

## 酸化還元境界における鉱物化によるウランの固定†

磯部博志††

アクチノイド元素には、還元環境と酸化的な大気雰囲気とでは異なる挙動を示すものが存在する。その中でも、ウランは天然に存在する元素であり、環境による挙動の違いが知られている。ウランは、酸化雰囲気では6価となり、ウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) やその錯体を形成して高い溶解度を持つが、還元環境では4価となって6価の場合より溶解度は非常に低くなる。オーストラリア、クンガラ鉱床では還元環境が保たれている一次鉱床と酸化的な環境でウランが移動、再固定した二次鉱床が存在しており、その中間には酸化還元環境が急激に変化する遷移帯が存在している。そこでは、鉱床母岩に副成分として含まれるグラファイトや硫化鉱物が局所的な酸化還元状態に大きな影響を与えている。遷移帯の試料を走査電子顕微鏡で観察した結果、黄鉄鉱の周囲やグラファイトと共存する脈の中に4価のウランを含む球状のウラニナイトやコフィナイトが形成していることが見いだされた。地下水データなどから計算すると、遷移帯に現在存在するウランは流入した地下水中の6価のウランが還元、固定されることによってもたらされたと考えられる。クンガラ鉱床の遷移帯では、グラファイトや黄鉄鉱の存在によって粘土鉱物による吸着よりもはるかに強い固定機構である還元による鉱物化が起こっている。放射性廃棄物の地層処分において、酸化的な地下水が流入し核種を移行させた場合でも、還元性の鉱物を含む緩衝材や地層などと接触することによって、同様の鉱物化による固定化が起きる可能性がある。

**Keywords:** 酸化還元境界, クンガラ鉱床, ウラン鉱床, ウラニナイト, 鉱物化, グラファイト, 黄鉄鉱, 風化

The behavior of actinide elements including uranium in geomeia is controlled by redox conditions. Under the oxidized conditions, uranium forms uranyl ion ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) and its complexes, and dissolves in ground water. Under the reduced conditions, U(IV) has much lower solubility than uranyl ion. In the Koongarra uranium deposit, Australia, lead-bearing uraninite, uranyl lead oxide and uranyl silicate minerals occur in the unweathered, primary ore zone, and uranyl phosphate minerals occur in the weathered, secondary ore zone. Between unweathered and weathered zones, the transition zone exists as a redox front. In the transition zone, graphite and sulfide minerals react as reducing agents for species dissolved in ground water. By SEM, spherical grains of uraninite were observed in veins with graphite. Pyrite had coffinite rim with crystals of uraninite. Calculation based on the ground water chemistry and hydrology at Koongarra shows that the uranium in the transition zone may be fixed from the ground water. In the Koongarra transition zone, recent mineralization of uranium by reduction takes place. Mineralization is much stronger fixation mechanism than adsorption on clay minerals. Pyrite in the buffer materials of possible radioactive waste repositories can fix radionuclides in oxidized ground water by mineralization with reducing reactions.

**Keywords:** redox front, Koongarra deposit, uranium deposit, uraninite, mineralization, graphite, pyrite, weathering

## 1 はじめに

放射性廃棄物の地層処分の安全評価において重要なアクチノイド元素の中でも、U, Pu, Npは複数の酸化状態を持ち、還元環境と大気雰囲気とでは異なる挙動を示す。これらのうち、ウランは天然に存在する元素であり、酸化的な条件ではU(VI)となってウラニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) を形成し、共存するイオンの濃度やpHに応じて極めて多種類の錯イオンを形成する[1]。これらの錯イオンは比較的高い溶解度を持ち、6価のウランが地下水とともに移動しやすい原因となっている。一方、還元環境ではU(IV)が安定となり、その溶解度はU(VI)と比較して非常に低い。現存する大規模なウラン鉱床の多くは、地下水と共に移動してきた6価のウランがなんらかの原因で還元され、4価となって難溶性の  $\text{UO}_2$  として局所的に沈澱して形成したものである。しかし、その後の地殻変動などによってウラニナイト (uraninite,  $\text{UO}_2$ ) が酸化的な環境にさらされ、再び6価のウランが生成される場合がある。地下水と岩石の相互作用によるウランの酸化還元は、地層中でのウランの移行挙動に大きな影響を与えている。

