

炭酸塩による放射性核種の収着に関する研究

—研究の現状と課題—

金井 豊*

(2006年9月12日受付, 2006年11月26日受理)

Study on sorption of radioactive nuclides by carbonates —present and future researches—

Yutaka KANAI*

* Geological Survey of Japan, AIST, Central 7,
1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

Studies on sorption/adsorption behavior of radioactive nuclides by carbonates in the environment including the experimental methods and the partition coefficients are reviewed, and the future necessary researches for the geological disposal of high level radioactive waste are shown. The ubiquitous carbonates are expected to sorb and retain the leached nuclides. The partition coefficient is an important value for the sorption - inclusion process of element into the carbonate crystal. It is calculated by two ways; empirically and thermodynamically, however, they are quite different. As the former depends on the physicochemical parameters such as precipitation rate and temperature, etc., the relationships between the empirical partition coefficient and the physicochemical parameters should be clarified. Furthermore, the data for fission product elements and actinides should also be collected systematically because they are insufficiently reported.

Key words: review, carbonate, radioactive nuclide, sorption

1. はじめに

原子力施設等から排出される高レベル放射性廃棄物の地層処分(地層処分)は、2000年に「特定放射性廃棄物の最終処分に関する法律」(いわゆる「特廃法」)が制定されて、現実味を帯びてきている。この重大な事業に対し、我々地球化学者も無関心ではすまされなくなってきた。この事業においては、科学の最先端の技術・知識を駆使して最善を尽くすことが求められている。

地層処分では放射性廃棄物を地下300 m以深に設置し、核種の流出を人工的な措置により防ぐ人工バ

リアと天然環境を利用した天然バリアから構成される多重バリアシステムにより、その安全性を確保することとなる。地層処分における安全の妥当性を判断する安全性評価は、適切なシナリオに基づき人間とその生活環境が受けると想定される線量評価によってなされる。現時点で想定されるシナリオには、天然現象や人間活動によって放射性核種が生活環境にもたらされるという「接近シナリオ」と、漏出した核種が地下水の移行に伴ってもたらされるという「地下水シナリオ」とがあり、後者の場合、地下水流路となる水みちの存在と、岩石—地下水の固液反応プロセスが核種移行に関わる重要な因子の一つとなっている。放射性核種が固相を形成して移行遅延となるか、溶解・移行していくかは大きな問題であり、そのためのモデルが重要となる。溶解・収着反応モデルでは、それぞれの核種に

* 産業技術総合研究所深部地質環境研究センター
〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1
つくば中央第7事業所

関わる溶解度制限固相の反応をモデルに組み込む必要があり、廃棄物の近傍域の外側に位置する遠方域（ファーフィールド）では核種の濃度は低濃度であることから、溶解度制限固相の化学形を限定しにくく、純粋な固体を形成して固定化するよりは、吸着や共沈等の収着によって遅延されるメカニズムの方が重要性は高いと推定される。その場合、環境中に比較的多量にまた普遍的に存在する鉄水和物や炭酸塩は有効な遅延効果を発揮すると期待されている（Hsi and Langmuir, 1985; Casas *et al.*, 1994; Curti, 1999; Naveau *et al.*, 2005; 鹿園・小川, 2006）。特に炭酸塩は、地下水中には炭酸イオンが地表水よりも高濃度で含有されているため、ubiquitousな成分としてその存在を考慮する必要がある。

一般的な炭酸塩としては、主として炭酸イオンとカルシウムイオンとが結合して生成する炭酸カルシウムが想定される。両者の溶解度積は25°Cで $(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-9} (\text{M/L})^2$ や $(4-5) \times 10^{-9} (\text{M/L})^2$ 等（Nancollas and Reddy, 1971）、比較的小さく水に不溶なため容易に固体として沈澱する。すなわち、炭酸イオンは雨水が空気に触れながら地下に浸透する間に増大し、カルシウムイオンも岩石の溶解等で普遍的に存在するので、条件が整えば岩石中の空隙をはじめ、あらゆる場所に沈澱が形成される。それ故に、放射性廃棄物の核種移行に関わる地下水シナリオを考えた場合、地層中の炭酸塩の形成とそれに伴う放射性核種の収着・溶解のメカニズムを明らかにすることは重要である。

炭酸塩については、既に北野（1990）が様々な観点から詳細に成書にまとめており、関連する総説や特集号も幾つか書かれている（例えば、月刊地球, No.181; 195; 197; 226; 松本, 2001; 川幡・鈴木, 2004; 大出・吉村, 2006等）。しかし、それらは主として炭酸塩の産状や性状、生物サンゴについてであり、放射性廃棄物の地層処分に関連して書かれておらず、廃棄物と炭酸塩固溶体の分配係数に関する理論的検討がなされているにすぎない（鹿園・小川, 2006）。そこで、本論文では炭酸塩に対する理解を深め、その形成とそれによる放射性核種の収着に関する研究を整理し、今後の研究を進める上で必要となる課題を検討した。

2. 炭酸塩の種類と環境指標としての有用性

一般に炭酸塩といった場合には、炭酸カルシウムを指す場合が多い。天然では方解石（カルサイト：calcite）、あられ石（アラゴナイト：aragonite）である

が、不純物としてマグネシウムが入ることもあり、Ca:Mg=1:1の複塩がドロマイト（dolomite）である。プロトドロマイト（protodolomite）と呼ばれる物も存在する（Ohde and Kitano, 1981; 北野, 1990）。結晶形は、カルサイトが六方晶系 octahedral（6配位）、アラゴナイトが斜方晶系（9配位）であり、六方晶系のファーテライト（バテライト：vaterite）もあるが、天然では見いだされない。どのような結晶形となるかは、母液の化学組成（無機・有機を含む共存不純物の種類や濃度）、温度、生成速度などが影響するとされ、実験系では攪拌の有無も影響する（北野, 1990; 2004）。すなわち、マグネシウム、銅、亜鉛イオンなどが少量共存するとアラゴナイト形の、多量だとカルサイト形の沈澱を形成しやすく、逆にバリウム、鉛イオンやアルカリ金属イオン等は少量だとカルサイト形の、多量だとアラゴナイト形の炭酸カルシウムを形成しやすい。硫酸根はアラゴナイト形の、フッ化物、塩化物、臭化物、リン酸、ホウ酸、ケイ酸イオン等はカルサイト形の沈澱を形成しやすくする。また、生成速度が大きいとアラゴナイト形を形成しやすい傾向にある。このような結晶形の相違は、炭酸塩の安定性や核種の収着性にも影響を及ぼし、重要な意味を持つ。

一方、天然の炭酸塩には、珊瑚や貝殻に代表されるような生物起源のもの、無機炭酸塩とがある。珊瑚は、生物活動によってその骨格を形成するので、周囲の環境に影響を受ける。このため、その化学組成・同位体組成等が過去の環境の指標となる可能性について多くの研究がなされてきている（例えば、鈴木・川幡, 1998; 渡邊, 2004等）。一例として、珊瑚の骨格を形成するアラゴナイトではカルシウム部位を他の2価の金属陽イオンが置換して取り込んでいるが、その量は回りの温度・金属濃度等に依存している。このことから、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、カドミウム、マンガン、鉛、ウラン等が指標として検討された（Shen and Boyle, 1988; 岡井, 1998）。ウランについては、U/Ca比が海水温の指標として（Shen and Dunbar, 1995; Min *et al.*, 1995）、また、pHやアルカリ度にも敏感であることが示されている（Min *et al.*, 1995）。生物体が生成するアラゴナイトの酸素同位体比は無機炭酸カルシウムのそれとは異なるものの、温度変化の傾斜は保たれるという（Watanabe *et al.*, 2002）。一方、無機炭酸石灰岩についての環境指標としての有効性確認もなされてお

り、石灰岩と海水の希土類元素のパターンの類似性はその影響を強く示唆している (Tanaka *et al.*, 2003; 2004; 田中, 2005)。また、希土類元素の中で溶存セリウム濃度は酸化還元状態を強く反映するため、過去の酸化還元環境復元に有効である (Fleet, 1984)。これらの研究は、いずれも微量元素の分配がその条件下で一定という仮定に基づいている。

このような天然の炭酸塩で、不純物である微量元素がどのような形で存在しているのか、正確な分配係数の値はどのようになっているかが重要となる。と同時に、自然界での吸着・沈澱反応が、平衡状態で進んでいるのか、非平衡状態で反応が進んでいるのか、また、もし後者ならば反応速度の影響等を明らかにする必要がある。実験室で求められた分配係数は、非平衡状態の実験であることが多いからである (McIntire, 1963; Lorens, 1981)。

3. 炭酸塩の合成・沈澱生成法

炭酸塩の合成法には様々な手法があり、条件によって生成する結晶形や速度、微量元素の分配係数までが変わってくる。条件の一つとして生成速度を制御する方法は、炭酸塩の沈澱に伴う微量元素の吸着・分配係数を求めると同時に、生成速度の影響を把握するための有効な手段の一つである。ここではその幾つかの方法を以下に示す。

