

新潟県中東地区におけるウランの 水文学的・地球化学的研究

金井 豊* 坂巻幸雄**

KANAI, Yutaka and SAKAMAKI, Yukio (1991) Hydrogeochemical and geochemical studies on uranium in Nakamaruke area, Niigata Prefecture. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 42 (5), p. 261-274, 9 fig., 4 tag.

Abstract : Hydrogeochemical study on uranium has been made for the river water samples and sedimentary rocks collected in Nakamaruke area, Sekikawa Village, Iwafune District, Niigata Prefecture.

The qualities of river water samples in this area were the non-carbonate alkaline type. Uranium contents of the river water samples are less than 0.1 ppb, which is lower than those of other mineralized areas. The ratio of uranium in water to that in ore is less than 10^{-6} . Since the contents of phosphate and fluoride ions in the river water samples were low, both ions were hardly adopted as the indices of uranium ore in this area, even though the fluoride ion content showed a good correlation with the uranium content. Therefore it is concluded that the uranium in stream water is the best indicator for uranium occurrence in this area.

From the outcrop, the columnar specimens of sedimentary rocks were collected. Most of them were medium arkose sandstone, tuffaceous sandstone and coarse arkose sandstone. The highest uranium content in the medium arkose sandstone was 89 ppm. Among the specimens, uranium content shows a good correlation with the P_2O_5 content, which suggests that uranium has been concentrated in apatite. Because the coarse arkose sandstone collected from the lower part of the column shows a little enrichment of uranium, uranium may have moved downward during the period of diagenesis after sedimentation.

The $^{234}U/^{238}U$ activity ratios in the samples from the upper part of the column were less than 1.0, while those from the lower part of the column were more than 1.0. This result also suggests that uranium moved downward from the upper horizon and reconcentrated again in the lower horizon.

要 旨

新潟県岩船郡関川村中東地区において河川水及び露頭柱状試料を採取し、ウランの水文学的、地球化学的検討を行った。その結果、

(1) 調査時の河川水は、地下水による涵養よりも降雨の表面流出によって維持されていた地表水であり、非炭酸アルカリ型であった。河川中に溶存していたウラン濃度は最大 0.1ppbであり、他の鉱床地帯(例えば岐阜県東濃地域)と比べるとかなり低く、異常点としては見落としがちである。また、ウラン鉱床中の粗鉱と河川水とのウラン濃度比は 10^{-6} 以下であった。

(2) ウラン鉱床の指示元素として磷酸イオンとフッ化物イオンが検討された。その中でもウラン濃度と相関の

あるフッ化物イオンが有望と考えられたが、今回の調査ではいずれも濃度が低く、有効な指示元素とみなすには難点が残った。結論としては、ウランを直接指示元素とするのが最適と考えられる。

(3) 露頭柱状試料では、最大ウラン品位は中粒アルコース砂層における89ppmであった。 P_2O_5 との相関が高く、ウランが燐灰石中に濃集していることを裏付けている。下部の粗粒アルコース砂層においてもウラン濃度が高くなっていた。この露頭柱状試料においては、上位で $^{234}U/^{238}U$ 放射能比が1よりも小さく、下位では逆に大きくなっていた。このことは、続成過程におけるウランの上位から下位へ向かっての移動の可能性を示唆しているとみることができる。

*地殻化学部

**地質標本館

Keywords : natural analogue, uranium, Nakamaruke area, river water, apatite, sedimentary rock, hydrogeochemistry, Niigata, diagenesis, phosphate, fluoride, radioactive waste

1. はじめに

近年、原子力産業から排出される高レベル放射性廃棄物の処理方法として、地下深部に埋め込む地層処分が検討されており、そのシナリオに沿って安全性をチェックすることが重要な課題となっている。その方法の一つとして、廃棄物の核種と物理化学的挙動のよく似ている天然の核種を用いて挙動を解明する、ナチュラルアナログ研究が重要視されている。特に、ウランは廃棄物相似核種としてとらえることができ、その鉱床の成因論や続成過程における挙動の解明などに関心が高まってきている(例えば、坂巻ほか, 1987, Finnegan and Bryant, 1987など)。また、廃棄物と水、物質と水というように水との相互作用の実態に関しても高い関心が払われてきている。

筆者らは、ウラン鉱床に伴う種々の現象を物質・化学元素の移動という見地から解明するため、ウラン鉱床や花崗岩地域、流紋岩地域などに重点をおき、水文地質学的な調査研究を行ってきている(坂巻ほか, 1989)。特に、日本においては堆積性のウラン鉱床が多く、鉱床に伴う物質移動を研究する上で「水」の果たした役割は大きいと言っても過言ではない。

本研究では、各種の堆積性ウラン鉱床の中から燐鉱床に伴うウランの濃集体地域をモデルフィールドとし、そこにおけるウランの水地球化学的・水文地質学的な検討と、露頭における堆積地球化学的な検討を行ったので、それについて予察的な報告を行う。

モデルフィールドは、新潟県岩船郡関川村中東(なかもるけ)地区におけるウラン鉱床で、1960年原子燃料公社(現 動力炉・核燃料開発事業団)小国出張所によって発見された地域である。当地域の鉱床学的・地質学的調査は、その後精力的に行われており、それらに関する報告もいくつかなされている(例えば、土井, 1963; 浜地・小尾, 1969など)。

2. 地質の概要

当地域の地質は、浜地・小尾(1969)に詳しく報告されている。詳細はそれに譲るとして、ここでは概要を述べるにとどめる。

当地域は、粘板岩・砂質粘板岩を主とするいわゆる中・古生層及び白亜紀に貫入したとされる花崗岩を基盤とし、新第三系の釜杭層・下関層・内須川層が上位に堆積している。釜杭層は礫岩及び砂岩が主な岩相で、藤沢川東方の調査域では砂岩を主としている。下関層は珪質頁岩で千刈北方及び中東東部以南に分布し、黒色泥岩の内

須川層は中東集落の北部に堆積している(第5図参照)。

3. 試料及び分析法

水試料採取地点を第1図に示した。藤沢川にて2点、藤沢川に合流する沢水及び支流から13点、女川支流から1点の合計16試料である。試料は500mlポリエチレンビン2本に取り、1本は一般水質分析用に、残りの1本は塩酸(1+1)を加え微酸性として実験室に持ち帰り、ウランの分析に供した。

pHは現地において比色法によって測定した。重炭酸イオンは硫酸滴定法、フッ化物イオン・塩化物イオンはイオンクロマトグラフィ法、硫酸イオンはクロム酸バリウム-ジフェニルカルバジド比色法、磷酸イオンはモリブデンブルー法、溶存シリカはモリブデンイエロー法、鉄イオンはo-フェナントロリン比色法をそれぞれ用いた。その他の陽イオンは原子吸光法によった。ウランは、磷酸アルミニウムで共沈させた後硫酸酸性とし、硫酸型陰イオン交換樹脂を用いてウランを吸着分離、1N塩酸で溶離し、その一部をフッ化物として固体蛍光法で定量した。