放射性廃棄物の地層処分では、地下数百メートルの処分坑道内に炭素鋼製のオーバーパックに収めた廃棄物固化体を設置し、その周囲を緩衝材で埋める構造を採用するとされている。緩衝材には、粘土鉱物の膨潤性によって地下水の動きを抑制し、流出した核種に対しても高い吸着能を持つことが期待されている。緩衝材候補のベントナイトには、主成分の粘土鉱物の他に約0.5%の黄鉄鉱 (pyrite,  $\text{FeS}_2$ ) が含まれている[2]。黄鉄鉱は水と接することによって酸化還元環境をバッファリングし、酸化的な地下水が流入した場合でも黄鉄鉱が消費され尽くすまではその周囲に低い酸化還元電位をもたらす。黄鉄鉱などの“還元剤”は、物質移行に大きな影響を与えられらる。

地層中の酸化還元条件は、地下水に溶存する元素の化学形を規定する基本的なパラメータである。特に、複数の価数を取りうる元素の場合は、価数によって地球化学的性質が大きく異なる場合がある。例えば、2価の鉄を含む未風化の岩石が地表の酸化的な大気や地下水の影響を受けて風化、変質すると、そこに含まれていた鉄は3価となる。3価の鉄は溶解度が非常に低いため、鉱物の分解によって溶け出した鉄は酸化物または水酸化物鉱物として直ちに沈殿する。これらの鉱物は特徴的な茶褐色の“鉄さび色”を持つため、地表での風化を受けた岩石や土壌は茶褐色を示すことが多い。

† Uranium Fixation by Mineralization at the Redox Front, by Hiroshi Isobe (isobe@sparc.tokai.jaeri.go.jp)

†† 日本原子力研究所環境安全研究部 地質環境研究室 Environmental Geochemistry Laboratory, Department of Environmental Safety Research, Japan Atomic Energy Research Institute 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村 白方白根2-4

地層中での地下水の動きによって岩石の酸化が進行している先端部では、狭い範囲で酸化還元状態が急激に変化している。鉄は多くの岩石中に広く存在する元素であるため、露頭やボーリングコアなどの肉眼による巨視的な観察では、ある部分から岩石の色がFe(III)の存在による茶褐色へと急激に変化する様子がしばしば観察される。本報では、風化に伴うFe(III)の存在領域と未風化部分の境界を酸化還元境界と呼ぶことにする。

酸化還元境界の酸化側から流入してきた地下水は、そこで鉱物を酸化することになる。鉱物が地下水によって酸化されるということは、地下水から見れば鉱物によって自身が還元されることを意味する。つまり、酸化的な地下水中に溶解している化学種は、酸化還元境界で鉱物によって還元されることが起こり得る。

地層中の酸化還元境界で起こっている反応がウランの移行にどのような影響を及ぼしているかを明らかにするために、オーストラリア、北部準州のクンガラ鉱床の試料を観察した。用いた試料は、地表に近い風化帯と風化を受けていない非風化帯の境界である遷移帯から得られたものである。酸化還元境界である遷移帯で起こっている現象は、酸化還元を伴う地球化学的過程による核種の移行と固定現象の実例として捉えることができる。また、地下水組成などのデータを用いて、酸化還元境界に流入する地下水が遷移帯での岩石中のウラン濃度の上昇を賄うに足るウランを供給し得るかを検討した。

## 2 クンガラ鉱床

クンガラウラン鉱床は、約16億年前に石英緑泥石片岩中に形成された不整合型のウラン鉱床である。母岩中には、最大約1 m厚に達するほぼ純粋なグラファイト(graphite, C)からなるグラファイト層が存在しており、初生鉱床はこのグラファイト層付近にウラニナイトが形成することによって形成された。クンガラ鉱床は、地表の浸食によって約200万年前から酸化的な地下水による風化を直接受けるようになり、現在では地表から約25 mの深さまで風化が進んでいる(Fig. 1)[3]。風化を受けた部分では、地下水流によって北西から南東方向にウランが移動しつつあり、移動した部分は下流側に最大幅約200 mに達する二次鉱床を形成している。このように、クンガラ鉱床ではウランの移動と再固定現象が観察されており、地層中でのウランの移行挙動に関する国際ナチュラルアナログ研究プロジェクトが進行している[4]。

