

岩石標準試料 JG-2 (花崗岩) から溶出するウラン核種 (^{238}U , ^{234}U) の挙動に関する予察的検討

金井 豊¹

Yutaka Kanai (2005) Preliminary study on behavior of uranium nuclides (^{238}U , ^{234}U) leached from JG-2 (granite). *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 56(5/6), p.209 - 223, 10 figs., 3 tables.

Abstract: In order to elucidate dissolution-adsorption-precipitation behavior of uranium nuclides (U-238 and U-234) and chemically controlling factor under environmental conditions, a leaching experiment of uranium nuclides from JG-2 granite was preliminarily studied at 80°C in chloride and sulfate systems. The results show that pH is an important factor that controls the U leach while the redox potential may also be important. It is estimated that sulfate type is superior to chloride type for U concentration in spring water. The reaction system and experimental conditions were discussed for better experiment. It was also shown that U-234/U-238 activity ratios were over 1, which is often observed in the environmental waters. Model calculation was conducted to discuss the parameters that effect on U-234/U-238 activity ratios.

Keywords: leaching experiment, uranium, activity ratio, granite, sulfate, chloride

要 旨

核種の溶解・吸着・沈殿現象を化学反応的に把握し、溶出に関与する化学因子を明らかにするため、JG-2 (花崗岩) を用いたバッチ式の溶出実験を予察的に行った。その結果、花崗岩からのウランの溶出反応には化学環境として酸化還元電位も関与するのであろうが、pH が大きく関与していることが判明した。また、温泉水におけるウラン濃度と泉質に関連して、塩化物イオンよりは硫酸イオンの方が溶出しやすいことが溶出実験によって推定された。更に、岩石からのウランの溶出実験を今後行う場合における反応系や反応液の条件設定など幾つかの課題について検討した。ウラン同位体核種については、フィールドで観測される 1 より大きな U-234/U-238 放射能比を実験でも示し、モデルを用いて放射能比に影響するパラメータについて検討した。

1. はじめに

ウランは、岩石をはじめとして地下水・温泉水・河川水・海水などの自然界に普遍的に存在する、トリウムと同様の天然放射性元素の一つであり、地球上で移動と固定とを繰り返している。すなわち、岩石から水に溶けて溶存態・懸濁態となって河川を移動し海洋に運ばれると、10 数% 程度が有機物の多い堆積物や燐灰石などに、5% 以下程度が高温変質した海洋玄武岩、金属質堆積物、炭酸塩堆積物に取り込まれるものの、その多くは低温変質した海洋玄武岩に固定されると推定され (Bloch, 1980)、更にそれが再溶融して火成岩・変成岩中のウランとなるように、地球上でサイクルを繰

り返している (Rosholt, 1982)。このような段階ごとのウランの動態を知ることは、ウランの地球化学的挙動を詳細に把握する上で有用である。

ウランを含む鉱石や岩石についての研究は、ウランの原子力開発・利用に伴うウラン鉱山の探査・採掘・採鉱と絡んで数多く行われ、同時にウランの溶解についての研究もなされてきた。例えば、ウランの溶出実験に関しては、酸による浸出法とアルカリによる浸出法があるが (例えば、ウラン・トリウム鉱物研究委員会, 1961; Grandstaff, 1976; Eligwe *et al.*, 1982; Latham and Schwarcz, 1987b; Olander and Eyal, 1990; Bruno *et al.* 1991 など)、ウラン採取を目的としているためかなり激しい反応条件のものもある。石灰岩やドロマイト等の炭酸塩やマグネタイトのような酸化物で酸の消費量が非常に多い場合には炭酸アルカリ・アンモニウムが、その他の場合には希硫酸が使用される。多くの場合には 6 価のウランが溶出するが、4 価の場合には不溶性のため抽出前に酸化しておく必要がある。初期には塩素酸ナトリウムや二酸化マンガンを、その後は環境への負荷を減らすため過酸化水素が酸化剤として使用されるようになった。これらの場合鉄イオンが重要な働きをし (Tuovinen and Hsu, 1984)、 Fe^{2+} を Fe^{3+} にするために酸化剤を必要とするといわれている。

しかし、環境水が天然の岩石に作用してウランが溶出する場合のような、穏やかな反応環境下での実験はこれまで幾つか報告があるが、それでも花崗岩に 2 M 塩酸、6 M 塩酸、0.2 M 炭酸ナトリウム溶液というように、研究者ごとの様々な条件と試薬で行われているにすぎない (Rosholt, 1982)。例えば、Titayeva and Veksler (1977) は室温で 5% 炭酸ナトリウム溶液を用

¹ 深部地質環境研究センター (Research Center for Deep Geological Environments, GSJ)

い、花崗岩からのウランとトリウムは溶出を追跡している。Zielinski (1979) は、0.05 M 炭酸ナトリウム・0.05 M 炭酸水素ナトリウム (pH9.9) を用いて実験を行い、ウランとともにシリカも同程度に溶解していることを認めている。そのため、本研究では環境中で岩石と作用してウランが溶出する場合に類似する穏やかな反応環境下での実験をめざし、予察的に花崗岩の JG-2 を用いて溶出実験を試み、酸化・還元状態が重要と考えられるので過酸化水素、塩酸ヒドロキシルアミンやアスコルビン酸の添加を検討した。

ところで、固体が部分的に溶解する現象に対してエッチング (etching) とリーチング (leaching) という言葉が共に使用される。類似しているようだが概念として異なり、例えば Latham and Schwarcz (1987a; b) は固相から液相に移動する場合の用語としてエッチング (etching) とリーチング (leaching) の区別を次のようにしている。エッチングでは鉱物の表面層が次第に取り除かれ、その速さはその中の注目している元素濃度に依存していない。すなわち、反応はその元素に関して 0 次反応ということになる。一方、リーチングでは全ての原子はマトリックスをほとんど変化させずに等しく固相から取り除くことが可能で、注目元素の除去速度はその濃度に比例する、すなわち 1 次反応ということになる。この違いは、今後反応メカニズムや反応速度式を検討する場合に重要になる。例えば、岩石全体で溶解が進む場合には、シリカやアルミニウムなどのマトリックスも溶解するため、反応はエッチングに近くマトリックスの溶解速度に規制される。前述した Zielinski (1979) の実験では、ウランとともにシリカも同程度に溶解した。