- (1) **Free drift** 法は、炭酸ガスの添加・脱ガスによって pH を変化させて炭酸塩を生成させる方法である (Kitano and Oomori, 1971; 北野, 1990; Meece and Benninger, 1993; Terakado and Masuda, 1988等)。北野 (1990) は炭酸カルシウムを合成するのに、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ の反応を用い、以下のように行った。炭酸カルシウム粉末を攪拌しながら懸濁させ、これに二酸化炭素ガスを通して上記の逆反応で重炭酸カルシウムとして溶かし込む。濾別した液を母液とし、静置または攪拌して二酸化炭素を放出させて上記反応を進行させて結晶を得る。この方法は均質沈澱反応で再現性のある沈澱が得られるため、米国のあるグループから基礎研究に最適との評価を受け、「The Kitano's Precipitation Reaction」とも呼ばれたという (北野, 2004)。
- (2) 変更 **Free drift** 法は、塩化カルシウム—塩化アンモニウム溶液をいれた密閉容器のスペースに固体の炭酸アンモニウムを置くことで、定常的分解で

生じたアンモニアガスと二酸化炭素により pH とアルカリ度を上昇させて、器壁に結晶を生じさせる (Paquette and Reeder, 1995; Reeder *et al.*, 2001)。pH はほぼ一定であったが、カルシウム濃度は低下した。単結晶を得るのに有効である。

- (3) 過飽和の炭酸カルシウム溶液に種結晶を入れ、カルシウム濃度と水素イオン濃度をモニターしながら結晶を成長させる方法では、カルサイトの沈澱速度定数 (k) について、以下のように表すことができる (Nancollas and Reddy, 1971)。

$$d[\text{Ca}^{2+}]/dt = -kS([\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - K_{sp}/f) \quad (1)$$

[] : 溶液中モル濃度

k : カルサイト結晶生成速度定数

S : 種結晶の表面積

K_{sp} : カルサイトの溶解度積

f : Ca^{2+} と CO_3^{2-} の活動度係数

上式は $(d[\text{Ca}^{2+}]/dt)$ と $([\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] - K_{sp}/f)$

とが傾き $-kS$ の直線関係にあることを示し、実測のカルシウム濃度と pH から計算されたアルカリ度から、速度や速度定数を計算する。

- (4) Lorens (1981) は、Nancollas and Reddy (1971) の考えを一步進め、カルシウムイオンと炭酸イオンとが一定で結晶表面積が大きく変わらなければ結晶成長速度は一定であることから、沈澱量が少なければカルシウムイオンは一定と見なして pH-stat (Morse, 1974) を使用して炭酸イオン濃度を保ち、結晶成長速度の実験を行った。150 ml の 0.69 M 塩化ナトリウム溶液と 10 mM 塩化カルシウム溶液の混合液 (25°C) に炭酸水素ナトリウム溶液の量を変えて加えアルカリ度を変えた。各実験の P_{CO_2} は窒素ガスで調整した。0.05 M 炭酸ナトリウム溶液を添加して pH をモニターしながら沈澱を作成し、種結晶を入れてからの添加速度で反応速度を調整した。 P_{CO_2} とアルカリ度を変えて過飽和度を変化させた。Kazmierczak *et al.* (1982) も 0.05 M の水酸化カリウム溶液を添加する pH-stat で実験を行っている。
- (5) pH とカルシウム濃度を一定に保つ **constant composition** 法では、塩化カルシウム溶液と炭酸水素ナトリウム溶液とで注意深く過飽和にして pH を調整し、結晶を加えて pH とカルシウム濃度を一定に保つよう塩化カルシウム溶液と炭酸ナトリウム+炭酸水素ナトリウム混合溶液とを 2 つのビュレットを用い沈澱量に見合った量と速さで

加える (Nancollas *et al.*, 1981; Kazmierczak *et al.*, 1982)。滴下する炭酸は同 pH で2倍の濃度で、カルシウムも2倍の濃度となる。結晶成長の速さは、滴定液の添加量から見積もっている。反応中のイオンの活動度が一定となるよう注意深く実験がなされ、pH-stat 実験よりも高い過飽和度での実験が可能であったという。この場合のカルサイトの沈澱速度定数(k)については、以下のように表すことができる (Nancollas *et al.*, 1981; Kazmierczak *et al.*, 1982)。

$$\begin{aligned} d(\text{Ca}^{2+})/dt &= -k S \{[(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})]^{1/2} - K_{sp}^0\}^2 \\ &= -k S \Delta^2 \end{aligned} \quad (2)$$

() : 溶液中イオンの活動度

k : カルサイト結晶生成速度定数

S : 種結晶の表面積

K_{sp}^0 : カルサイトの熱力学的溶解度積

- (6) pH と P_{CO_2} とを一定として反応液の化学組成を一定に保つ chem-stat 法では, Mucci and Morse (1983) や Zhong and Mucci (1989) がカルシウムイオンと炭酸イオンとが一定に保たれるよう2つのシリンジを用い一定速度で反応槽に注入した (constant disequilibrium seeded growth technique)。Mucci and Morse (1983) では, P_{CO_2} を一定にするため, 沈澱中は一定組成 (0.310%) の二酸化炭素—窒素ガスをバブリングした。また, pH を一定にするため, 炭酸水素ナトリウム—炭酸ナトリウム混合液を添加した。この両者の滴定液は, 反応液組成と沈澱を補償する分のカルシウム及びアルカリ度分を考慮した組成である。結晶を破碎することのないよう上部のモーターでプロペラを攪拌させるシステムをつけた450 ml のガラス製反応容器 (25°C) に約350 ml の過飽和溶液を入れ, 一定量の種結晶を入れると同時にシリンジポンプを稼働して, 注入量と pH とをモニターしながら滴定液を注入した。注入量と種結晶の量を変化させることで, 広範囲の沈澱速度を得ることができる。0.2~0.7ミリモルの炭酸塩が沈澱したら, 0.4 μm のヌクレオポアフィルターでろ過し, 110°C で2日乾燥して沈澱を得ている。炭酸塩の沈澱量は, 反応液の化学組成を一定に保つために添加した滴定液量から計算された。
- (7) 蒸発法 (evaporation method) は, 水分を蒸発させて結晶生成をさせると同時に消費されたカルシウムイオンを補充液で供給して過飽和状態を保

つ方法である (Terakado and Taniguchi, 2006)。本法での利点は, 母液の化学組成の幅が広く天然の状態に近似できること, 温度や P_{CO_2} を制御可能であること, 遅い成長速度でも実験可能であること等があげられ, 分配係数の相対誤差は5%以下と見積もられている。

- (8) カルシウム濃度を一定に保ちつつ一定速度で結晶を成長させる constant addition 法として, Zhong and Mucci (1993; 1995) は以下の操作を行った。250 ml の反応槽に秤量した種結晶を入れ, カルサイト過飽和の溶液を一定速度で添加して結晶成長させた。 P_{CO_2} を一定に保つためと混合のためにガスをバブリングさせている。この方法は, Chou and Wollast (1984) や Chou *et al.* (1989) が実験で使用している fluidized bed reactor が定常状態での反応であることにヒントを得たという。定常状態での沈澱速度 (R) は,

$$R = I \times (Ac_0 - Ac_s) / (2 SW) \times 1000 \quad (3)$$

I : 反応液の供給速度

Ac_0 : 供給溶液の炭酸アルカリ度の当量

Ac_s : 反応溶液の炭酸アルカリ度の当量

S : 種結晶の比表面積

W : 最初の種結晶の重量

で与えられる。Reeder *et al.* (2000) や Tanaka *et al.* (2004) もこの方法を採用している。Tanaka *et al.* (2004) は, 前もって過飽和の注入液 (自発沈澱を避けるため5°C に保つ) を一定速度 (0.31 ml/m) で反応容器に加え, 1%二酸化炭素ガスのバブリングとスターラーで攪拌している (Fig. 1 参照)。実験の始めに, 反応容器に約1g の精粋

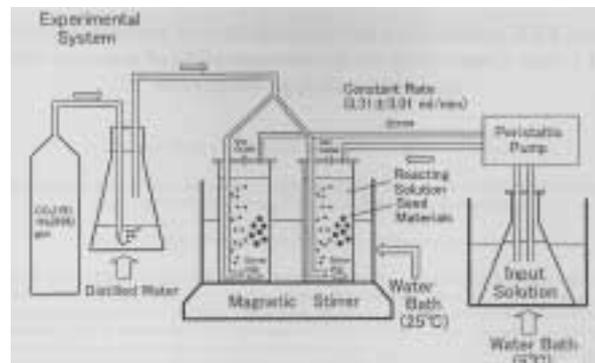


Fig. 1 An example of experimental system for “constant addition method”. (after Tanaka *et al.*, 2004; with permission from the Geochemical Society of Japan)

した種結晶の炭酸カルシウムをかき混ぜるための最低限の反応溶液 (200 ml) を入れ, 反応容器に1 Lの反応液が入ったらポンプを止める。反応液の pH を計測後, 成長した結晶と溶液は0.40 μm のメンブランフィルターで分離した。各実験の run の前後で注入液のカルシウムと微量元素濃度を確認した。

- (9) Reeder *et al.* (2000; 2001) は, ウランをカルサイト中にドーブするために, Zhong and Mucci (1993) の constant addition method を一部変更した。10 mM 塩化カルシウム溶液と10 mM 炭酸水素ナトリウム溶液とをデュアルシリンジポンプを用いて一定速度で反応容器に送り, 攪拌しながら空気をバブリングして混合した。塩化ナトリウムでイオン強度を調節した溶液の pH は, 始め上昇した後8.1~8.2に下げた実験中は一定に保たれた。pH が一定した後に硝酸ウラニル溶液 (最終的に50 μM 濃度) が加えられ, 塩化カルシウム溶液のシリンジはカルサイト沈澱に伴って取り込まれるウランを補う量を計算されたウランを含む塩化カルシウム溶液のシリンジに取り替えて行われた。飽和度は1.4~1.5で微小カルサイト結晶を生成させたが, ウランに関しては不飽和である。

