

## 鳥取県東郷鉱山における $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

梅 本 春 次

岡山大学温泉研究所 化学部門

### 1. 序 言

天然における $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の異常の発見以来各種の試料について $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定が行われ、ソ連のKirov地方 (CHERDYNTSEV *et al.*, 1964), 米国西部 (ROSHOLT *et al.*, 1963) 及びWyoming (ROSHOLT *et al.*, 1964)のウラン鉱床についても測定が行われ、これら堆積性ウラン鉱床においてはウランが移動している事を明らかにした。本邦においてはウラン鉱床または高い放射能のある地域から得られたウラン鉱物および坑内水について、断片的に $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定が行なわれている (阪上, 橋本, 1964; 阪上, 小村, 1965)。ところで、これらの測定はいずれも詳細な地質学的、鉱物学的観察に基づく試料を取扱ったわけではないので、微視的な観察の行なわれた試料について測定を試みた。

鳥取県東郷鉱山で得られたウラン鉱物や含ウラン堆積層の試料のうち、系統的に生成したと考えられる試料について $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定を行なうと共に、神倉鉱床においては坑内水を採集し、ウラン含量を求めると共に $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ を測定した。

### 2. 鉱床概説および試料

東郷鉱山は鳥取県中部に位置し、人形峠鉱山の北に在る。これら鉱山に属す鉱床は、第三紀の陸水性起源の堆積層にあり、花こう岩の基盤上の基底礫岩や更にその上部のアルコース砂岩中に微細なウラン鉱物の形でウランを保持している。東郷鉱山は神倉 (かんのくら)、麻畑 (あさばたけ) および方面 (かたも) の三鉱床からなり (Fig. 1), いづれもチャンネル構造をなした花こう岩の基盤の上の部分にウランの富鉱帯が見られる。

この堆積層は、金属イオンが低原子価の状態で存在するような還元性の環境で形成されたと考えられ、堆積後酸化を受けたと考えられる部分が随所に見られる。堆積当時から極端な変化を受けなかったと考えられる部分を不変帯、後に酸化を受けたと考えられる部分を酸化帯と呼んでいる。したがってこれらの鉱床で見出されるウラン鉱物は4価のウランを含むものと6価のウランを含む

ものと大別される。又所々に見出される炭質物や、珪化木に極度にウランが濃集している。

本鉱山において確認されたウラン鉱物は不変帯では、ningyosite, uraninite 及び coffinite で、酸化帯では、autunite,  $\beta$ -uranophane, uranophane, carnotite, boltwoodite, torbernite, ranquillite, weeksite, phosphuranylite 及び uranopilite であり、その他 zippeite 様鉱物等、二、三の未同定鉱物もある (奥野, 1964)。autunite と ningyosite が最も多くしかも広く分布している。

方面および麻畑鉱床において、ウランが堆積した当時

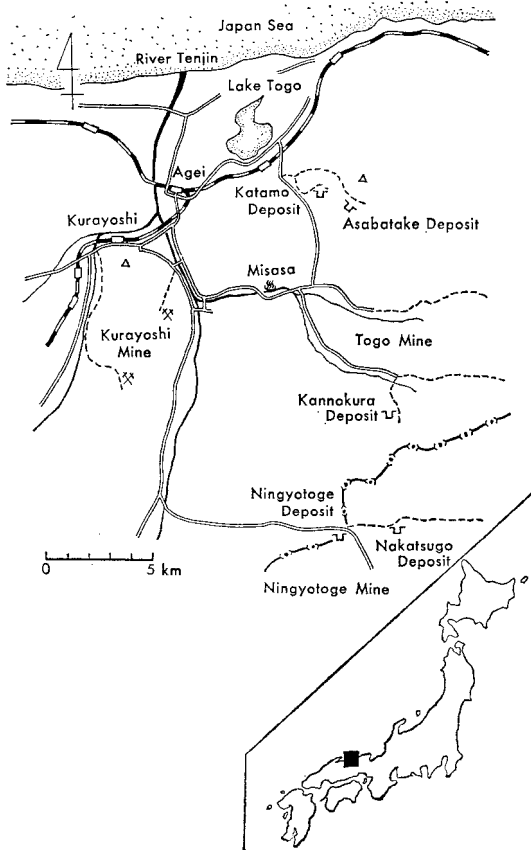


Fig 1. Togo Mine

のものと考えられる炭質物(木の組織を持つ)と、其の後酸化を受けて生成したと考えられる塊状のウラン鉱物群を一団の試料として処理した。この塊状のウラン鉱物群は Fig. 2 に示す通りで type B の  $\beta$ -uranophane は