露頭試料採取地点は第1図に◎で示してある。林道沿いの切り取り法面の部分において高さ約5mにわたり、上位からA, B, C, D, E, F, G, Hの各単層に分けて岩石試料を採取した。その詳細な露頭スケッチ、及び柱状図を第2-3図に示した。試料は風乾後、指で軽くほぐしながらふるいで礫を分離し、それぞれ微粉碎して分析に供した(第1表)。

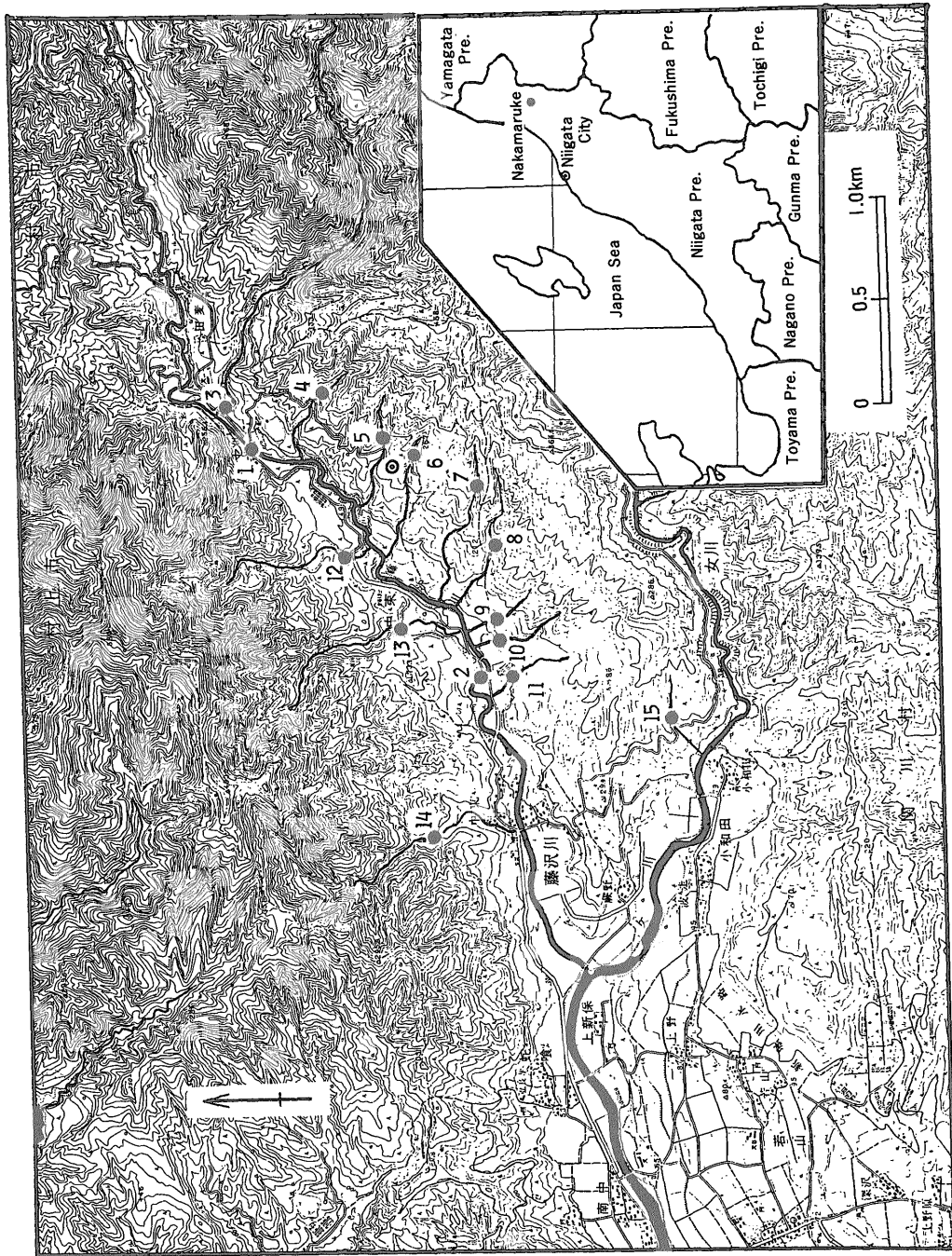
堆積試料中のウランはKanai *et al.* (1986)に従い固体蛍光法で、その他の元素は今井(1987)に従い、ICP発光分析法で定量した。また、ウランの $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、ウランを分離精製後ステンレス板に電着し、Si表面障壁型半導体検出器(有効面積600mm²)を検出器とした α 線スペクトロメータで測定を行った(Kanai, 1986)。

4. 結果と考察

4.1 流域の水質

調査地域の水質分析結果を第2表に示した。一般に、水質はその流域の岩質や風化物等のほかに接触時間等によっても変化し、一概に区分することは困難である。平均的な日本の河川と比較すると、溶存成分濃度は低い。これは流出し始めたばかりの沢水がほとんどで、岩石との接触時間が短いためと考えられる。

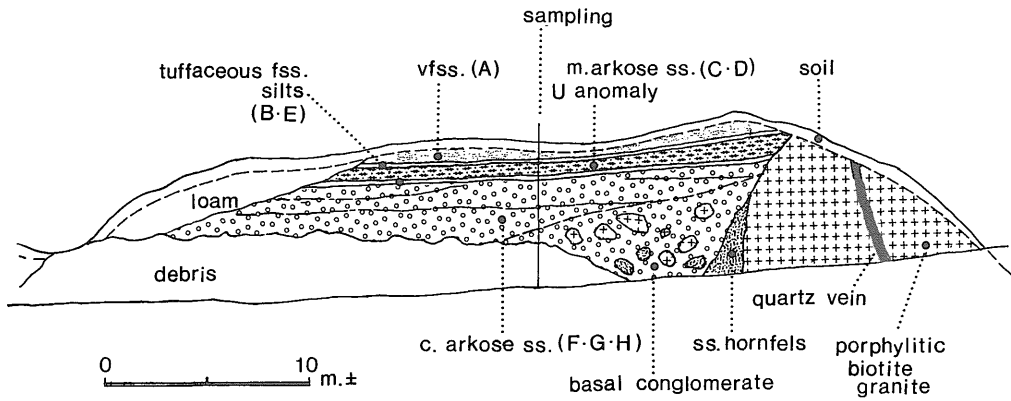
第4図は、同一結果をキーダイヤグラム上にプロットしたものである。流域の全ての試料が、非炭酸アルカリの領域に集中しており、ほとんどが類似した組成であ



