

オクロウラン鉱床におけるナチュラルアナログ研究<sup>†</sup>大貫敏彦<sup>††</sup>磯部博志<sup>††</sup>日高 洋<sup>†††</sup>

ナチュラルアナログ研究サイトとして適しているものの1つであると考えられるオクロウラン鉱床は、20億年もの長期間にわたって核分裂生成核種を保存してきた。核分裂生成核種を含む元素の同位体分析から、オクロウランの原子炉としての性質、および核分裂生成核種およびTRUの挙動について検討されている。電子顕微鏡による観察と、質量分析器を用いた全岩分析と二次イオン質量分析計を用いた岩石試料の局部観察結果とを合わせ考えることにより、核分裂生成核種の $\mu\text{m}$ スケールから $\text{m}$ スケールにおける核種移行挙動を検討している。本報告では、CECのオクロプロジェクトで最近得られた核分裂生成核種、ウランおよびプルトニウムの移行挙動について紹介するとともに、地層処分への安全評価への適用性について検討した。

The Oklo uranium ore in the Republic of Gabon is one of the adequate natural analogue for radioactive waste disposal in geological formation, because it has preserved abundant fissionogenic nuclides for 2 Ga. Isotopic studies of the Oklo fission reactor zones have been carried out to estimate the geochemical behavior of fissionogenic nuclides and to evaluate some nuclear parameters for the reactor characterization. Cooperative SEM studies, isotopic measurements by whole rock analysis with TIMS and ICP-MS and by the observation with SIMS make possible to clarify the retention and/or migration process of nuclides over wide range from  $\mu\text{m}$  to  $\text{m}$ . In this paper we describe the latest results obtained in the CEC Oklo project on the migration process of fissionogenic nuclides, uranium and plutonium, and discuss the application of these results to the safety assessment of geological disposal.

## 1. 緒言

主にウラン系列核種あるいはトリウム系列核種が研究対象であるナチュラルアナログ研究では、プルトニウムあるいはネプツニウム等、高レベル放射性廃棄物に含まれるTRU核種の移行を直接的あるいは間接的に観察することはできない。しかし、中央アフリカ・ガボン共和国オクロウラン鉱床は、過去に天然原子炉として活動し、多くのTRU元素および核分裂生成核種を鉱床内で生成し、現在もそれら元素自身、あるいは元素の存在の痕跡を残している。このことから、オクロウラン鉱床は、廃棄物処分におけるナチュラルアナログ研究サイトとしては適しているものの1つであると考えられる。

オクロウラン鉱床は中央アフリカ・ガボン共和国のフランスビル盆地に位置し、先カンブリア紀堆積層（フランスブリアンシリーズ）中に産している。鉱床は、厚さ4 mから10 m、南北900 m、東西600 mの範囲に広がり、砂岩—泥岩境界に生成した大規模なものである。鉱床の存在する層は褶曲しながら東に10~50度傾いているため、現在の地表から鉱床までの深さは、50ないし500 mにわたっている [1]。

図1にオクロ地区のウラン鉱床の位置を概略的に示す。1972年に鉱床から採取された岩石中に $^{235}\text{U}$ の同位体異常が発見され、それが過去に原子炉として活動した証拠であることから、天然原子炉として認められて以来、現在までに16個の原子炉ゾーン（以下RZ）が確認されている。最近では、オクロ近郊のOkelobondおよびBangombe地区においても、RZが確認されている。

RZの中で、鉱床北部に位置するRZ 1~9は比較的地表の浅い所であったため、1972年以来次々に発見され、IAEA等が中心となって、成

<sup>†</sup>Natural Analogue Studies in the Oklo Uranium Ore Deposit, Republic of Gabon, by Toshihiko Ohnuki, Hiroshi Isobe and Hiroshi Hidaka

