

## ブラジル産風化カーボナタイト試料中のウラン定量法の比較検討

金井 豊<sup>1,\*</sup>

Yutaka Kanai (2015) A study on the analytical methods of uranium in the weathered carbonatite samples from Brazil. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 66 (7/8), p. 159-167, 6 figs, 4 tables.

**Abstract:** Carbonatite ore deposits attract much attention as resources of Nb and rare earth elements. Analytical method of uranium in weathered carbonatite ore deposit in Brazil was studied. The KOH fusion, which is used for the determination of U in rock samples, is proved to be applicable to the decomposition of such samples. The gamma-spectrometry is non-destructive and suitable for samples containing insoluble minerals. The ICP analysis combined with acid decomposition might produce low results owing to the insufficient decomposition of samples. The KOH fusion-fluorimetry method was applied to the weathered carbonatite samples taken from Brazil and good results were obtained. U contents ranged from 10 to 1200 ppm, which are higher than the average contents of rocks and soils. U seemed to be concentrated during the weathering process.

**Keywords:** Brazil, weathered carbonatite, uranium, analysis, KOH fusion, fluorimetry, gamma-spectrometry, ICP spectrometry

### 要 旨

ニオブや希土類元素などの資源として注目されているカーボナタイトの研究の一環として、ブラジルのカーボナタイト鉱床における風化土壤中のウランの定量分析法について検討した。岩石中のウラン分析に用いる水酸化カリウム溶融法が、風化カーボナタイトの分解に適用可能であった。ガンマ線を用いた分析法では、試料を非破壊で測定できるため、難溶性鉱物を含む試料の場合に好都合である。酸分解-ICP分析では、分解不十分なために低濃度となる可能性がある。水酸化カリウム溶融-蛍光法をブラジルのカーボナタイト鉱床で得られた試料に適用したところ、良い結果が得られた。ウラン濃度は10 ppmから1200 ppmの範囲で、岩石や土壌の平均値よりも高い値であり、風化過程において次第に濃縮していったものと考えられた。

### 1. はじめに

カーボナタイトは火成炭酸塩岩ともいわれ、炭酸塩鉱物を主要構成鉱物とするマントル起源の火成岩である。また、カーボナタイトは多種類の鉱物資源を含んでおり、ニオブ(Nb)、希土類元素(REE)、チタン(Ti)、リン(P)、ウラン(U)、トリウム(Th)、銅(Cu)、ジルコン(Zr)などが開発されている(武内, 1981; 神谷, 1984)。特にREEに

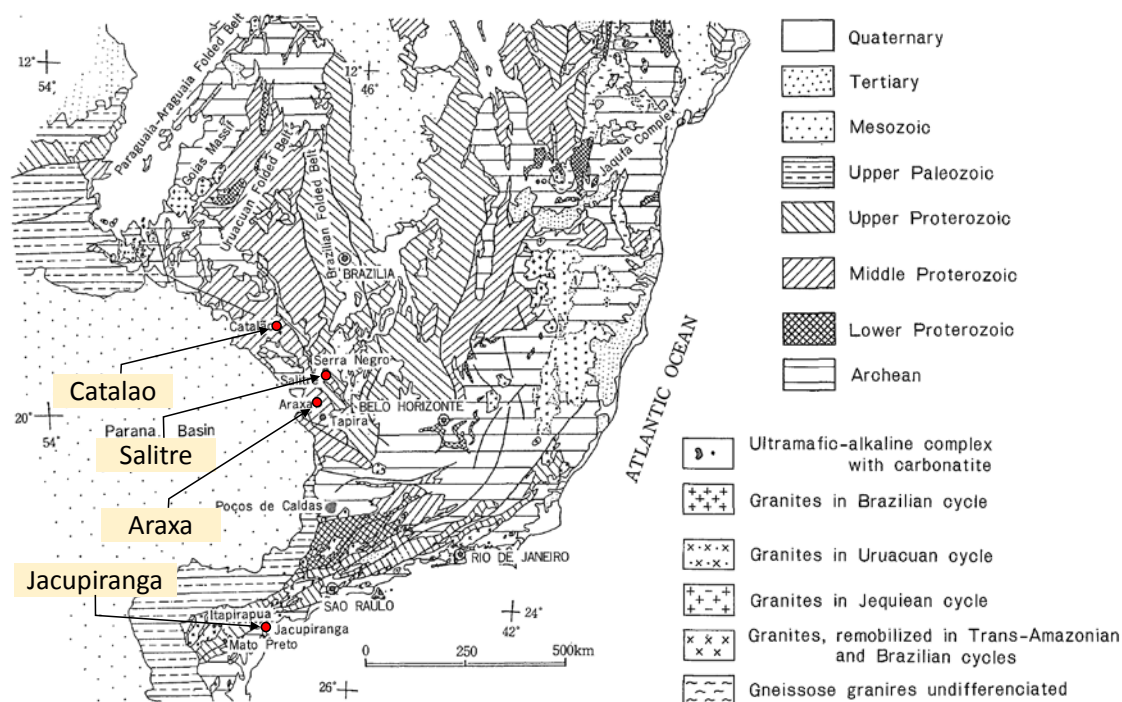
関しては、近年の利用や重要性の増加に伴って注目を集めており、REE研究対象としてのカーボナタイトも注目を集めている(田中, 1981)。