クンガラ鉱床の母岩である石英緑泥石片岩は、主に石英(quartz,  $\text{SiO}_2$ )、鉄に富む緑泥石(chlorite,  $(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ )、Mgに富む緑泥石、白雲母(muscovite,  $\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )が片岩組織を形成しており、副成分鉱物として黄鉄鉱、黄銅鉱(chalcopyrite,  $\text{CuFeS}_2$ )

などの硫化鉱物やアパタイト(apatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ )、モナザイト(monazite,  $(\text{La,Ce,Nd})\text{PO}_4$ )、ジルコン(zircon,  $\text{ZrSiO}_4$ )、ルチル(rutile,  $\text{TiO}_2$ )などが存在している。地表下25m程度までの、風化を受けている部分は風化帯と呼ばれ、それより深い部分は非風化帯と呼ばれている。風化帯では、緑泥石や雲母が風化され、中間生成物であるパーミキュライト(vermiculite,  $\text{Mg}_{0.3-0.4}(\text{Mg,Fe}^{3+},\text{Al})_{2-3}(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )を経てカオリナイト(kaolinite,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )へ変質している[4-7]。この過程で緑泥石などに含まれていた鉄は、ゲーサイト(goethite,  $\text{FeOOH}$ )やヘマタイト(hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を形成し、風化帯の岩石は茶褐色を呈している。

ウラン鉱床のうち、非風化帯の部分は鉱床形成時から移動していないと考えられ、一次鉱床と呼ばれている。一次鉱床では、グラファイト層直下の母岩中に脈状または顆粒状のウラニナイトが存在している。そのほかの一次鉱床の大部分では、現在ウランは主にスクロドウスカイト(sklodowskite,  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )などのウラニルケイ酸塩鉱物として、母岩の片岩組織に沿った脈として存在している[3,8]。

風化帯に存在する二次鉱床では、ウラン鉱物としては主にサレライト(saléite,  $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )などのウラニルリン酸塩鉱物が存在している。ウラニルリン酸塩鉱物は、一次鉱床から地下水とともに移動してきたウランが、アパタイトなどのリン酸塩鉱物を置換することによってリンの供給を受けたり、ウラニルケイ酸塩鉱物を置換することで成長している[9-11]。また、ウラニルリン酸塩鉱物は、母岩の風化生成物である鉄鉱物と共存する微結晶としても存在し、その分布によって二次鉱床の広がりが決まっている。

クンガラ鉱床のボーリングコアの肉眼観察では、場所により地表下22から30 mの深さで試料の色が未風化の緑泥石の色である深緑色から変質生成物の鉄鉱物の色である茶褐色に変化する。変色が始まる部分から上部5~10 mの部分にはパーミキュライトが存在し、風化過程の中間段階という意味で遷移帯と呼ばれている。遷移帯は、風化の最前線であるとともに還元状態から酸化状態に急激に環境が変化する酸化還元境界となっている。クンガラ鉱床の母岩である石英緑泥石片岩に副成分として含まれる黄鉄鉱、黄銅鉱などの硫化鉱物やグラファイトは、低い酸化還元電位でのみ安定であり[12]、自身が酸化される際の還元能力がFe(II)などと比べて非常に大きいことから、遷移帯での酸化還元環境に大きな影響を与えていることが考えられる。

