

## ナチュラルアナログ研究での選択的抽出法とその重要性<sup>†</sup> —クンガラウラン鉱床の場合—

柳瀬信之<sup>††</sup>佐藤 努<sup>††</sup>磯部博志<sup>††</sup>関根敬一<sup>††</sup>

ナチュラルアナログ研究の一環としてクンガラウラン鉱床での岩石中のウランの分布を明らかにするために、逐次選択的抽出法を適用した。対象とした抽出相は、吸着相、非晶質鉄鉱物、結晶質鉄鉱物、緑泥石および残査鉱物相である。風化帯では大部分のウランが結晶質鉄鉱物と共存しており、非風化帯の鉱床付近ではウラン鉱物としてウランが存在していた。非風化帯の地下水流の下流側では鉱床起源のウランは少なかった。また、各抽出相の  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比から、残査鉱物が鉄鉱物に覆われている状態で  $\alpha$  反跳が起こることが原因と考えられる残査鉱物相への  $^{234}\text{U}$  の濃集が認められた。

A sequential extraction procedure was used to study the distribution of uranium in mineral phases of rocks at the Koongarra uranium deposit as a natural analogue study. The mineral phases studied were adsorbed materials, amorphous iron minerals, crystalline iron minerals, chlorite, and remaining residual mineral phases. The majority of uranium in samples from the weathered zone coexist within crystalline iron minerals, and uranium in the primary ore body mainly occurred as uranium minerals. Downgradient in the unweathered zone, the concentration of uranium in rock was relatively low. From the  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in extracted phases,  $^{234}\text{U}$  enrichment was observed in residual mineral phases coated in a microscale by iron minerals, possibly by alpha recoil effect.

### 1. 序論

高レベル放射性廃棄物の地層処分安全評価のためには、地層中における地質学的時間スケールでの放射性核種の移行挙動を明らかにする必要がある。そのためにウラン鉱床を用いたナチュラルアナログ研究が行われている。ウラン系列核種の地層中での移行挙動を議論するうえでは、それらの核種の岩石および地下水中の分布に関するデータが必要である。地層中での放射性核種の移行挙動は岩石と地下水の性質に依存している [1]。岩石中のウラン系列核種の分布は、それらの核種が過去から現在までに移動した結果を示している。一方、地下水中のウラン系列核種の分布は、地下水と岩石との相互作用、すなわち現在起こっている固液間の元素の

交換反応によって決定される。地下水は放射性核種の移動を担う主たる媒体であるが、一般的に地下水の性質には現在の地質環境が反映されており、岩石には地下水に比べ過去からの情報が残されている可能性が高い。したがって、ナチュラルアナログ研究の中では、過去から現在までに起きた事象の解明という観点から、岩石に関する研究がより重要と考える。岩石は均一な媒体ではなく各種の鉱物で構成されている。放射性核種の広範囲な分布データも重要であるが、核種の移行挙動は存在形態によって大きく異なるため、放射性核種の存在形態やミクロな分布を明らかにすることも重要である [2]。

岩石は化学組成の異なる数種類の鉱物から構成され、場所により構成鉱物の相対含有量が異なる。このような岩石の不均一性は、地層中の元素の移行挙動を複雑なものにしている。したがって、地層中の元素の移行挙動を解明するためには、各構成鉱物と元素の相互作用を明らかにすることが必要となる。岩石中のウラン系列核種もまた均一に分布せず、鉱物によってウラ

<sup>†</sup>Selective Extraction Procedure and its Importance in a Natural Analogue Study —Case Study at the Koongarra Uranium Deposit—, by Nobuyuki Yanase, Tsutomu Sato, Hiroshi Isobe and Keiichi Sekine

<sup>††</sup>日本原子力研究所環境安全研究部 Department of Environmental Safety Research, Japan Atomic Energy Research Institute

ン系列核種の濃度や放射能比が異なる場合がある [3]。ウラン系列核種の鉱物への濃集・固定は、これらの核種の移行の遅延をもたらす。また、鉱物中の放射非平衡の度合いはウラン系列核種の元素の性質、半減期の違い、事象の起きた年代などに影響されるため、放射非平衡を調べることにより、ウラン系列核種の移行挙動を地質学的時間スケールで明らかにする手がかりが得られる。このため、核種の移行機構をより詳細に解明するため、岩石試料全体を分析するのではなく、存在形態別に分析する方法が重視されてきている [4]。選択的抽出法はその1つで、特定の鉱物中の元素を選択的に抽出する分析法である。

選択的抽出法は、物理的に分離困難な固相構成物に含まれる、非破壊分析では定量できない濃度の微量成分元素をも化学的に溶かし出して定量する方法であり、さまざまな環境試料に適用されている。選択的抽出法は研究目的によって方法が使い分けられているが、Tessier らの方法がよく検討され一般的に多く用いられている [5]。この選択的抽出法を検討した研究は数多くあるが、それらが主に対象とした相は、抽出の順に (1)「交換可能」、「吸着」あるいは「緩く結合した」と表現されるイオン交換的あるいは静電的に固相の表面に結合した相、(2)鉄、アルミニウム、ケイ素などの酸化物/水酸化物の非晶質相、(3)鉄、マンガンなどの結晶質鉱物相、(4)有機物と結合した相、(5)残りのすべての残渣鉱物相である。このような選択的抽出法は、X線回折法 (XRD) による粘土鉱物の同定の前処理 [6]、土壤中の元素の農作物に吸収される形態の割合を求める研究 [7]、工場、鉱山、廃棄物処分場などから漏洩した重金属の人間環境中での分布と移行挙動の研究 [8]、地球化学的な観点からの土壌、堆積物、岩石中の鉱物種や微視的な元素の分布の研究などに用いられている [9]。

放射性核種への選択的抽出法の適用としては、ウラン鉱滓から溶出したラジウム [10]、核実験由来 [11] および再処理工場から漏洩した  $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{239,240}\text{Pu}$  などの放射性核種 [12]、

チェルノブイル原発事故起源の地表面土壤中の放射性核種の吸着形態や鉱物との関係を解明する研究などが行われた [13]。また、環境中の天然放射性核種 [14] およびトレーサー実験で固相に吸着・固定した放射性核種の存在形態の研究にも適用されてきた [15]。しかし、選択的抽出法は特定の方法が環境中のすべての試料および元素に普遍的に適用できるものではなく、試料中の鉱物、有機物、元素の種類や存在量に応じて抽出試薬を使い分ける必要がある。そのためには元素の存在形態と抽出試薬の関係が明らかでなければならない。鉄、マンガン、ケイ素およびアルミニウムなどの主要構成元素についてはかなり研究されているが [16]、微量に含まれているウラン、トリウム、プルトニウムなどの放射性核種についてはほとんど研究されていない。また、ナチュラルアナログ研究への応用もまだ少ない [3, 17, 18]。本研究では、オーストラリアのクンガラウラン鉱床周辺の岩石への適用結果を踏まえ、ナチュラルアナログ研究における選択的抽出法の重要性を述べる。