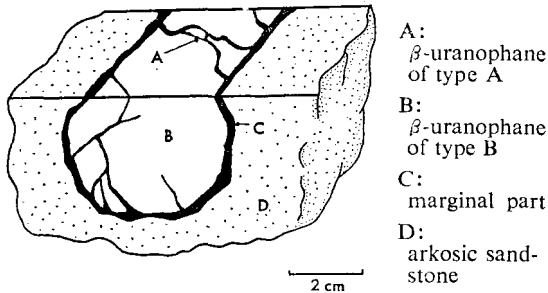


Fig 2. The aggregate of several minerals found in Katamo Deposit

粉末様の微細結晶の集合で黄色である。木の組織が観察され、この鉱物群中最初に来たと考えられている。type A の  $\beta$ -uranophane は木片型の type B の割目に楕状に満たされていて type B より後に生成されれものと考えられている。また autunite と共生している。type A および B の性質は Table 1 に示した通りである。これら  $\beta$ -uranophane の木片状の塊のまわりを包む様に autunite があり、type B の  $\beta$ -uranophane から出来たものと考えられている。

神倉鉱山にあっては堆積当時のものがあまり変化を受けていないと考えられる南 1 号坑 230 m の uraninite を含む亜炭と 1 号坑 280 m の位置で採集された鉱物群 (Fig. 3) を試料とした。この鉱物群においては酸化されていない状態にある炭化木 (ningyoite, coffinite を含む) に最初にウランが濃縮し、続いて珪化木が出来、酸化帯

Table 1. Chemical and optical properties of beta-uranophane

Type	A	B
Uranium wt %	50.6	48.6
Zirconium wt %	0.9	4.0
Crystal	needlelike	fine grained powdery
	X = colorless	X = colorless
Color in section	Y = pale yellow	
	Z = pale yellow	Z = pale yellow
Refractive indices	$N_x = 1.661$	
	$N_y = 1.682$	
	$N_z = 1.690$	$N_z - N_x = 0.030$
$Z \wedge c$	$38 \pm 2$	nearly zero

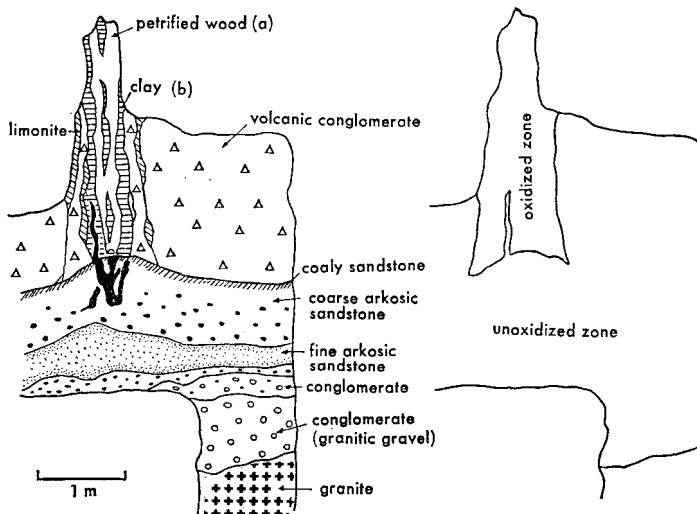


Fig 3. The sketch of the west side wall at the position of KI-280E-110S-10U

に属す粘土層へは二次的にウランが浸入したものと考えられている。

上記二群の様な肉眼的にウラン鉱物の濃集が明確に認められる場合は鉾山全域においては極めて稀な場合であるから、極めて普遍的に見られる鉾床の型に属し、しかも堆積後下から上の方向に向かって地下水が浸透して次第に酸化が進んだと考えられている場所 (Fig. 4) で、各層から試料を採集して測定を行なった (方面)。