以上のような結晶合成法を総じて眺めると, 自発沈澱による結晶生成法 (spontaneous precipitation) は, 実験が容易である利点を有するが, 濃度等の反応環境が時間とともに変化する欠点がある。一方, 種結晶成長法では, 固相表面に成長していくフィールドでの実態により近い状況での結晶成長であり, また, 成長表面の形態や面積等の情報も制御しやすい利点を有している。

また, 結晶成長は溶液との非平衡状態であり, 過飽和度とかイオン濃度等の条件変化, 反応速度・結晶成長速度・沈澱速度などを検討するには, 定常状態として組成を一定に保った方が好ましく, その点では chemo-stat 法や constant addition technique は優れた方法であるが, chemo-stat 法では滴下液の組成をあらかじめ計算し調製するなど実験的な複雑さ, 煩雑さも伴う。また, constant addition technique は, 反応速度が極端に小さかったり大きかったりすると適用困難であるが, chemo-stat のような組成を一定に保つための濃度計算が不要となる利点がある。現状で

は様々な手法で得られた分配係数が報告され一様に議論されているが, 生成条件や手法間での系統的な差について比較検討を進める必要がある。

4. 分配係数とは

分配係数は物理定数のような不変の定数ではなく, 共沈過程のモデルによって2種類の定義がある。一つは化学熱力学法則に基づく固溶体モデルから算出されるもので, もう一つは現象論的な分配モデルに基づくものである (Curti, 1999)。この熱力学的分配係数 (λ_{Me}^0 : 二価の Me を想定) は, 固溶体での活動度を a , 溶液中のイオンの活動度を (), 熱力学的溶解度積を K^0 とすると,

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{Me}}^0 &= a_{\text{MeCO}_3} / a_{\text{CaCO}_3} \cdot (\text{Ca}^{2+}) / (\text{Me}^{2+}) \\ &= K_{\text{CaCO}_3}^0 / K_{\text{MeCO}_3}^0\end{aligned}\quad (4)$$

と書き表すことができる。この分配係数は同形固溶体に適用されるが, 他の取り込み機構や不純物炭酸塩への適用は問題が多いため拡張性は少ない。また, 鉱物の沈澱速度は共沈反応の重要な課題であるにもかかわらず, 速度論的な扱いには不向きである。

一方, 実験的に求められる分配係数 (λ_{Me} : 二価の Me を想定) は, Doerner and Hoskins (1925) と同様に

$$\lambda_{\text{Me}} = X_{\text{Me, surface}} / X_{\text{Ca, surface}} \cdot [\text{Ca}] / [\text{Me}] \quad (5)$$

と定義される。ここで, X は calcite 表面でのモル分率, $[]$ は全溶液濃度を示す。この分配係数は実験に即して拡張性があり, 熱力学的なアプローチよりは便利である。しかし, 比較的多くのデータが集められているものの, イオン強度や成長速度など, 多くの物理化学的パラメータに依存するため, 条件によって値が異なるので注意が必要である。

閉鎖系における過飽和状態からの結晶化の実験で, ある時点の表層では(5)から

$$X_{\text{Me, surface}} / X_{\text{Ca, surface}} = \lambda_{\text{Me}} \cdot (X_{\text{Me, solution}} / X_{\text{Ca, solution}}) \quad (6)$$

となる。一方, $N_{\text{Me, crystal}}, N_{\text{Ca, crystal}}$ をある時点までに結晶内に沈澱したモル数, 0 を初期のモル数とすると, ある時点での表層での変化量は

$$\begin{aligned}dN_{\text{Me, crystal}} / dN_{\text{Ca, crystal}} &= \lambda_{\text{Me}} \cdot \{(N_{0, \text{Me, solution}} - N_{\text{Me, crystal}}) / \\ &\quad (N_{0, \text{Ca, solution}} - N_{\text{Ca, crystal}})\} \\ dN_{\text{Me, crystal}} / (N_{0, \text{Me, solution}} - N_{\text{Me, crystal}}) &= \lambda_{\text{Me}} \cdot \{dN_{\text{Ca, crystal}} / \\ &\quad (N_{0, \text{Ca, solution}} - N_{\text{Ca, crystal}})\}\end{aligned}$$

となり, それぞれを積分して

$$\begin{aligned}\text{Ln}\{(N_{0, \text{Me, solution}} - N_{\text{Me, crystal}}) / N_{0, \text{Me, solution}}\} \\ = \lambda_{\text{Me}} \cdot \text{Ln}\{(N_{0, \text{Ca, solution}} - N_{\text{Ca, crystal}}) / N_{0, \text{Ca, solution}}\}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ln}(N_{\text{Me, solution}}/N_{0, \text{Me, solution}}) \\ = \lambda_{\text{Me}} \cdot \text{Ln}(N_{\text{Ca, solution}}/N_{0, \text{Ca, solution}}) \end{aligned}$$

となる。すなわち、溶液濃度で表すと、

$$\begin{aligned} \text{Ln}([Me]/[Me]_0) = \lambda_{\text{Me}} \text{Ln}([Ca]/[Ca]_0) \\ (0 \text{ は初期濃度を示す}) \end{aligned} \quad (7)$$

と示される (McIntire, 1963)。前章に示した北野らの Free drift 法や自発的沈澱法はこれに相当しており、北野はこの式から沈澱速度を算出した。この λ_{Me} は平衡時の微小変化として求めているため、実際は結晶成長速度によって値が変わるので実験上注意が必要である。

最近の多くの実験では、前章で示した constant composition 法や constant addition 法のように実験中の溶液組成を一定に保つ工夫がなされ ($[Ca]$, $[Me]$ = 一定), この条件下では

$$\lambda_{\text{Me}} = n_{\text{Me}}/n_{\text{Ca}} \cdot [Ca]_0/[Me]_0 \quad (8)$$

となる。ここで、 n は実験中に溶液に添加されたモル数である。

この実験的な分配係数と熱力学的な分配係数はかなり異なることに注意する必要がある。共沈反応は、溶液の pH, イオン強度, 溶液組成, 温度, 錯形成反応, 沈澱速度などに大きく依存しているので、実験的な分配係数ではこれらの条件を検討する必要があり、その詳細については、Curti (1997) や Tanaka *et al.* (2004) 等で議論されている。また、鹿園・小川 (2006) では、炭酸塩固溶体における分配を支配する要因について理論的に検討・解説している。これらの研究では、実験的な分配係数と熱力学的な分配係数の違いを、イオン強度や錯形成のような溶液特有の、また、固溶体を作るときの Ca^{2+} と Me^{2+} とのイオン半径の大きな違いといった理想溶液からのずれに起因することを示している。

特に、濃度表現が全溶液濃度としているので、実際の存在形態が錯形成で多様な場合には注意が必要である。すなわち、自然界で炭酸錯体を形成する元素の場合には (特にウランを始めアクチニド, ランタニドはその傾向が強いが), 溶液の pH や炭酸イオン濃度 (または二酸化炭素分圧 P_{CO_2}) によって元素の化学種が多様化するため、実験で得られる分配係数は熱力学的な分配係数のみならず自然界の現象論的分配係数とも異なる可能性があるため、実際の適用には補正が必要となる。

5. カルサイトの分配係数の例と傾向

地下水シナリオに基づくファーフールドでの核種遅延メカニズムにおいて、透水性・拡散性等の母岩特性の他に、コロイドや生物化学的効果等、多くの因子の影響を受けるが、化学的には低濃度であることから、環境中に比較的多量にまた普遍的に存在する炭酸塩による吸着や共沈等の取着特性を検討することが重要で、その挙動は分配係数で評価できる。そこで、これまでに公表されてきている分配係数の一覧をまとめ (Curti, 1999; Rimstidt *et al.*, 1998), それを Table 1 に示した。

サンゴ等の炭酸塩中の金属元素によって過去環境を検討する場合には、先に述べたような元素が課題となるが、放射性廃棄物を考慮した場合に注目すべき元素は、核分裂生成物 (セレン, ニオブ, ジルコニウム, テクネチウム, パラジウム, スズ, セシウム, サマリウム, 鉛, ラジウム) やアクチニド等となる。しかし、実際にアクチニドそのものは取り扱いが不便なため、アナログ元素である希土類元素等も有効である。

Table 1を見ると、アルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオン, ウランなどが低く、重金属イオンや希土類元素が高い傾向がある。注目すべき核分裂生成物の元素についてのデータはあまり得られていないのが現状であるが、様々な元素の中で関心の高いウランについては、U(VI)のカルサイト共沈実験で分配係数が1よりも小さいと報告されている (Kitano and Oomori, 1971; Meece and Benninger, 1993)。ウランはカルサイトに比べアラゴナイトからなる海洋有機物体に濃縮している (Kitano and Oomori, 1971)。

鉛の分配係数は、Shen and Boyle (1987) は Bermuda のサンゴの分析値から得た海水からの分配係数を2.1~2.3, 鉛を加えた60°C 海水にサンゴを1ヶ月浸して沈澱生成させる実験では20~35としているが、大森ほか (1998) は生物硬組織では0.0 n 程度であり、カルシウム濃度1600~4000 ppm, マグネシウム濃度1500~4000 ppm, ナトリウム濃度1.05% (イオン強度0.70~0.78) で行った無機的沈澱実験では、沈澱率0.1~3%で620±120という値を報告しており、生物体と実験とは大きく異なることを示している。