## 2. クンガラウラン鉱床の地質

クンガラウラン鉱床はオーストラリアの北部準州のダーウィンから東へ 225 km のアリゲータ河地域にある (Fig. 1)。この地域には、石英緑泥石片岩 (quartz chlorite shist) などの広域変成岩と、それを不整合に覆う砂岩層が広く分布している (Fig. 2)。これらの堆積、変成年代は原生代初期であり、クンガラ鉱床の形成も約 16 億年前である。現在の鉱床は侵食により地表から約 100 m の深さの間に分布している (Fig. 3 および 4) [19]。一次鉱床の形成は、断層を通過して供給された地下水中のウランが片岩中の石墨層によって還元されて形成したと考えられている。石墨層と鉱床中の炭素の  $\delta^{13}\text{C}$  の値は、この機構を強く支持している [20]。地表から約 25 m の深さまで風化帯が分布しており、約 5 m の厚みの風化の中間段階である遷移帯を経て、約 30 m より深い部分は非風化帯となっている。隣接する砂岩層から断層を通して流入した酸化性の地下水による風化のため、一次鉱床の

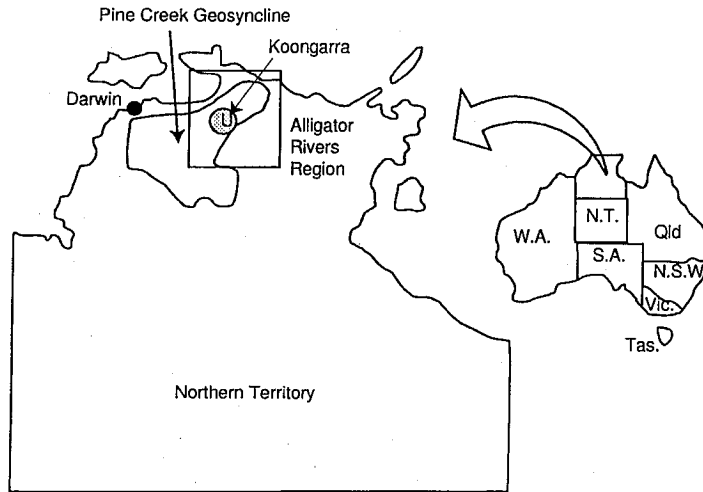


Fig. 1 Location of the Koongarra uranium ore deposit.

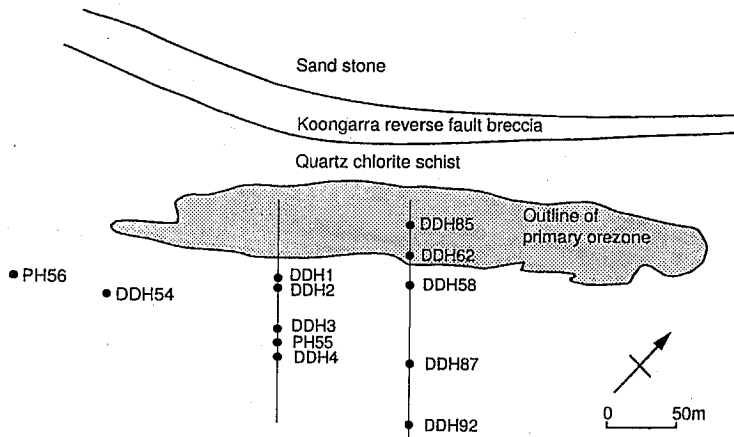


Fig. 2 Location of drill holes used for collection of rock samples.

ウラニナイトのかなりの部分はスクロドウスカイトなどのウラニルケイ酸塩鉱物に変質している。一次鉱床のうち、風化帯となった部分のウランは地下水へ溶け出し下流方向へ移動し、ウラニルリン酸塩鉱物のサレアイトなどからなる二次鉱床を形成している (Fig. 3 および 4)。風化帯のさらに下流では、二次鉱床より濃度の低いウランが母岩の風化生成物である粘土鉱物や鉄鉱物と共存している。

母岩の主要鉱物は、石英、緑泥石、白雲母で

ある。一次鉱床の外側に少量の硫化物、ざくろ石、長石、黒雲母が存在する。針鉄鉱、赤鉄鉱、鉄水酸化物などの鉄酸化物が割れ目や粒界を埋める形状で、あるいは粒状として存在する。緑泥石は風化によりパーミキュライトやカオリナイトへ変化している。パーミキュライトは遷移帯の主要な粘土鉱物であり、緑泥石およびカオリナイトはそれぞれ非風化帯および風化帯の主要粘土鉱物である [21]。

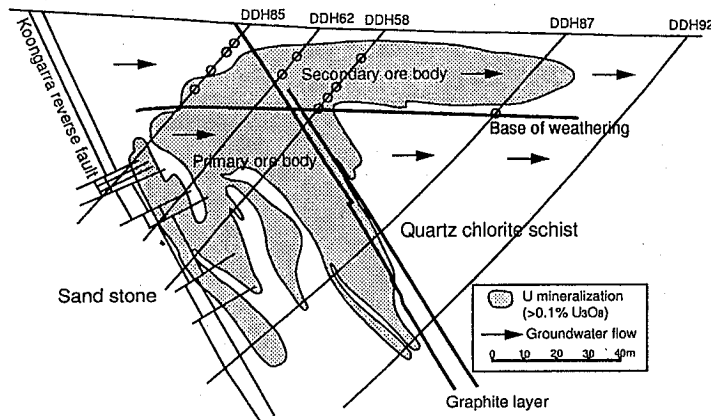


Fig. 3 Cross section of the Koongarra ore deposit (DDH85-DDH92 cross section). Open circles show sampling locations.

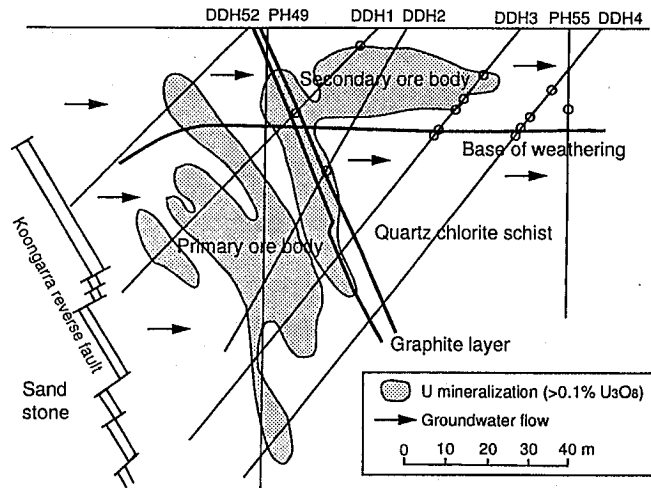


Fig. 4 Cross section of the Koongarra ore deposit (DDH1-DDH4 cross section). Open circles show sampling locations.