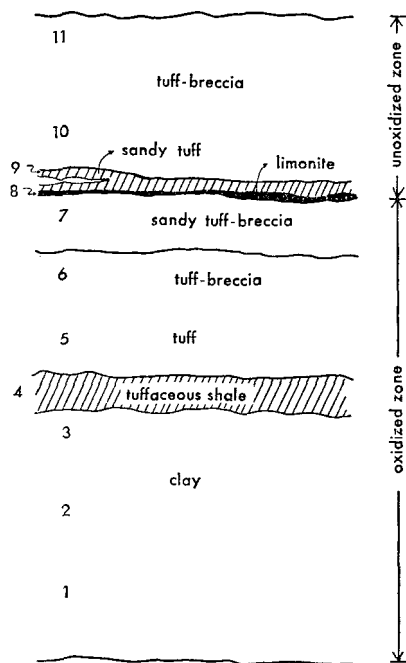


Fig 4. The sketch of the east side wall at the position of Katamo I-258-98 in Katamo Deposit

一般に天然水中のウランでは  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  が 1 より大きいと考えられているが (梅本, 1966), このような堆積性のウラン鉾床から供給される天然水においても同様であるかどうか, すなわち非常に溶け易いウラン鉱物から溶出されるウランについても同様であるか, また其の比が鉾床中のウランの比より大であるかどうかを知るために, 神倉鉾床の坑内水を採水して測定を行なった. 採水箇所は Fig. 5 に ○ ● 印で示した. ● 印で示した採水点では坑道壁または坑道の上盤から滴々落ちて来る水を採取したもので, ○ で示した採水点では坑内を流れている水を採取したものである. なお採水と同時に試験紙を用いて pH を測定したが, すべての採水点で 4.9 であった.

### 3. 実 験

岩石鉾物試料は適当な量を石英ルツボ中で灼熱し, 含

有している可能性のある有機物を除去した後ウランを分離精製した (UMEMOTO, 1967). また得られたウランの一部を蛍光法による定量に利用した. ウラン濃度が低く採水した試料の全量を用いても  $\alpha$  線スペクトロメトリーの測定にあたって十分な精度の得られない場合が多く,  $\alpha$  線スペクトロメトリーを行なった場合は僅かに 4 試料のみである.

$\alpha$  線スペクトロメトリーは数回繰返し, 各回ごとに得た  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  の平均値を測定値とし 95% 信頼限界を測定誤差とした.

### 4. 測定結果および考察

方面および麻畑鉾床の試料群並びに神倉鉾床の試料群の測定結果を Table 2 に示した. 矢印は地質学的観察による生成過程を示す. 参考までに人形峠鉾山の中津河 (なかつこう) 鉾床南部鉾体の富鉾についての測定値をも附記した (渡辺, 1966).

一般に岩石や鉾物から微量のウランが抽出される場合にはそのウランの  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  は抽出される岩石や鉾物中のウランの比より大である事が推測され (梅本, 1966), 実験的にも確かめられている (梅本, 1966; KU, 1965; 梅本, 1965a, 梅本; 1965b).