希土類元素の見かけの分配係数は、模擬海水 (6.2 gNaCl/L) を用いた Free drift 法による実験からカルサイトで2.5~10, アラゴナイトで2.5~5という報告がある (Terakado and Masuda, 1988)。一方、石灰岩

Table 1 A list of partition coefficients of elements in calcite from literature. Effective ionic radii (IR) are cited from Shannon (1976).

cation	IR#	Partition Coefficients		experimental conditions					References**		
		range	median	pH	ionic strength	Metal conc. (M)	Precipitation rate (M/m ² /s)	Temperature (°C)		N	
Fe ³⁺	0.61	1.5-7.7	2.7 3.7	5.5-8.7	0.03-0.25	1×10 ⁻⁴ -2×10 ⁻⁵	~3×10 ⁻¹	10-50	62	Dromgoole and Walter (1990) Rinsditt et al. (1998)	
Mg ²⁺	0.72	0.067-0.124	0.097	6.9-8.6	0.3	0.006-0.05	~10 ⁻¹	25-60	61	Katz et al. (1972)	
		0.010-0.032	0.018	7.7-8.2	0.7	0.08-0.11	2×10 ⁻⁵ -2×10 ⁻⁶	25	60	Mucci and Morse (1983)	
			0.033						28		Fuchbauer (1978)
			0.018								Hartley and Mucci (1996)
			0.0673								Katz (1973)
		0.021								Mucci (1988)	
		0.021								Zhong and Mucci (1995)	
Cd ²⁺	0.65	1.9-6.9	3.7	7.3-7.5	0.7	8.5×10 ⁻⁹	1×10 ⁻¹² -10 ⁻³	25	22	Lorenz (1981)	
Cu ²⁺	0.73		25							Kitano et al. (1973)	
			22.3							Kitano et al. (1980)	
Zn ²⁺	0.74	1.6-6.1	4.1	~8	0.001	1×10 ⁻¹ -2×10 ⁻⁴	~10 ⁻⁷ -2×10 ⁻⁸	35-50	23	Crocket and Winchester (1995)	
		55-60	68	7.3-7.5	0.7	1×10 ⁻¹⁸	~8×10 ⁻⁸	25	2	Lorenz (1978)	
		24-26	25	7.0-8.5	n.d.	1×10 ⁻⁶	n.d.	25	2	Kitano et al. (1980)	
		59								Kitano et al. (1973)	
Mn ²⁺	0.67	3.1-28.8	6.5	5.5-8.7	0.03-0.25	8×10 ⁻⁵ -3×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁵ -2×10 ⁻⁸	10-50	60	Dromgoole and Walter (1990)	
		5.0-31.3	14.8	7.3-7.5	0.7	8×10 ⁻¹¹	~2×10 ⁻⁹ -3×10 ⁻⁸	25	22	Kitano et al. (1980)	
			15.6							Rinsditt et al. (1998)	
			31							Lorenz (1981)	
			13							Mucci (1988)	
			17.2							Pingitore et al. (1995)	
Cd ²⁺	0.65	8.1-88.1	14.7	7.3-7.6	0.7	2×10 ⁻¹⁸	8×10 ⁻¹⁵ -2×10 ⁻⁸	25	14	Kitano et al. (1980)	
		~20~200	~110	6.5-8.0	0.001-0.1	1×10 ⁻¹⁰ -1×10 ⁻⁶	1×10 ⁻¹² -5×10 ⁻¹¹	25	3	Davis et al. (1987)	
		7.5-111	41	6.0-8.2	0.03	3×10 ⁻⁷ -3×10 ⁻⁹	5×10 ⁻⁸ -6×10 ⁻¹⁰	25	8	Tesoriero and Parkow (1995)	
			30							Lorenz (1981)	
			29							Kitano et al. (1978)	
UO ₂ ²⁺	2.48	0.21-0.28	0.22	8.3-9.0	0.7	8×10 ⁻⁷	~1×10 ⁻⁷ -2×10 ⁻⁸	22-27	3	Meese and Binninger (1983)	
		~0.25~0.2	0.04	6.3-8.8	0.2-0.8	8×10 ⁻⁶	n.d.	20	n.d.	Kitano and Coneri (1971)	
Sr ²⁺	1.18	0.03-0.03	0.04	7.3-7.6	0.7	2×10 ⁻⁷	2×10 ⁻⁵ -2×10 ⁻⁴	25	22	Kitano et al. (1980)	
		0.05-0.17	0.07	7.2-7.3	0.05-0.6	2×10 ⁻¹ -2×10 ⁻³	~10 ⁻¹	40-98	72	Katz (1973)	
		0.15-0.40	0.27	7.7-8.0	0.7	8×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵ -3×10 ⁻⁶	25	67	Mucci and Morse (1983)	
		0.03-0.13	0.08	~6~8	0.001-0.02	5×10 ⁻¹ -8×10 ⁻³	n.d.	25	66	Pingitore and Eastman (1995)	
		0.02-0.14	0.03	6.0-8.5	n.d.	7×10 ⁻³ -2×10 ⁻¹	1×10 ⁻⁵ -2×10 ⁻⁸	25	17	Tesoriero and Parkow (1995)	
		0.027								Lorenz (1981)	
		0.1								Kitano et al. (1973)	
Ba ²⁺	1.35	0.04-0.12	0.06	n.d.	n.d.	2×10 ⁻¹ -4×10 ⁻³	~5×10 ⁻¹ -1×10 ⁻³	25	13	Pingitore and Eastman (1994)	
		0.003-0.053	0.015	6.0-8.3	n.d.	7×10 ⁻¹ -2×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁵ -2×10 ⁻⁸	25	13	Tesoriero and Parkow (1995)	
			0.04							Pingitore (1998)	
			0.01							Kitano et al. (1973)	
Ra ²⁺	1.40	(VI coordination)	0.0144							Granapragasan and Lewis (1993)	
Na ⁺	1.02	2×10 ⁻¹ -0.004	3.6×10 ⁻⁴	8.0-8.4	0.7	0.5	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
		0.001-0.006	0.002	6.1-8.3	0.03-0.62	0.006-0.03	n.d.	25	8	Okumura and Kitano (1998)	
Li ⁺	0.76	0.003-0.003	0.004	6.1-8.3	0.03-0.62	0.006-0.03	n.d.	25	7	Okumura and Kitano (1998)	
		5×10 ⁻¹ -0.002	7.5×10 ⁻⁵	6.1-8.3	0.03-0.62	0.006-0.03	n.d.	25	7	Okumura and Kitano (1998)	
La ³⁺	1.032	500-4180	2340	6.7-8.3	0.7	1×10 ⁻¹ -7×10 ⁻⁸	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
		590-4250	2405	6.7-8.3	0.7	1×10 ⁻¹ -9×10 ⁻⁸	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
Pr ³⁺	0.99	430-4510	2220	6.7-8.3	0.7	1×10 ⁻¹ -9×10 ⁻⁸	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
		320-1840	1080	6.7-8.3	0.7	1×10 ⁻¹ -9×10 ⁻⁸	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
Sm ³⁺	0.956	290-2280	1270	6.7-8.3	0.7	1×10 ⁻¹ -2×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
		210-1390	800	6.7-8.3	0.7	1×10 ⁻¹ -2×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
Eu ³⁺	0.947	140-1450	795	6.7-8.3	0.7	2×10 ⁻¹ -2×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
		280-390	335	6.7-8.3	0.7	3×10 ⁻¹ -3×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
Dy ³⁺	0.912	230-270	250	6.7-8.3	0.7	4×10 ⁻¹ -4×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
		110-150	130	6.7-8.3	0.7	1×10 ⁻¹ -4×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
Er ³⁺	0.890	90-120	100	6.7-8.3	0.7	1×10 ⁻¹ -6×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	
		60-70	65	6.7-8.3	0.7	1×10 ⁻¹ -7×10 ⁻¹	3×10 ⁻¹² -6×10 ⁻⁸	25	2	Zhong and Mucci (1995)	

IR# : Effective ionic radii (VI coordination) from Shannon (1976)
: estimated

** See references in Rinsditt et al. (1998) and Curti (1998)

の見かけの分配係数はカルサイトが10⁻²-10⁻⁴ (Tanaka *et al.*, 2003), サンゴのアラゴナイトでは1~4程度 (Sholkovitz and Shen, 1995; Akagi *et al.*, 2004) と見積もられていることから、アラゴナイトに比べるとかなり高い。海水を用いた constant addition 法によるカルサイトの沈澱実験 (Zhong and Mucci, 1995) でも、見かけの分配係数は約10^{3.5}(ランタン)~約10^{1.7}(イッテルビウム)と報告されている。

自然界ではアラゴナイトよりもカルサイトの方が安

定であるため、アラゴナイトからカルサイトへの再結晶、転移が起きている。Katz *et al.* (1972) はアラゴナイトからカルサイトへの再結晶の実験を行い、その際のストロンチウムの分配係数 λ_{Sr} を調べた。塩化ナトリウム濃度の影響はほとんど受けないが温度に影響され、40~98°Cで0.055~0.058であるとした。この値は、沈澱実験で得られた分配係数0.14(25°C)~0.08(100°C)よりも遙かに小さく、このことから、過去の石灰岩でストロンチウム含有量の低い石灰岩は、必