カーボナタイト岩体は全世界で500カ所以上も知られ、世界の主要な大陸に分布している。特にアフリカ南部西海岸、アフリカ大地溝帯(東・西アフリカリフト)、ブラジル南西部、ロシアのコラ半島、カナダ東部など、特定の地域に集中している(渡辺, 2010)。これらは大陸分裂する際のリフト帯に位置しており、マントルで形成されたカーボナタイトマグマが地殻を縦断する大断層を通路として地殻上部に到達してカーボナタイト鉱床が形成されたものと考えられている。また、これらのカーボナタイトの形成時期は、最も古いものでは25億年を超えるが、現在の各大陸へと分裂を開始した2億年前以降に形成されたものが圧倒的に多く存在している(渡辺, 2010)。

比較的大きなカーボナタイト鉱床としては、北米カリフォルニア州のマウンテン・パス鉱床、中国四川省マオニューピン鉱床やブラジルのアラシャ鉱床、カタロン鉱床などが知られている(神谷, 1984; 渡辺, 2010)。そこで、産総研となる前の地質調査所では、1983年から3年間にわたり、ブラジル鉱産局(Departamento Nacional da Producao Mineral (DNPM) of Brazil)と共同でカーボナタイト鉱床の研究プロジェクトが行われた。このプロジェクトでは、ブラジルのカーボナタイトとそれに伴う鉱物

<sup>1</sup> 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation)

\* Corresponding author: Y. Kanai, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: y.kanai@aist.go.jp



第1図 試料採取の位置概略図と地質図 (Kamitani and Hirano (1990) の地質図に試料採取地点を記入した). 緯度経度は南緯西経.

Fig. 1 Outline of sampling locations and geology (sampling points are added to the geological map by Kamitani and Hirano (1990)). Coordinates are shown in south latitude and west longitude.

資源を対象に、資源探査・評価技術の向上を目指し、その産状・成因を地質学的に解明した (MITI, 1987). また、これと同時に当時の地質調査所技術部化学課では、カーボナタイト試料の分析法の研究を立ち上げ、その検討を行った。これらのプロジェクトの研究成果の一部は、海外地質・鉱物資源特号 (IV) として、地質調査所月報 Vol.41, No.11 に既に報告されている (例えば、Fujinuki, 1990).

カーボナタイトには、資源として関心の高い Nb, REE, P などの他に、放射性的 U や Th も比較的高濃度に含まれている。本研究では、そのプロジェクトで得たカーボナタイト試料における U 元素に注目し、その挙動を明らかにするために U の分析法を検討したので、その結果について報告する。

## 2. 試料

研究試料は、ブラジルのカタロン (Catalao)、アラシャ (Araxa)、サリトレ (Salitre)、ジャクピランガ (Jacupiranga) で採取されたカーボナタイト岩体の試料で、ほとんどが風化した土壌である。それぞれの岩体の位置並びに地質図 (Kamitani and Hirano, 1990) を第1図に示した。ブラジル南部に位置するアルカリ岩-カーボナタイトは中生代

に貫入しており、カタロン、アラシャ、サリトレ、ジャクピランガの貫入時期はそれぞれ 83 Ma, 91 Ma, 79-83 Ma, 130 Ma と推定されている (MITI, 1987)。これらの岩体から採取した本研究の風化土壌などを第1表の左欄に示した。カタロンから10試料 (Cat-\*), アラシャから6試料 (Araxa-\*), サリトレから10試料 (Sal-\*), ジャクピランガから6試料 (JC-\*) の、合わせて32試料である。これらの試料はめのう乳鉢で良くすりつぶし、微粉末状にして分析に供した。

## 3. 分析方法

試料の化学分析には、特に記載されたもの以外は市販の特級試薬を使用した。U の蛍光法による化学分析では、岩石の分析手法とほとんど同様な方法 (望月・大場, 1970; Kanai *et al.*, 1986) で分析を行った。すなわち、粉末試料 0.5 g をニッケルるつぽに取り、水酸化カリウム (KOH) 4 g を加えてガスバーナー上で溶融した。溶融物を水 100 ml を入れたビーカー内に入れ、硫酸 ( $H_2SO_4$ ) (1 + 1) 6 ml を加えて溶解後、過酸化水素水 ( $H_2O_2$ ) を加えて煮沸して過剰な  $H_2O_2$  を除いた。ろ過して pH を調整した後、硫酸型の陰イオン交換樹脂に流して U を捕捉し、6 N 塩酸 (HCl) で洗浄後 1 N HCl で溶離した。50 ml メスフ

第1表 試料リストと分析結果.

Table 1 List of samples and analytical results.