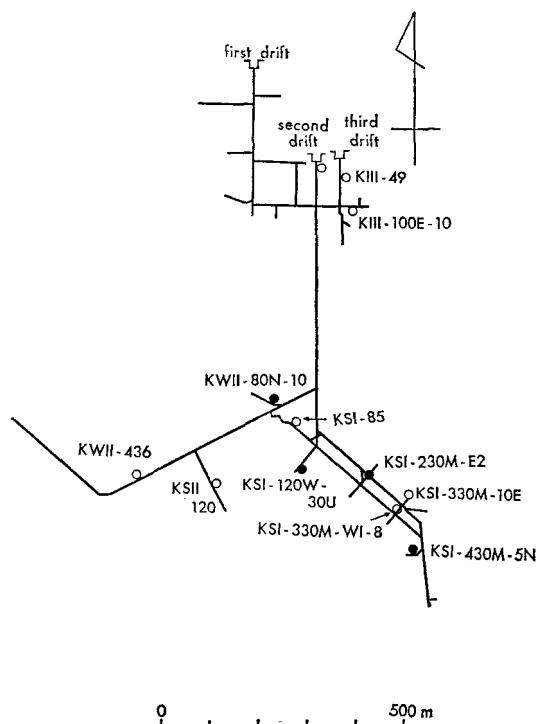


Fig 5. Sampling position of water in Kannokura Deposit



ち僅かづつウランを抽出して来る水には  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  の大きいウランを抽出してくることがわかる。反面抽出し残されるウランは次第にこの比が小さくなるものと考えられる。移動して行くウランはこの比が大きくなると仮定して方面および神倉の鉱物群の生成過程を考察したが、実験室実験においてもまた坑内水においても部分的にウランを抽出すれば次第に  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  は大きくなる事が明らかになった。すなわち移動するウランにあっては、抽出される前に存在していた鉱物中におけるよりも  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  が大きくなっているという事は普遍的事実と推測して良からう。

というのは、結晶格子にある  $^{238}\text{U}$  から出来る  $^{234}\text{U}$  は反跳を受けているために抽出されやすくなっているだろうというのがこの事実の解釈であるが、この状態からの抽出では結晶そのものは抽出に際して溶媒に溶け難いという前提のもとに初めて  $^{234}\text{U}$  と  $^{238}\text{U}$  の分別が考えられるのである。ここで取扱ったような弱酸にも溶けやすいウラン鉱物から pH 5 の水で抽出されるウランの  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  が 1 よりはるかに大きいことは、難溶の鉱物からの抽出に際しては更にこれら同位体の分別が大きいと考えさせるのである。

なお結晶中の反跳を受けた原子の annealing による結

Table 3. Mineral content and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  of each stratum at a typical section of the deposits (Katamo)

Sample	Rock	Zone	Uranium content, %	Mineral content			$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
				Montmorillonite, %	Mica, %	Kaoline, %	
S-1	hard clay	O	0.006	46.8	—	—	1.1159±0.0080
S-2	white clay	O	0.035	55.4	—	—	0.9563±0.0059
S-3	〃	O	0.035	50.5	—	—	0.9635±0.0074
S-4	tuffaceous shale	O	0.025	26.9	—	3.5	1.0531±0.0130
S-5	tuff	O	0.035	44.0	—	—	0.9640±0.0062
S-6	tuff-breccia	O	0.069	37.9	—	—	0.9738±0.0069
S-7	sandy tuff-breccia	O	0.008	23.4	—	8.5	0.9727±0.0093
S-8	limonite	O	0.009	5.9	—	—	1.1583±0.0123
S-9	sandy tuff	P	0.007	7.1	—	—	0.9470±0.0072
S-10	tuff-breccia	U	0.004	21.5	1.8	3.5	1.0461±0.0106
S-11	〃	U	0.004	15.7	1.2	5.3	1.0145±0.0182

O : oxidized zone, P : partly oxidized zone, U : unoxidized zone

Table 4. Uranium content and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  of water in drift at Kannokura Deposit

Location	pH	Zone*	Uranium content of ore**, %	Uranium content of water, $\mu\text{g}/\text{l}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
KIII-49	4.9	O	<0.01	1.1	—
KIII-100E-10	4.9	U	<0.01	1.5	—
Entrance	4.9	O	—	22	—
KVII-436	4.9	U	<0.01	0.2	—
KVII-80N-10	4.9	O	0.05	93	1.2039±0.0101
KSI-330M-WI-8	4.9	O	0.05	1.4	—
KSI-85	4.9	U	0.03	1.7	—
KSI-330M-10E	4.9	P	0.05	2.5	—
KSII-120	4.9	P	—	4.2	—
KSI-120W-30U	4.9	P	0.02	14	1.4334±0.0153
KSI-230M-E2	—	U	0.15	730	1.6063±0.0122
KSI-430M-5N	—	P	<0.01	113	1.3081±0.0125