一方、リーチングでは固相の表面反応であるため拡散係数なども影響していることだろう。反応の進行は、反応物が液境膜を通して固体表面に拡散、反応物の固体内部への移動、内部表面での吸着反応・脱離、生成物の固体内部の移動、生成物が液境膜を通して溶液内に拡散、という 5 段階の素過程が複合しているといわれている (千田, 1996)。このような反応には様々なモデルが仮定されている。一例として、Aagaard and Helgeson (1982) はケイ酸塩の水和反応は表面での拡散ではなく活性化された部位での反応速度によって規制されるとし、実験的・理論的に説明している。ケイ酸塩鉱物の溶解に関しては藤本 (1991) がレビューしており、鉱物では溶解速度は極初期を除くと比較的一定であること、溶脱・沈殿層はなく溶脱層の拡散による元素移動よりは鉱物-水溶液界面での化学反応が律速であること、等を指摘している。一方、Olander and Eyal (1990) はモナズ石からのウラン・トリウム等微量元素の溶出挙動を拡散モデルで解析している。反応液と容易に接触できる鉱物の場があるとする “storage

zone” の概念を用いたモデルもある (Eyal and Olander, 1990)。

このように溶解反応を検討する場合にはエッチングとリーチングの違いに注意する必要がある。本研究は予察的ではあるものの、比較的弱い反応条件下であり、表面での反応と想定されるため主としてリーチングとしての扱いをすることにする。

ところで、ウランには半減期の長い親核種の U-238 (約 45 億年) と Th-234, Pa-234 を経由して生じる次に半減期の長い U-234 (約 25 万年) とが同じ壊変系列に存在する。このため、この両者が受けた地質現象や化学環境の相違によって両者の間に放射平衡・非平衡という関係が生じる。環境中におけるこのような非平衡状態が Cherdyntsev (1955) によって初めて見いだされると、岩石、水など環境試料における放射非平衡の研究や応用研究が数多く報告されてきた (Ivanovich and Harmon, 1982)。また、非平衡状態を用いる年代測定や環境変化を推定する試みもなされている (Thiel et al, 1983; Scott et al., 1992)。しかし、岩石の溶解における同位体の挙動を詳細に追跡した研究例は少ない。

温泉水をはじめとする環境水において、どのようなメカニズムでウランが岩石・鉱物から溶出し、同位体である U-234 と U-238 の挙動がどのようなになっているのか等について解明することは、環境中でのウランの溶解・吸着・沈殿等の地球化学的挙動を明らかにする上で有意義である。このような観点から、福島県下の花崗岩地域における温泉水・湧水等環境水中のウラン濃度についての調査を行うと同時に、溶出に参与する化学因子を明らかにする研究の一端として JG-2 (花崗岩) を用いたウランの溶出実験を予察的に行った (金井, 1992)。福島県下での温泉水・湧水等のウラン濃度調査結果については、既に金井 (2002) で報告した。本報告では、まず環境中ウラン濃度について簡単に触れ、JG-2 (花崗岩) を用いたウランの予察的溶出実験結果とそれから得た幾つかの知見を報告する。溶出実験に関しては予察的検討であり、溶出反応に関するメカニズム・速度等を検討するには不十分であるため、ここでは今後の研究に資するよう実験事実を記載するとともに、速度論等に深入りして議論することは避けた。更にウランの同位体である U-238 と U-234 とに注目して溶出挙動の検討を行ったので、それについての検討結果を報告する。

2. 環境中のウランと溶解反応

環境中においては岩石・水反応によってウランが溶出し様々な環境中ウラン濃度として観察されるので、実際の環境中ウラン濃度と水質 (地質環境や化学環境等の反応条件) との関係性を調べることで溶出のメカニ

ズムを実験的に解明することとは、深い関係がある。また、環境中のウラン濃度はバックグラウンド濃度を算出する上でも有用で、通常のレベル、すなわちバックグラウンド濃度によって、環境汚染や異常データの判断に利用される。

環境中ウラン濃度の報告は、国内においては一部の報告があるにすぎない(例えば、亀谷・松村, 1983; 亀谷ほか, 1991; 津村・山崎, 1992)。これまでの調査によると、人形峠周辺のようなウラン鉱山廃水で特異的に高めの濃度を示すような例を除くと、一般的に河川水よりは地下水で高濃度となっていることが多く、福島県周辺の地下水・温泉水の調査結果からは、高濃度ウランとなっている地域は花崗岩地域が多いことが判明し報告した(金井, 2002; 金井ほか, 2003)。また、福島県下の温泉水の調査では、ウラン濃度と溶存元素濃度との関係はあまり明確ではなかったが、炭酸泉や食塩泉・硫酸塩泉等の泉質がどのようにウラン濃度に関わるかは興味深い。炭酸イオンに関しては、6価のウランはウラニルイオン(UO_2^{2+})として炭酸イオンと錯イオンを形成し溶解していることがよく知られている。すなわち、 $\text{pH} > 7.5$ で $\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ の錯形成反応によって安定化する。硫酸イオンは、 $\text{UO}_2^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} = \text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ の反応によりウラニルイオンを溶液中に安定に存在させるために重要である。 $\text{pH} > 2$ では水和物や炭酸塩の沈殿を作りやすく、リン酸塩やヒ酸塩などの沈殿も $\text{pH} > 1$ 程度で生じやすい(ウラン・トリウム鉱物研究委員会, 1961)。しかし、温泉水調査結果(金井ほか, 1998; 金井, 2002)からは硫酸イオン・塩化物イオン濃度とウラン濃度との関係はさほど明確ではなく、ウランの溶出に関わる各イオンの働きを実験的に確認・検討する必要がある。そこで本研究の溶出実験では、塩化物系と硫酸系について行いその相違について検討している。

ウランが岩石と水との反応で溶け出てくることを考えると、ウランの溶存濃度は岩石中濃度だけではなく、それと接触・反応する水の水質や水量、流水速度(滞留時間)等の条件によってかなり変動することが予測される。これまで報告された調査結果からウラン濃度はおおむね0.2 ppb以下である場合の多いことが判明しているが(金井, 2002)、高い場合には数-数10 ppbになることもある。このようなバックグラウンド濃度を知ることが重要で、今後も継続して調査する必要があるが、今後こうした環境水の水質の物理化学データを蓄積するに当たっては、ウラン濃度のみならず「ウランフラックス」として検討することが、環境水の種類や状況によらず普遍的な移動・運搬について解釈するために重要であると考えている。例えば、山形・新潟県境に位置する金丸地域におけるある河川水のウラン濃度(金井ほか, 準備中)はわずか0.3 ppb程度であっ