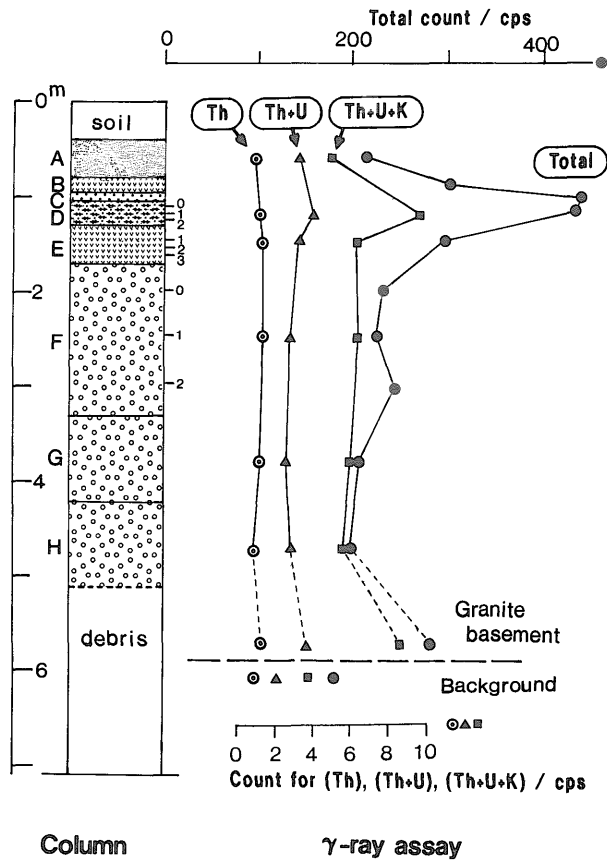
第1図 試料採取地点 (国土地理院発行2.5万分の1地形図「越後下関」より)

●は河川水、○は露頭柱状試料採取地点を示す。

Fig. 1 Map of sampling locations of river water samples and those of outcrop samples, respectively.



第2図 露頭のスケッチ
Fig. 2 Sketch of outcrop.



第3図 露頭柱状試料概略図及びγ線計測結果

Fig. 3 Outline of sampling column and results of gamma-ray assay (with GIS-5 portable gamma-ray spectrometer).

第1表 露頭柱状試料の粒度分布と分析試料

Table 1 Grain size distribution and analyzed samples from column at Nakamaruke outcrop.

試料	岩相	粒度分布 (%)				
		ϕ : -3	-2	-1		
A	very fine s. s.	-	-	-	100.	
B	tuffaceous siltstone	30.2	13.1	9.5	47.2	
C	medium s. s.	4.3	5.0	8.6	82.1	
D	medium arkose s. s.	-	-	-	100.	
D-1	medium arkose s. s.	-	-	-	100.	
D-2	medium arkose s. s.	-	-	-	100.	
E-1	tuffaceous siltstone	-	-	-	100.	
E-2	tuffaceous fine s. s.	-	-	-	100.	
E-3	tuffaceous fine s. s.	-	-	-	100.	
F-0	coarse arkose s. s.	-	1.6	6.6	91.8	bulk
F-1	coarse arkose s. s.	1.0	8.7	20.2	70.1	
F-2	coarse arkose s. s.	11.8	6.4	16.2	65.6	
G	coarse arkose s. s.	-	4.1	10.2	85.7	bulk
H	coarse arkose s. s.	-	8.5	16.3	75.2	bulk

s. s. = sandstone

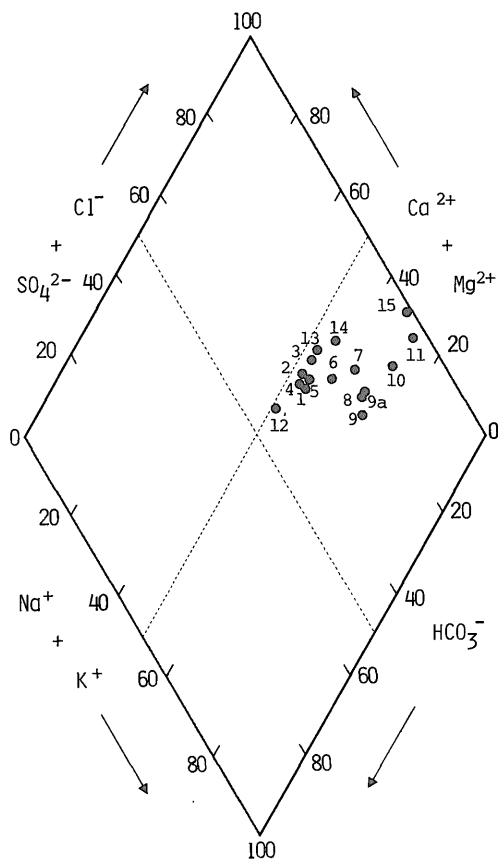
□ は分析試料を示す

る。また、地下水のような炭酸・重炭酸イオンの多い水とも異なっていて、表流水の特徴がこの結果からも明らかである。

4.2 河川水中のウラン濃度

ウラン濃度を調査地域の地質図と共に第5図に示した。調査域のほとんどの地域でウランが検出されたが、藤沢川東方の3地点で検出限界(0.01ppb)以下であった。それらは花崗岩及び釜杭層砂岩層を流れる沢水であり、多少なりともウランが検出される可能性はあるが、この調査で検出されなかったのは、雨水の影響で流量が増えたためであろう。一般に降雨の後の河川水では、降雨による押し出し効果により一時的に各種イオン濃度の増加が認められることがあるが、ここでは上流側の流路が短く涵養源における可溶性物質の蓄積が少なく、押し出し効果よりも流量の増大による希釈効果の方が大きかったためと考えられる。

日本の河川水における平均的なウラン濃度のデータは少ない。Miyake *et al.* (1964)は0.34-1.23ppbと報告している。鳥居ほか(1958)は、利根川で1.0ppb、榛名湖2.0ppb、からす川0.02ppb以下という値を報告している。これらのデータと比較すると、当地域のウラン濃度は低いといえる。その他の地域の河川水や地表水のウラン濃度の報告値としては、0.026(北アメリカ)、0.09-1.1(計算)、0.5-2.3、0.2-2.8(オーストリア)、1.5-5.9(ジャマイカ)、0.34-4.27(西ドイツ)、0.03-4.2(インド)等(Rogers and Adams, 1969)があるが、いずれも地