No.	Sample	Comments	U (ppm)			Th (ppm)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> **	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> **	
			Fuluorimetry	eq-U (γ)	eq-U (Th-234)	ICP*	ICP*	(%)	(%)
1	Cat- 03		32.2			24	340	0.48	0.00
2	Cat- 04	a little siliceous	363			350	420	0.42	0.00
3	Cat- 05		168			26	200	3.44	0.03
4	Cat- 06	abundant in P	417	360	380	640	120	0.00	0.00
5	Cat- 07	ore body	620	360	360			2.60	0.02
6	Cat- 07a	abundant in U&Th	1224	1190	920			1.76	0.03
7	Cat- 08	ore body	132			135	80	0.50	0.00
8	Cat- 09	lateritization	101	150	120	65	710	1.02	0.00
9	Cat- 10	siliceous	10.4			13	40	0.51	0.00
10	Cat- 11	abundant in REE	462	340	460	425	760	1.29	0.02
11	Araxa- 01	ore body	33.1	40	30	28	1000	1.06	0.00
12	Araxa- 02	ore body	53.3	90	150	64	1100	0.00	0.00
13	Araxa- 03	barite	15.7			36	550	0.05	0.00
14	Araxa- 04	ore body	200	160	250	33	3700	4.17	0.11
15	Araxa- 05	lateritized soil	83.4	60	160	14	7700	4.59	0.00
16	Araxa- 06	lateritized soil	20.9			12	680	0.84	0.00
17	Sal- 01	lateritized soil	23.9			6.5	100	0.00	0.00
18	Sal- 02	lateritized soil	24.9			6.8	110	0.08	0.00
19	Sal- 03	P&Ti ore body	24.8			8	110	0.00	0.00
20	Sal- 04	P&Ti ore body	23.8			7.4	110	0.00	0.00
21	Sal- 05	P&Ti ore body	23.2			7.2	100	0.10	0.00
22	Sal- 06	P&Ti ore body	29.3			8.5	120	0.00	0.00
23	Sal- 07	P&Ti ore body	28.3			7.6	120	0.00	0.00
24	Sal- 08	P&Ti ore body	29.6			10	110	0.00	0.00
25	Sal- 09	P&Ti ore body	21.7			11	99	0.00	0.00
26	Sal- 10	P&Ti ore body	26.3			8.2	120	0.00	0.00
27	JC- 01	jacupirangite	0.03						
28	JC- 04	altered rock	0.08						
29	JC- 05	Ca carbonatite	0.23						
30	JC- 03	Ca carbonatite	0.40						
31	JC- 08	ijolite	0.05						
32	JC- 09	alkali altered rok	6.17						

\* : ICP analysis was conducted by the Technical Service Laboratories, Canada (MITI, 1987).

\*\* : Analyses of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were achieved by T.Fujinuki (MITI, 1987).

ラスコに定容後、その一定量を白金皿に分取して乾固した。乾固した白金皿に融剤 (NaF + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の融成物の粉体) 2 gを加え、ガスバーナー上で溶融してフッ化物にし、冷却して固化させた。作成したペレットをAloka社製Fluorimeter FMT-4Bを用いてその蛍光を測定し、U濃度既知の標準ペレットの蛍光と比較してUを定量した(固体蛍光法)。

放射線測定には、Canberra社製同軸型Ge半導体検出器を備えたS-85マルチチャンネルアナライザー(MCA)を用いるガンマ線スペクトロメトリーで行った。蓋付きの容器に形状を揃えるように粉末試料を一定量採取し、密封した。U-238系列の娘核種であるRa-226とその娘核種が放射平衡となるように1ヶ月以上経過してから、娘核種のガンマ線を計測した。U濃度は、Uの等価濃度としてU-238系列核種のRa-226と放射平衡になったPb-214(352 keV)やBi-214(609 keV)などから計算したeq-U(γ)と、Th-234(63.2 keV)から計算したeq-U(Th-234)の両者を求めた。濃度既知のU鉱石から作成した標準試料についてそれぞれの核種の放射線を測定して、その放射線強度比から未知試料の濃度を算出した。

## 4. 結果と考察

### 4.1 ウランの化学分析法の検討

風化カーボナタイト土壌はNbやTaなどを大量に含有するため、通常の化学分析法を適用した場合には様々な問題が生じる。例えば、NbやTaの不溶性鉱物が共存すると、分析対象元素が分解不十分で不溶解物に残留することが考えられ、また、これらの元素イオンは加水分解しやすいので、操作途中で沈殿を生成し、そちらに共存元素が取り込まれてしまうことも考えられる。このため、最初に分解法について検討を行った。

Nb・Ta含有鉱物の分解法としては、フッ化水素酸(HF)・H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分解が報告されている(Dolezal *et al.*, 1968, p.37, p.129)。難溶性鉱物を含む場合には、過酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)溶融、フッ化ナトリウム(NaF)溶融、NaF + 二硫酸カリウム(ピロ硫酸カリウム; K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)溶融などが適用されている(Grimaldi *et al.*, 1954, p.22, p.63)。コロンバイトータンタライト試料ではNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶融後に酸性フッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>)を使用する研究例もある(Balaji *et al.*, 1984)。また、Nb・Taを含む不溶解鉱物中のTh分析には、KHF<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>などを用いた溶融がある

第2表 風化カーボナタイト試料に対するKOH溶融—蛍光法によるUの分析結果.

Table 2 Analytical result of U contents in weathered carbonatite samples by use of KOH fusion—fluorimetry.