### 3. 実験方法

#### 3.1 岩石試料の採取

岩石試料は、1970年代にデニソンオーストラリア鉱山会社が、クンガラ鉱床の調査のため掘ったドリルコアの中から採取した。Fig. 2に岩石試料採取ホルの平面分布を示す。図中の直線はFig. 3および4の断面を示す。採取した岩石試料はステンレス乳鉢で粗粉碎した後、タングステンカーバイドあるいはめののうのボールミ

ルで0.1 mm以下に粉碎した。粉碎した試料の一部を分取し、XRDにより含有鉱物種の同定を行った。また、一部をアルカリ溶融し、陰イオン交換法と溶媒抽出法によりウランを分離精製し、 $\alpha$ 線スペクトロメトリーにより全岩のウラン同位体の放射能濃度を測定した [22]。

#### 3.2 選択的抽出法

粉碎した岩石試料1gを5種類の抽出液で順次処理した(詳細は[22]参照)。各抽出操作の

最後に、抽出液を遠心分離と 0.45  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターによるろ過で固相から分離した。遠沈管の底にたまった抽出残渣は、それぞれの抽出液 10 ml で洗浄しろ過分離した。このフィルター上の残渣は、蒸留水 10 ml で洗浄し乾燥後次の抽出を行った。連続抽出に用いた試薬と予想される抽出相を以下に述べる。

フラクション 1 (モルガンの試薬 [23]): 吸着元素および炭酸塩鉱物

酢酸で pH 5.0 に調製した 1 M 酢酸ナトリウム溶液 40 ml で、試料を 4 時間室温で振蕩する。

フラクション 2 (TAO 試薬 [5]): 鉄水酸化物、鉄、アルミニウム、ケイ素などの非晶質鉱物、および二次ウラン鉱物

フラクション 1 のろ紙上の残渣に、10.9 g/l シュウ酸と 16.1 g/l シュウ酸アンモニウム混合溶液 40 ml を加え、室温暗所で 4 時間振蕩する。

フラクション 3 (CDB 試薬 [24]): 結晶質鉄鉱物

フラクション 2 の残渣に、0.3 M クエン酸三ナトリウムと 0.2 M 炭酸水素ナトリウムの混合溶液 60 ml を加え 85°C に加温する。試料 1 g につき 1 g の亜二チオン酸ナトリウムを加え 30 分攪拌する。この操作を鉄鉱物の色が消えるまで繰り返す。抽出液を合わせ、濃硝酸と濃塩酸を適量加え、時計皿で蓋をして溶液が透明になるまで煮沸する。この操作は硫化物の沈殿を防ぐためである。

フラクション 4 (6 M 塩酸): 緑泥石およびウラニナイト

フラクション 3 の残渣を 6 M 塩酸 60 ml で 85°C 2 時間攪拌する。

フラクション 5 (溶融): 石英、雲母、カオリナイトなどの残りのすべての残渣鉱物

フラクション 4 の残渣を白金のつぼに入れ、炭酸ナトリウム 1 g と四ホウ酸ナトリウム 2 g を加えアルカリ溶融した。

各フラクションで得られた抽出液は、陰イオン交換法および溶媒抽出法でウランを分離精製し  $\alpha$  線スペクトロメトリーを行った [22]。

### 3.3 選択的抽出法の検討

選択的抽出法の適用に際して、選択性の不完全さや抽出した元素の再吸着などの問題点を指摘する研究もある [25]。抽出試薬と鉱物の関係および抽出法の再現性についてはすでに報告したので [22]、今回はウランおよびトリウムの再吸着の検討を行った。

再吸着については、Sholkovitz が化学的な溶解方法のいくつかの欠点を指摘している [26]。それは、モルガンの抽出液による抽出を含んだいくつかの抽出条件で、1 つの相から抽出された  $^{152}\text{Eu}$  が別の相に再吸着されることである。そこで、本研究で用いた抽出条件におけるウランおよびトリウムの粘土鉱物への再吸着を検討した。純粋な緑泥石 (ニチカ 16019-31-3) およびスメクタイト (クニピア F) に、 $^{238}\text{U}$  および  $^{239}\text{Th}$  トレーサーを含んだモルガン抽出液、TAO 抽出液及び CDB 抽出液を別々に加え吸着量を検討した。また、ブランクとして容器への吸着を調べるために、粘土鉱物を加えないトレーサーと抽出溶液のみの実験も行った。緑泥石は母岩の主要鉱物であるため、またスメクタイトは風化で生成する粘土鉱物の中で吸着性が高いものの代表として用いた [27]。鉄鉱物は TAO および CDB 試薬に溶けるためと、吸着性が粘土鉱物と同程度であるため用いなかった [28]。なお、用いた純粋鉱物中の  $^{238}\text{U}$  濃度を Ge 検出器による  $\gamma$  線スペクトロメトリーで測定したところ、加えたトレーサー量に比べ無視しうる量であった。さらに、6 M 塩酸による抽出ではウランおよびトリウムの粘土鉱物への吸着はほとんど起こらないと考え、実験を行わなかった。

測定した吸着量を Table 1 に示す。ウランの再吸着が、モルガン試薬で緑泥石に対して 2%、TAO 試薬でスメクタイトについて 5% あった。したがって、TAO および CDB 試薬で抽出されるウラン量を検討する際には、それぞれモルガンおよび TAO 試薬で抽出されるウラン量の最大で 2% および 5% が加わっていることを考慮しなければならない。トリウムについても同様に、モルガン、TAO および CDB 試薬で抽

Table 1 Adsorption of uranium and thorium to clay minerals during extraction.

Reagent	Clay mineral	% Activity adsorbed	
		Uranium	Thorium
Morgans	Chlorite	2	12
	Smectite	0	8
	Blank	0	6
TAO	Chlorite	0	1
	Smectite	5	20
	Blank	0	1
CDB	Chlorite	0	1
	Smectite	0	0
	Blank	0	0

出されるトリウム量のそれぞれ最大で12%、20%および1%が次の相に加わっていることを考慮する必要がある。スメクタイトは金属イオンや錯体に対して吸着性が高い鉱物なので [27]、今回の実験で用いなかった鉱物が存在しても、この吸着量を大幅に上回ることはないと考えられる。以下で詳しく述べるように、クンガラ鉱床の風化帯では、CDB抽出相のウラン量は全体の50%前後と最も多いため、この場合には、TAO抽出時の5%の再吸着の影響は少ないと考えられるが、TAO抽出相のウラン量は、モルガン試薬抽出相より少ないため数パーセントの影響が考えられる。トリウムについては、より詳細な再吸着の検討が必要である。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 鉱物中のウラン濃度

クンガラ鉱床より採取した20個の岩石試料について選択的抽出法による分析を行い、鉱物中のウラン系列核種の濃度を求めた。分析した岩石試料の鉱物組成をTable 2に示す。ウラン鉱物としてはウラニナイトおよびスクロドウスサイトが、鉄鉱物として赤鉄鉱および針鉄鉱が、粘土鉱物として緑泥石、パーミキュライト、カオリナイトおよびスメクタイトが、その他に石英、雲母、チタン酸化物のアナターゼなどが見られた。