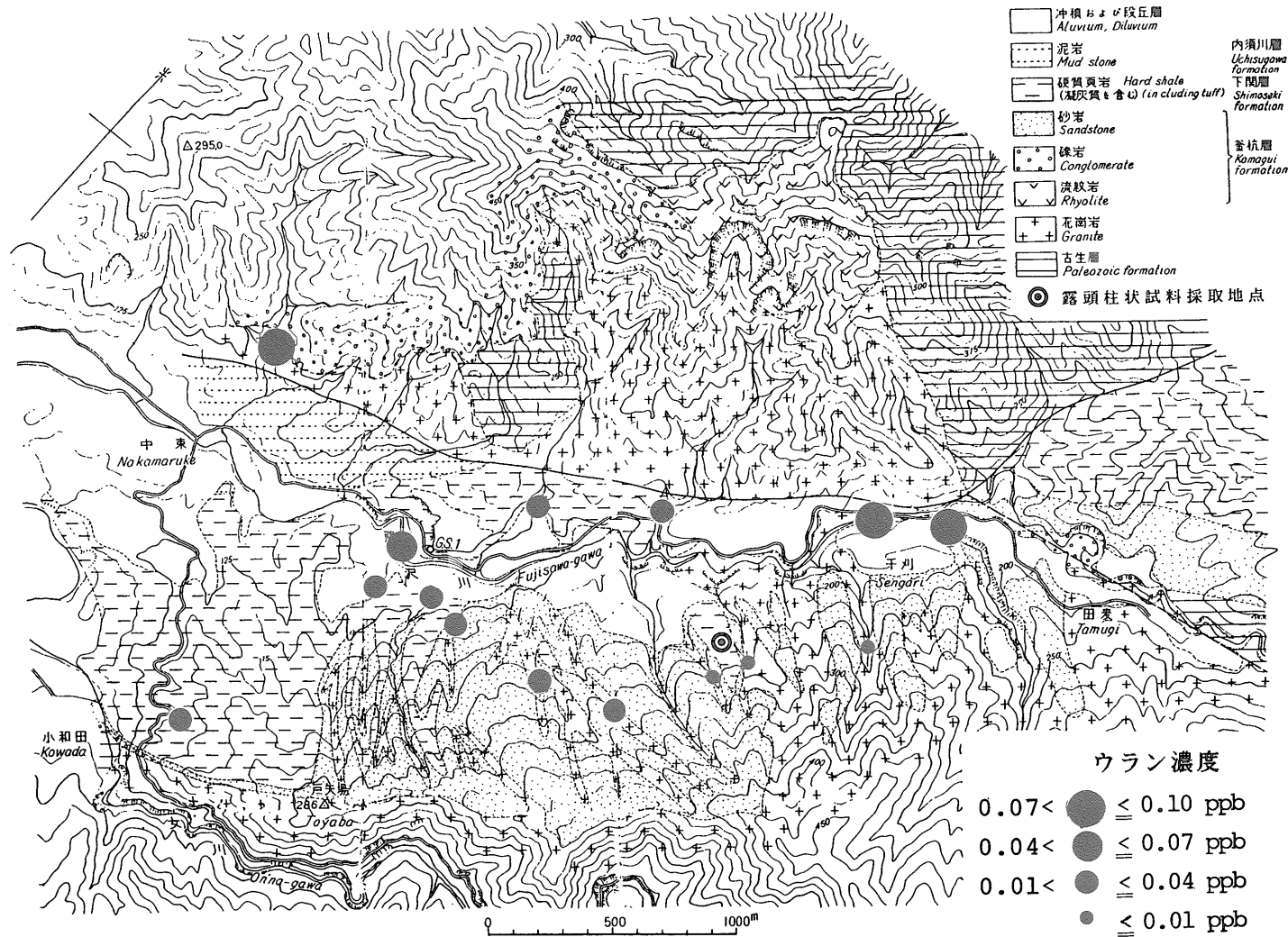
第4図 中東地区河川水のキーダイヤグラム

Fig. 4 Key diagram of river water samples in Nakamaruke area.

第2表 中東地区における河川水の水質
Table 2 Qualities of river water samples in Nakamaruke area.

No	採取地点名	流量	水温	電気伝導率	pH	HCO ₃	F	Cl	SO ₄	Na	K	Ca	Mg	t.Fe	Mn	SiO ₂	PO ₄	U
		l/m	°C	μS/cm		mg/l										mg/l		μg/l
1	83111004 藤沢川 上流	80*	10.2	67.6	7.0	12.8	0.02	8.1	8.97	6.93	1.62	3.23	1.40	0.04	<0.1	9.3	<0.01	0.09
2	83111005 藤沢川 下流	160*	10.6	68.5	7.0	12.8	0.03	8.9	8.97	6.56	1.16	3.31	1.37	0.04	<0.1	9.3	0.01	0.07
3	86111206 東岸 支流 カラキ沢	8*	9.4	64.9	6.6	9.5	0.04	9.8	5.34	5.80	1.12	3.04	1.19	0.03	<0.1	7.0	0.02	0.10
4	83111104 東岸 林道 沢水	150	10.6	75.8	6.9	13.2	0.01	11.9	4.26	6.78	1.30	3.61	1.27	0.02	<0.1	10.6	0.02	<0.01
5	83111103 東岸 林道 沢水	200	10.6	74.6	6.8	12.2	<0.01	13.3	3.14	6.96	1.29	3.37	1.27	0.04	<0.1	10.1	0.02	<0.01
6	83111102 東岸 林道 沢水	120	10.8	72.4	6.5	9.5	<0.01	13.1	3.51	7.14	1.64	2.65	1.27	0.06	<0.1	10.6	0.03	<0.01
7	83111001 東岸 林道 沢水	12	10.6	63.7	6.0	6.1	<0.01	11.6	3.24	6.70	1.00	1.79	1.16	0.01	<0.1	8.9	0.01	0.02
8	83111002 東岸 林道 沢水	250	10.7	61.3	6.5	7.3	<0.01	12.3	2.48	7.40	0.80	1.76	0.89	0.01	<0.1	11.9	0.01	0.02
9	83111003 東岸 林道 沢水	200	10.8	60.6	6.5	7.9	<0.01	11.7	3.67	7.73	0.98	1.55	0.86	0.01	<0.1	11.9	<0.01	0.04
9a	83111201 東岸 林道 沢水	300	10.5	69.4	6.5	6.1	<0.01	10.4	4.26	6.81	1.05	1.63	0.86	0.04	<0.1	9.4	0.02	0.04
10	83111202 東岸 林道 沢水	350	10.6	65.4	6.0	3.4	<0.01	11.5	4.59	6.15	1.15	1.16	0.77	0.08	<0.1	9.1	<0.01	0.03
11	83111203 東岸 林道 沢水	700	10.5	76.3	5.8	1.0	0.01	11.5	5.49	5.92	1.38	0.91	0.75	0.04	<0.1	8.2	0.01	0.03
12	83111105 西岸 藤沢川 支流	3*	11.3	80.0	7.0	17.5	<0.01	10.3	4.90	7.21	1.14	4.47	1.27	0.03	<0.1	11.1	<0.01	0.02
13	83111204 西岸 藤沢川 支流	2*	10.7	84.7	6.5	8.8	0.03	10.5	5.65	6.61	1.14	3.50	1.32	0.02	<0.1	7.5	0.01	0.02
14	83111205 西岸 藤沢川 支流	3*	10.4	73.0	6.5	6.7	0.01	9.8	6.18	6.80	1.25	2.40	1.73	0.03	<0.1	6.3	<0.01	0.08
15	83111301 女川 沢水	600	10.4	61.0	5.6	0.6	<0.01	12.3	5.70	6.44	0.88	1.03	1.10	0.03	<0.1	9.3	0.03	0.02

t.Fe : total Fe * : m³/m



第5図 水中ウラン濃度と地質 (地質図は浜地・小尾, 1969による)