Sample	Taken (g)	U content (ppm)				
		Dissolved	Residue	Total	Average	
No.3 Cat-05	Abundant in Nb&Ta	0.4617 0.5308	167 169	0.37 (0.2%) 0.62 (0.4%)*	168 169	168
No.4 Cat-06	Abundant in P	0.5503 0.7063	410 419	2.90 (0.7%) 2.41 (0.6%)*	413 422	
No.13 Araxa-03	Abundant in SO <sub>4</sub>	0.5386 0.5086	14.2 15.7	0.27 (1.8%) 1.17 (6.9%)*	14.5 16.9	15.7
No.15 Araxa-05	Abundant in Nb&Ta	0.5496 0.6050	83.2 81.7	0.60 (0.7%) 1.18 (1.4%)*	83.8 82.9	

\* : Additional H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was added for the decomposition of residue

(Dolezal *et al.*, 1968; Grimaldi *et al.*, 1954, p.182).

このようにHFを用いた分解法では、ケイ酸塩のシリカを容易に揮散・除去でき、またNbは可溶性のフッ化物を形成し、Uでは還元されたU(IV)はフッ化物の沈殿を形成して分離できるので、HFなどを利用したUのフッ化物沈殿法を候補の一つとして検討した。テスト試料にはNb・Ta含有量の高いNo.3(Cat-05)を選んだ。白金皿に取った試料にHFによる分解乾固を3回繰り返した後HFに溶かし、垂鉛末を加えてUの還元を試みた。沈殿物をろ別分離して、ろ紙ごと灰化分解し、後は通常の陰イオン交換法で分離してUを定量した。しかし、フッ化物としてのUの回収はあまり良くなく、全体での収率は10%にも満たなかった。おそらく、フッ化物イオンが分離後の操作に影響を与え、損失を大きくしているものと考えられる。

一方、日本工業規格JIS M8407(1977)には、「鉍石中のニオブ及びタンタル定量法」が規定されており、それによると試料をKOHで溶融し、熱水で溶出し、HClを加えて煮沸した後、EDTA・2Naを加え、アンモニア水で中和して、ろ別した沈殿をHCl-HF溶液に溶解し、イオン交換樹脂に流して分離する(日本規格協会, 1977)。すなわち、鉍石中のNbやTaはKOH溶融で溶液化しており、これは岩石中のウランの分析法(望月・大場, 1970; Kanai *et al.*, 1986)と同じである。岩石と同様に処理できれば便利のため、KOH溶融法を詳細に検討した。

検討試料には、Nb・Ta含有量の高い試料としてNo.3とNo.15、Pの含有量の高い試料としてNo.4、SO<sub>4</sub>の多い試料としてNo.13(パライト)を選び、それぞれ2試料ずつKOH溶融法である岩石中Uの分析手順で分解して溶液化した。溶液中の不溶物は、ろ別して不溶物をろ紙ごと灰化して、HCl・硝酸(HNO<sub>3</sub>)及びH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(同一2試料

のうち一方のみ)を加えて分解・乾固した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を加えた後に、水中のU分析法に従いリン酸アルミニウム溶液とアンモニア水で沈殿を作って、Uを捕捉した。最初のろ液中のU、並びに不溶残さから回収したU濃度をそれぞれ通常の陰イオン交換カラム分離—固体蛍光法で定量した。その分析結果を第2表に示した。通常の岩石中Uの分析手順を用いて、不溶解残さとして除去される部分は全体の0.2—6.9% (平均としては1.6%)であり、パライトを除けば0.7%と無視できる程度であることが判明した。また、残さ処理にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を追加すると幾分回収率が上がる試料もあったが、明瞭な差は見られなかった。従って、通常の岩石の分析法でも十分対応可能と判断した。

更に、No.3(Cat-05)を用いて既知量のUを試料に添加して分析を行い、回収率を求めた。第3表にその結果を示したが、97—104%の回収率となっており、良好な結果が得られた。これらのことから、本研究における風化カーボナタイト試料のU分析法として、岩石中Uの分析法を適用することは妥当と考えられた。

#### 4.2 ウランの放射線測定による定量

放射線にはアルファ線、ベータ線、ガンマ線などがあるが、ガンマ線測定はアルファ線・ベータ線測定とは異なり、試料の化学処理をせずに、すなわち非破壊で定量できるので、前処理が省略でき便利である。しかし、Uのガンマ線スペクトロメトリーでは、定量すべきU-238核種はアルファ壊変核種でガンマ線を放出しないため、直接の定量は困難である。その娘核種のTh-234はベータ壊変核種であるものの、わずかながら(3.7%)ガンマ線(63.29 keV)を放出する(NNDC, 2015)。また、ウラン系列の下流にあるRa-226から生ずる短寿命核種の



第3表 風化カーボナタイト試料No.3(Cat-05)を用いたU分析の回収率.

Table 3 Recovery of U for the weathered carbonatite sample (No.3; Cat-05)

Sample amount (g)	U (µg)			Recovery (%)
	Added	Found	Present	
1	-	-	168	-
0.1022	84.8	106	102	104
0.3202	84.8	141	139	101
0.5545	84.8	173	178	97

第4表 ガンマ線スペクトロメトリーによるUの分析結果. 誤差は計数誤差を表す.