## 3 観察結果

試料は、クンガラ鉱床のボーリングコアを肉眼観察し、一次鉱床直上及びその南東側から採集した。ボーリング

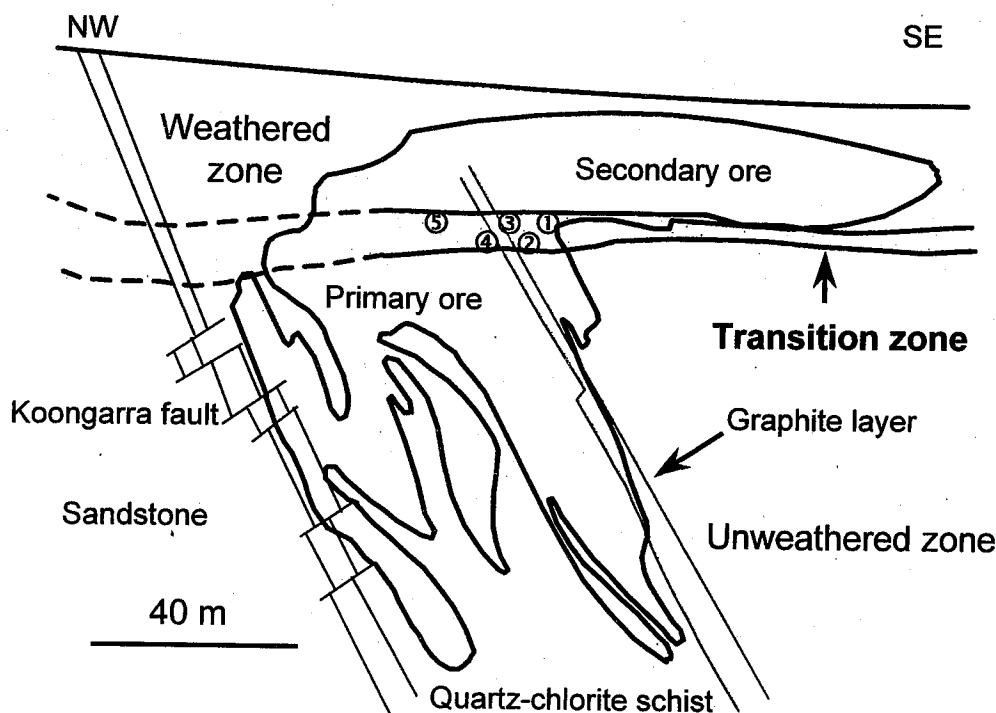


Fig. 1 Schematic vertical cross section of the Koongarra deposit. The primary ore occurs in the quartz-chlorite schist under the graphite layer. The secondary ore is formed by ground water flowing from the northwestern sandstone hill adjacent to the deposit over the Koongarra fault. The transition zone is between the lower unweathered zone and the upper weathered zone. ①~⑤ represent relative locations of samples listed in Table 1.

コアでの酸化還元境界は、岩石試料の色を肉眼で観察することによって容易に判別できる。選んだ試料は、遷移帯のグラファイト層近傍の部分のものであり、二次鉱床の下側に相当する(Fig. 1)。これらの試料は、一次鉱床の最高品位部とは異なり、肉眼ではウラニナイトなどのウラン鉱物は観察されなかった。収集した岩石試料は、研磨薄片を製作し、光学顕微鏡及び走査電子顕微鏡観察、電子線マイクロアナライザによる分析を行った。観察した試料をTable 1に示す。

光学顕微鏡による観察では、一部の試料にゲーサイトの存在が見られるものの、おおむね母岩の石英緑泥石片岩の組織は保たれている。グラファイト層近傍では、石英や緑泥石の粒界に不透明な数 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子としてグラファイトが存在している。反射光下では、黄鉄鉱、黄銅鉱が観察され、一次鉱床に近い部分では方鉛鉱(galena, PbS)も見られる。光学顕微鏡観察では、ウラニル鉱物(6価のウランを含む鉱物)は確認されなかった。Murakami et al [5] による風化過程の記述によれば、風化のごく初期段階にあると考えられ、二次鉱床に見られるウラニル鉱物による鉱床の形成が起こる段階にはないと考えられる。

走査電子顕微鏡の反射電子像では、試料中の片岩組織に沿った幅0.5 mm以下の脈の中に直径約10  $\mu\text{m}$ の球形のウラン鉱物が多数観察された(Fig. 2)。これらは、脈の中の空隙に存在しており、球体が接触してぶどう状の集合体

Table 1 Samples in which uranium minerals are observed in this work. Ur: granular uraninite, Cf: coffinite-like rim on sulfide minerals. ①~⑤ represent sample locations in Fig. 1.

Sample name	Depth (m)	Uranium minerals
DDH9-97	22.7 ①	Ur
DDH9-101	23.6 ①	Ur
DDH9-130	30.4 ②	Ur, Cf
DDH58-116	27.1 ③	Ur
DDH58-119	27.8 ③	Ur
DDH58-120	28.0 ③	Ur
DDH58-126.6	29.6 ④	Cf
DDH58-127	29.7 ④	Cf
DDH58-128	29.9 ④	Cf
DDH62-101	23.6 ⑤	Ur
DDH62-111	25.9 ⑤	Ur