ずしも淡水ではなく海水中でもアラゴナイト→カルサイト結成過程でも生じうることを示した。Katz *et al.* (1972) の分配係数 λ_{sr} から, Lorens (1981) は微小カルサイト結晶から巨大カルサイト結晶への再結晶における転移速度での λ_{sr} と, アラゴナイトからカルサイトへの転移速度での λ_{sr} とで大きな違いはないとした。一方, ストロチウムとは分配係数の速度依存性の異なるマンガン, コバルト, カドミウムについては, カルサイト→カルサイト再結晶の分配係数はアラゴナイト→カルサイトに対し2.5~3.7倍の違いがあるという。希土類元素については, カルサイトの分配係数はアラゴナイトに比べるとかなり高いことから, 田中 (2005) は結成過程でアラゴナイトからカルサイトに再結晶化する際に希土類元素を濃縮しているものと考えているが, まだ実験的には証明されていない。

共沈実験によって得られる分配係数 λ_{Me} 値は, 微量元素が固相中で均質に分布し固液平衡が成り立つ必要があるが, 実験では固相での拡散が遅いため非平衡状態にあることや, 加水分解やその他の化学種の存在のために, 結果にばらつきが出ることがある (一国, 1994) ので, 注意が必要である。また, 他の微量元素の影響も受け, 例えば, マンガンがカルシウムを置換すると, マンガンはカルシウムよりイオン半径が小さいので, より大きなストロチウムを取り込もうとするため, カルサイトにおけるストロチウムの λ_{Me} はマンガン濃度に影響される (Ichikuni, 1973)。しかし, 国内や韓国の石灰岩中のカドミウムの分配係数を調査した結果では, 珪酸塩鉱物や鉄硫化物, 酸化物等の不純物の混入によってマンガン等の微量元素イオンは大きな影響を受けるのに対し, カドミウムはカルシウムの結晶格子を置換しているためにそうした影響は少なかったという報告もある (相沢, 1994; 1998)。このように, 分配係数は物理定数のように“定数”ではなく, 条件によって異なるものであるということを忘れてはならない。

しかし, 文献値が実験条件によって異なることを認めた上で, アクチニドなどのデータの少ない元素の分配係数を他の物理化学パラメータから推測する事も必要であろう。Curti (1999) は, 元素間の変動が文献値のばらつきよりも大きいことから, 元素のイオン半径, 吸着係数等の物理化学的パラメータと分配係数との大まかな傾向を解明し, 影響の程度, 支配因子を検討した。1.1Åまでのイオン半径のイオンと分配係数との相関を調べ, 相関係数0.61, 大きくはずれるマグ

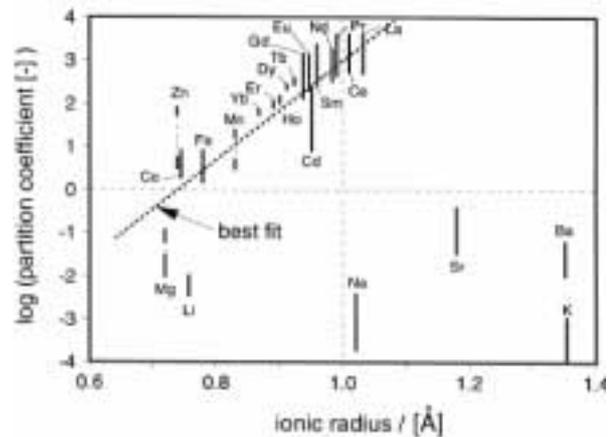


Fig. 2 Relationships between the partition coefficient in calcite and the ionic radius of coprecipitated element. (after Curti, 1999; with permission from Elsevier)

ネシウム, リチウム, ナトリウムを除いて0.81という値を得ている (Fig. 2参照)。しかし, 分配係数の対数値とイオン半径との関係図は, 斑晶鉱物出における斑晶と石基間での元素分配を示すものと同じであり, 我々の大先輩の名を取って Onuma-diagram と呼ばれ, 直線性ではなく上に凸の放物線となる事が知られている。

一方, Fajans の沈澱則で知られるように, 不溶性の炭酸塩を作るものは可溶性のものよりも大きな分配係数を持つ傾向がある。熱力学的に求められる分配係数が(4)式で熱力学的溶解度積に反比例していることからこのことはうなずける。そこで, 実験による文献の λ_{Me} と熱力学的溶解度積の商との回帰線から, カドミウム, 亜鉛, 銅, マンガンについて,

カルサイトでは

$$\lambda_{Me} = 1.6 (K_{CaCO_3} / K_{MeCO_3})^{0.57} \quad (9)$$

シデライトについては

$$\lambda_{Me} = 4.1 (K_{CaCO_3} / K_{MeCO_3})^{0.57} \quad (10)$$

という関係式を提示し, 実験データのない元素の λ_{Me} の推定に有用であることを示した (Rimstidt *et al.*, 1998)。しかし, Curti (1999) は実験的に求められる λ_{Me} がこの熱力学的に求められる λ_{Me}^0 よりも1~3桁小さい事例を指摘しており, 注意が必要である。

また, 一般に構造が密であるほど結晶内に取り込まれる微量成分は限定されるため, 密なアラゴナイト (9配位) に比べカルサイト (6配位) は隙間が多く, 結晶格子に微量成分が取り込まれやすい。さらにカルサイトにおけるストロチウムの分配係数はマンガン

濃度に影響されるという Ichikuni (1973) の指摘のように他の微量元素の影響も受けやすい。このような影響を考慮できる現象学的分配係数に対し、熱力学的分配係数は桁違いの相違があることから、熱力学的固溶体モデルはカルサイト内にイオンを取り込むモデルとしては不十分であり、放射性核種取り込みの評価においては、実態をうまく表現できるよりよいモデルを必要としている。

炭酸塩鉱物の微量元素について実験的な分配係数 λ_{Me} は、熱力学的平衡でないため、表面での結晶成長過程で拡散速度が、液の境界でもカルシウムイオンと微量元素イオンの移動速度・取り込み速度の違い等が影響していると考えられる。そこで、Lorens (1981) は pH-stat を用いて実験を行い、ストロンチウム、マンガン、コバルト、カドミウムの現象論的分配係数 (λ) を沈澱速度 (R) の関数として数式化した。それによると、25°C では分配係数 (λ) は単位結晶種当たりの沈澱速度 (R) と以下の関係にある。

$$\text{Log } \lambda_{Sr} = 0.249 \log R - 1.57 \quad (11)$$

$$\text{Log } \lambda_{Mn} = -0.266 \log R + 1.35 \quad (12)$$

$$\text{Log } \lambda_{Co} = -0.173 \log R + 0.68 \quad (13)$$

$$\text{Log } \lambda_{Cd} = -0.194 \log R + 1.46 \quad (14)$$

分配係数に及ぼす沈澱速度の影響は重要で、これを見てわかるように、ストロンチウムでは速度が増加すると分配係数も上がり、逆にマンガン、コバルト、カドミウムでは低下している。このような関係式が、核分裂生成物やアクチニド等をはじめ、より多くの元素で解明されることが必要であろう。

6. 分配・吸着の形態と反応機構

カルサイトにおける共沈反応では、カルシウムイオンの結晶格子を微量金属イオンが置換していると考えられているが、その中間に吸着過程が入ることが知られている。Wersin *et al.* (1989) は、 FeCO_3 (siderite) 中の Mn-Fe 固溶体形成における等温吸着線が S 字型を示しており、まず始めに緩く結合した水和マンガンイオンの外圏錯体ができ、その数時間後に強く結合した表面錯体が生成することを ESR 分光法で解明した。同様に、カルサイト表面での U(VI) 化学種の構造と配位を様々な物理化学的手法で解明した例がある。Reeder *et al.* (2001) は CaCO_3 と室温で共沈した U(VI) 化学種の構造と配位を X 線吸収法とルミネッセンス分光法を使用し、 UO_2 の配位に対する溶液化学や pH の影響、カルサイト中で CO_3 基の配位が乱れた

異なる状態のウラン種が存在する理由を検討している。また、Elzinga *et al.* (2004) は、U(VI) とカルサイト表面との相互作用を EXAFS とルミネッセンス分光法を用いてその場状態分析を行っている。高濃度では U(VI) 水和物や炭酸塩沈澱物が観察されるが、500 μM U(VI) 溶液では $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ 吸着錯体が主で、カルサイト表面では吸着錯体が内圏錯体様に結合していることが EXAFS によって推定された。ルミネッセンス分光法からは、表面を少し覆う $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ 吸着錯体と、それとバルクの多結晶カルサイト中に取り込まれたウラニルとの中間体の、少なくとも2種類の存在を示した。

また、吸着体がどのような形態であるかを解明することも必要である。これについては、カルサイト飽和溶液に金属イオンを混合して生じる自発沈澱とカルサイト共存下の吸着変化とを測定し、さらに吸着分配平衡の pH や二酸化炭素等の依存性を調べる手法が示されている (小林ほか, 2004)。その結果、pH 依存がある場合にはヒドロキソ錯体、二酸化炭素依存性がある場合には炭酸錯体を形成して吸着している。無電荷の化学種はアクアイオンよりも吸着しやすく、またイオン半径の大きな金属イオンの方が吸着しやすいことも指摘されている。