Table 4 Analytical result of U contents by gamma-spectrometry. Errors are statistic counting errors.

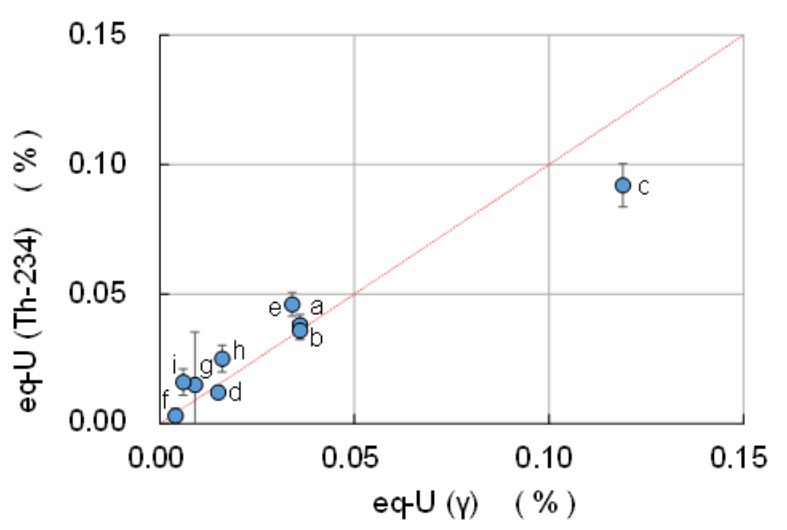
No.	Sample	U (%)			
		Pb-214 (352 keV)	Bi-214 (609 keV)	Average eq-U (γ)	Th-234 eq-U (Th-234)
a	Cat- 06	0.036 ± 0.004	0.036 ± 0.001	0.036 ± 0.002	0.038 ± 0.004
b	Cat- 07	0.036 ± 0.001	0.036 ± 0.001	0.036 ± 0.001	0.036 ± 0.004
c	Cat- 07a	0.120 ± 0.001	0.118 ± 0.001	0.119 ± 0.001	0.092 ± 0.008
d	Cat- 09	0.015 ± 0.001	0.015 ± 0.001	0.015 ± 0.001	0.012 ± 0.002
e	Cat- 11	0.034 ± 0.001	0.034 ± 0.001	0.034 ± 0.001	0.046 ± 0.005
f	Araxa- 01	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.004 ± 0.001	0.003 ± 0.003
g	Araxa- 02	0.009 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.009 ± 0.001	0.015 ± 0.020
h	Araxa- 04	0.016 ± 0.001	0.016 ± 0.001	0.016 ± 0.001	0.025 ± 0.005
i	Araxa- 05	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.016 ± 0.005

Pb-214やBi-214のガンマ放射線はU鉱石類の主要な放射線となっており、ウランの定量によく利用されている。前者のTh-234はU-238濃度を比較的によく反映するが、放出率が低いために感度が悪い欠点を有する。一方、後者のPb-214やBi-214は、試料容器を1ヶ月以上密閉してRa-226とこれらとの間の放射平衡が達成されれば、長半減期(約1600 y)のRa-226の濃度を反映する。しかし、U-238からRa-226の間に幾つかの長半減期の娘核種(U-234 ( $2.455 \times 10^5$  y), Th-230 ( $7.54 \times 10^4$  y))を挟むために、数100万年閉鎖系で保たれれば放射平衡となるが、その間に開放系となってこれらの娘核種が移動したりするとRa-226はU-238とは放射平衡にならない可能性がある。その場合には、後者のPb-214やBi-214はU-238の濃度を反映しているとは限らない。

このようなことを考慮して、カーボナタイト試料のガンマ線スペクトロメトリーでは、Ra-226と放射平衡になったPb-214やBi-214などから得られた結果と、Th-234から得られた結果の両者を第4表に示した。Pb-214

とBi-214から算出した値は共に良い一致を見せ、両者ともRa-226と良い放射平衡状態にあることが示されたが、Th-234で計算した結果とは幾分異なる試料もあった。Pb-214やBi-214などから得られた結果の平均値eq-U(γ)とTh-234から得られたeq-U(Th-234)との関係図を第2図に示したが、ウラン濃度の高い試料で違いが大きい。U-238とRa-226の間が放射非平衡である可能性もあるが、本研究で利用した同軸型のGe半導体検出器は、40 keVから10 MeVまでのエネルギー範囲で利用可能とはいうものの低エネルギー側の検出効率が低く、しかも放射線が強くなると散乱線などのノイズも高くなるため、eq-U(Th-234)の値が良くなかったものと考えられる。

ガンマ線スペクトロメトリーによる定量法は、Uを非破壊で定量できる利点を有するが、U系列核種間の放射平衡を仮定している点、並びに検出器タイプによっては低エネルギーピークで測定時の誤差が大きくなる点などに注意する必要がある。



第2図 ガンマ線スペクトロメトリーにおけるeq-U( $\gamma$ )とeq-U(Th-234)の関係. 誤差棒は第4表の計数誤差を示す.