を作っている。球体が結合したぶどう状の組織は、ウラニナイトの産状としてしばしば見られる[13]。電子線マイクロアナライザの定性分析では、ウランのみの存在が確認されたことから、この鉱物はウラニナイトと思われる。これは、このウラニナイトが一次鉱床中心部に観察される鉛を含むウラニナイトとは全く異なる、新しい年代を持つウラニナイトであることを示している[14]。また、走査電子顕微鏡観察によっても、これらの試料にウラニル鉱物は観察されなかった。

硫化鉱物には、幅5~10  $\mu\text{m}$ のウラン鉱物のリムによって周囲を置換されているものが観察された(Fig. 3)。同種

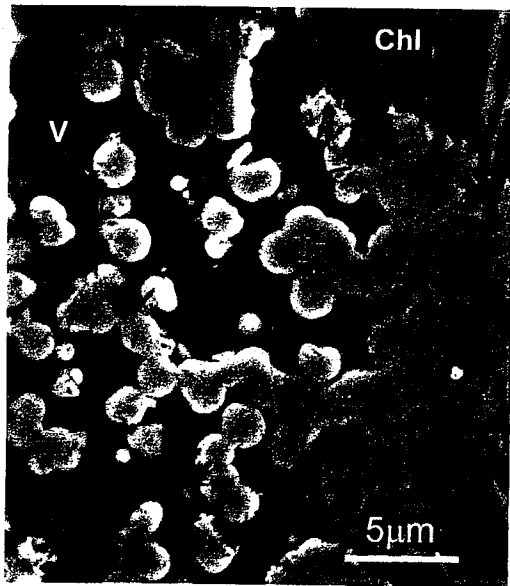


Fig. 2 Scanning electron microscope image of DDH9-97. Spherical and its aggregates, botryoidal uraninite grains (Ur) occur in vein (V) within chlorite (Chl).

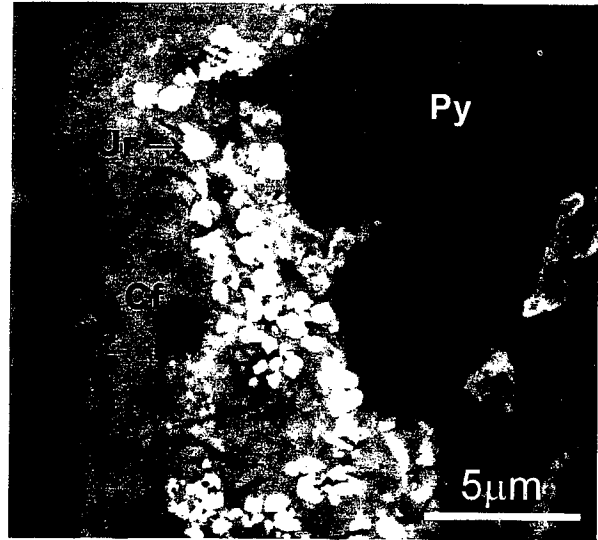


Fig. 4 Enlarged photograph of a coffinite rim shown in Fig. 3. Submicron crystals of uraninite (Ur) occur in coffinite. Morphology of uraninite grains shows angular, euhedral shape which is different from granular uraninite shown in Fig. 2.

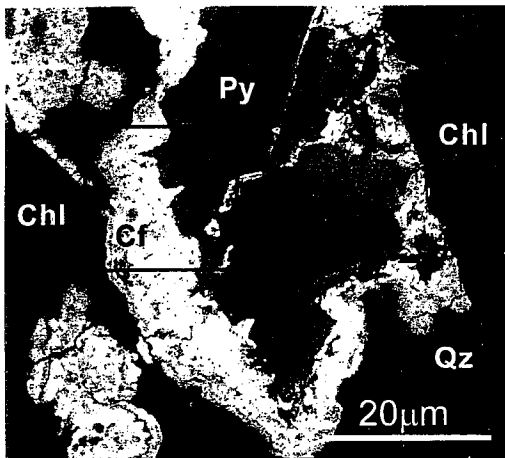


Fig. 3 Backscattered electron image of DDH58-126.6. Pyrite (Py) has rim of coffinite (Cf) in quartz (Qz) and chlorite (Chl). A rectangle represents enlarged area shown in Fig. 4.