分配にはこのような錯体の吸着性の強弱も影響するであろう。イオン強度 0.1 で、 10^{-8} – 10^{-4} M のバリウム、ストロンチウム、カドミウム、マンガン、コバルト、ニッケルイオン等の懸濁状炭酸カルシウムへの吸着性が Zachara *et al.* (1991) によって調べられ、2価イオンについては $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Ba} = \text{Sr}$ という結果を得ている。水和しやすい亜鉛、コバルト、ニッケルは水和表面錯体を作っているため脱着しやすく、一方、カドミウム、マンガンは吸着後脱水して表面沈澱のように挙動することを明らかにした。Gómez del Río *et al.* (2004) はカルサイト及びヒドロキシアパタイトの重金属との相互作用を検討し、吸着性は $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Co}$ (カルサイト)、 $\text{Cd} > \text{Zn} \sim \text{Co}$ (アラゴナイト) であることを示し、カルシウム濃度と pH とともに保持性が增大することを示した。

希土類元素 (REE) は Ca^{2+} とはイオン電荷が異なっているが、高い分配係数を有しており、2個の Ca^{2+} を +1 と +3 のイオンで、もしくは Ca^{2+} の欠損部位を2個の 3+ で占めるという charge-balancing メカニズムで説明されている。実際、 Na^+ の分配係数と溶液中の全

REE濃度との正の相関から、 $2(\text{Ca}^{2+}) = (\text{Na}^{+}) + (\text{REE}^{3+})$ の置換が推定されている (Zhong and Mucci, 1995)。また、微量元素の取り込みを固溶体生成という立場からモデル化する研究もあり、吉田ほか (2005) はバリウムの炭酸塩への取り込みをギブスの自由エネルギー変化という観点で検討している。

カルサイトに取り込まれた核種が、どのような形でどのようなサイトに存在しているか、すなわち核種がイオンか錯体か、さらに外圏錯体か内圏錯体かといった化学形態と存在形態は、地質環境下における安定性に大きく影響する因子であるにもかかわらず、影響の範囲が明らかではない。実態としてカルサイトにおける核種の存在状態に関するこれらの知見と、安定性に影響する環境因子との相互関係を系統的に解明することは、核種の保持、遅延プロセスとしての有効性や再溶解の可能性評価のために有用であり、このような基礎的なメカニズムの研究も重要と考えられる。

7. 炭酸塩に取り込まれるランタニド・アクチニド

炭酸塩中の微量重金属イオンや希土類元素、ウランなどについて、これまで所々で述べてきた。ここでは、これまでに述べられなかったウランや高レベル放射性廃棄物のアナログ元素として有効な希土類元素を中心に、共沈に関わる研究例を幾つか紹介する。

海洋では生物活動によって炭酸塩が豊富である。ウランの分配係数に関しては、実験的に海水から沈澱させたアラゴナイトのU/Ca比が海水と同じ事を Tatsumoto and Goldgerg (1959) が示し、これまでサンゴで0.7 (Veoh and Turekian, 1968)、骨格で0.005~0.36 (Blanchard and Oakes, 1965; Broecker, 1963) という値が報告されてきた。Kitano and Oomori (1971) は UO_2^{2+} の見かけの分配係数を20°Cで aragonite が1.2~0.3, calcite が0.2~0.0 n と実験で求め、ウランが多いとカルサイトができやすく、分配係数はウラン濃度に依存していることを明らかにした。さらに、 UO_2^{2+} と CO_3^{2-} との錯体が存在することから、結晶形と活量係数が重要であることを示した。一方、Russell *et al.* (1994) は現世の有孔虫のカルサイトを調べ、見かけの分配係数が 0.0106 ± 0.0003 (*A. lobifera*), 0.0079 ± 0.0001 (*G. calida*)、さらに海洋底質のカルサイトで0.0070~0.0084であることを示した。

Meece and Benninger (1993) はサンゴ中のプル

トニウム濃度変化が大気降水物であるストロンチウム-90の記録と良い一致を示し、一定の比率でプルトニウムを取り込んでいることを示した。さらに様々な酸化還元状態のプルトニウム、アメリカシウム、トリウム、ウラン、鉛-210に対するカルサイト及びアラゴナイトの海水条件下での共沈実験を Free drift 法で行った。アメリカシウム、トリウム、鉛-210は99%以上がカルサイトとアラゴナイトに吸着したが、ウランは格子置換と一致する挙動を示し、アラゴナイトではpHと沈澱速度に逆相関の見かけの分配係数(1.8~9.8)が、カルサイトでは<0.2, <0.046という分配係数が得られた。ここでも Kitano and Oomori (1971) と同様、アラゴナイトの方がカルサイトよりも高いことが示されている。還元状態のプルトニウムは3~4%にすぎないものの、酸化したプルトニウムは吸着・沈澱することがわかった。

Robinson *et al.* (2004) は海洋炭酸塩中のウラン-234を調べ、海水の $\delta^{234}\text{U}$ の平均値は146.6 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比=1.1466)で過去数十万年変わっておらず (Gallup *et al.*, 1994; Henderson and Anderson, 2003)、炭酸塩もこの値となっていることを明らかにした。海洋炭酸塩では初期トリウムは理想的には無視できるとされているが、実際には低濃度の初期トリウム-230を含む。Bahamaのbanktopのオーイドや藻類の炭酸塩は海水とよく似た $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ 比、bankの端のサンゴはトリウムが多く表層水とbanktopの中間値をしており、炭酸塩はそれが成育した局所的な海水を反映していることを示した。トリウムの分配係数($[\text{Th}/\text{Ca}_{\text{carb}}]/[\text{Th}/\text{Ca}_{\text{water}}]$)はサンゴで0.2~70, *Helimeda*で<25, オーイドで<500と、生物学的機能の個体差に因るためであろうか、かなり幅広い値を報告している。

熱水系での沈澱研究もある。Rihs *et al.* (1997; 2000) は、二酸化炭素の多い熱水地域 French Massif Centralで、鉄水和物やカルサイトへのウラン、ラジウム、バリウムの取り込みについて研究した。ウランは推定量の75%以上がウラン-炭酸錯体のため溶液中にとどまり、ラジウムは50%以上が鉄水和物と炭酸塩に捉えられていた。源泉の過飽和度(SI)は0.8~2.1であるが、流下に伴い80にまで上昇しその後減少している。沈澱反応が遅い平衡時の分配係数は、ラジウムが0.013 (Gnanapragasam and Lewis, 1995),

バリウムが0.012 (Tesoriero and Pankow, 1996) であるのに対し、ここでの見かけの分配係数は、ラジウムは0.80~0.47, バリウムは0.96~0.68, ウランは0.38~0.20で、いずれも沈澱に伴い減少した (Rihs *et al.*, 2000) が、天然の速い沈澱速度での分配係数は平衡時の文献値よりも遙かに大きい。Sturchio (1990) は Mammoth Hot Spring のアラゴナイト温泉沈澱物を調査し、ラジウムの分配係数は0.33, バリウムのそれは0.63と報告している。また、Caboi *et al.* (1991) はイタリアの Sardinia から得たカルサイト温泉沈澱物のバリウムの分配係数を0.4と報告している。French Massif Central では沈澱速度のような分配係数に影響する主要因との直接的な関係はなく、Rihs *et al.* (2000) はこれらの元素の取り込みが吸着反応と共沈反応の組み合わせによると推定している。

地下では岩石の割れ目を地下水等が通過する際に炭酸塩が形成されることもある。このようなカルサイト中のウラン系列核種の非平衡から充填物が最近生成したものであることを示した例がある (Suksi *et al.*, 2001; Blyth *et al.*, 2004)。フィンランドのヘルシンキから北西100 km に位置するウラン・トリウム鉱山 Palmottu 研究サイトで、地下水・割れ目沈澱物・母岩の三者を採取し、それぞれについて調査した。カルサイトに付随するウラン鉱物についてウラン系列の非平衡関係から検討したところ、半分以上がウランを濃縮した状態にあり、閉鎖系モデルで年代を推定したところ、最近の氷河の水が深度62 m を貫いていることが判明した。また、炭素・酸素同位体と流体包有物の研究と併せて検討され、3つの流体の同位体的特徴が記録されていたことも判明した。このような割れ目充填鉱物であるカルサイトを用いる研究は、ウランの移動を考える上でのナチュラルアナログになるばかりでなく、ウランの移動とカルサイトによる不溶化の実態を示す過去の水文学的知見の記録でもあり、地層処分に関わる沈澱に伴う核種遅延性能とその安定性に関しても情報提供する。

同様な観点から、花崗岩の割れ目に産する炭酸塩から過去の地下水情報を得ようとする試みがなされており (岩月ほか, 2000; Iwatsuki *et al.*, 2002), 割れ目を埋めるカルサイトは、過去における様々な地質環境の変遷を解明する糸口となっている。また、水野・岩月 (2006) はカルサイト中の特に鉄とウランとが過去の酸化還元環境変化の履歴を記録しているものとして、同様に花崗岩の割れ目に産するカルサイトを分析

して酸化還元電位の算出を試みている。長期にわたる地球化学環境の安定性は地層処分において重要であるが、このような過去からの履歴を解明する上でも、正確な分配係数の算出は不可欠である。

8. む す び

これまで、炭酸塩に関する地球化学的側面からの有用性や、それに関わる実験的手法の総括を行い、カルサイトに他の元素が収着する際の分配係数について解説と研究例を示してきた。さらに、ランタニドやアクチニド等に注目し、カルサイトについての詳細な研究が、核種の保持、遅延プロセスとしての有効性や安定性評価のために有用であることを述べてきた。