たが、流量が約30 m^3/min もあるため、年間5 kg弱ものウランが移動していることになる。これはこの河川での量であるが、もっと広い面積、多くの河川を考えると、莫大な量のウランが地表面を移動していることになり、地下水での移動や濃集体形成・生体濃縮などのウランの環境中挙動やウランサイクルを検討する上で、濃度ではなくフラックスとして検討することは重要な課題と考えている。

3. 溶出実験

溶出実験に用いた「JG-2」花崗岩試料は、旧地質調査所(現産業技術総合研究所)で提供している岩石標準試料である。「JG-2」の詳細については、Ando *et al.* (1987) や Imai *et al.* (1995) 等に詳しい。この源岩は岐阜県恵那郡蛭川村新田から採取された花崗岩(岐阜県苗木花崗岩)である。これを粉碎して10 μm 以下に調製したもので、粒子サイズの中央値は6.7 μm である。また、試料中のウラン濃度は11.3 ppmである(Imai, *et al.*, 1995)。主な鉱物組成には、石英、斜長石、カリ長石、黒雲母、クロライトなどがある。

実験に使用した脱イオン水は、日本ミリポア製ミリQラボで調製した。ウランと錯形成する炭酸の影響を減らすため、煮沸、又は減圧脱気等の脱気操作の後に使用した。

反応溶液には、塩化物系と硫酸系を用意した。塩化物系では、酸化還元状態を考慮して(1) 1M NaCl, (2) 1M NaCl + 1% アスコルビン酸, (3) 1M NaCl + 1% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, (4) 1M NaCl + 1% H_2O_2 の4種類を用いた。また、硫酸系の反応溶液には、(5) 1M Na_2SO_3 , (6) 1M Na_2SO_4 , (7) 1M Na_2SO_4 + 1% H_2O_2 , (8) 1M Na_2SO_3 + trace H_2SO_4 (pH調整のため添加) の4種類を調製した。

粉末花崗岩試料(JG-2) 1 gを10 ml用テフロンジャーにとり、塩化物系では4種類の反応液それぞれ10 mlをジャー毎に加えたものを6セット、硫酸系では5セット(一部2セット)作成した。蓋で密封しよく振って混合した後、反応を速めるため80 $^{\circ}\text{C}$ に設定した乾燥器の内部に並べた。テフロンは一部ガスを透過する可能性があるが、反応性が少ないため使用した。予備的に10個の反応容器に蒸留水を約15 ml入れて80 $^{\circ}\text{C}$ に設定した乾燥器に保存したときの全重量の変化を調べたところ、一か月の間に平均3% (1~9%) ほど水の重量が減少していたが、定性的には影響ないと判断された。一定期間後に各1セットを取り出し、室温に戻してから開栓しpH、Eh等を計測した。pH、Eh等の計測には、電気化学計器(株)製 HPH-22を用いた。これらの一連の操作等は大気下で行った。

測定後の反応液は日本ミリポア製0.45 μm メンブレーションフィルターでろ過した。ろ液中のウランは水中のウ

第1表 NaCl系の溶液とJG-2との反応におけるpH, Eh, 溶出U濃度の変化.

Table 1 Change of pH, Eh and leached U concentrations with time for reaction of JG-2 with various NaCl based reagents.

reaction solution		reaction time (day)						
		0	2	7	12	32	60	90
pH	(1) 1M NaCl	7.62	6.84	6.85	6.80	7.12	7.75	7.46
	(2) 1M NaCl + 1% ascorbic acid	3.34	3.56	3.51	3.68	3.62	3.39	3.15
	(3) 1M NaCl + 1% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	4.00	4.00	2.49	1.88	1.67	1.59	1.47
	(4) 1M NaCl + 1% H_2O_2	4.80	6.71	6.68	6.80	6.76	7.07	6.80
Eh (mV vs NHE)	(1) 1M NaCl	403	273	290	287	373	325	305
	(2) 1M NaCl + 1% ascorbic acid	370	274	338	328	394	444	490
	(3) 1M NaCl + 1% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	374	339	460	526	541	572	701
	(4) 1M NaCl + 1% H_2O_2	591	301	308	303	379	304	325
U ($\mu\text{M}/\text{dm}^3$)	(1) 1M NaCl	0	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01
	(2) 1M NaCl + 1% ascorbic acid	0	1.30	1.23	0.81	0.87	1.55	1.41
	(3) 1M NaCl + 1% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	0	1.44	1.62	2.49	2.86	3.01	3.28
	(4) 1M NaCl + 1% H_2O_2	0	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01

ラン定量法に従い、アルミニウム共沈・イオン交換分離法によって分離精製した。ウランの定量はアロカ製蛍光計 FMT-4B を用い蛍光法により行った (Kanai, 1988)。ろ液中ウランのU-234/U-238放射能比は、精製したウランをステンレス板に電着して線源を作成し、アルファ線スペクトロメトリーで行った (Kanai, 1986)。測定にはSSB検出器を備えたORTEC社製576A及びPIPS検出器を備えたCANBERRA社製7401を用いて行った。