##### 4.1.1 風化帯における岩石中ウラン分布

クンガラ鉱床周辺の岩石試料から選択的抽出

法で抽出されたウランの分布を、Fig. 5 a~5 eに示す。ここで各相に抽出されたウラン濃度(Bq/kg)は、抽出操作のために分取した最初の試料重量で規格化してある。鉱床より南東方向に並んでいるDDH 85-DDH 92断面のホール(Fig. 5 a~5 c)、DDH 1-DDH 4断面のホール(Fig. 5 d, 5 e)、および南西方向に位置するPH 56およびDDH 54ホール(Fig. 5 a)における抽出ウランの分布はほぼ同じで、結晶質鉄鉱物にウランが最も多い。したがって、風化帯ではホールが異なっても、一部の試料を除き42~86%と大部分のウランが結晶質鉄鉱物が抽出されるCDB抽出液に含まれている。これはNightingaleらの報告結果とも一致する[29]。また、風化帯下流の2次鉱床のDDH 58およびDDH 3ホールの深さの異なった試料の抽出ウランの分布は、ウラン濃度に違いは見られるが、深さによらずそれぞれCDB試薬、モルガン試薬、TAO試薬、6M塩酸による抽出相の順で抽出ウラン量が減少し、残渣鉱物相に最もウランが少ない類似の分布を示した(Fig. 5 b, 5 e)。したがって、風化帯では平面的にも垂直的にも岩石鉱物中のウランの分布はほぼ同じであり、ウランは赤鉄鉱や針鉄鉱などの結晶質鉄鉱物に取り込まれていると考えられる(Table 2)。また、CDB試薬抽出相にウランが多くなるにつれて他の抽出相のウラン量も増加している。これは鉱床から溶出したウランが結晶質鉄鉱物のみに取り込まれるのではなく、他の鉱物相にも一部取り込まれていることを示している。したがって、鉱床から流れてきたウラ

Table 2 Uranium concentration and major minerals in rock samples for the analysis of sequential selective extraction procedure.

Drill hole	Depth (m)	Concentration of U (mg/kg)	U-234/U-238 activity ratio		Major minerals by XRD analysis
DDH1	4.7	2271 (2.2)	1.00	(0.7)	Hematite, goethite, kaolinite and quartz
	19.4-20.5	82300 (2.4)	0.99	(1.1)	Sklodowskite, chlorite, kaolinite, vermiculite, mica and quartz
DDH2	33.0-34.3	82500*	1.00	(0.7)	Uraninite, kaolinite, smectite, vermiculite, mica and quartz
DDH3	10.5-11.7	769 (3.3)	0.96	(1.6)	Goethite, kaolinite, vermiculite and quartz
	16.3-17.5	965 (2.1)	0.92	(1.1)	Goethite, kaolinite and quartz
	18.9	1410 (0.5)	0.96	(0.6)	Goethite, kaolinite and quartz
	24.0	822 (0.5)	0.91	(0.6)	Vermiculite, kaolinite, chlorite and quartz
	25.2	10 (2.5)	0.95	(4.0)	Quartz, chlorite and mica
DDH4	14.0-15.2	536 (2.4)	0.87	(1.5)	Goethite, kaolinite, vermiculite, anatase (TiO <sub>2</sub> ) and quartz
	21.0	618 (0.7)	0.87	(1.1)	Vermiculite, Quartz and goethite
	23.3	753 (0.7)	0.77	(1.0)	Vermiculite, Quartz and goethite
	25.0	191 (1.7)	0.78	(1.9)	Chlorite, mica and quartz
DDH54	13.5-15.0	963 (2.3)	0.96	(1.2)	Goethite, kaolinite, vermiculite and quartz
DDH58	9.12	1700 (2.6)	0.99	(1.6)	Mica, kaolinite and goethite
	18.2	4620 (2.4)	1.04	(1.2)	Quartz, mica, kaolinite, goethite and vermiculite
	21.2	1090 (2.2)	1.04	(1.1)	Quartz, mica, kaolinite, chlorite, vermiculite, smectite and goethite
	24.3	726 (2.4)	0.98	(1.6)	Quartz, mica, kaolinite, smectite and goethite
DDH62	9.12	605 (2.3)	0.98	(1.0)	Mica, kaolinite, quartz and goethite
	15.2	5907 (2.4)	0.98	(1.4)	Mica, quartz, kaolinite, smectite and goethite
DDH85	6.07	44.6 (2.2)	0.93	(1.2)	Quartz, kaolinite and smectite
	9.12	377 (2.2)	1.05	(0.7)	Quartz, kaolinite and goethite
	15.2	186 (2.3)	1.05	(1.0)	Quartz, mica, kaolinite and vermiculite
	21.2	443 (2.5)	0.99	(1.5)	Quartz, vermiculite, smectite, kaolinite and goethite
DDH87	24.3	61.4 (2.3)	0.83	(1.2)	Quartz, chlorite, vermiculite, kaolinite and mica
PH55	18.3-19.8	316 (2.2)	0.89	(0.9)	Goethite, kaolinite, vermiculite and quartz
PH56	13.5-15.0	323 (2.5)	1.00	(1.5)	Goethite, chlorite, vermiculite, mica and quartz

The figures in parenthesis denote counting error (%).

\*: The concentration is quoted from Nightingale, 1987.

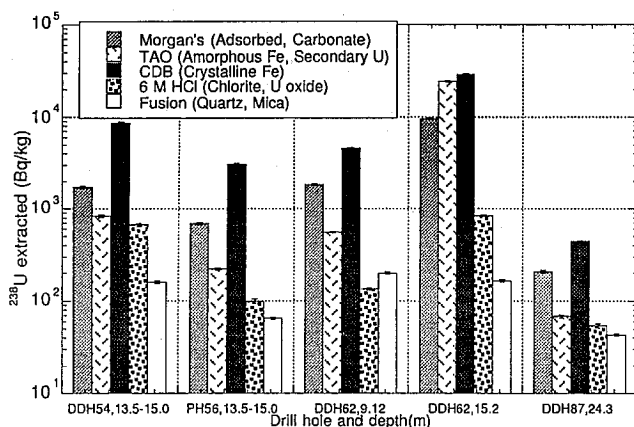


Fig. 5 a Distribution of uranium in extracted phases for rock samples from the south-west region near the ore deposit and DDH85-DDH92 cross section in the weathered zone. Error bar of each data shows counting error.