核種移行に関わる地球化学プロセスは、数多くの FEPs (Feature, Event, Process) が関与しており、炭酸塩による核種の遅延メカニズムそのものが中心というわけではない。しかし、ウランの分配係数は小さかったものの、希土類元素のそれは桁違いに大きく、これらの元素がアナログ核種となりうることを考慮すると、このプロセスは決して無視されるべきではない。従って、これを把握し、影響度を評価し、さらにはモデルに組み込むために必要なパラメータを集めることは重要である。例えば、既に存在する炭酸塩に表面吸着していくのか、もしくは炭酸塩の一部として結晶内に取り込まれていくのか、その場合の正確な分配係数はいかほどで、速度や共存イオン等の他因子による影響はいかほどか、地質年代によって変質するか、炭酸塩の大きさに影響されるのか等を明らかにし、そのパラメータを検討しなければならない。

これまでに集められた分配係数は、高レベル放射性廃棄物の視点から見るとほんの一部の元素に過ぎず、実験条件によっても異なる値となるため正確な値を求めることが必要である。また、沈澱速度、温度、圧力等の影響因子についての知見もまだまだ不十分で、かつ、より多くの核種について調査する必要がある。異なる酸化還元状態をとる核種についての知見も不可欠であり、実験で確認していく必要もあろう。本論文で示した合成実験法が参考になれば幸いである。

一方、炭酸塩は蓄積と同時に、状況によっては可溶化することもあり得る。地球規模での炭酸塩の沈積は、大気中二酸化炭素濃度や岩石風化速度と関係しており、物質循環と絡んで関心の高い問題である。北村・中森 (2001) は海洋底のコアの調査から全地球での炭酸塩の沈積速度を約 2×10^{15} g/y と見積もって

る。一方、吉村 (1994) は秋吉洞での調査から51 mm/1000年で石灰岩が溶かされていることを明らかにし、全陸域での石灰岩の溶解速度を沈積速度と同じ約 2×10^{15} g/y と見積もっている。このように炭酸塩の循環を考慮すると、核種の保持・遅延過程における安定性に関しては未解明な部分もある。また、炭酸塩の微細な結晶や非晶質物質はコロイドとしての特異な挙動を示すことが明らかにされており、炭酸塩をそうした観点から研究した例は少ない。

さらに、実験によって求められる吸着係数・分配係数が天然の系でのそれと同一であるか、低濃度領域・高濃度領域での反応は実験室レベルで得られた結果の外挿でよいのか等の問題は、モデルの妥当性を検証する上で重要な意味を持つと考える。今後、これらの点について議論を深め、放射性廃棄物に関する分野のみならず、地球環境を視野に入れた炭酸塩の地球化学に関連する研究が進展していくことが望まれる。

謝 辞

本論文の査読において、2名の匿名の査読者ならびに編集担当委員から見落とされていた参考文献や貴重な助言等を数多く頂き、深く感謝致します。

参 考 文 献

- 相沢省一 (1994) 地質年代による本邦石灰岩中のカドミウム含量の変動. 月刊地球, **16**, 381-384.
- 相沢省一 (1998) 韓国ヨンウォル (Yeongweol) 地域に分布する古生代石灰岩中のカドミウム含量. 月刊地球, **20**, 220-223.
- Akagi, T., Hashimoto, Y., Fu, F-F., Tsuno, H., Tao, H. and Nakano, Y. (2004) Variation of the distribution coefficients of rare earth elements in modern coral-lattice: Species and site dependences. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2265-2273.
- Blanchard, R. L. and Oakes, D. (1965) Relationships between uranium and radium in coastal marine shells and their environment. *J. Geophys. Res.* **70**, 2911-2921.
- Blyth, A., Frappe, S., Ruskeeniemi, T. and Blomqvist, R. (2004) Origins, closed system formation and preservation of calcites in glaciated crystalline bedrock: evidence from the Palmottu natural analogue site, Finland. *Appl. Geochem.* **19**, 675-686.
- Broecker, W. S. (1963) A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement of marine carbonate. *J. Geophys. Res.* **68**, 2817-2834.
- Caboi, R., Cidu, R., Fanfani, L., Zuddas, P. and Zuddas, P. P. (1991) Geochemistry of Funtana Maore travertines (central Sardinia, Italy). *Miner. Petrogr. Acta* **34**, 77-93.
- Casas, I., Casabona, D., Duro, L. and Pablo, J. (1994) The influence of hematite on the sorption of uranium (VI) onto granite filling fractures. *Chem. Geol.* **113**, 319-326.
- Chou, L. and Wollast, R. (1984) Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2205-2217.
- Chou, L., Garrels, R. M. and Wollast, R. (1989) Comparative of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chem. Geol.* **78**, 269-282.
- Crocket, J. H. and Winchester, J. W. (1966) Coprecipitation of zinc with calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**, 1093-1109.
- Curti, E. (1997) Coprecipitation of radionuclides: basic concepts, literature review and first applications. *PSI Report Nr. 97-10*, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland, 107 p.
- Curti, E. (1999) Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Appl. Geochem.* **14**, 433-445.
- Davis, J. A., Fuller, C. C. and Cook, A. D. (1987) A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: adsorption of Cd^{2+} and subsequent solidsolution formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1477-1490.
- Doerner, H. A. and Hoskins, W. M. M. (1925) Coprecipitation of radium and barium sulfates. *J. Amer. Chem. Soc.* **47**, 662-675.
- Dromgoole, E. L. and Walter, L. M. (1990) Iron and manganese incorporation into calcite: effects of growth kinetics, temperature and solution

- chemistry. *Chem. Geol.* **81**, 311–336.
- Elzinga, E. J., Tait, C. D., Reeder, R. J., Rector, K. D., Donohoe, R. J. and Morris, D. E. (2004) Spectroscopic investigation of U (VI) sorption at the calcite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2437–2448.
- Fleet, A. J. (1984) Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: Henderson, P. (Ed.), *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 343–373.
- Fuchtbauer, H. (1976) Experimentally determined homogeneous distribution coefficients for precipitated magnesian calcites: Application to marine carbonate cements. *Geol. Soc. Amer. Annu. Meet. Meet. Abstr.*, 877.
- Gallup, C. D., Edwards, R. L. and Johnson, R. G. (1994) The timing of high sea levels over the past 200,000 years. *Science* **263** (5148), 796–800.
- Gnanapragasam, E. and Lewis, B. A. (1995) Elastic strain energy and the distribution coefficient of radium in solid solutions with calcium salts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 5103–5111.
- Gómez del Río, J. A., Morando, P. J. and Cicerone, D. S. (2004) Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments. *J. Environ. Management* **71**, 169–177.
- Hartley, G. and Mucci, A. (1996) The influence of P_{CO_2} on the partitioning of magnesium in calcite overgrowths precipitated from artificial seawater at 25°C and 1 atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 315–324.
- Henderson, G. M. and Anderson, R. F. (2003) The U-series toolbox for paleoceanography. *Rev. Mineral. Geochem.* **52**, 493–531.
- Hsi, C. D. and Langmuir, D. (1985) Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1931–1941.
- Ichikuni, M. (1973) Partition of strontium between calcite and solution: effect of substitution by manganese. *Chem. Geol.* **11**, 315–319.
- 一国雅巳 (1994) 炭酸塩の微量元素. 月刊地球, **16**, 377–380.
- 岩月輝希, 吉田英一, 濱克宏, リチャード・メトカルフェ (2000) 炭酸塩鉱物の同位体組成に基づく pH 条件の長期安定性の解析手法. サイクル機構技報, **8**, 41–48.
- Iwatsuki, T., Satake, H., Metcalf, R., Yoshida, H. and Hama, K. (2002) Isotopic and morphological features of fracture calcite from granitic rocks from the Tono area, Japan: a promising paleohydrogeological tool. *Appl. Geochem.* **17**, 1241–1257.
- Katz, A., Sass E., Sarinsky, A. and Holland, H. D. (1972) Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: an experimental study at 40–98°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 481–496.
- Katz, A. (1973) The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25–90°C and one atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1563–1586.
- 川幡穂高, 鈴木淳 (2004) 「サンゴ年輪と低緯度の海洋環境」によせて. 地球化学, **38**, 223–224.
- Kazmierczak, T. F., Tomson, M. B. and Nancollas, G. H. (1982) Crystal growth of calcium carbonate. A controlled composition kinetic study. *J. Phys. Chem.* **86**, 103–107.
- 北村京子, 中森亨 (2001) DSDP および ODP コア試料の記録に基づく炭酸塩沈降速度と物質循環モデル. 堆積学研究, **53**, 108–110.
- Kitano, Y. and Oomori, T. (1971) The Coprecipitation of Uranium with Calcium Carbonate. *J. Oceanographical Society of Japan*, **27**, 34–42.
- Kitano, Y., Kanamori, N., Tokuyama, A. and Comori, T. (1973) Factors controlling the trace-element contents of marine carbonate skeletons. *Proc. Symp. Hydrogeochem. Biochem.* **I**, 484–499.
- Kitano, Y., Kanamori, N. and Fujiyoshi, R. (1978) Distribution of cadmium between calcium carbonate and solution (part 1) $Ca(HCO_3)_2 + Cd^{2+} + bipyridine \rightarrow carbonate$ system. *Geochem. J.* **12**, 137–145.
- Kitano, Y., Okumura, M. and Idogaki, M. (1980) Ab-