の鉱物は、黄鉄鉱近傍にも存在している。また、リムのウラン鉱物の内部には、反射電子像で明るいコントラストを持つ1 µm以下の結晶が多数見られる(Fig. 4)。これらの粒子には、定性分析では鉛は検出されなかった。コントラスト及び定性分析結果から、この結晶はウラニナイトの自形結晶と思われる。これは、黄鉄鉱周囲のウラン鉱物の中で、ウラニナイトが析出したことを示している。また、リム部分の定性分析からは、この鉱物はリンを含むコフィナイト(coffinite,  $U[SiO_4(OH)_4]$ , U(IV)のケイ酸塩)であることが示唆される。

光学顕微鏡、走査電子顕微鏡による観察では、ウラン鉱物のリムを持つ黄鉄鉱の周囲に3価の鉄鉱物は見られなかった。これは、黄鉄鉱周囲の酸化還元電位が $Fe^{3+}$ の領域より低いことを意味する(Fig. 5)。ウランの価数については、その電位は4価のウランの安定領域である[12]。黄鉄鉱やグラファイトが酸化されることでpHは低下するが、酸化還元電位が上昇しない限りウラニナイトは安定であり、鉄は3価より2価の安定領域が拡大する。

クンガラ鉱床では、ウラニナイトの存在は一次鉱床の限られた部分でのみ報告されていた[3,8]。今回観察されたウラニナイトは、一次鉱床領域以外の試料にも存在している。また、従来報告されていたウラニナイトより非常に小さく、鉛を含まない点が全く異なっている。さらに、一次鉱床のウラニナイトは必ずウラニル-鉛酸化物鉱物やウラニルケイ酸塩鉱物を伴っているが、今回観察した試料にこれらは存在しない。したがって、今回観察されたウラニナイトは、一次鉱床形成時に生成したウラニナイトの一部が残存しているものではなく、新たに一次鉱床領域の外部で形成されたものと考えられる。

以上の結果から、クンガラ鉱床の酸化還元境界である遷移帯では、グラファイトや硫化鉱物の存在によって地下水中のウランが還元され、4価のウランを含む鉱物として析出していることが見出された。Table 1に示したように、U(IV)を含む鉱物はグラファイト層近傍では広い範囲で観察された。これは、U(VI)の還元による鉱物化現象が、クンガラ鉱床での風化の進行によって生じた地表に近い酸化還元境界で普遍的に起こっていることを示すものである。クンガラ鉱床では、地表からの風化により母岩の

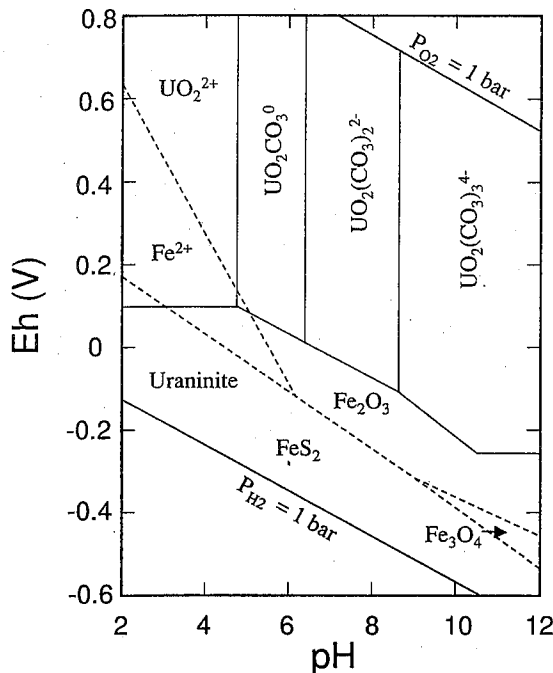


Fig. 5 Simplified pH-Eh diagram of uranium (system U-C-O-H, 25°C, 1 bar, solid lines) and iron (system Fe-S-O-H, 25°C, 1 bar, dashed lines) species. Boundaries between stability fields of species are dependent on activities of elements and system. Stability field of pyrite is on the lower half of that of uraninite. Upper boundary of dissolved  $\text{Fe}^{2+}$  species in an Fe-C-O-H system is higher than that of  $\text{FeS}_2$  and lower than that of uraninite.