Fig. 2 Relationship between eq-U( $\gamma$ ) and eq-U(Th-234) by gamma-spectrometry. Error bars indicate statistic counting errors shown in Table 4.

#### 4.3 ウラン分析法の比較検討

本研究における風化カーボナタイト試料について、幾つかの分析法で得られたU分析結果を、まとめて第1表に示した。ウラン濃度のうち、KOH 溶融-陰イオン交換カラム分離-固体蛍光法で定量した値は「fluorimetry」の欄で示し、ガンマ線スペクトロメトリー法での値は、eq-U( $\gamma$ )とeq-U(Th-234)を示した。また、外部機関によるICPを用いた分析結果(MITI, 1987)、並びにNbとTaの分析結果(Fujinuki, 1990)も右欄に示した。なお、Fujinuki(1990)の試料は本研究と全く同一であるが、ICP分析に供した試料は同一岩石試料ではあるものの、同一粉末試料ではないので、注意が必要である。

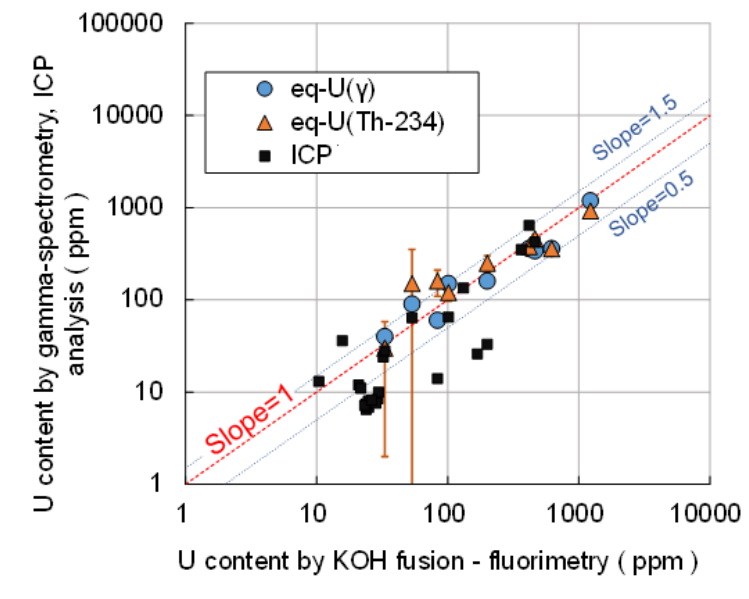
本研究においてはUの定量法として幾つかの方法を検討したので、それらを比較検討してみる。本研究試料をKOH 溶融-蛍光法とガンマ線スペクトロメトリー、ICP分析法で分析した結果を、第3図に比較して示した。ガンマ線測定では低濃度試料に対しては計数誤差が大きいため大きな誤差バーが付いているが、KOH 溶融-蛍光法による定量値との関係では傾きが1の点線に近く、良い相関性を有している。特に、U鉱石類の主要な放射線種で、ウランの定量によく利用されているRa-226から生ずるPb-214やBi-214のガンマ放射線を用いたeq-U( $\gamma$ )は、ほぼ良い相関で計測でき、また、試料を分解せずに非破壊で測定できるため、難溶性鉱物を含む試料の場合に好都合である。

一方、ICPによる定量値では、KOH 溶融-蛍光法と比べ数分の1に低下している試料が多い。これは、ICP分

析では酸分解で溶液化することが多いが、難溶性鉱物を含む試料の溶液化の過程では分解が不十分となる可能性があるために、低い値となったと考えられる。第4図(a)には難溶性鉱物量を示す指標の一つと考えられるNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量で分類した関係を示したが、Nb濃度の高い試料のみならず、検出限界以下となるような低濃度のサリトレ鉱床の試料でも低い値となっており、Nbに関係する分析法の違いのみが原因とはいえない。第4図(b)には、試料の鉱床別に分類したプロットを示した。サリトレ鉱床からのほぼ全試料及びアラシャ、カタロン鉱床からの試料の一部が、ICP分析で低い値となっている。鉱床による試料の鉱物組成の相違も原因の一つと推定される。