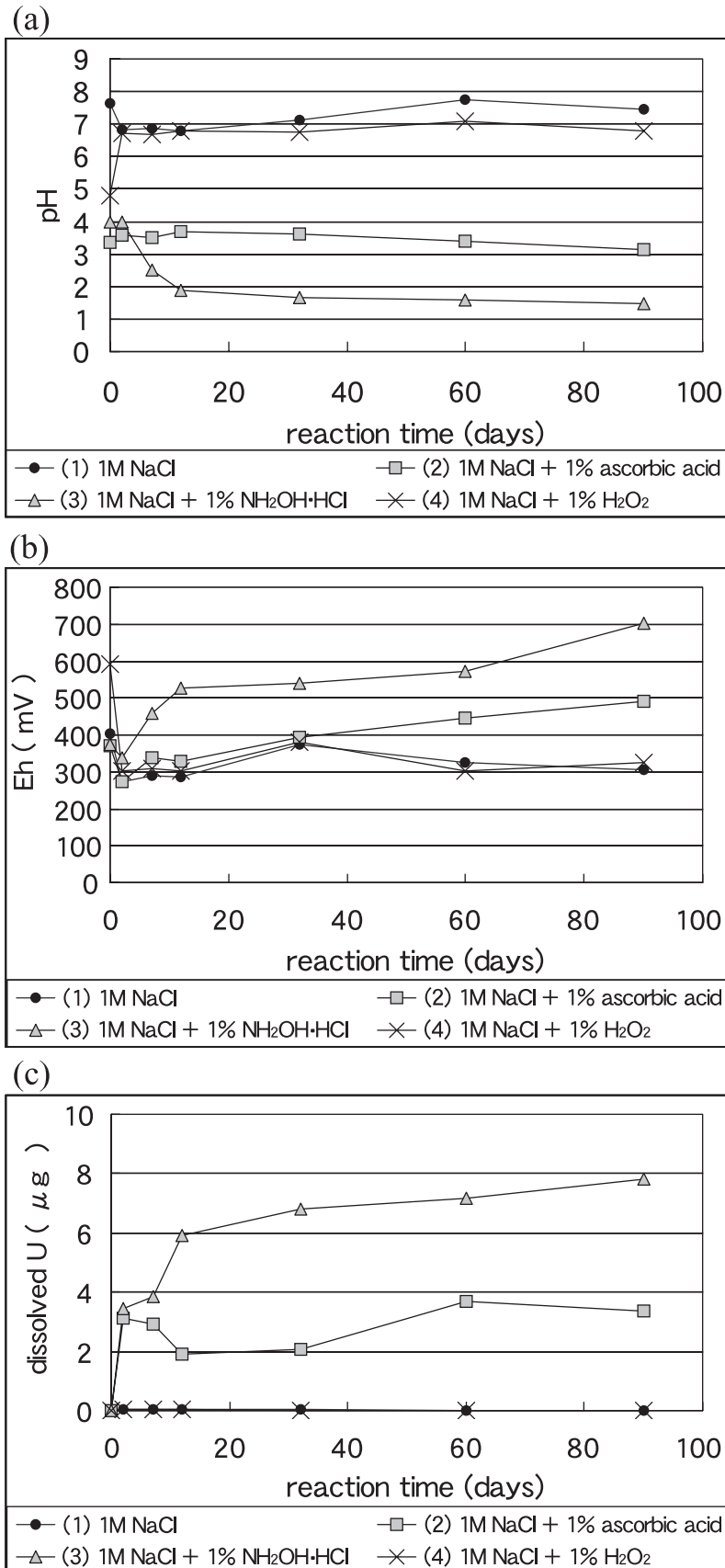
4. 結果と考察

4.1 ウランの溶出実験

塩化物系の反応溶液とJG-2花崗岩石粉末との反応結果を、第1表並びに第1図に示した。(1) 1M NaCl, (4) 1M NaCl + 1% H_2O_2 のpHは約7で、(2) 1M NaCl + 1% アスコルビン酸 のpHは約4~3, (3) 1M NaCl + 1% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ のpHは2~1.5程度となった。一方、酸化的、還元的という表現は関連データのEhの比較を行う相対的なものとして使用するが、大気平衡にある環境ではおおそ350~400 mV (v.s. NHE) 前後と推定されるので、概念的におおむねその前後かそれよりも高めのものが酸化的となろう。実験での酸化還元電位は300~700 mVの範囲であり、酸化的な環境を想定した(4)は反応初期のみ高くその後は低いEhを示し、逆に(2)と(3)は時間とともに増加した。今回の実験ではウラン ($\text{U}^{4+}/\text{U}^{6+}$) に対して1%のアスコルビン酸による還元的環境、1%の過酸化水素水による酸化的環境を十分な形で維持することは困難であった。酸化・還元剤の添加量が少なかったためと、岩石中に多量に存在するマトリックス成分が何らかの作用をし、一定の条

件設定までには至らなかったものと考えられる。また、溶液を密封したままのバッチ式では、溶液の環境を長期にわたって一定に維持することは困難であり、最終的な平衡状態が重要と考えられる。

溶出ウラン量は、酸化的環境を想定した(1) 1M NaCl, (4) 1M NaCl + 1% H_2O_2 では11.3 μg の全ウラン中0.05 μg 以下であり、3か月の実験期間内ではほとんど無視しうる程度であった。これらはpHが中性付近であり、Ehも低い状態を保った試料である。一方、鉄 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) よりも標準酸化還元電位が低くウラン ($\text{U}^{4+}/\text{U}^{6+}$) よりも高い $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ を添加してウランに関して酸化的環境を想定した(3) 1M NaCl + 1% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ と、還元的環境を想定した(2) 1M NaCl + 1% アスコルビン酸では一時的な増減変化はあるが、おおむね時間とともに増加する傾向が見られ、それは(3)の方が顕著であった。ここでみられる増減変化は、異なる反応容器を使用したため一部容器の個体差のばらつきが影響したためと推定される。(3)と(4)は酸化的環境、(2)は還元的な環境を意図したものの、Ehの変化を見る限り(2)でも酸化還元電位の高い状態であり、(4)は逆に低下したままである。酸化還元電位の低下した(4)ではほとんど溶出が認められず酸化還元電位の上昇した(2)と(3)で溶出が認められたことから、ウランの溶出に対する酸化還元状態による影響として、酸化還元電位が高いほどウランの溶出が大きいと推定される。しかし、(2)に関しては(1)や(4)と1か月ほどの間同程度のEh変化をしているにもかかわらず(1)や(4)はウラン溶出が無視でき、(2)はウランの溶出がみられたことから、この試料ではEhよりもpH ((2)は3.5前後) がウランの溶出に大きく作用しているものと考えられることができる。また、pHの変化は(2)と(3)はいずれも酸性



第1図 NaCl系の溶液とJG-2との反応における(a) pH, (b) Eh, (c) 溶出U濃度の変化。

Fig. 1 Variation of (a) pH, (b) Eh and (c) leached U concentrations for reaction of JG-2 with NaCl based reagents.