<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

<sup>†††</sup>東京都立大学理学部 Faculty of science, Tokyo Metropolitan University

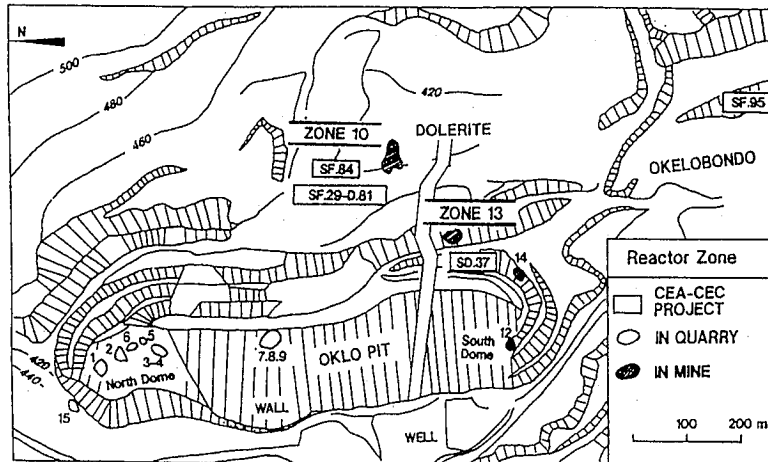


図1 オクロウラン鉱床付近の平面図

果がまとめられている[2]。それらの成果をまとめると、以下ようになる。

- RZ 岩石試料を分析した結果、Pu、および希土類元素は RZ 内に保持されている。
- Xe、Kr 等の希ガスは散逸した。
- Rb、Cs 等のアルカリ金属イオンおよび Sr、Ba 等のアルカリ土類金属イオンは RZ から失われている。
- 重金属の Th、Bi、U 等は RZ 内に保持されている。

これに対し、RZ 10~14、および RZ 16 は、地表面から数百 m という深さに位置していたため、発見が遅れ、1981 年以降に確認された RZ である。これら RZ 10~14、16 は、風化などの影響も少ないため処分環境と類似した条件を備えており、ナチュラルアナログ研究の対象として注目されている。現在、フランス原子力庁 (CEA) とヨーロッパ共同委員会 (CEC) によって、ナチュラルアナログ研究の国際プロジェクトが進められている。本報告では、原研の成果も含めオクロナチュラルアナログ研究で得られた成果を紹介するとともに、地層処分の安全性研究への適用性について考察する。

## 2. 同位体組成から見積もられるオクロ鉱床の原子炉としての性質

元素の安定同位体組成から、鉱床内の RZ 部

においてどのような核反応がどの程度起こっていたかを見積もることができる。とくに、希土類元素の中には中性子捕獲反応断面積の大きい核種が多く、核反応と深くかかわり合う核種があるため、原子炉活動の予測パラメータの見積もりに利用できる。

原子炉内で発生した総中性子束 ( $n \cdot \text{cm}^{-2}$ ) を見積もるに当たって、 $^{147}\text{Sm}(n, \gamma)^{148}\text{Sm}$ 、 $^{143}\text{Nd}(n, \gamma)^{144}\text{Nd}$ 、 $^{145}\text{Nd}(n, \gamma)^{146}\text{Nd}$  の 3 つの中性子捕獲反応による同位体組成の変動を利用する方法 [3]、 $^{155}\text{Gd}(n, \gamma)^{156}\text{Gd}$ 、 $^{157}\text{Gd}(n, \gamma)^{158}\text{Gd}$  を組み合わせた Gd 同位体組成から求める方法 [4]、 $^{162}\text{Dy}(n, \gamma)^{163}\text{Dy}$  を利用する方法 [5] がある。どの方法でもおおむね一致した値を示し、 $10^{19} \sim 10^{21} n \cdot \text{cm}^{-2}$  の中性子束と結論している。

原子炉内の温度、つまり原子炉内に発生した中性子のエネルギーの見積もりには、中性子のエネルギーによって中性子捕獲断面積が大きく変化する  $^{176}\text{Lu}$  に着目した Lu 同位体法 [6] が用いられ、220~360°C が得られている。また、Gauthier-Lafaye 等は RZ 内部および周辺部の岩石試料中の粘土鉱物等の酸素同位体比測定を行い、RZ 周縁部から中心にかけて  $\delta^{18}\text{O}$  値が顕著に高くなることを確認し、その酸素同位体比のずれから反応系の温度として 300~350°C を見積もっている [7]。

