, Switzerland (1997).
- [6] Curti, E.: Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Applied Geochem.*, **14**, 433-445 (1999).
- [7] Rimstidt, J. D., Balog, A. and Webb, J.: Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1851-1863, 1998.
- [8] Nagasawa, H.: Trace element partition coefficient in ionic crystals. *Science*, **152**, 767 (1966).
- [9] Morgan, J. W. and Wandless, G. A.: Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 973-980 (1980).
- [10] Bludy, J. and Wood, B.: Prediction of crystal melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*, **372**, 452-454 (1994).
- [11] Gnanapragasam, E. and Lewis, B.: Elastic strain energy and the distribution coefficient of radium in solid solutions with calcium salts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 5103-5111 (1995).
- [12] Wood, B. J.: The principles controlling trace element partitioning in igneous processes. *Geochim. Cosmochim. Acta, Special Supplement, Abstracts of the 13th Annual V. M. Goldschmidt*, A3.
- [13] 鹿園直建, 藤本光一郎: 珪酸塩鉱物の水溶液に対する溶解速度－実験値とフィールド値の比較と流動・溶解カイネティックモデルによる地下水組成の解釈－.

地球化学, **30**, 91-97 (1996).

- [14] Ohnuki, T., Isobe, H., Murakami, T., Yamamoto, S., Aoki, Y. and Naramoto, H.: Sorption mechanism of europium by apatite using Rutherford Backscattering spectroscopy and resonant nuclear reaction analysis. *J. Nuclear Sci. Tech.*, **34**, 58-62 (1997).