側に傾いており、酸性度の高い(3)の方が溶出量の多かったことを考えると、ウランの溶出は酸性の反応液が原因で行われたものと推定される。

硫酸系の溶出実験として行われた(5) 1M Na₂SO₃, (6) 1M Na₂SO₄, (7) 1M Na₂SO₄ + 1% H₂O₂, (8) 1M Na₂SO₃ + trace H₂SO₄の反応液の実験結果を第2表並びに第2図に示した。(5)の初期pHは約10であったが、反応の進行とともに約9に低下した。(6)と(7)は約6であったものが約7前後に増加していた。一方、初期pHを約6に調製した(8)は2程度まで低下してしまい、表面がオレンジ-赤橙色に変化するのが認められた。岩石中の鉄が酸化している可能性が高い。また、酸化還元電位に関しては、(5)は還元的環境を保ち、(7)は初期段階では酸化的環境を形成していたが次第に(6)とともに酸化還元電位が低下した。(8)はかなり酸化的に変化した。このような条件下での花崗岩からのウランの溶出は、いずれも時間とともに増加し、平衡状態に近づくという傾向が見られた。しかし、溶出ウラン量から見ると、pHが低く酸化的溶液の(8)が一番大きく、次が弱酸化的な(7)で、続いて還元的溶液の(5)、そして最後が(6)という順番であった。(8)はpHが酸性側であり、酸化的でもあるのでかなりの量が溶け、約4か月の間に11.3 μgの全ウラン中8.42 μg、75%のウランが溶出した(溶液濃度としては、0.84 ppm, 3.54 μM/l)。(7)と(6)のpHは中性近くであり、(6)は特に強い反応性がないものの、(7)は酸化的な試薬であるため溶出がより一層進んだのであろう。還元性の(5)でも反応が進んでいたが、その理由として、反応溶液のpHが10~9とかなりアルカリ性であること、無定型シリカはpH9当たりから溶解度が急増すること(一國, 1972)から、アルカリ溶液によって岩石粒子表面のシリカの溶解が進んで(リーチング反応というよりエッチング反応)新鮮な表面が常に反応、または結晶格子が壊されてウランが溶出しやすくなった、等が可能性として考えられる。これを確認するためには、今後の実験において反応液中のシリカ濃度の変化を検討する必要がある。

第2表 硫酸系の溶液と JG-2 との反応における pH, Eh, 溶出 U 濃度の変化.

Table 2 Change of pH, Eh and leached U concentrations with time for reaction of JG-2 with various sulfate based reagents.

reaction solution		reaction time (day)					
		0	6	17	38	61	131
pH	(5) 1M Na ₂ SO ₃	10.3	9.2	9.4	9.4	9.2	9.1
	(6) 1M Na ₂ SO ₄	5.6	7.4	7.5	7.3	7.4	7.6
	(7) 1M Na ₂ SO ₄ + 1% H ₂ O ₂	5.7	6.6	6.7	6.9	6.8	7.1
	(8) 1M Na ₂ SO ₃ + trace H ₂ SO ₄	6.1	-	-	-	2.9	2.0
Eh (mV vs NHE)	(5) 1M Na ₂ SO ₃	116	143	120	126	103	76
	(6) 1M Na ₂ SO ₄	399	341	326	279	274	284
	(7) 1M Na ₂ SO ₄ + 1% H ₂ O ₂	579	434	383	303	334	311
	(8) 1M Na ₂ SO ₃ + trace H ₂ SO ₄	206	-	-	-	334	936
U ($\mu\text{M}/\text{dm}^3$)	(5) 1M Na ₂ SO ₃	0	0.28	0.36	0.39	0.43	0.36
	(6) 1M Na ₂ SO ₄	0	0.10	0.14	0.14	0.18	0.15
	(7) 1M Na ₂ SO ₄ + 1% H ₂ O ₂	0	0.44	0.66	0.69	0.72	0.70
	(8) 1M Na ₂ SO ₃ + trace H ₂ SO ₄	0	-	-	-	2.33	3.54

- : not determined

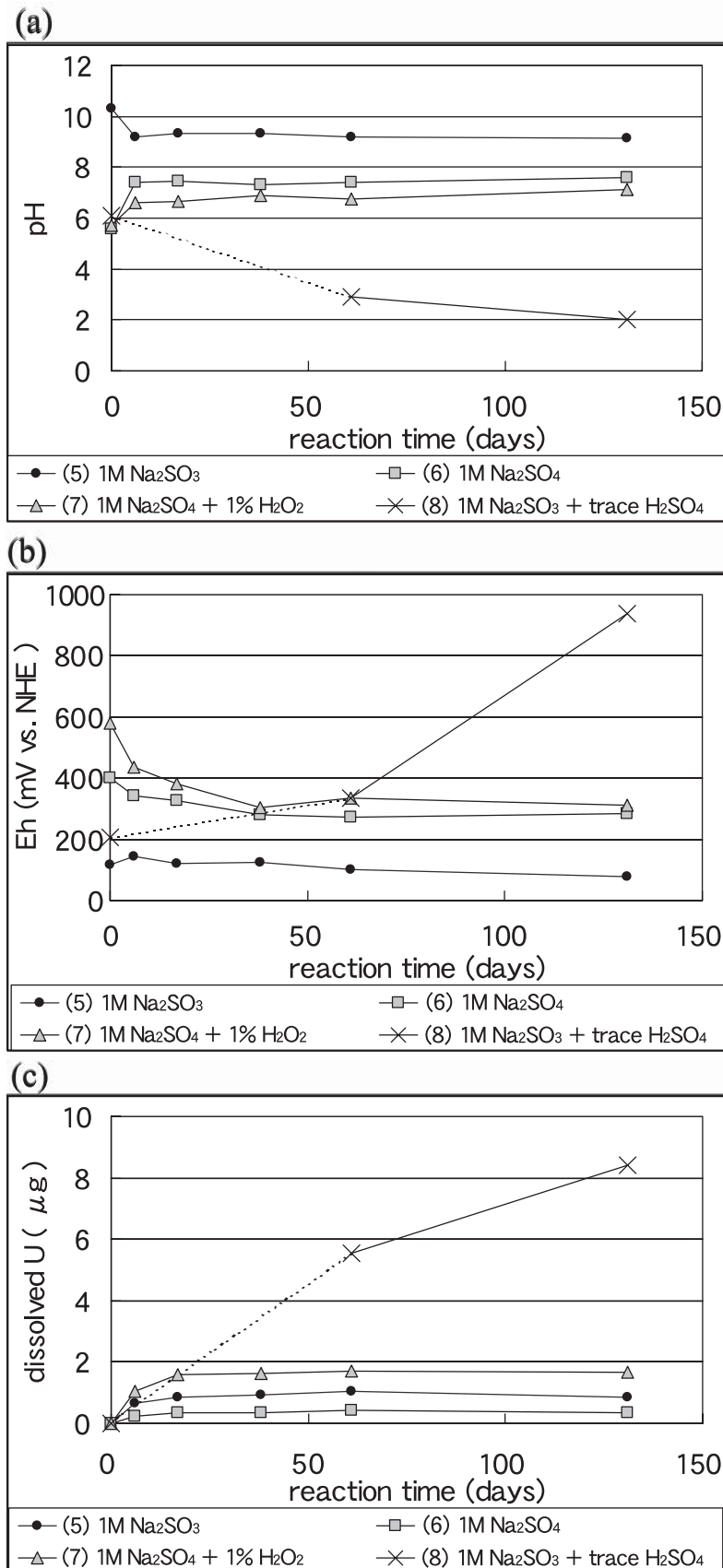
今回の実験結果から、岩石からのウランの溶出を支配する因子が何であることを予察的に解明するために、実験が全て溶解平衡になってはいないものの、実験最終時(90日及び131日後)における水質パラメータが平衡状態のパラメータと仮定して、岩石からのウラン溶出割合と水質パラメータとの関係を第3図に示した。ウランの溶出量と反応液のpH、並びに酸化還元電位とが比較的よい相関関係にあることが分かる(それぞれ、相関係数が-0.91, 0.92)。pHと酸化還元電位とがお互いに高い逆相関で変化したので(相関係数-0.93)、これからはどちらが主因とはいえないものの、両者がウランの溶出に深く結びついていることを示唆するものといえる。しかし、塩化物系の(2)と(1)及び(4)の実験結果の比較から明らかになったように、pHの方がより主体的に支配しているものと考えられる。また、このことは水素イオンが鉱物反応で溶解反応に直接的に関わるとする考え(Grandstaff, 1976; Wieland *et al.*, 1988; Bruno *et al.*, 1991)と調和的な結果となっている。