RZ 内で起こった核分裂は  $^{235}\text{U}$  による寄与が

表 1 オクロ RZ における原子炉特性を示すパラメータ

	KN50-3548 [3]	SC55-1852 [6]	KN245-2674 [6]	SF84-1492 *	SD37-S2/CD *
reactor zone	2	3	5	10	13
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.004650	0.006940±8	0.006703±7	0.005793±18	0.004630±6
U content (wt. %)	55.2	48.0	50.7	24.3	59.4
fission proportion					
$^{235}\text{U}$ (1- $\alpha$ - $\beta$ )	0.945	0.945	0.950	0.924	0.749
$^{238}\text{U}$ ( $\alpha$ )	0.025	0.025	0.025	0.049	0.179
$^{239}\text{Pu}$ ( $\beta$ )	0.030	0.030	0.025	0.027	0.072
duration time ( $\times 10^5$ yr)	8.00	2.00	1.70	1.98	0.242
neutron fluence ( $\times 10^{21}$ n/cm <sup>2</sup> )	1.25	0.12	0.20	0.564	0.780
temperature (°C)		290	360		
restitution factor of $^{235}\text{U}$ (C)	0.490	0.45	0.38	0.382	0.111
spectrum index (r)	0.183	0.130	0.122	0.155	0.241

\*Hidaka H., prepare for publication.

90%以上であるが、 $^{238}\text{U}$  および  $^{239}\text{Pu}$  の寄与もある。これら3核種の核分裂への寄与は原子炉としての特性を見積もるうえで重要である。また、これらは核種移行を検討するうえでのソースタームを見積もるうえでも重要となる。 $^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$  および  $^{239}\text{Pu}$  の核分裂への寄与は Ru、Pd 等の同位体比が用いられてきた[3]。その理由としては、Ru および Pd は一般の地殻物質中の存在度はきわめて小さいこと、核分裂する核種により核分裂生成率が顕著に異なること、および RZ 内に安定に保存されていること、である。

いくつかの RZ について、原子炉としての特性を示すパラメータの値を求めた結果を表1に示す。表には、原子炉として活動していた期間、 $^{239}\text{Pu}$  から  $^{235}\text{U}$  が再生された割合、反応に関与した中性子(熱中性子と共鳴中性子)のバランスを示すスペクトル・インデックスも示す。RZ の原子炉としての特性には大きな差はなく、RZ 1~9 と RZ 10~14、16 を比較してもおおむね同じようなものである。ただし、RZ 13 のみは例外的な原子炉として存在していたようである。Hidaka and Holliger (未発表) の計算によると、RZ 13 の  $^{235}\text{U}$  の核分裂の寄与率は約 75

%と低く、 $^{238}\text{U}$  の寄与が 18%と高いことから、RZ 中の中性子がさほど熱中性子化されず、エピサーマルあるいは速中性子との核分裂反応が比較的多く行われていたと推測される。

これらの結果から、原子炉として活動していた期間における TRU の生成量を見積もることができ、核種移行挙動を検討する場合に必要なソースタームが明らかになった。したがって、RZ 付近に保持された元素、および RZ 付近から流出した元素を明らかにできるとともに、元素の保持および流出の機構を明らかにすることができる。

RZ において生成した TRU および核分裂生成核種は、原子炉として活動していた時期から半減期に応じて存在していたため、たとえば RZ 近傍の岩石中の  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  放射能比が 0.0725%より大きかった場合には、原子炉として活動していた時期から 10 万年程度の期間に Pu が RZ から移行してきたことになる。ただ、原子炉として活動していた時期には、RZ 付近は廃棄物処分施設近辺の予想温度よりも高かったため、温度が関与する現象を抽出して廃棄物処分環境へ適用して核種の移行を定量的に検討する場合には温度補正をする必要がある。