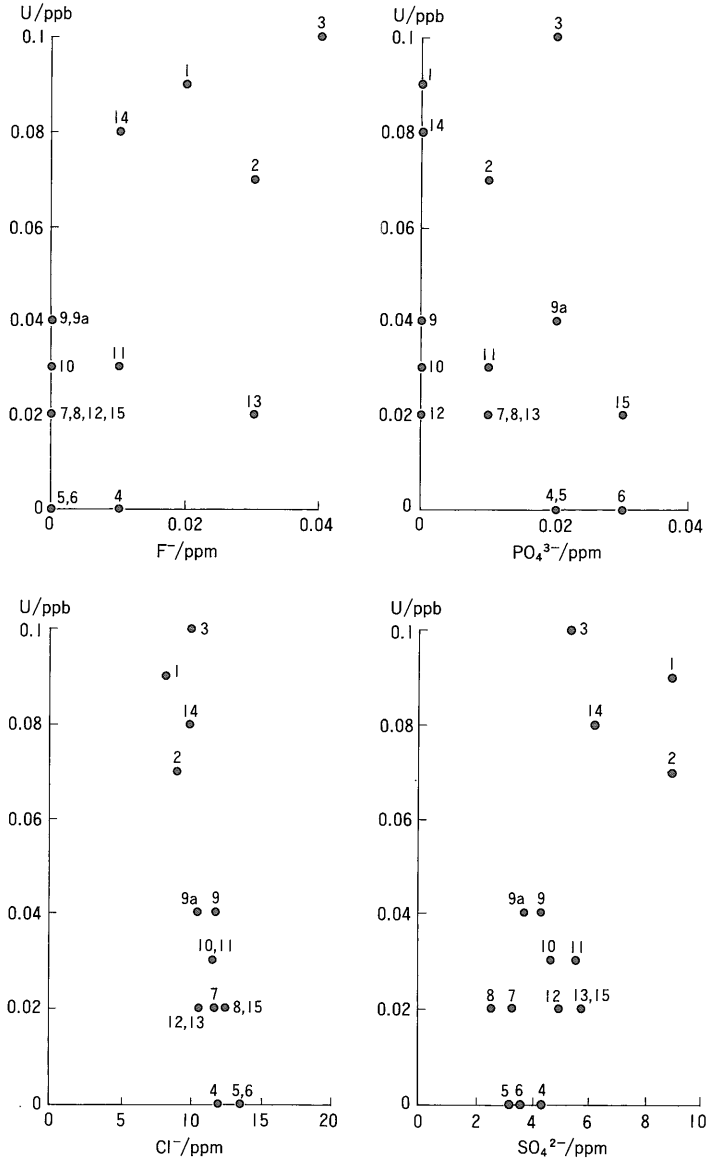
Fig.5 Uranium concentrations in river water samples and related geology.

質条件や水環境が異なっているため平均的な値を算定するのは困難である。

当地域の粗鉱のウラン品位は0.0n%と報告されており、鉱床地域を流れる水中のウラン濃度は最大0.1ppbとなっている。2者の比率は 10^{-6} 以下であるが、特別なバリアーの無い当地域でのウランの移動のレベルを示す

ものといえよう。

今後、ウランの濃度と同時にこれらの起源となる濃集体との比率について精度の高い値を数多く蓄積することが、ウランの挙動評価を行う上で重要であろうと考える。



第6図 水中ウラン濃度と共存イオンの関係
図中の番号は第1図に対応する。

Fig. 6 Relationships between uranium concentration and coexisting ions in water samples (numbers are the same as those in Fig. 1).

第3表 中束露頭試料の化学組成
Table 3 Chemical compositions of column samples at Nakamaruke outcrop.