また、岩石からのウラン溶出に係わる塩化物イオンと硫酸イオンの反応性は、第1表と第2表に示した実験結果の(1) 1M NaClと(6) 1M Na₂SO₄とに対応しているが(実験最終時におけるpHはそれぞれ7.46と7.6, Ehは305 mVと284 mVであり、近似したpH, Eh条件)、(6)の硫酸イオンの方が約18倍もウランを多く溶出していることが示された。このことは、フィールドにおける温泉水の泉質(塩化物泉や硫酸塩泉)によるウラン濃度の相違の可能性を示唆する結果となっている。ウランの溶出に伴う錯形成反応をウラニルイオン(UO₂²⁺)の熱力学的な平衡定数(K)でみてみると(OECD, 1992),

$$\begin{aligned} \text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^- &= \text{UO}_2\text{Cl}^+ & \log_{10}K &= 0.170 \pm 0.020 \\ \text{UO}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- &= \text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aq}) & \log_{10}K &= -1.100 \pm 0.400 \\ \text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} &= \text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq}) & \log_{10}K &= 3.150 \pm 0.020 \\ \text{UO}_2^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} &= \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-} & \log_{10}K &= 4.140 \pm 0.070 \\ \text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} &= \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq}) & \log_{10}K &= 9.680 \pm 0.040 \\ \text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} &= \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{cr}) & \log_{10}K &= 14.470 \pm 0.040 \\ \text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} &= \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} & \log_{10}K &= 16.940 \pm 0.120 \\ \text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} &= \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-} & \log_{10}K &= 21.600 \pm 0.050 \end{aligned}$$

であり、塩化物イオンよりも硫酸イオン、更には炭酸イオンとの錯形成定数が大きい。このことから溶出したウランが溶液中で安定に溶存しているためには塩化物イオンよりも硫酸イオンの方が、更には炭酸イオンの方が有利であることが分かる。炭酸イオンとの反応については、今後の課題である。

本研究における溶出実験では、条件に依存してほとんど溶出がみられないものから3～4か月後に75%も溶出するものまで存在する結果が得られた。また、今回の80℃の条件下では、反応初期に多く溶出し12～17日あたりでほぼ一様な溶液濃度となることも判明した。ウランの溶出に関するこれまでの報告は、用いた試料や実験系、溶解のモデルの違いがあるため、一概に比較はできない。例えば、Eligwe *et al.* (1982)は過酸化水素を酸化剤として硫酸ナトリウム-硫酸系でpH 4～6の範囲で低品位ウラン鉱石の溶出実験を行っている。30℃, pH 4.0において0.6 M以上のNa₂SO₄で最初の30分間の平均溶出速度はほぼ一定、13.1 mM H₂O₂では $V=3.60 \times 10^{-6} [\text{Na}_2\text{SO}_4]^{0.86} \text{ M/l/min}$ としている。1 Mを仮定すると、 $3.6 \times 10^{-6} \text{ M/l/min}$ となる。過酸化水素濃度は0.22乗で関係しており、温度が高いほどその効果は大きいとしている。pHの影響では、pH



第2図 硫酸系の溶液とJG-2との反応における(a) pH, (b) Eh, (c) 溶出U濃度の変化。

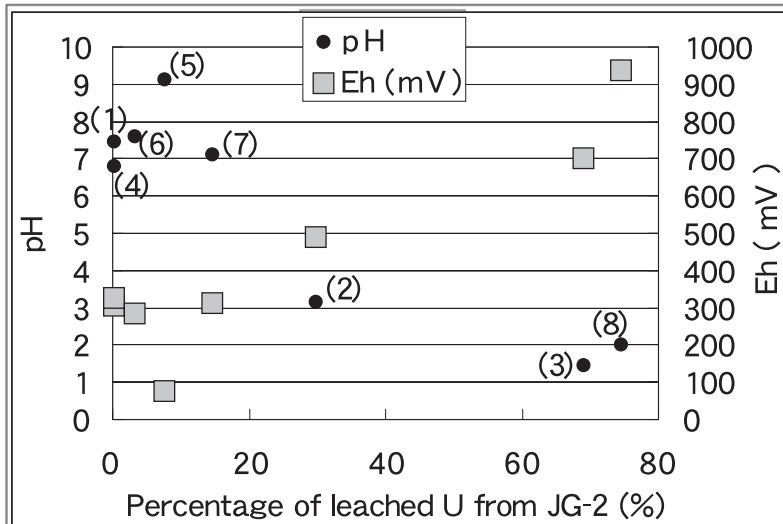
Fig. 2 Variation of (a) pH, (b) Eh and (c) leached U concentrations for reaction of JG-2 with sulfate based reagents.