### 3. 核分裂生成核種および TRU の挙動

#### 3.1 希土類元素の挙動

希土類元素は一般には移行しにくい元素として知られている。RZ 10~14, 16 のように RZ が二次的な変成などの作用を受けていない状態で保たれていれば RZ 中で非常に安定であると考えられる [8,9]。一方、RZ 自体が酸化的雰囲気にとさらされる等、二次的変成を受けた場合には、希土類元素の RZ からの部分的な流出も見られる。Curtis et al. によれば、RZ 9 中の Nd について、(その系の中では一番安定であると考えられている Te に対して) 相対的に 20% が流出したと見積もられている。Hemond et al. は RZ 10 周辺の Nd 同位体について分析し、核分裂起源の Nd が RZ から母岩である砂岩中に存在する mm スケールの幅の亀裂中に 30 cm 程度移行したことを示した [10]。しかし、亀裂が存在していない砂岩中、すなわちマトリックス部には核分裂起源の Nd は存在していないことを示した。

RZ 9 試料中の La, Ce についても保持の程度が他の希土類元素と異なり、いくぶん低くなる場合があることがわかった [11,12]。これらのデータは、軽希土類元素の保持度は低く、重希土類元素に比べて二次的な変成作用で移行しやすいことを示している。

#### 3.2 核分裂起源 Ru, Pd, Te の挙動

Ru, Pd, Te は一般の地殻中には少ないが、核分裂により生成されるためオクロにおいては存在度は比較的高い。そのため、全岩分析、すなわちバルクで捉えたようなスケール (mm ~ cm スケール) から、二次イオン質量分析計 (SIMS) によるミクロンスケールにおける移行が検討されている。バルクにおける分析では [13,14]、Ru, Pd, Te が移行した形跡は観察されなかった。そのため、Ru, Pd, Te は移行していないと考えられてきた。しかし、ミクロンスケールの分析では、Ru, Pd, Te からなる直径 100  $\mu\text{m}$  程度の金属インクルージョンの存在が観察された。このような、金属インクル

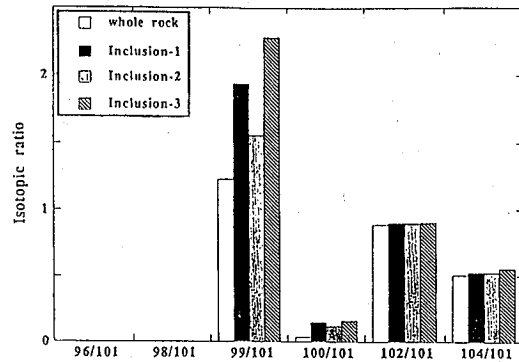


図 2 RZ13 試料の全岩および金属インクルージョン中の Ru 同位体比

ージョンは人工の原子炉にて照射された使用済み核燃料中に観察されていることから、熱による局所的な移行が起こっていると考えられる。

さらに、Ru 同位体組成から、Tc の挙動についても検討が可能である。すなわち、Ru には質量数 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104 の 7 つの安定同位元素が存在するが、このうち、核分裂起源 Ru は 99, 101, 102, 104 の 4 核種である。この中で、 $^{99}\text{Ru}$  のフィッションチェーンのなかに長寿命核種  $^{99}\text{Tc}$  (半減期  $2.1 \times 10^5$  年) が存在する。図 2 は RZ 13 試料の全岩および金属インクルージョン中の Ru 同位体比を示す。両者を比較すると  $^{99}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$  が他の同位体比に比べ非常に大きいことがわかる。金属インクルージョンの場合には、全岩に比べ 27~86% も大きな値が得られている。これらの結果は、金属インクルージョンが形成される過程で Tc が金属インクルージョンに濃集したことを示唆している [15]。

#### 3.3 アルカリ金属、アルカリ土類金属の挙動

Rb, Sr, Cs, Ba 等はウランからの核分裂生成確率は高いものの、水に対する溶解度や融点・沸点等の物理化学的性質から推定できるように、他の元素に比べて容易に移行すると考えられていた。このため、これまでの研究では原子炉ゾーンから容易に散逸した元素であると考えられていた。