\* O: oxidized zone  
P: partly oxidized zone  
U: unoxidized zone

\*\* ore obtained near the water sampling position

晶格子への結びつき、溶液中のウランと結晶中のウランの同位体比の違う場合の同位体交換等同位体分別の足を引っぱるような現象も考えられるが、このような現象の寄与は定性的な議論の場合は無視出来ると考えた。

移動する水が集った海水においても1より大であり(梅本, 1966), これまた前述の結果を普遍的な事実と考えさせる重要な根拠である。

## 5. 結 語

地質学的・鉱物学的に詳細な観察の行なわれた東郷産ウラン鉱物群の各層から得た試料について、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比を測定し、推測されていた生成過程の妥当性を証明すると共に、これら鉱物群からウランが溶出した事を推測した。またこれら易溶性の鉱物から天然水に溶出したウランの $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ が可成り大きいことを知った。

\* \* \*

ここに用いた岩石・鉱物試料ならびに試料に関する重要なデータを御恵与頂いた原子燃料公社奥野孝晴氏、神倉鉱床における採水に多大な御援助を頂いた菊地清氏を初めとする原子燃料公社神倉鉱床勤務の職員および実験の一部を手伝って頂いた伊藤聖文氏に心から感謝の意を表します。

## 引 用 文 献

- CHERDYNTSEV, V. V., MARYSHEV, V. I., SOKOLOVA, Z. A., KAZACHEVSKII, I. V., and BORISOV, I. V. (1964). Isotopic composition of uranium and thorium in the supergene zone, Study of peat bog substances. *Geokhimiya*, **1964**, 339-403.
- KU, TEH-LUNG (1965). An evaluation of the  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  method as a tool for dating pelagic sediments. *J. Geophys. Res.*, **70**, 3457-3474.
- 奥野孝晴 (1964), 私信による
- ROSHOLT, J. N., HERSHMAN, E. N., SHIELDS, W. R., and GARNER, E. L. (1964). Isotopic fractionation of uranium related to roll features in sandstone, Shirley Basin, Wyoming. *Econ. Geol.*, **59**, 570-585.

- , SHIELDS, W. R., and GARNER, E. L. (1963). Isotopic fractionation of uranium in sandstone. *Science*, **139**, 224-226.
- 阪上正信, 橋本哲夫 (1964).  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比の測定. 日化, **85**, 622-627.
- , 小林和久 (1965). 土岐産ウラン鉱物の年代決定. 原子力学会誌, **7**, 94-96.
- 梅本春次 (1965 a). 人形峠産ウラン鉱物の分別抽出による  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  の変化. 地球化学討論会 (1965).
- (1965 b).  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  による年代測定法の一試案. 放射化学討論会 (1965).
- (1966). ウラン同位体の地球化学. 化学の領域, **20**, 9-18.
- UMEMOTO, S. (1967). Determination of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  of uranium in natural materials. 岡大温研報, **37**, 1-8.
- 渡辺晃二 (1966). 人形峠ウラン鉱山, 中津河鉱床南部鉱体の微量元素について. 岡大温研報, **36**, 23-30.

## THE ISOTOPIC RATIO $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ OF THE ORES AND WATERS IN TOGO MINE, TOTTORI-KEN JAPAN.

by Shunji UMEMOTO, *Institute for Thermal Spring Research, Okayama University*

*Abstract.* The ratio  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  of two groups of ores and the waters collected in Kannokura Deposit was determined by  $\alpha$ -ray spectrometry. According to the geological and mineralogical observation, the ores of each group were formed in succession. Based on the assumption that  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  of the uranium in the leaching solution is higher than that in the ores, the obtained ratio supports the above mechanism of formation. Actually, the waters collected in Kannokura Deposit showed the fairly high value in  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Each stratum of a typical section of the mine was observed on the ratio, but the obtained values were in too much complicated relation to interpret.