ンは結晶質鉄鉱物に最も多く取り込まれるが、他の鉱物全体のウラン量も増加すると考えられる。

一部の例外として、風化帯上流の DDH 85 ホールの深さ 6.07 m (以後 DDH 85, 6.07 m と呼

ぶ) の試料では、残渣鉱物相に最もウランが多い。この試料の CDB 抽出相にウランが少ないのは、XRD 分析の結果結晶質鉄鉱物が検出されないこと (Table 2)、および試料の色が白く、鉄鉱物特有の赤茶色が観察されないことから、

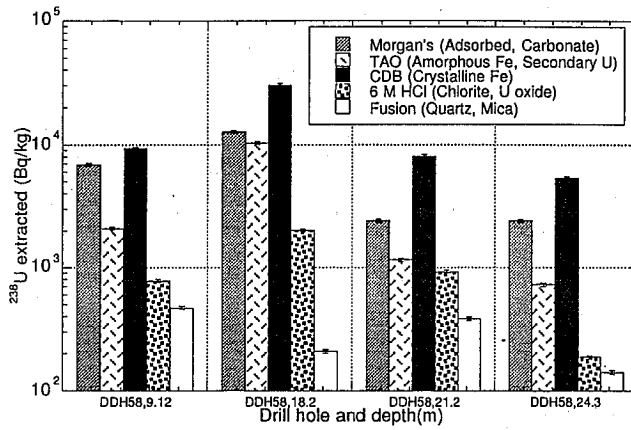


Fig. 5 b Distribution of uranium in extracted phases for rock samples at different depths in DDH58 drill-hole in the weathered zone.

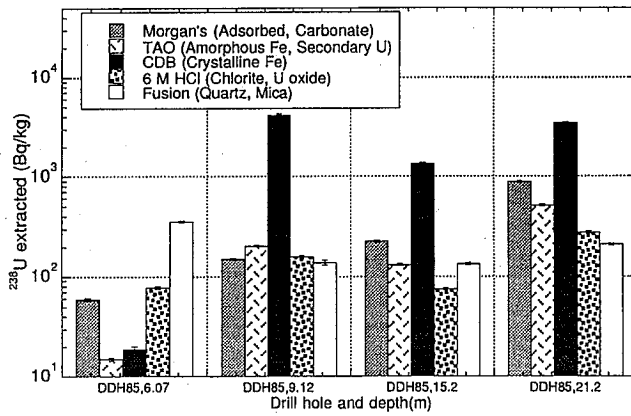


Fig. 5 c Distribution of uranium in extracted phases for rock samples at different depths in DDH85 drill-hole in the weathered zone.

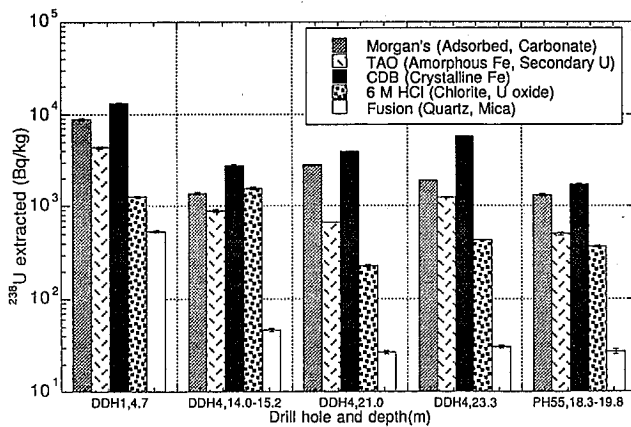


Fig. 5 d Distribution of uranium in extracted phases for rock samples from DDH1-DDH4 cross section in the weathered zone.



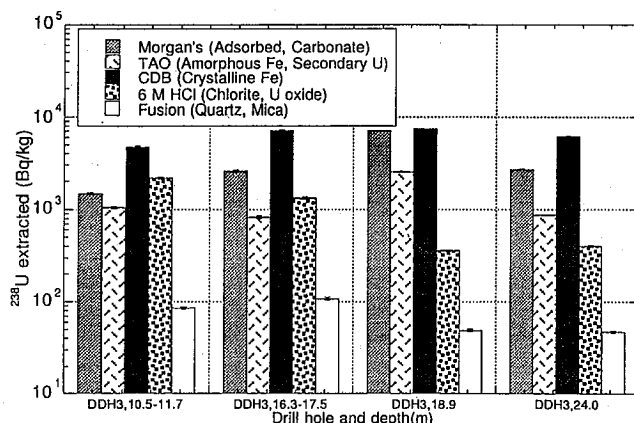


Fig. 5 e Distribution of uranium in extracted phases for rock samples at different depths in DDH3 drill-hole in the weathered zone.

鉄鉱物がほとんど存在しないためと考えられる。この試料の採取地点はクンガラ鉱床の中でも最も風化が進んでいると考えられ、風化により母岩の主要鉱物である緑泥石がカオリナイトに変質したときに生成した鉄鉱物もすでに溶出している。それに伴って鉄鉱物と共存していたウランも溶出したと考えられる。DDH 62, 15.2 m の試料の TAO 試薬抽出相のウランが多いのは、風化帯の他の試料に比べてウラン濃度が高いことから、XRD 分析では検出されなかったが、この付近に見出されることが多いウラン二次鉱物のサレアイトが含まれており、TAO 試薬で溶解した可能性がある。

#### 4.1.2 非風化帯における鉱物中ウラン分布

Fig. 6 に示すように、一次鉱床の DDH 1, 19.4~20.5 m の試料では、72% のウランが TAO 試薬で抽出された。この岩石試料はスクロドウスカイトなどのウラニルケイ酸塩を含んでおり、スクロドウスカイトは TAO 試薬で溶解することがわかっているため、TAO 試薬で溶解した非常に多くのウランはスクロドウスカイトの溶解によるものと考えられる [22]。また、この試料の採取地点の近くにはサレアイトも存在し、サレアイトもまた TAO 試薬で溶解するため [30]、一部サレアイトの溶解の可能性もあ

る。一次鉱床のより深い DDH 2, 33.0~34.3 m の試料では、全ウランの 70% が 6 M 塩酸で抽出された。Table 1 に示すように、この試料はウラニナイトを含んでおり、ウラニナイトは 6 M 塩酸に溶解するので、6 M 塩酸抽出液のウランはウラニナイトの溶解による [22]。

二次鉱床下部の DDH 3, 25.2 m の試料では、モルガン試薬抽出相に、DDH 4, 25.0 m の試料では 6 M 塩酸抽出相にウランが多い。これらの試料には鉄鉱物が存在しないために、鉄鉱物以外の鉱物の組成の違いがウランの分布に影響していると考えられる。DDH 3, 25.2 m 試料の <sup>238</sup>U 濃度は、合計で 129 Bq/kg とウラン鉱床形成の影響を受けていない母岩 (DDH 92, 27.3 m, Fig. 2) の濃度、42 Bq/kg の約 3 倍、DDH 4, 25.0 m 試料では 2360 Bq/kg と約 56 倍であった。このように、ほぼ同じ深さの 2 地点で <sup>238</sup>U 濃度が大きく異なっていた。風化帯のところで述べたように、鉱床からのウランは結晶質鉄鉱物以外の鉱物相にも取り込まれ、それらの <sup>238</sup>U 濃度も増加すると考えられるので、DDH 4, 25.0 m 地点には鉱床からのウランが流れてきている可能性が高く、鉄鉱物が少ないために結晶質鉄鉱物へのウランの濃集が認められなかったと考えられる。