RZ 10 のボーリング・コアの 1 つ SF 84 から

数 cm 間隔で採取された試料中の同位体比分布から、核分裂起源の Rb、Sr、Ba は RZ 中心部よりも母岩との境界付近に多く存在することがわかった [16]。この結果は、人工の原子炉で照射された核燃料試料中におけるアルカリ金属イオンが冷却されやすい周縁部へ濃集することと一致する。この結果から、アルカリ・アルカリ土類元素は、RZ 内での熱拡散の影響を受け RZ から境界層に移行し、吸着あるいは他の機構により止まっているものと推察される。

さらに、核分裂起源の  $^{135}\text{Ba}$  および  $^{137}\text{Ba}$  は、それぞれ  $^{135}\text{Cs}$  および  $^{137}\text{Cs}$  をそのフィッシュンチェーンに含むため、Ba の同位体組成から Cs の移行挙動を検討できる。核分裂により生成する Ba は  $^{135}\text{Ba}$ 、 $^{137}\text{Ba}$  および  $^{138}\text{Ba}$  の 3 種類である。 $^{135}\text{Cs}$  および  $^{137}\text{Cs}$  の半減期はそれぞれ  $2.3 \times 10^6$  年および 30 年であるから、もし Cs が移行したすると  $^{135}\text{Cs}$  と  $^{137}\text{Cs}$  では移行する距離が異なり、 $^{135}\text{Ba}$  および  $^{137}\text{Ba}$  の分布に違いが生じるはずである。しかし、図 3 に示すように  $^{135}\text{Ba}$  と  $^{137}\text{Ba}$  の保持度はほぼ同じであるが  $^{138}\text{Ba}$  とは大きく異なっていることがわかる [17]。核分裂起源の  $^{135}\text{Ba}$  および  $^{137}\text{Ba}$  の絶対量は Cs 全量の存在度が高い部分ほど多く、一方、核分裂起源の  $^{138}\text{Ba}$  の絶対量は Ba の存在量とよい相関がある。このことから、核分裂起

源の Ba の同位体比の違いは Ba-Cs の化学分別によりもたらされたものであることが明らかとなり、Cs は数百万年以上固定されていた可能性があることがわかった。RZ 周辺ではイライトが存在していることが観察されていることから、Cs はイライトに固定されたものと考えられる。

### 3.4 プルトニウムの鉱物による固定

オクロ RZ 中では  $^{238}\text{U}$  ( $n, \gamma 2\beta$ )  $^{239}\text{Pu}$  により  $^{239}\text{Pu}$  が生成され、一部は核分裂反応により消費され、残りは  $\alpha$  壊変により  $^{235}\text{U}$  に変わる。Havette et al. は、SIMS による分析結果から、RZ 試料中では  $^{238}\text{U}$  と  $^{235}\text{U}$  のイオン像が一致することからミクロスケールでも Pu は移行していないと結論づけていた [18]。

Bros et al. は RZ 10 のボーリングコアの 1 つである SF 29 から採取された一連の試料中の  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比を分析し、RZ に近接している泥質岩中に通常の  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比 (0.00725) よりも高い値 (0.007682) を示す部分があることを見出した (ちなみに、オクロ RZ では  $^{235}\text{U}$  が核分裂により消費されたため、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比は 0.00725 以下である) [19]。さらに、泥質岩を塩酸により処理した際の残渣試料中の  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比は、0.010511 とかなり大きな値を示した。泥質岩中にはイライトの熱水変質により生成したと考えられるストアイトが観察され、Pu は変質過程に生成したストアイトに固定されたものと考えられている。この結果は、Pu のようなジオキソイオンでも層状ケイ酸塩鉱物中に取り込まれる可能性を示している。

### 3.5 鉄鉱物によるウランの固定

浅い部分に存在する RZ 2 の試料について、地表での風化生成物とウランの分布について分析を行った [20]。観察した試料は、ウラニナイトがよく保存されている RZ 中心部の直下に当たる部分である。主要な鉱物は、核分裂に伴う熱水変質によって生じたイライトであるが、その中には酸化的な地下水との反応によって生じたと思われる鉄鉱物が広く分布している。鉄鉱