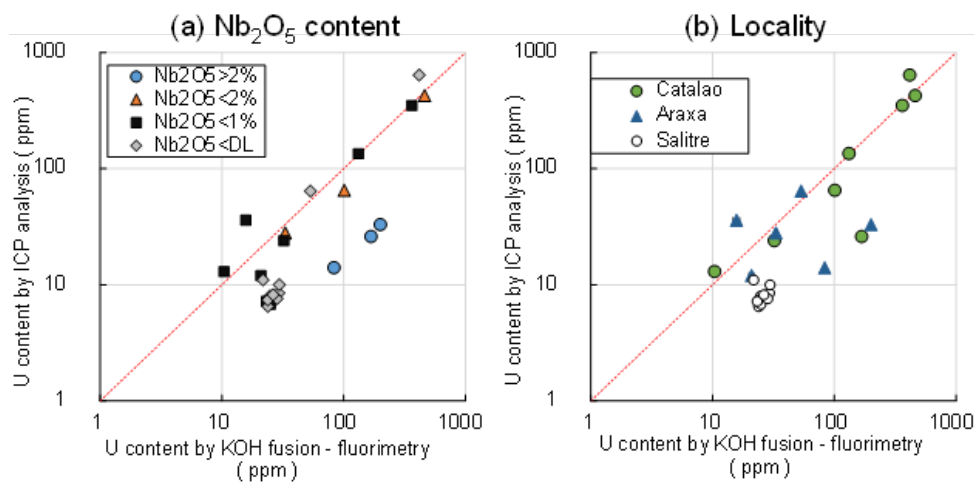
#### 4.4 風化カーボナタイト試料におけるウラン濃度

本研究における風化カーボナタイト試料のU濃度(fluorimetry)は、10 ppmから1200 ppmの範囲に分布し、通常の岩石や土壌よりも遙かに高い値となっている。カーボナタイトの風化土壌であることから、カーボナタイトに含まれたUが風化過程において系外に溶出せずに残留し、次第に濃縮していったものと考えられる。残留土壌でよく知られるボーキサイト土壌でもUの濃縮が見られ、中国のYangwaボーキサイト鉱床の例では、Uは29 ppmとなるほどの濃縮であった(Kanai, 1992)。一方、ICP分析によるTh濃度も、40 ppmから7700 ppmと高い値である。しかし、UとThとの間には全体としては明確な相関が見られなかった(見かけの相関係数は0.08; 第5図参照)。むしろ鉱床ごとに特徴ある分布をしており、



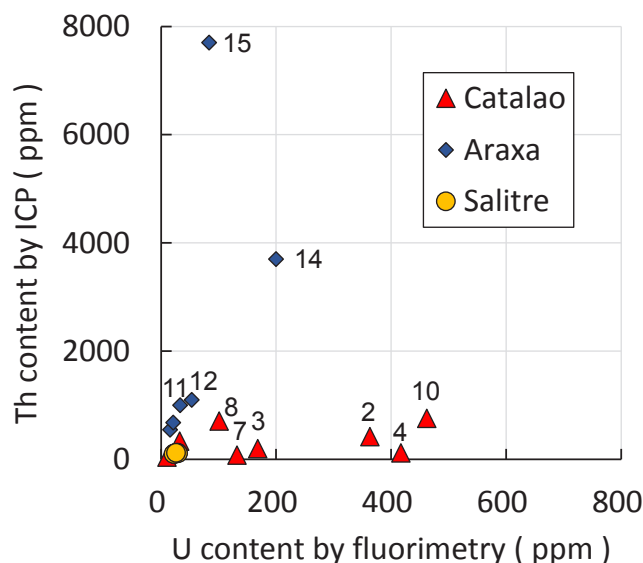
第3図 風化カーボナタイト分析におけるKOH溶融-蛍光法とガンマ線スペクトロメトリー, ICP分析法 (MITI, 1987)の比較. 誤差棒は第4表の計数誤差を示す.

Fig. 3 Comparison of analytical methods among KOH fusion-fluorimetry, gamma-spectrometry and ICP analysis (MITI, 1987) for weathered carbonatite samples. Error bars indicate statistic counting errors shown in Table 4.



第4図 KOH溶融-蛍光法とICP分析法の比較.

Fig. 4 Comparison between KOH fusion-fluorimetry and ICP analysis.



第5図 風化カーボナタイト試料におけるUとThの関係。

Fig. 5 Relationship between U and Th in weathered carbonatite.

カタロン鉱床での相関係数は0.34, アラシャ鉱床は0.51, サリトレ鉱床は0.77であった。すなわち, UとThは調査地域の風化土壌において, 鉱床ごとに異なる分布と挙動をしていることが判明した。

また, U濃度とNb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やTa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度との関係では, 全体を母集団としたときのそれぞれ相関係数(n=26)は0.313, 0.333であったが, 分析結果の有効数字が少ないことや偏りがあるため, 明確な相関関係は認められなかった(第6図参照)。NbなどとUは風化過程で共に濃集していったものと考えられるが, 当地域では元々それほど良い相関ではなかったと推定される。

### 5. まとめ

NbやREEなどの資源として注目を集めているカーボナタイト鉱床の風化土壌における, Uの定量分析法について検討した。その結果, 岩石中のU分析に用いるKOH溶融法が, 風化カーボナタイトの分解に適用可能であることが明らかになった。ガンマ線を用いた分析法では, 試料を分解せずに非破壊で測定できるため, 難溶性鉱物を含む試料の場合に好都合となる。酸分解-ICP分析では, 分解不十分のために低濃度となる可能性がある。検討したU分析法をブラジルのカーボナタイト鉱床で得られた試料に適用して, 良い結果が得られた。

カーボナタイト土壌におけるUの地球化学については, これまであまり検討されていない。今後は, 風化カーボナタイト土壌において, Uがどのような挙動をしているのか, 地球化学的に解明することが重要と考えている。

謝辞：本研究を行うにあたり, 地質調査所当時の技術部化学課の安藤 厚課長をはじめ, カーボナタイト研究会の藤貫 正氏, (故)後藤隼次氏, 今井 登氏, 海外室の神谷雅晴氏など, 関係者多くの方々から, 研究試料の提供やご指導・ご協力をいただいた。また, 査読者の産総研安全管理部の上岡 晃氏及び編集委員の鈴木 淳氏から貴重なコメントをいただいた。ここに記して感謝申し上げます。

### 文献

Balaji, B. K., Premandas, A. and Ramanaiah, G. V. (1984) Estimation of uranium in columbite-tantalite samples: A method for sample solution preparation for fluorimetric estimation. *Talanta*, **31**, 846-847.