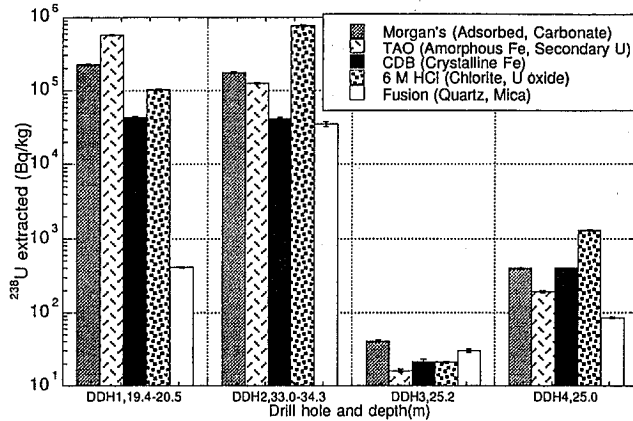


Fig. 6 Distribution of uranium in extracted phases for rock samples from DDH1-DDH4 cross section in the unweathered zone.

4.2 鉱物中の  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比

4.2.1 風化帯における  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比

各抽出液の  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比を Fig. 7 a ~ 7 e に示す。全岩分析で得られた  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比は、ほとんどの試料で放射平衡である 1 に近い値を示した (Table 2)。しかし、選択的抽出法の結果では、一部の試料を除き残査鉱物相の  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比は 2.8~8.2 と 1 より大きな値であり、放射非平衡であった。Rosholt

は鉱物相に見出された 1 より大きな  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比を示し、その機構を議論している [31]。それによると、近接した相対的にウランに富んだ相から乏しい相に  $^{238}\text{U}$  の  $\alpha$  壊変に伴う反跳により娘核種の  $^{234}\text{Th}$  が入り込んだ場合、 $^{234}\text{Th}$  とその娘核種の  $^{234}\text{U}$  が地下水などの溶出液から隔離された状態であれば最終的に  $^{234}\text{U}$  の濃縮が起こる。一方、鉱物表面が地下水と接している場合には、 $\alpha$  壊変により生じた結晶格子の損傷、娘原子の緩い結合位置、ウランの 4 価か

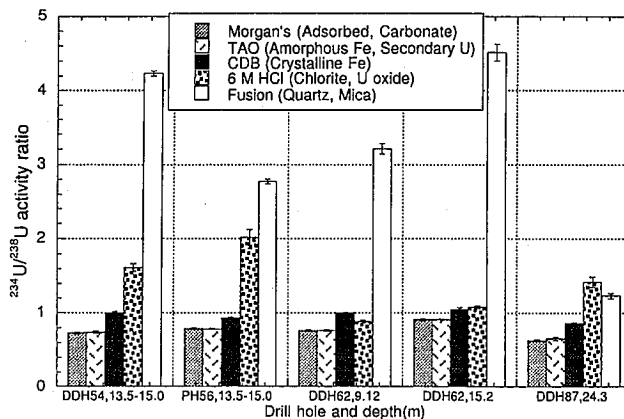


Fig. 7 a  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in extracted phases for rock samples from the south-west region near the ore deposit and DDH85-DDH92 cross section in the weathered zone.

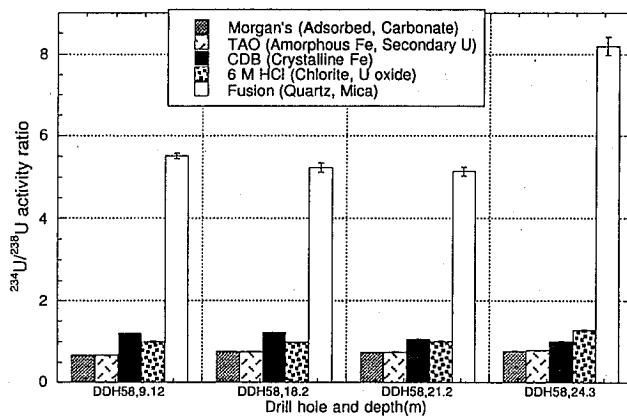


Fig. 7 b  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in extracted phases for rock samples at different depths in DDH58 drill-hole in the weathered zone.

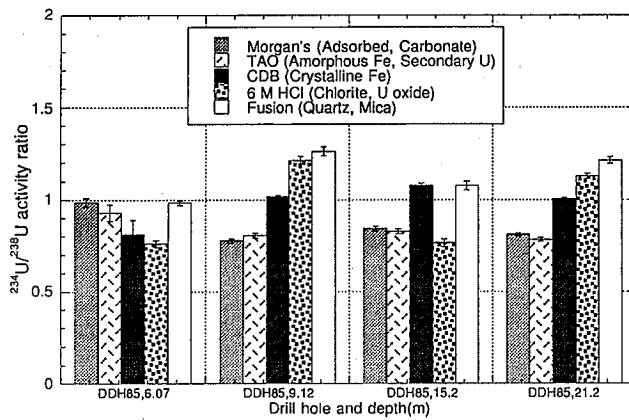


Fig. 7 c  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in extracted phases for rock samples at different depths in DDH85 drill-hole in the weathered zone.

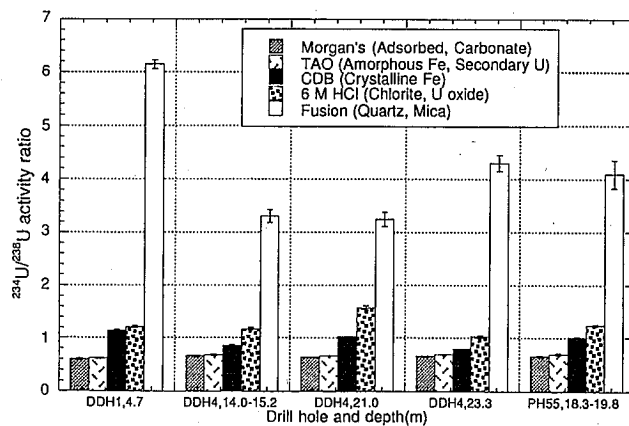


Fig. 7 d  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in extracted phases for rock samples from DDH1-DDH4 cross section in the weathered zone.

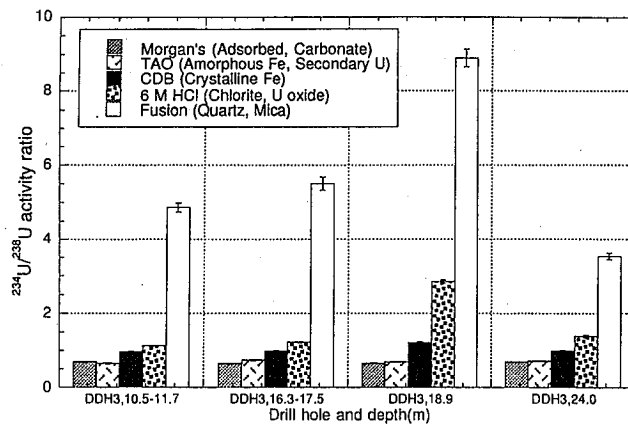


Fig. 7 e  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in extracted phases for rock samples at different depths in DDH3 drill-hole in the weathered zone.