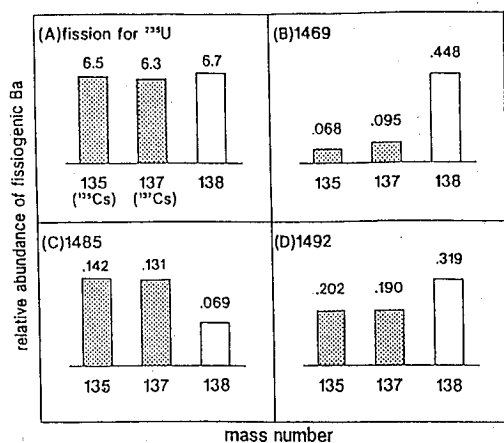


図 3 Ba の核分裂生成核種分布  
(A)  $^{235}\text{U}$  の中性子による核分裂生成核種分布。  
(B) (C) および (D) はそれぞれ RZ 10、SF 84 岩石試料の核分裂生成核種分布。

物には、イライト中に存在している顆粒状のものと、イライトや顆粒状鉄鉱物を横切る脈状のものが存在している。また、硫化鉄の粒子の周りには、やはり酸化によって生じた鉄鉱物の変質層が存在している。

EPMA 分析の結果から、これらのうち脈状鉄鉱物および硫化鉄の変質層にウランが存在していることが確認された。また、微小なウランリン酸塩鉱物が脈状鉄鉱物と共存していることが観察された。これらのことは、イライト中で酸化鉄を析出させるような変質過程のうち、顆粒状鉄鉱物を作った最初の過程ではウランは移行しなかったことを示している。一方、脈状の鉄鉱物や硫化鉄周囲の変質層を作った過程はウランの移行を伴い、鉄鉱物中に取り込まれるとともに一部はウラン鉱物として析出したものと思われる。

オクロ鉱床ではオーストラリア・クンガラ鉱床 [21] と比較して風化が進んでおらず、肉眼的なウランの二次鉱物も観察されない。しかし、酸化的な地下水によるウランの移行は始まっており、鉄鉱物がウランの固定化、鉱物化に重要な役割を果たしていることが観察された。

#### 4. 地層処分の安全性評価への適応と今後の研究に期待するもの

これまでに得られた結果は、地球化学における地殻表層中の元素の挙動を解明するうえで重要なデータであるばかりでなく、放射性廃棄物の地層処分環境における核種の挙動を予測するうえで重要な知見も含まれる。それらをまとめると以下ようになる。

- ①核種は健全な岩石中は移動せず、亀裂中を移行する。しかし、核種の移行距離は 1 m 以下であった。
- ②重金属は熱的作用により移行するが、金属インクルージョンを形成するような場合は移行距離は小さい。また、金属インクルージョンが形成される過程で Tc が濃集される可能性がある。
- ③移行経路に雲母鉱物が存在する場合、Cs は雲母鉱物に保持されること、および Pu の

ようなアクチニド元素も鉱物の変質過程中に固定される可能性がある。

- ④ウランの固定には鉄鉱物は重要な役割をすするが、バルク試料で観察されるすべての鉄鉱物がウランの移行にかかわるわけではない。

結果①は安全評価上重要である。現在の評価でも、亀裂中を流れる水による移行予測は重要なテーマである。しかしながら、亀裂を埋める鉱物に着目した研究は少ない。すなわち、亀裂を埋める鉱物の生成と、地下水中核種との反応についての研究は少ない。どのように取り扱う必要があるか、実験手法も含め検討する必要がある。

結果②は、重金属のような移行しにくい元素は、熱的作用がある場合でもほとんど移行しないことを示している。オクロで観察された移行阻止機構は、金属インクルージョンの形成であった。このような現象が実際の処分環境で起こりえるか、という疑問には、熱力学データの取得を含め、室内実験により解明していく必要があると考えられる。

さらに、結果②は、Tc のように現在移行しやすいと考えられている核種の移行を遅延させる方法があることを示唆している。この結果は、処分施設あるいは構造物などの候補材料について開発を含め、改良の余地があることを示している。