	A	B	(B)	C	D	D-1	D-2	E-1	E-2	E-3	F-0	(F-0)	F-1	F-2	(F-2)	G	(G)	H	(H)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
	-3φ			bulk									-3φ		bulk		bulk																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
(%)																					Al ₂ O ₃	18.78	18.38	20.82	11.05	15.42	14.81	13.41	17.39	18.92	16.54	12.27	12.40	15.43	15.29	11.73	20.10	20.47	18.24	17.42	TiO ₂	0.41	0.51	0.27	0.43	0.35	0.35	0.30	0.33	0.39	0.42	0.43	0.43	0.43	0.38	0.31	0.37	0.38	0.36	0.36	Fe ₂ O ₃	5.37	3.65	3.19	5.59	2.02	2.25	2.15	7.77	4.17	4.33	3.25	3.08	2.89	2.29	17.38	5.45	5.08	2.68	2.48	MnO	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.16	0.07	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	MgO	2.48	2.38	2.79	0.96	0.88	0.79	0.70	1.62	2.08	1.55	0.97	0.92	1.00	0.83	0.53	0.56	0.55	0.70	0.69	CaO	0.02	0.03	0.01	0.10	4.07	4.45	4.52	0.69	0.04	0.05	0.20	0.17	0.58	0.49	0.33	0.04	0.04	0.04	0.04	Na ₂ O	0.05	0.09	0.07	0.28	1.42	1.47	1.48	0.23	0.15	0.26	0.79	0.77	1.48	1.50	1.08	0.32	0.33	0.36	0.32	K ₂ O	1.05	0.99	0.32	3.91	3.53	3.68	4.75	2.18	2.16	2.93	5.54	6.11	4.97	4.60	4.05	3.47	3.50	4.41	4.42	P ₂ O ₅	0.09	0.07	0.05	0.25	3.80	3.98	4.03	3.00	1.01	0.72	0.32	0.30	0.60	0.40	1.20	0.32	0.30	0.12	0.11	(ppm)																					Zn	39.4	30.4	20.0	37.6	52.7	49.6	61.7	59.8	104.	79.7	113.	109.	119.	60.3	80.3	38.8	38.0	36.0	34.7	Pb	0.0	0.0	0.0	35.7	28.3	24.9	20.2	44.1	42.3	16.2	2.8	7.9	10.8	2.7	20.6	7.4	1.1	5.3	7.0	Co	0.6	0.8	1.0	1.1	4.2	2.5	3.8	4.2	20.9	23.0	4.1	5.1	11.5	4.0	0.0	0.6	2.0	3.9	1.7	Ni	14.2	9.4	6.4	4.7	12.8	13.1	16.0	10.5	21.2	11.7	19.7	18.1	22.8	10.6	3.1	5.9	5.5	7.7	7.1	Cr	30.4	24.7	12.1	38.8	26.8	27.5	30.3	25.9	37.7	35.6	38.1	37.6	33.6	32.8	43.0	34.8	33.8	40.4	39.9	V	67.6	48.2	33.1	43.3	35.3	31.6	31.5	44.1	49.7	71.6	53.7	51.1	47.8	38.2	89.8	53.5	51.6	39.5	38.1	Cu	2.6	2.6	0.1	9.8	10.2	9.6	8.1	7.0	17.8	14.7	16.5	13.2	7.5	1.6	22.4	3.7	2.2	1.8	1.9	Sr	6.1	9.7	2.6	55.4	110.	131.	125.	30.0	73.0	37.4	110.	126.	121.	147.	165.	94.1	112.	112.	107.	Ba	50.8	77.4	19.2	332.	309.	358.	402.	211.	204.	249.	512.	657.	503.	479.	405.	436.	543.	668.	679.	U	4.48	11.5	5.65	16.9	88.9	84.8	78.1	35.3	13.2	16.1	7.40	7.80	8.44	11.0	23.7	22.0	21.8	10.2	8.03
Al ₂ O ₃	18.78	18.38	20.82	11.05	15.42	14.81	13.41	17.39	18.92	16.54	12.27	12.40	15.43	15.29	11.73	20.10	20.47	18.24	17.42																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
TiO ₂	0.41	0.51	0.27	0.43	0.35	0.35	0.30	0.33	0.39	0.42	0.43	0.43	0.43	0.38	0.31	0.37	0.38	0.36	0.36																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Fe ₂ O ₃	5.37	3.65	3.19	5.59	2.02	2.25	2.15	7.77	4.17	4.33	3.25	3.08	2.89	2.29	17.38	5.45	5.08	2.68	2.48																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
MnO	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.16	0.07	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
MgO	2.48	2.38	2.79	0.96	0.88	0.79	0.70	1.62	2.08	1.55	0.97	0.92	1.00	0.83	0.53	0.56	0.55	0.70	0.69																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
CaO	0.02	0.03	0.01	0.10	4.07	4.45	4.52	0.69	0.04	0.05	0.20	0.17	0.58	0.49	0.33	0.04	0.04	0.04	0.04																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Na ₂ O	0.05	0.09	0.07	0.28	1.42	1.47	1.48	0.23	0.15	0.26	0.79	0.77	1.48	1.50	1.08	0.32	0.33	0.36	0.32																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
K ₂ O	1.05	0.99	0.32	3.91	3.53	3.68	4.75	2.18	2.16	2.93	5.54	6.11	4.97	4.60	4.05	3.47	3.50	4.41	4.42																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
P ₂ O ₅	0.09	0.07	0.05	0.25	3.80	3.98	4.03	3.00	1.01	0.72	0.32	0.30	0.60	0.40	1.20	0.32	0.30	0.12	0.11																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
(ppm)																					Zn	39.4	30.4	20.0	37.6	52.7	49.6	61.7	59.8	104.	79.7	113.	109.	119.	60.3	80.3	38.8	38.0	36.0	34.7	Pb	0.0	0.0	0.0	35.7	28.3	24.9	20.2	44.1	42.3	16.2	2.8	7.9	10.8	2.7	20.6	7.4	1.1	5.3	7.0	Co	0.6	0.8	1.0	1.1	4.2	2.5	3.8	4.2	20.9	23.0	4.1	5.1	11.5	4.0	0.0	0.6	2.0	3.9	1.7	Ni	14.2	9.4	6.4	4.7	12.8	13.1	16.0	10.5	21.2	11.7	19.7	18.1	22.8	10.6	3.1	5.9	5.5	7.7	7.1	Cr	30.4	24.7	12.1	38.8	26.8	27.5	30.3	25.9	37.7	35.6	38.1	37.6	33.6	32.8	43.0	34.8	33.8	40.4	39.9	V	67.6	48.2	33.1	43.3	35.3	31.6	31.5	44.1	49.7	71.6	53.7	51.1	47.8	38.2	89.8	53.5	51.6	39.5	38.1	Cu	2.6	2.6	0.1	9.8	10.2	9.6	8.1	7.0	17.8	14.7	16.5	13.2	7.5	1.6	22.4	3.7	2.2	1.8	1.9	Sr	6.1	9.7	2.6	55.4	110.	131.	125.	30.0	73.0	37.4	110.	126.	121.	147.	165.	94.1	112.	112.	107.	Ba	50.8	77.4	19.2	332.	309.	358.	402.	211.	204.	249.	512.	657.	503.	479.	405.	436.	543.	668.	679.	U	4.48	11.5	5.65	16.9	88.9	84.8	78.1	35.3	13.2	16.1	7.40	7.80	8.44	11.0	23.7	22.0	21.8	10.2	8.03																																																																																																																																																																																																									
Zn	39.4	30.4	20.0	37.6	52.7	49.6	61.7	59.8	104.	79.7	113.	109.	119.	60.3	80.3	38.8	38.0	36.0	34.7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Pb	0.0	0.0	0.0	35.7	28.3	24.9	20.2	44.1	42.3	16.2	2.8	7.9	10.8	2.7	20.6	7.4	1.1	5.3	7.0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Co	0.6	0.8	1.0	1.1	4.2	2.5	3.8	4.2	20.9	23.0	4.1	5.1	11.5	4.0	0.0	0.6	2.0	3.9	1.7																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Ni	14.2	9.4	6.4	4.7	12.8	13.1	16.0	10.5	21.2	11.7	19.7	18.1	22.8	10.6	3.1	5.9	5.5	7.7	7.1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Cr	30.4	24.7	12.1	38.8	26.8	27.5	30.3	25.9	37.7	35.6	38.1	37.6	33.6	32.8	43.0	34.8	33.8	40.4	39.9																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
V	67.6	48.2	33.1	43.3	35.3	31.6	31.5	44.1	49.7	71.6	53.7	51.1	47.8	38.2	89.8	53.5	51.6	39.5	38.1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Cu	2.6	2.6	0.1	9.8	10.2	9.6	8.1	7.0	17.8	14.7	16.5	13.2	7.5	1.6	22.4	3.7	2.2	1.8	1.9																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Sr	6.1	9.7	2.6	55.4	110.	131.	125.	30.0	73.0	37.4	110.	126.	121.	147.	165.	94.1	112.	112.	107.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
Ba	50.8	77.4	19.2	332.	309.	358.	402.	211.	204.	249.	512.	657.	503.	479.	405.	436.	543.	668.	679.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
U	4.48	11.5	5.65	16.9	88.9	84.8	78.1	35.3	13.2	16.1	7.40	7.80	8.44	11.0	23.7	22.0	21.8	10.2	8.03																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		

4.3 ウラン鉱床の指示元素

ウランの地球化学探査には、ウランの蛍光分析法が開発されて高感度分析が可能となったので、ウランを直接検出・分析するのが有効である。しかし、溶存するウラン量は、水質(例えばpH, 重炭酸イオン濃度, 酸化還元電位等)やその水の滞留時間(ウラン鉱床との接触時間), 水量などによって支配されるので、必ずしも鉱床の品位と一義的に対応するとはいいがたい。また、花崗岩地帯を流れる水のように、明らかな鉱床がなくてもウランが検出されることもある。従って、鉱床探査にはそうした条件にも留意する必要がある。望月・関根(1969)が、岐阜県土岐市の放射能異常を示す露頭の周辺で行った沢水の地球化学探査でも注目すべき異常点を発見しているが、彼らも異常点が必ずしも資源的な有望地点とはいえないと報告している。今回の調査では、最大0.1ppbであり、異常に高い濃度とはいえず、異常点とするには見落としがちな結果となった(望月・関根(1969)は0.2 ppbを異常値の境界としている)。