ら6価への酸化状態の変化、 $\alpha$ 反跳による固相から水相への直接の移動などにより、 $^{234}\text{U}$ が $^{238}\text{U}$ に比べて選択的に水相に溶出しやすく、鉱物表面の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が1より小さくなる[31-35]。

特定鉱物中の大きな $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比の結果が、選択的抽出法を用いた研究により報告されている。たとえば、ShengとKurodaは米国コロラドのウラン鉱物であるカルノタイトを含む岩石試料を塩酸とフッ酸でエッチングし、石英表面の溶出液に1より非常に大きい $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比を見出した。その原因として、 $\alpha$ 反跳によるウランに富んだ相(カルノタイト)から少ない相(石英)への $^{234}\text{U}$ の濃縮と結論づけた[36]。

クンガラ鉱床の試料の測定結果について、残渣鉱物中の $^{238}\text{U}$ 濃度に対するCDB抽出液の $^{238}\text{U}$ 濃度の比と、残渣鉱物の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比との相関をFig. 8に示す。前者の比が約20より大きくなると後者の値が1より急速に大きくなる。クンガラ鉱床の風化帯では、石英、カオリナイトなどの残渣鉱物がCDB試薬で抽出される鉄鉱物と接していることが、薄片試料の光学顕微鏡の観察からわかっている[37]。ウラン濃度の低い残渣鉱物相に比べてCDB抽出相のウラン濃度が高い試料では、 $\alpha$ 反跳により1より大きな $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が残渣鉱物相に

生じると考えられる。そのような残渣鉱物表面の放射非平衡が維持されるためには、残渣鉱物が地下水から隔離された状態が必要である。

一方、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が1に近い試料の中で、DDH 85, 9.12 mの試料では、CDB抽出相と残渣鉱物相の $^{238}\text{U}$ 濃度比が30と大きい(Fig. 8)、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比はほぼ1である(Fig. 8)。DDH 85ホール付近はクンガラ鉱床でかなり風化の進んだ地域であるため、鉄鉱物と残渣鉱物の境界に沿って鉄鉱物の溶出あるいは流出が進み、鉄鉱物と残渣鉱物が接していない可能性がある。DDH 85, 6.07 m、DDH 3, 25.2 m、DDH 4, 25.0 mおよびDDH 87, 24.3 m試料の放射能比が1に近いのは、鉄鉱物相のウラン濃度が低く、CDB抽出相と残渣鉱物相の $^{238}\text{U}$ 濃度比が小さいためと考えられる。

風化帯では、モルガン試薬とTAO試薬で抽出されたウランの $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、それぞれ0.61~0.99および0.62~0.93と1より小さい。これらの値は岩石試料採取地点近傍の地下水の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比と類似している[38]。これまでの研究でも、Payneはモルガン試薬で水相と交換可能なウランが抽出されることを[39]、また、LowsonらはTAO試薬で抽出されるウランが天然の地下水中ウランと吸着平衡になっていることを示している[40]。したがって、モルガン試薬とTAO試薬で抽出され

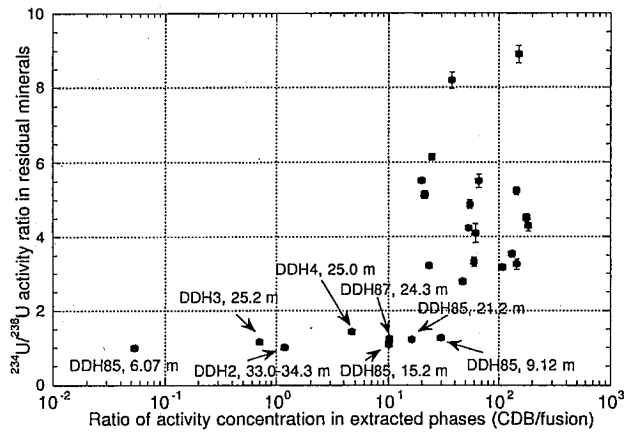


Fig. 8 Correlation between  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratio in residual minerals and the ratio of  $^{238}\text{U}$  extracted in CDB fraction to fusion fraction. Error bar of each data shows counting error.

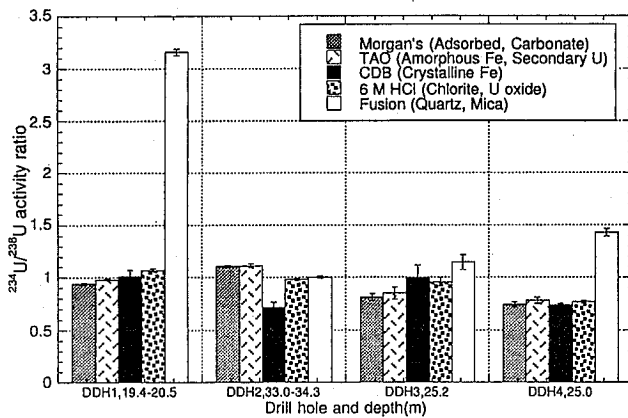


Fig. 9  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratios in extracted phases for rock samples from DDH1-DDH4 cross section in the unweathered zone.

る相は、ウランの交換に関して地下水と平衡に近いと考えられる。

4.2.2 非風化帯における  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比  
 一次鉱床では、Fig. 9 に示すように DDH 1, 19.4~20.5 m の試料の残査鉱物の  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比は風化帯の試料と同様に 1 より大きい。DDH 2, 33.0~34.3 m の試料ではほぼ 1 である。クンガラ一次鉱床では、スクロドウスカイトは脈をなして片理構造や他の鉱物の粒間の隙間を埋める産状を呈するのに対して、ウラニナイトは単独の塊状で存在する [41]。このよう

な産状の違いが 1 より大きな  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比の生じる 1 つの原因となっている可能性がある。また、非風化帯の二次鉱床下部の DDH 3, 25.2 m および DDH 4, 25.0 m の試料には、風化帯で見られた鉄鉱物がほとんど存在せず (Table 2)、残査鉱物に非平衡が生じていないと考えられる。

### 5. 結論

クンガラ鉱床の岩石中に含まれる鉱物のほとんどは、粒径、比重及び磁氣的性質の違いを利用した物理的な方法で分離することが困難であ

った。しかし、選択的抽出法を適用することにより岩石中に存在するウランを5種類の鉱物相と関連づけることができた。風化帯では、結晶質鉄鉱物を抽出するCDB試薬抽出相に大部分のウランが見出された。一次鉱床付近では、TAO試薬で抽出されるスクロドウスカイトなどのウラン二次鉱物および6M塩酸で抽出されるウラニナイトなどのウラン酸化物に大部分のウランが存在した。このように、クンガラ鉱床では岩石中のウランは吸着形態に加えて鉱物中に取り込まれている形態も多いことがわかった。