結果③は、安全評価上重要であると考えられる核種についてその移行を阻止できるように、核種と鉱物との組み合わせを考えた人工バリア材料により、より安全な処分施設を設計することが可能であることを示している。イライト(雲母鉱物)は緩衝材の候補であるベントナイトの主鉱物であるスメクタイトの変質により生成する鉱物の 1 つである。このことは、現在考えられている処分施設は Cs の移行阻止には適していることを示すが、イライト化に伴い分配比(核種の鉱物に吸着した濃度と溶液中濃度との比)が指数関数的に減少することが報告されており [22]、イライト化による Cs の移行阻止機能の変化については今後も検討していく必要がある

と考えられる。

さらに、Puのようなアクチニド元素も固定により移行が阻止される機構が存在することは、今後、人工バリア、天然バリアの放射性核種移行移行遅延機構を解明するうえでも重要であると考えられる。

結果④は、条件（とくに酸化還元条件）の違いにより、移行する元素が異なることを示している。このことは、水の浸入、固化体との接触、固化体の溶解と核種の浸出と引き続く漏出、というシナリオにおいて、放射性核種はそれぞれの媒体中を均一には移行しない可能性があることを示唆している。したがって、核種移行と媒体との間に生じる反応には遭遇確率も考慮する必要があると考えられる。

#### 5. まとめ

中央アフリカ・ガボン共和国オクロウラン鉱床におけるナチュラルアナログ研究の現状と処分の安全評価への適応について検討した。オクロは、天然条件下で TRU が生成し、その痕跡を残す唯一のサイトである。これまでの研究成果は、室内における実験からだけでは処分後の地質環境と核種移行は理解できず、天然の観察が重要であることを示している。この観点からも、ナチュラルアナログ研究は重要であると考えられる。今後も継続的にナチュラルアナログ研究を進め、地殻表層において長時間かけて生じた現象を理解することは安全評価を行ううえで重要な知見を与えてくれると確信している。

#### 6. 参考文献

- [1] Chauvet, R.J.: in Phenomene d'Oklo, Compte rendu d'un Colloque tenu a Librevill du 23 au 27 juin 1975, IAEA, Vienne, pp. 53-65 (1975), and Gauthier-Lafeye, F. and Weber, F.: *Econ. Geol.*, **84**, 2267 (1989).
- [2] Brookins, D.G. et al.: The Oklo Phenomenon, IAEA, Vienna (1975).
- [3] Ruffenach, J.C. et al.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **30**, 94 (1976).
- [4] Hidaka, H. and Masuda, A.: *ibid.*, **88**,

330 (1988).

- [5] Loubet, M. and McCulloch, M.T.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1539 (1977).
- [6] Holliger, P. and Devillers, C.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **52**, 76 (1981).
- [7] Gauthier-Lafeye, F. and Weber, F.: *Econ. Geol.*, **84**, 2286 (1989).
- [8] Hidaka, H. et al.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **114**, 391 (1993).
- [9] Hidaka, H. et al.: prepared for publication.
- [10] Hemond, C. et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **257**, 489 (1992).
- [11] Hidaka, H. et al.: *Geochem. J.*, **22**, 47 (1988).
- [12] Hidaka, H., et al.: *ibid.*, **26**, 337 (1992).
- [13] Curtis, D. et al.: *Appl. Geochem.*, **4**, 49 (1989).
- [14] Hidaka, H. et al.: *Geochem. J.*, **26**, 227 (1992).
- [15] Hidaka, H. et al.: *Radiochim. Acta*, **63**, 19 (1993).
- [16] Hidaka, H. et al.: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **122**, 173 (1994).
- [17] Hidaka, H., et al.: *ibid.*, **114**, 391 (1993).
- [18] Havette, A.: The Oklo Phenomenon, IAEA, 463 (1975).
- [19] Bros, R. et al.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 1351 (1993).
- [20] Isobe, H. et al.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **353**, 1211 (1995).
- [21] 大貫敏彦 他: 放射性廃棄物研究、**2**、137 (1996).
- [22] Ohnuki, T. et al.: *Radiochim. Acta*, **66/67**, 323 (1994).