緑泥石などが変質し、酸化帯が拡大している[5]。3価の鉄鉱物が広く存在する酸化帯では、ウランは数百mの範囲で移動しつつも二次鉱床を形成している。遷移帯は数十万年後には完全に酸化されるものと思われるが、その間流入したウランは、還元によって固定され、二次鉱床を形成するウランの一部となっていると思われる。クンガラ鉱床のような“速い”風化の場ではなく、地下深部に一時的に酸化的な地下水が流入するような場合は、還元的な鉱物と接触することによって固定された地下水中の元素はより長期間安定に存在できるものと思われる。

#### 4 ウラン固定のタイムスケール

前節で述べた、地下水からの6価のウランの還元による固定現象がクンガラ鉱床遷移帯に存在するウランをもたらした原因だとすれば、酸化的な地下水が流入しつつある遷移帯として存在する間に流入したウランの量が、遷移帯に現存するウランの量を決めていることになる。流入するウランの量は地下水中のウラン濃度と透水係数や空隙率などによって求められ、また、岩石中のウランの量は母岩のバルク密度とウラン濃度によって計算できる。時間( $T$ )の間ウラン濃度( $W_U$ )の地下水が遷移帯に流入

し、水中の6価のウランがすべて還元、固定されると仮定すると、地下水流に沿った方向1mの母岩中のウラン濃度( $C_U$ )の増加量は、次の式で計算される。

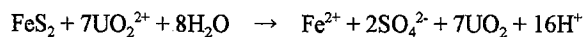
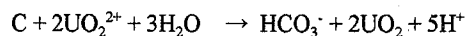
$$C_U = TKIW_U / \rho$$

ここで、 $K$ は透水係数、 $I$ は動水勾配、 $\rho$ は母岩の密度である。

クンガラ鉱床で行われた地下水理測定によれば、遷移帯における透水係数は最大約 $2 \times 10^{-3}$  m/dayとされている[15]。また、クンガラ鉱床の平均的な地形から動水勾配は約4%、母岩の密度は約 $2.8 \text{ g/cm}^3$ である。地下水中のウラン濃度は、一次鉱床中心部及びその直上の風化帯下部では100 ppb以上に達するが、そのわずかに下流の遷移帯では10 ppb程度まで低下する[16]。岩石中のウラン濃度は、二次鉱床下部の遷移帯において、バックグラウンドである数ppmから、二次鉱床のウラン品位である1000 ppm程度まで増加する。

これらの値を用いると、200 ppbのウランを含む地下水によって母岩に1000 ppmのウランが蓄積するためには、約50万年が必要となる。クンガラ鉱床母岩の緑泥石の変質過程の研究によると、遷移帯形成のタイムスケールは数十万年程度であり[6]、地下水データからの計算結果と調和的である。遷移帯に現在存在するウランは、地下水とともに流入したウランがすべて還元によって固定されることによってもたらされたものである可能性がある。

6価のウランの還元反応は、グラファイトや硫化鉱物が酸化によって消費されることを意味する。遷移帯のウラン濃度をもたらすために必要な還元性鉱物の量についても検討しなければならない。グラファイトや黄鉄鉱がウラニルイオンを還元する反応は以下の式で表される。



これらの式はウラニルイオンのみが還元されるという理想的な反応を表すものである。これらの式の左辺のグラファイトや黄鉄鉱と、右辺のウラニタイトの重量、体積を計算すると、ウラニタイトの重量比はグラファイト、黄鉄鉱のそれぞれ約45ないし15倍、体積比では共に約10倍となる。今回観察したクンガラ鉱床遷移帯の試料には、硫化鉱物やグラファイトが遷移帯でのウランの増加量を賄うに十分な量存在している。

#### 5 まとめ

クンガラ鉱床の酸化還元境界である遷移帯において、還元性の鉱物の存在する場では4価のウランを含むウラニ

ナイトなどの鉱物が形成していることが観察された。これは、地下水とともに流入した6価のウランが、グラファイトや黄鉄鉱などによって還元され、固定されつつあることを示している。地下水理データなどから計算すると、遷移帯に流入する6価のウランのほとんどが還元、固定化されている可能性がある。放射性廃棄物の地層処分において、酸化的な地下水が流入し核種を移行させた場合でも、還元性の鉱物を含む緩衝材や地層などと接触することによって、粘土鉱物による吸着よりもはるかに強い固定機構である還元による鉱物化が起きる可能性があることを、今回の観察結果は示している。