吸着相及び非晶質鉄鉱物を抽出するそれぞれモルガン試薬およびTAO試薬で抽出した相の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、地下水の比と類似しているため、これらの相と地下水はウランの交換に関して平衡になっていると考えられる。残査鉱物相には $^{234}\text{U}$ の濃縮が起こっており、その原因として残査鉱物が鉄鉱物に覆われているような状況での $\alpha$ 反跳現象が考えられる。全岩分析で得られた $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、ほとんどの試料で放射平衡である1に近い値を示したが、選択的抽出法の適用により微視的にはかなり放射非平衡が起こっていることが明らかとなった。このように鉱物中の放射能比と鉱物の分布や地下水の放射能比を関連づけることにより、クンガラ鉱床におけるウランの移行挙動をより詳細に明らかにすることができた。

地層中の放射性核種の移行挙動には、選択的抽出法などで得られる鉱物中の放射性核種の存在形態と、長期にわたる鉱物の安定性や変質機構などが大きく影響すると考えられる。したがって、選択的抽出法を用いたナチュラルアナログ研究は、地層中における放射性核種の地質学的時間スケールにおける移行挙動を解明するうえで重要と考えられる。今後は、選択的抽出法と二次イオン質量分析(SIMS)や広域X線吸収微細構造(EXAFS)分析などの分析法との併用により、鉱物中のミクロな領域の放射性核種の存在状態をより詳細に明らかにする研究を行う。

## 6. 謝辞

本研究はアリゲータ河アナログプロジェクト (ARAP) およびそれに引き続くアリゲータ河地域におけるアナログ研究 (ASARR) プロジェクトの下で行った研究である。それぞれのプロジェクトマネージャである P. Duerden 氏および P. Airey 氏の適切かつ効率的な運営管理に、また、プロジェクトと一緒に研究に携わっていただいた方々の助力に感謝します。さらに、岩石試料の採取に際し適切な助言をいただいた A.A. Snelling 氏に感謝します。

## 6. 参考文献

- [1] たとえば Ivanovich, M. et al.: *Radiochim. Acta*, **58/59**, 401(1992).
- [2] たとえば Murakami, T. et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **212**, 741(1991).
- [3] たとえば Suksi, J. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 367(1991).
- [4] たとえば von Gunten, H.R. and Benes, P.: PSI Bericht Nr. 94-03, Paul Scherrer Institut(1994).
- [5] Tessier, A. et al.: *Anal. Chem.*, **51**, 844(1979).
- [6] たとえば Kodama, H. et al.: *Clays Clay Minerals*, **37**, 364(1989).
- [7] たとえば Tent, J. et al.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Art.*, **173**, 377(1993).
- [8] たとえば Vela, L.D. et al.: *ibid.* **169**, 39(1993).
- [9] たとえば Boust, D. et al.: *Chem. Geol.*, **68**, 69(1988).
- [10] たとえば Landa, E.R.: *Uranium*, **1**, 53(1982).
- [11] たとえば Terada, K. et al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1863(1986).
- [12] たとえば Livens, F.R. and Baxter, M. S.: *J. Environ. Radioact.*, **7**, 75(1988).
- [13] たとえば Salbu, B. et al.: *Health Phys.*, **67**, 518(1994).
- [14] たとえば Megumi, K.: *J. Geophys. Res.*, **84**, 3677(1979).

- [15] たとえば Mudge, S. et al.: *J. Environ. Radioact.*, **8**, 217(1988).
- [16] たとえば Robinson, G.D.: *Chem. Geol.*, **47**, 97(1985).
- [17] Payne, T.E. et al.: *Radiochim. Acta*, **66/67**, 297(1994).
- [18] Mackenzie, A.B. et al.: *J. Geochem. Explor.*, **45**, 289(1992).
- [19] Snelling, A.A.: Geologic Setting, Alligator Rivers Analogue Project Final Report Vol 2, Australian Nuclear Science & Technology Organisation(1992).
- [20] Donnelly, T.H. and Ferguson, J.: In: Uranium in the Pine Creek Geosyncline, (Ferguson, J. and Goleby, A.B. eds.), IAEA, Vienna, p. 397(1980).
- [21] Edis, R. et al.: Chemistry and Mineralogy of Rocks and Soil, Alligator Rivers Analogue Project Final Report Vol 8, Australian Nuclear Science & Technology Organisation(1992).
- [22] Yanase, N. et al.: *Radiochim. Acta*, **52/53**, 387(1991).
- [23] Andersson, A.: *Swedish Agric. Res.*, **5**, 125(1975).
- [24] Mehra, O.P. and Jackson, M.L.: *Clays Clay Minerals*, **7**, 317(1960).
- [25] たとえば Whalley, C. and Grant, A.: *Anal. Chim. Acta*, **291**, 287(1994).
- [26] Sholkovitz, E.R.: *Chem. Geol.*, **77**, 47(1989).
- [27] Morris, D.E. et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 3613(1994).
- [28] Ticknor, K.V.: *Radiochim. Acta*, **64**, 229(1994).
- [29] Nightingale, T.J.: In: Radionuclide Migration around Uranium Ore Bodies — Analogue of Radioactive Waste Repositories, Aust. At. Energy Comm. Annual Report, 1984-1985, AAEC/C 55(NUREG/CR -5040), p. 41(1987).
- [30] Nightingale, T.J.: In: Radionuclide Migration around Uranium Ore Bodies — Analogue of Radioactive Waste Repositories, Australian Nuclear Science & Technology Organisation Annual Report 1986-1987, ANSTO/C 72(Contract NRC-04-81-172), p. 67(1988).
- [31] Rosholt, J.N.: *J. Geophys. Res.*, **88**, 7315(1983).
- [32] Kigoshi, K.: *Science*, **173**, 47(1971).
- [33] Shirvington, P.J.: In: Uranium in the Pine Creek Geosyncline (Ferguson, J. and Goleby, A.B. eds.), IAEA, Vienna, p. 239(1980).
- [34] Schwarcz, H.P. et al.: *Chem. Geol.*, **36**, 87(1982).
- [35] Fleischer, R.L.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1459(1988).
- [36] Sheng, Z.Z. and Kuroda, P.K.: *Radiochim. Acta*, **39**, 131(1986).
- [37] Murakami, T. et al.: Weathering and its Effects on Uranium Redistribution, Alligator Rivers Analogue Project Final Report Vol. 9, Australian Nuclear Science & Technology Organisation(1993).
- [38] Yanase, N. et al.: *Geochem. J.*, **29**, 31(1995).
- [39] Payne, T.E.: In: Radionuclide Migration around Uranium Ore Bodies — Analogue of Radioactive Waste Repositories, Aust. At. Energy Comm. Annual Report, 1984-1985, AAEC/C 55(NUREG/CR -5040), p. 161(1987).
- [40] Lawson, R.T. et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1697(1986).
- [41] Isobe, H. et al.: *J. Nucl. Materials*, **190**, 174(1992).