ウラン以外の指示元素として、人形峠鉱床では亜鉛、磷が有効であったが、東濃鉱床ではウランのみで、亜鉛、磷は不適當であったという(望月・関根, 1969)。指示元素となりうるものは、当然のことながらウラン鉱床を共に形成する元素であり、鉱床のタイプによって異なるものである。当地域では、燐灰石にウランが含まれて

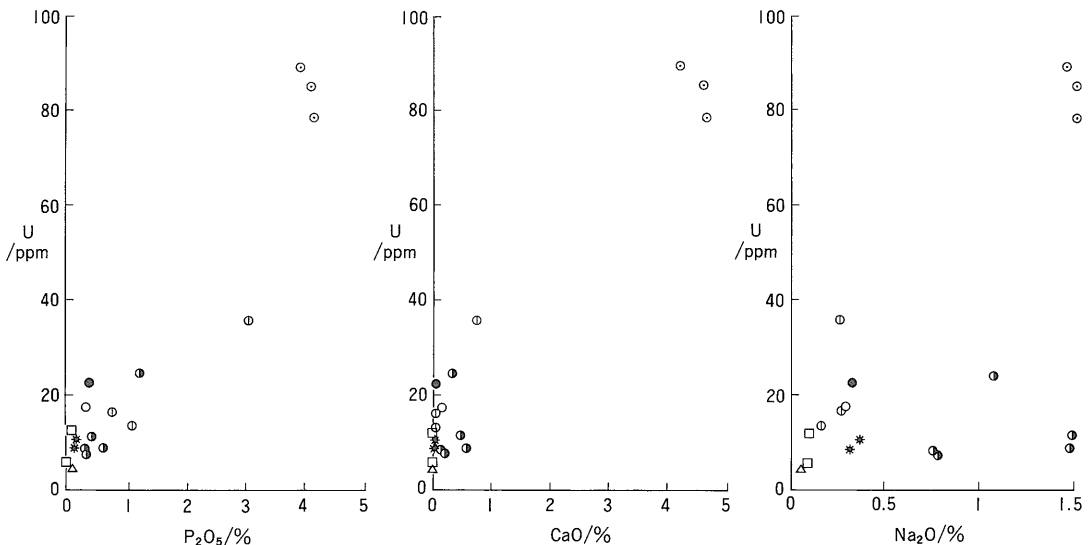
おり、しかも燐灰石の種類はcarbonate fluor apatite とされているため(浜地・小尾, 1969), 燐酸イオンやフッ化物イオンなどが指示元素として期待される。

河川水中のフッ化物イオン, 燐酸イオン濃度はいずれも低く, 検出限界近くであり, ウラン濃度との相関も明確ではない。溶解度の指標となるカルシウム塩の溶解度積は, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 2×10^{-29} , CaF_2 3.4×10^{-11} , CaCO_3 8.7×10^{-9} , CaSO_4 6.1×10^{-8} という値が与えられており, 燐酸イオン・フッ化物イオンが溶けにくいことがわかる。統計的な扱いでウラン濃度との相関を調べると, 危険率1%でフッ化物イオンと正の相関があるといえるが, 燐酸イオンとの相関は認められない(第6図参照)。しかし, いずれも指示元素とするのは困難で, このタイプの鉱床ではウランを用いるのが最適である。

その他のイオンでウラン濃度と相関を持つイオンとして, 硫酸イオンが正の相関を, 塩化物イオンと溶存シリカが負の相関を持っていた。

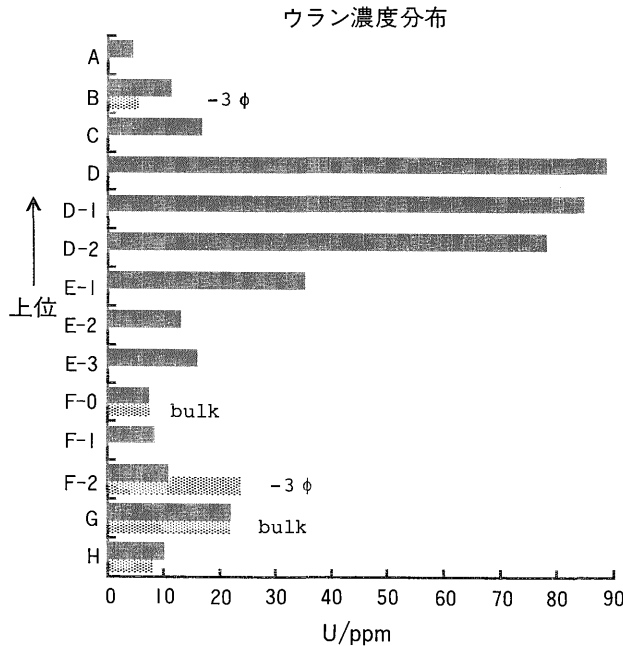
4.4 露頭におけるウラン濃度分布

第1図◎の地点において柱状に岩石試料を採取し, その化学組成を調べた結果を第3表に示した。化学組成の特徴としては, ウラン濃度と P_2O_5 濃度との相関が高く, 燐灰石にウランが濃集していることを裏付けている。第4表には, 5%の危険率で元素間の相関係数を示した。ウランと相関を持つ元素は, P_2O_5 の他に CaO と Na_2O と



第7図 露頭柱状試料におけるウランと P_2O_5 , CaO , Na_2O 濃度との関係
 Δ : A, \square : B, \circ : C, \odot : D, \oplus : E, \bullet : F, \bullet : G, * : H

Fig. 7 Relationships between uranium and P_2O_5 , CaO , Na_2O contents in column samples at Nakamaruke outcrop.



第8図 露頭柱状試料におけるウラン濃度分布

Fig. 8 Uranium contents in column samples at Nakamaruke outcrop.

がある。しかし、第7図に示すように P_2O_5 を除いてはきれいな相関関係ではない。

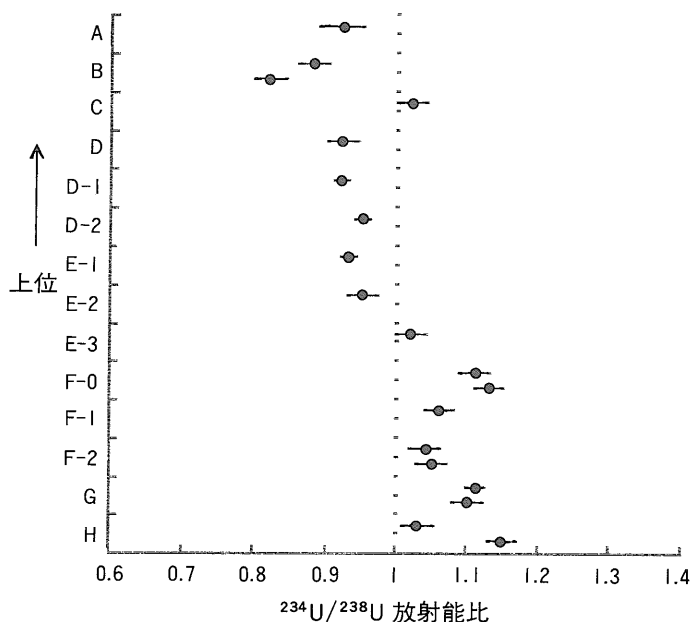
ウランはD層の中粒アルコース砂層に最も濃集しているが、その上下近傍及びG層でも高濃度になっている(第8図)。また、このような含有量変化は、第3図に示したフィールドにおける γ 線計測でも同様な結果となって現れている。ウランを胚胎する釜杭層は海進初期の浅海性の堆積物であり、その燐灰石にウランが濃集したと考えられている。第1表からもわかるようにG層は相対的に粒度が細かくなっており、比較的ウラン濃度が高い。一方、第7図に示したウランと P_2O_5 との相関図を見てわかるように、D層からG層にかけては層毎にわずかながら傾きが異なっている。このことは、ウランと燐灰石との結合力が当時の堆積環境によって変化した可能性もあるが、砂岩層の透水係数が大きいことから、陸化後の地下水や天水の作用によるウランの移動があった可能性も考えられる。