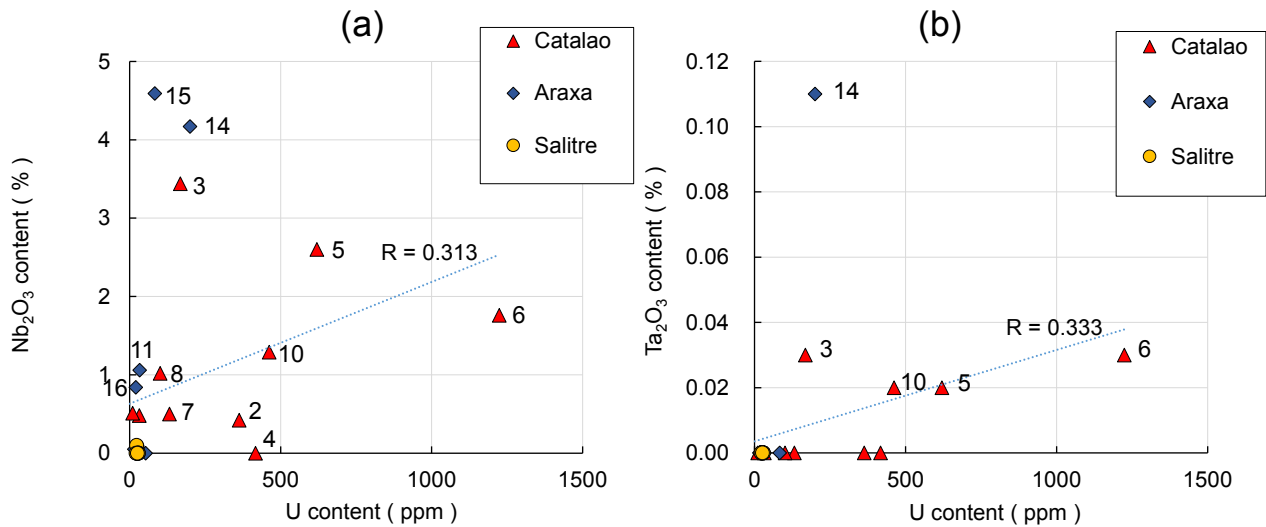
Dolezal, J., Povondra, P. and Sulcek, Z. (1968) *Decomposition techniques in inorganic analysis*. Iliffe Books Ltd., London, 224p.

Fujinuki, T. (1990) Determination of Nb and Ta in weathering soils from Brazilian carbonatite complexes. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **41**, 627-629.

Grimaldi, F. S., May, I., Fletcher, M. H. and Titcomb, J., ed. (1954) *Collected Papers on Methods of Analysis for Uranium and Thorium*. Geological Survey Bulletin, 1006, United States Government Printing Office, Washington, 184p.

神谷雅晴 (1984) ブラジルの地質とカーボナタイト鉱床 (1). 地質ニュース, no.362, 24-33.





第6図 風化カーボナタイト試料におけるUと(a) Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の関係。

Fig. 6 Relationship among U, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in weathered carbonatite.

Kamitani, M. and Hirano, H. (1990) Araxa carbonatite deposit and its lateritization. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **41**, 595-604.

Kanai, Y. (1992) Uranium distribution and <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U activity ratios in a sedimentary bauxite deposit, from Yangwa mine, China, and its implication for sedimentation process. *Geochem. J.*, **26**, 207-218.

Kanai Y., Imai, N. and Terashima, S. (1986) Determination of uranium in thirty-six geological reference samples by fluorimetry and extractive spectrophotometry. *Geostand. Newslett.*, **10**, 73-76.

MITI (1987) Research on mineral deposits associated with carbonatite in Brazil. ITIT Projects No. 8316. International Research and Development Cooperation Division, Agency of Industrial Science and Technology, MITI.

望月常一・大場きみじ (1970) 岩石中のウラン分析法. 地質調査所化学分析法, no. 46, 地質調査所, 7p.

日本規格協会 (1977) 日本工業規格 鉍石中のニオブ及びタンタル定量方法 JIS M 8407. 7p. (注: なお, このJIS M 8407は1999/11/20に廃止された)

NNDC (2015) Results: Dataset #1: Gamma and X-ray radiation. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/decaysearchdirect.jsp?nuc=234TH&unc=nds> (2015年7月27日参照)

武内寿久祢 (1981) カーボナタイト鉍床について. 鉍山地質, **31**, 415-420.

田中 剛 (1981) 火成岩に見られる希土類元素の挙動とカーボナタイト. 鉍山地質, **31**, 467-478.

渡辺 寧 (2010) レアメタルテキスト: (1) 希土類. 資源地質, **60**, 103-122.

( 受付: 2015年8月18日; 受理: 2015年10月30日 )