- normal behaviors of copper (II) and zinc ions in parent solution at the early stage of calcite formation. *Geochem. J.* **14**, 167-175.
- 北野康 (1990) 炭酸塩堆積物の地球化学 生物の生存環境の形成と発展. 東海大学出版会, 東京, 391 p.
- 北野康 (2004) 炭酸塩の化学—サンゴ年輪ワークショップに出席して. 地球化学, **38**, 225-239.
- 小林仁美, 佐藤敬一, 澤田清 (2004) 炭酸カルシウムへの2価重金属イオンの吸着挙動. 分析化学, **53**, 101-107.
- Lorens, R. B. (1978) A study of biological and physical controls on the trace metal content of calcite and aragonite. Ph. D. thesis, Univ. Rhode Island.
- Lorens, R. B. (1981) Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 553-561.
- 松本良 (2001) 「炭酸塩コロキウム」の組織と活動. 堆積学研究, **50**, 57-58.
- McIntire, W. L. (1963) Trace element partition coefficients - a review of theory and applications to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 1209-1264.
- Meece, D. E. and Benninger, L. K. (1993) The coprecipitation of Pu and other radionuclides with CaCO_3 . *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1447-1458.
- Min, G. R., Edwards, R. L., Taylor, F. W., Recy, J., Gallup, C. D. and Beck, J. W. (1995) Annual cycles of U/Ca in coral skeletons and U/Ca thermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2025-2042.
- 水野崇, 岩月輝希 (2006) 地下深部における地球化学的環境の長期的変遷—炭酸塩鉱物中の微量元素に基づく解析例—. 地球化学, **40**, 33-45.
- Morse, J. W. (1974) Distribution kinetics of calcium carbonate in sea water. III: A new method for the study of carbonate reaction kinetics. *Am. J. Sci.* **274**, 97-107.
- Mucci, A. and Morse, J. W. (1983) The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influence of growth rate and solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 217-233.
- Mucci, A. (1988) Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: Conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1859-1868.
- Nancollas, G. H. and Reddy, M. M. (1971) The crystallization of calcium carbonate II. Calcite growth mechanism. *J. Colloid and Interface Science* **37**, 824-830.
- Nancollas, G. H., Kazmierczak, T. F. and Schuttringer, E. (1981) A controlled composition study of calcite carbonate crystal growth: the influence of scale inhibitor. *Corrosion* **37**, 76-81.
- Naveau, A., Monteil-Rivera, F., Dumonceau, J. and Boudesocque, S. (2005) Sorption of europium on a goethite surface: influence of background electrolyte. *J. Contam. Hydro.* **77**, 1-16.
- Ohde, S. and Kitano, Y. (1981) Protodolomite in Daito-jima, Okinawa. *Geochem. J.* **15**, 199-207.
- 大出茂, 吉村和久 (2006) 「炭酸塩の地球化学」によせて. 地球化学, **40**, 177-178.
- 岡井貴司 (1998) サンゴ骨格年輪中の微量重金属元素で何がわかるか. 地質ニュース, **527**, 48-52.
- Okumura, M. and Kitano, Y. (1986) Coprecipitation of alkali metal ions with calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 49-58.
- 大森保, 玉城祐一, 信島賢誌, 伊良波幸彦 (1998) 生物硬組織 (サンゴ・硬骨海綿) への鉛イオンの取り込み. 月刊地球, **20**, 202-208.
- Paquette, J. and Reeder, R. J. (1995) Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 735-749.
- Pingitore, N. E. Jr. and Eastman, M. P. (1984) The experimental partitioning of Ba^{2+} into calcite. *Chem. Geol.* **45**, 113-120.
- Pingitore, N. E. Jr. (1986) Modes of coprecipitation of Ba^{2+} and Sr^{2+} with calcite. In: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces* (ed. J. A. Davis and K. F. Hayes); *ACS Symp. Ser.* **323**, 574-586.
- Pingitore, N. E. Jr. and Eastman, M. P. (1986) The coprecipitation of Sr^{2+} with calcite at 25°C and 1

- atm. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2195–2203.
- Pingitore, N. E. Jr., Eastmen, M. P., Sandidge, M., Oden, K. and Freiha, B. (1988) The coprecipitation of manganese (II) with calcite: An experimental study. *Mar. Chem.* **25**, 107–120.
- Reeder, R. J., Nugent, M., Lamble, G. M., Tait, C. D. and Morris, D. E. (2000) Uranyl incorporation into calcite and aragonite: XAFS and luminescence studies. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 638–644.
- Reeder, R. J., Nugent, M., Tait, C. D. E., Morris, D. E., Heald, S. M., Beck, K. M. and Lanzirrotti, A. (2001) Coprecipitation of Uranium (VI) with Calcite: XAFS, micro-XAS, and luminescence characterization. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 3491–3503.
- Rihs, S., Condomines, M. and Fouillac, C. (1997) U and Th-series radionuclides in CO₂-rich geothermal systems in the French Massif Central. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **226**, 149–157.
- Rihs, S., Condomines, M. and Sigmarsson, O. (2000) U, Ra and Ba incorporation during precipitation of hydrothermal carbonates: Implications for ²²⁶Ra-Ba dating of impure travertines. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 661–671.
- Rimstidt, J. D., Balog, A. and Webb, J. (1998) Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1851–1863.
- Robinson, L. F., Belshaw, N. S. and Henderson, G. M. (2004) U and Th concentrations and isotope ratios in modern carbonates and waters from the Bahamas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1777–1789.
- Russel, A. D., Emerson, S., Nelson, B. K., Erez, J. and Lea, D. W. (1994) Uranium in foraminiferal calcite as a recorder of seawater uranium concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 671–681.
- Shannon, R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Shen, G. T. and Boyle, E. A. (1987) Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **82**, 289–304.
- Shen, G. T. and Boyle, E. A. (1988) Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. *Chem. Geol.* **67**, 47–62.
- Shen, G. T. and Dunbar, R. B. (1995) Environmental controls on uranium in reef corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2009–2024.
- 鹿園直建, 小川泰正 (2006) 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. 原子力バックエンド研究, **12**, 3–9.
- Sholkovitz, E. and Shen, G. T. (1995) The incorporation of rare earth elements in modern corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2749–2756.
- Sturchio, N. C. (1990) Radium isotopes, alkaline earth diagenesis, and age determination of travertine from Mammoth Hot Springs, Wyoming, U.S.A. *Appl. Geochem.* **5**, 631–640.
- Suksi, J., Rasilainen, K., Casanova, J., Ruskeenemi, T., Blomqvist, R. and Smellie, J. A. T. (2001) U-series disequilibria in a groundwater flow route as an indicator of uranium migration processes. *Jour. Contam. Hydrol.* **47**, 187–196.
- 鈴木淳, 川幡穂高 (1998) 「炭酸塩生物核を用いた高分解能海洋環境復元」の特集にあたって. 地質ニュース, **527**, 6.
- Tanaka, K., Miura, N., Asahara, Y. and Kawabe, I. (2003) Rare earth element and strontium isotopic study of seamount-type limestones in Mesozoic accretionary complex of Southern Chichibu Terrane, central Japan: Implication for incorporation process of seawater REE into limestones. *Geochem. J.* **37**, 163–180.
- Tanaka, K., Ohta, A. and Kawabe, I. (2004) Experimental REE partitioning between calcite and aqueous solution at 25°C and 1 atm: Constraints on the incorporation of seawater REE into seamount-type limestone. *Geochem. J.* **38**, 19–32.
- 田中万也 (2005) 海成石灰岩と分配係数を用いた古代海水の希土類元素存在度の新しい推定法. 地球

- 化学, **39**, 65–72.
- Tatsumoto, M. and Goldgerg, E. D. (1959) Some aspects of the marine geochemistry of uranium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **17**, 201–208.
- Terakado, Y. and Masuda, A. (1988) The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite. *Chem. Geol.* **69**, 103–110.
- Terakado, Y. and Taniguchi, M. (2006) A new method for the study of trace element partitioning between calcium carbonate and aqueous solution: A test case for Sr and Ba incorporation into calcite. *Geochem. J.* **40**, 161–170.
- Tesoriero, A. and Pankow, J. (1996) Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1053–1063.
- Veeh, H. H. and Turekian, K. K. (1968) Cobalt, silver and uranium concentration of reef-building corals in the Pacific. *Limnol. Ocean.* **13**, 304–308.
- 渡邊剛 (2004) 生物起源炭酸塩の同位体比及び微量元素を用いた熱帯域海洋表層の高解像度古環境解析に関する研究. *地球化学*, **38**, 29–43.
- Watanabe, T., Winter, A., Oba, T., Anzai, R. and Ishioroshi, H. (2002) Evaluation of accuracy in coral isotope records for environmental proxy. *Coral Reefs* **21**, 169–178.
- Wersin, P., Charlet, L., Karthein, R. and Stumm, W. (1989) From adsorption to precipitation: Sorption of Mn^{2+} on FeCO_3 (s). *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2787–2796.
- 吉田泰, 吉川英樹, 佐藤智文 (2005) 炭酸塩固相に対する微量元素の共沈反応についての固溶体モデルによる評価. 第49回放射化学討論会要旨集, **124**.
- 吉村和久 (1994) 石灰岩地域の地下水の化学組成と化学風化速度の見積り. *月刊地球*, **16**, 372–376.
- Zhong, S. and Mucci, A. (1989) Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions. *Chem. Geol.* **78**, 283–299.
- Zhong, S. and Mucci, A. (1993) Calcite precipitation in seawater using a constant addition technique: A new overall reaction kinetics expression. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1409–1417.
- Zhong, S. and Mucci, A. (1995) Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm high dissolved REE concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 443–453.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E. and Resch, C. T. (1991) Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1549–1562.