4.5 露頭におけるウランの $^{234}U/^{238}U$ 放射能比

露頭試料におけるウランの $^{234}U/^{238}U$ 放射能比を測定した結果を第9図に示した。それを見てわかるように、E層よりも上位では放射能比は1より小さく、一方F層よりも下位では1より大きくなっていく。これらは新第三紀中新世の堆積物であり、もし閉鎖系で存在していた

ならば放射能比は1と等しくなっているはずである。また、砂質の堆積物であるために水が通り抜けるような開放系であったならば、一般の堆積物のようにその放射能比は全層にわたって1よりも小さくなっていくことが期待される。第9図の結果は、垂直方向で数mという僅かな距離を隔てただけでも上位でウランの溶脱が、下位でウランの蓄積・固定がなされていたことを強く示唆するものとして、非常に興味深いものである。Sakanoue *et al.* (1968)は、数cmの燐鉱石の4ヶ所で $^{234}U/^{238}U$ 放射能比を測定しているが、いずれも1よりも大きいことを示すのみで、こうした変化は認められていない。一方、Dooley *et al.* (1966)は、New MexicoのAmbrosia Lake地域の砂岩型ウラン鉱床における鉛直方向の分布を調べ、コア毎に異なる幾つかの変動を報告している。

鉱床体におけるこのようなウランの移動があるとすると、鉱床の成因・続成過程におけるウランの挙動について再検討を加える必要がある一方、そうした検討はナチュラルアナログとしてのウランの挙動に有用な知見を与えるものである。このようなウランの移動の有無の実態を明らかにすると同時に、そのメカニズムの詳細を解明することは、今後のナチュラルアナログ研究の重要な課題であると考えられる。



第9図 露頭柱状試料における $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比の変化
Fig.9 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios in column samples at Nakamaruke outcrop.

5. ま と め

新潟県岩船郡関川村中東地区において河川水及び露頭柱状試料を採取し、ウランの水文学的、地球化学的検討を行った。

(1) 調査時の河川水は、地下水による涵養よりも降雨の表面流出によって維持されていた地表水であり、非炭酸アルカリ型であった。

(2) 河川中のウラン濃度は最大0.1ppbであり、他の鉱床地帯(例えば岐阜県東濃地域)と比べるとかなり低く、異常点としては見落としがちである。また、ウラン鉱床中の粗鉱と河川水とのウラン濃度比は 10^{-6} 以下であった。

(3) ウラン鉱床の指示元素として磷酸イオンとフッ化物イオンが検討された。その中でもウラン濃度と相関のあるフッ化物イオンが有望と考えられたが、今回の調査ではいずれも濃度が低く、有効な指示元素とみなすには難点が残った。結論としては、ウランを直接指示元素とするのが最適と考えられる。

(4) 露頭柱状試料では、最大ウラン品位は中粒アルコース砂層における89ppmであった。 P_2O_5 との相関が高く、ウランが磷灰石中に濃集していることを裏付けている。下部の粗粒アルコース砂層においてもウラン濃度が

高くなっていた。

(5) 露頭試料においては、上位で放射能比が1よりも小さく、下位では逆に大きくなっていった。このことは、続成過程におけるウランの上位から下位へ向かっての移動の可能性を示唆している。

文 献

- 土井和己(1963) 新潟県岩船郡関川村中東地区ウラン鉱床の産状. 日本原子力学会要旨集, p. 326.
- Dooley, J.R.Jr., Granger, H.C. and Rosholt, J.N. (1966) Uranium-234 fractionation in the sandstone-type uranium deposits of the Ambrosia Lake district, New Mexico. *Econ. Geol.*, vol. 61, p. 1362-1382.
- Finnegan, D.L. and Bryant, E.A. (1987) Methods for obtaining sorption data from uranium series disequilibria. *Loss Alamos Nat. Lab., LA-11162-MS UC-70*, p. 1-21.
- 浜地忠男・小尾五明(1959) 新潟県岩船郡関川村中東地区の含ウラン磷鉱. 日本におけるウランの産状 その2. 地調報告, no. 232, p. 595-601.

- 今井 登(1986) 誘導結合プラズマ発光分析法による岩石中の多元素同時定量. 地調月報, vol. 37, p. 515-523.
- Kanai, Y.(1986) Determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios in geological reference materials by alpha spectrometry. *Radioisotopes*, vol. 35, p. 601-604.
- , Imai, N. and Terashima, S.(1986) Determination of uranium in thirty-six geological reference samples by fluorimetry and extractive spectrophotometry. *Geostandards Newsletter*, vol. 10, p. 73-76.
- Miyake, Y., Sugimura, Y. and Tsubota, H.(1964) Content of uranium, radium, and thorium in river waters of Japan. In Adams, J.A. S. and Lowder, W.M. eds, *The Natural Radiation Environment*, Chicago University Press, Chicago, p. 221.
- 望月常一・関根節郎(1959) 岐阜県土岐市ウラン鉱床の化学探鉱. 日本におけるウランの産状その2. 地調報告, no. 232, p. 817-823.
- Rogers, J.J.W. and Adams, J.A.S.(1969) 92-I Abundance in Natural Waters. In Wedepohl, K.H. eds, *Handbook of Geochemistry*, vol. II/5.
- 坂巻幸雄・金井 豊・上岡 晃・豊 遙秋(1987) Natural Analogue との関連でみたウラン鉱床. 三鉱学会要旨集, p. 130.
- ・山川 稔・金井 豊・黒田和夫(1989) 風化花崗岩地域における地下水系. 地質調査所内研究発表会要旨, 地調月報, vol. 40, p.530.
- Sakanoue, M., Yoneda, S. Onishi, K., Koyama, K., Komura, K. and Nakanishi, T.(1968) Alpha radioactive nuclides of uranium, protoactinium and thorium in uranium deposits. *Geochem. J.*, vol. 2, p. 71-86.
- 鳥居鉄也・村上悠紀雄・村田貞夫(1958) 鉱泉中のウランについて. 温泉科学, vol. 9, p. 91.

(受付: 1991年2月6日; 受理: 1991年3月14日)