6.0ではpH 4.0と比較してかなり低下した結果を得ている。また, Latham and Schwarcz (1987a; b)は, ウランが指数関数的に減少するとしてGranite Mountainの表層及び深層の花崗岩中ウラン濃度と年代(65 Ma)から最大溶出速度をおよそ $2 \times 10^{-8}/\text{y}$ と推定している。実際の溶出は造岩鉱物ごとに違っており, ジルコンやスフェンは溶出しにくいのに対し磁性鉱物等や石英・長石類では作用を受けやすいので, これは平均した値に過ぎないだろう。鶴飼・横井(1961)は, ウランを含む粘土鉱物に種々の濃度の酸やアルカリを作用させて, 溶出するウラン割合を調べた。その結果, 固液比1:100で1週間の溶出率が0.1 N 塩酸で25%, 0.1 N 硫酸で32%, 0.1 N 炭酸ナトリウムもしくは重炭酸ナトリウムで9%という結果を得ている。また, Latham and Schwarcz (1987a; b)は風化によって40~75%程度のウランが溶脱して失われると推定しているが, 降雨量・温度等の気候などの外的要件と岩石の種類・年代・透水係数等の要件によってもかなり大きな相違があると思われる。しかし, これらのデータをお互いに比較するためには, 速度論的な検討ができるようモデルを仮定し, それが計算しやすいような実験系を設定して得たデータで行うことが必要である。

4.2 反応実験系に関する一考察

本研究では, 温泉水中のウランを想定して行った全く予想的なウランの溶出実験であるため, 反応容器を複数並行して行うバッチ式による溶出実験を行った。それは実験に使用する装置が簡便であり, また, 反応液中の微量分析も容易と考えられたからである。一方で, 今後反応実験で改善すべき点もいくつか明らかにされた。ここではそれらについて考察する。

まず, 複数の容器を用いたバッチ式について検討してみる。時間とともに増減が観測されたが, これは一部容器の個体差と推定された。複数容器を用いた場合, その個体差が観測データに影響するおそれがあるため, バッチ式で行うならば大きな一つの容器で実験を行い, そこから反応液を一部採取して分析の方が, 系統的偏差の出る可能性はあるものの, 個



第3図 溶出したウランとpH, Ehとの関係。

Fig. 3 Relationships between leached U and pH and Eh.

体差に基づくばらつきによる不確かさを無くすることが可能である。また、反応実験にはバッチ式の他にカラム式、フローセル式、等の手法がある。バッチ式は最終的な平衡状態での議論に有効であり、一方これらのフロー式ではフローシステムを組む必要があるが、流通させる溶液組成を変えるだけで様々な条件下での反応をみることができ、繰り返し実験が容易という利点がある。フィールドにおける岩石からのウランの溶出では地下水が反応し流動していくので、反応実験においてもフローシステムを用いる実験が实际的で重要となろう。Bruno *et al.* (1991) は強還元的な条件下でのUO₂の溶解実験を行い、攪拌バッチ式では酸化層が表面にできることを認め、フロースルー反応システムを併用した。溶解のメカニズムや律速反応などはモデルに対応した実験が必要となるため、それらについては今後の課題である。

反応条件であるが、バッチ式では最終的には反応物同士の平衡状態に到達するため、反応条件は固液比にもよるが初期条件と異なり反応の進行とともに変化していく。平衡定数を求めるのであればバッチ式でよいが、反応定数を求めるためであれば条件を一定に保つことができるフロー式の方が有利と考えられる。また、本実験では反応速度を高めるため温度を80℃と設定して行ったが、分析は室温で行った。温度変化に伴う沈殿物等は溶解度計算や目視では確認できなかったが、分配係数の温度変化に伴う吸着の影響は注意しなければならない。

また、ウランの場合酸化還元状態が重要である。酸化還元状態は、本質的には酸素分圧によって規制される。Bruno *et al.* (1991) は強還元的な条件下を作るた

めに、パラジウム触媒存在下で水素ガスを定流量で流してU(IV)の反応を行っている。ガス分子は炭酸・硫化水素以外はウランに対して錯体や沈殿形成等の直接的な作用はしないと考えられることから、酸素・水素分圧を変えて酸化還元的環境を適度に作り出すよう、ガスラインの実験系が環境制御にはより簡便と考えられる。しかし、自然界では酸素分圧と溶液とが平衡になっておらず平衡になるまで長時間を要するため(一國, 1972)、ガス分圧と溶液の酸化還元的環境(Eh)との関係を確認する必要がある。

こうした意味で化学実験の際に取扱いに便利な酸化還元電位(Eh)を検討する。1%のアスコルビン酸の還元剤による還元的環境の維持は、本実験系では困難であった。その理由としては、還元剤の

添加量が少なかったためと、バッチ式では岩石中に多量に存在するマトリックス成分が何らかの作用をし、溶液の環境を長期にわたって一定に維持することは困難であったためと考えられる。フロー式ではその点は改善されるであろうが、溶液組成によって電位設定をするならば適当な酸化還元化学種を考える必要がある。想定されるペアとしては、Fe²⁺/Fe³⁺、Mn²⁺/Mn⁴⁺、SO₃²⁻/SO₄²⁻やS²⁻/S等の硫黄系などであろう。実際の酸化還元電位は、溶液のpHと反応化学種のイオン濃度比に依存するが、標準電極電位で関係をつかむことができる。これらのペアやその他幾つかの標準電極電位の例を次に示す(日本化学会, 1993)。

H ₂ O ₂ (aq) + 2H ⁺ + 2e ⁻ = 2H ₂ O	1.763 V
MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1.23 V
ClO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	1.201 V
Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	0.771 V
ClO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ = Cl ⁻ + 6OH ⁻	0.622 V
NH ₂ OH(aq) + H ₂ O + 2e ⁻ = NH ₃ (aq) + 2OH ⁻	0.42 V

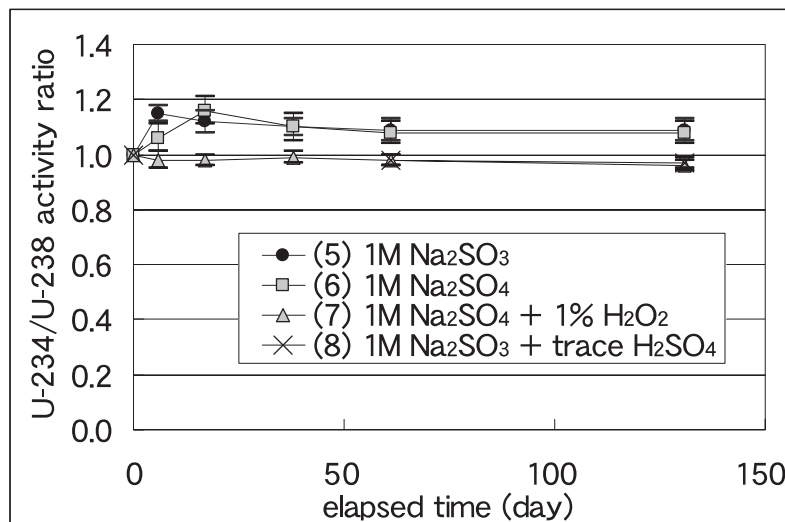
S + 2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂ S(g)	0.174 V
SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂ SO ₃ + H ₂ O	0.158 V
Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ = Sn ²⁺	0.15 V
S + 2e ⁻ = S ²⁻	-0.447 V
2 SO ₃ ²⁻ + 3 H ₂ O + 4 e ⁻ = S ₂ O ₃ ²⁻ + 6OH ⁻	-0.576 V
SO ₄ ²⁻ + H ₂ O + 2 e ⁻ = SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	-0.936 V