### 謝辞

本研究は、アリゲータ河地域におけるアナログ研究プロジェクト(Analog Studies in the Alligator Rivers Region, ASARR)の一部として行われた。同プロジェクトのマネージャーである、Dr. P.L. Aireyに感謝します。試料採集は、Dr. A.A. Snellingの協力で行われた。日本原子力研究所地質環境研究室の方々には、実験、議論、原稿執筆を通じ多くの協力を得た。ここに記して感謝します。

### 参考文献

- [1] Langmuir, D.: Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 547-569 (1978).
- [2] 伊藤雅和, 岡本真由美, 鈴木啓三, 柴田雅博, 佐々木康雄: ベントナイトの鉱物組成分析. 日本原子力学会誌 **36**, 1055-1058 (1994).
- [3] Snelling, A.A.: Uraninite and its alteration products, Koongarra uranium deposit. *Proc. Intl. Uranium Symp. on the Pine Creek Geosyncline* IAEA, Vienna, 487-498 (1980).
- [4] Airey, P.L.: Radionuclide migration around uranium ore bodies in the Alligator Rivers region of the Northern Territory of Australia - Analogue of radioactive waste repositories - A review. *Chemical Geology* **55**, 255-268 (1986).
- [5] Murakami, T., Isobe, H., Sato, T. and Ohnuki, T.: Weathering of chlorite in a quartz-chlorite schist: I. Mineralogical and chemical changes, *Clays Clay Miner.*, **44**, 244-256 (1996).
- [6] Murakami, T., Ohnuki, T., Isobe, H., Sato, T., Yanase, N. and Kimura, H.: Significance of the effect of mineral alteration on nuclide migration, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 333)* (Barkatt, A. and Van Konynenburg, R. A. ed.) Boston, USA, November 29-December 3, 1993, pp.645-652 (1994).
- [7] Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Yanase, N., Sato, T., Kimura, H., Sekine, K., Edis, R., Koppi, A. J., Klessa, D.A., Coneley, C., Nagano, T., Nakashima, S. and Ewing, R.C.: Weathering and its effects on uranium redistribution, *Alligator Rivers Analogue Project Final Report*, Vol. 9, ANSTO, Menai, NSW, Australia, p138 (1992).
- [8] Isobe, H., Murakami, T. and Ewing, R.C.: Alteration of uranium minerals in the Koongarra deposit, Australia: Unweathered zone. *J. Nucl. Materials* **190**, 174-187 (1992).
- [9] Isobe, H., Ewing, R.C. and Murakami, T.: Formation of secondary uranium minerals in the Koongarra deposit, Australia. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 333)* (Barkatt, A. and Van Konynenburg, R. A. ed.) Boston, USA, November 29-December 3, 1993, pp.653-660 (1994).
- [10] Murakami, T., Isobe, H., Ohnuki, T., Sato, T., Yanase, N. and Kiyoshige, J.: Mechanism of saléite formation at the Koongarra secondary ore body, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 412)* (Murphy, W. M. and Knecht, D. A. ed.) Boston, USA, November 27-December 1, 1995, pp.809-816 (1996).
- [11] Murakami, T., Ohnuki, T., Isobe, H. and Sato, T.: Mobility of uranium during weathering, *American Mineralogist*, **82**, 888-899 (1997).
- [12] Brookins, D.G.: *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [13] Frondel, C.: Systematic mineralogy of uranium and thorium. *US Geol. Surv. Bull.* Vol. 1064, p.400 (1958).
- [14] Bowles, J.F.W.: Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron microprobe analyses. *Chemical Geology* **83**, 47-53 (1990).
- [15] Townley, L.R., Barr, A.D., Braumiller, S., Kawanishi, M., Lever, D.A., Miyakawa, K., Morris, S.T., Raffensperger, J.P., Smoot, J.L., Tanaka, Y. and Trefrey, M.G.: Hydrogeological modelling, *Alligator Rivers Analogue Project Final Report*, Vol. 6, ANSTO, Menai, NSW, Australia, p133 (1992).
- [16] Payne, T.E., Edis, R., Herczeg, A.L., Sekine, K., Seo, T., Waite, T.D. and Yanase, N.: Groundwater chemistry, *Alligator Rivers Analogue Project Final Report*, Vol. 7, ANSTO, Menai, NSW, Australia, p133 (1992).