ウランの酸化還元電位は、UO₂²⁺ + 4H⁺ + 2e⁻ = U⁴⁺ + 2H₂Oの系で0.273 Vと与えられているので、0.273 Vよりも大きな標準電極電位を有するペアは酸化的環境を、これよりも小さなものは還元環境を形成するのに使用できる可能性がある。これらは酸化還元環境を作るのには良いかも知れないが、一方で高濃度となるとウラ

第3表 JG-2から溶出したウランのU-234/U-238放射能比の変化.

Table 3 U-234/U-238 activity ratios in leachate from JG-2.

reaction solution	reaction time (day)				
	6	17	38	61	131
(5) 1M Na ₂ SO ₃	1.15 ± 0.03	1.12 ± 0.04	1.1 ± 0.03	1.09 ± 0.04	1.09 ± 0.04
(6) 1M Na ₂ SO ₄	1.06 ± 0.05	1.16 ± 0.05	1.1 ± 0.05	1.08 ± 0.04	1.08 ± 0.04
(7) 1M Na ₂ SO ₄ + 1% H ₂ O ₂	0.98 ± 0.03	0.98 ± 0.02	0.99 ± 0.02	0.98 ± 0.02	0.96 ± 0.02
(8) 1M Na ₂ SO ₃ + trace H ₂ SO ₄				0.98 ± 0.02	0.97 ± 0.02



第4図 JG-2から溶出したウランのU-234/U-238放射能比の変化.

Fig. 4 Change of U-234/U-238 activity ratio of leached U from JG-2.

ン溶出に作用する化学種としても作用する可能性がある。したがって、実際これらの試薬を適用する前に、これらの場合は単に共存するだけの作用か、ウランと錯体を作って溶出を促すものなのかについても検討しなければならない。

4.3 溶出ウランの放射能比(U-234/U-238放射能比)

ウラン同位体であるU-238とU-234とは同じ(4N+2)壊変系列(ウラン壊変系列)に属しており、十分に古い岩石等では両者の放射能が等しくなる放射平衡状態となり、その放射能比(U-234/U-238放射能比)の値は1となる。しかし、ウランに関して開放系となる河川水や地下水では一般的に1よりも大きくなり、海水では約1.144～1.145という値が(Chen *et al.*, 1986; Henderson, 2002)、例えば福島県下の花崗岩地域の地下水や温泉水中については1.0～6.3(金井, 2002)、山梨県増富温泉の温泉水では1.0～2.4(Kanai, 1988)という報告がある。ウラン壊変系列の中でU-234は1回の α 壊変と2回の β 壊変を経て生成している。このようにU-234がU-238よりも放射能が大きくなるのは、 α 壊変に伴う娘核種Th-234の飛び出しや結晶格子から緩

く結合されるという α 反跳効果や、 β 壊変に伴う酸化などによって考えられている(Kigoshi, 1971; Fleischer, 1980; 1982; Petit *et al.*, 1985)。また、このような環境水中の放射能比の大きさは、ウランの溶解に関係する水質環境や岩石-水反応の時間などの条件が大きく影響しているものと考えられる(金井ほか, 1993)。

花崗岩との反応で溶出したウラン(5)-(7)のU-234/U-238放射能比を第3表並びに第4図に示した。酸化的試薬の(7) 1M Na₂SO₄ + 1% H₂O₂では放射能比は平均0.98 ± 0.02でほぼ放射平衡を示す1近くであったが、(5) 1M Na₂SO₃と(6) 1M Na₂SO₄ではいずれも1よりもわずかに大きく1.08程度であった。特に、還元的試薬の(5) 1M Na₂SO₃では反応初期で放射能比が大きかった。U-234は化学的に溶

出するものと α 反跳効果で溶液中に存在するものがあり、溶出量の少ない初期の段階では α 反跳効果によるU-234が相対的に重要となり、放射能比が1より大きくなるものと説明された(Kanai, 1988)。この説明は還元的試薬の(5) 1M Na₂SO₃で当てはまるが、それ以外の(6)(7)ではこれだけの説明では困難である。また、第5図にはU-234/U-238放射能比と1/U-238との関係を示した。ウラン濃度の低い(1/U-238が大きい)領域ではU-234/U-238放射能比が高い傾向にあるが、全体として一直線のトレンドを示すことはなくU-234に関して単純な混合として説明できない。

ウランには溶け易いものと溶け難いものがあり、そこでの同位体の分布が異なると考えると説明しやすい。岩石の場合は鉱物の集合体であるためウランの存在形態も様々である。Neuerburg (1956)は火成岩中におけるウランの存在形態を(1)ウラン鉱物、(2)主要造岩鉱物や付随する鉱物の結晶部や結晶格子欠陥部分、(3)陽イオン交換部位、(4)鉱物表面での吸着、(5)流体包有物中、(6)粒子間溶液に溶存、などに分類した。その後の多くの研究者による研究で、ウランは不均質に分布していることが判明し、主要造岩鉱物にはウランが少

なく、主要なアクセサリー鉱物は zircon, sphene, allanite, epidote, apatite, monazite, そして別の主要なものとして粒子の境界、劈開痕、微細な割れ目などの粒子間ウランであることが分かってきた (Rosholt, 1983). このようなことから、溶出し始めのウラン濃度が低い状態では、粒子間ウランのような溶けやすい形態のウランが先に溶け、そこに U-234 が多い可能性が考えられる。このことは、反跳によって溶けやすい位置に U-234 が移動する、壊変によって U-234 が酸化的な 6 価 (U (VI)) の状態が多くなり溶けやすくなるという反跳モデル (Kigoshi, 1971; Fleischer, 1980; 1982; Petit *et al.*, 1985) と調和的である。また、これらの実験結果はこれまでのフィールド調査で明らかにされた温泉水・地下水などの U-234/U-238 放射能比が 1 よりも大きいという事実を実証する結果ともなっている。

4.4 岩石-水反応におけるウラン同位体の挙動のモデル化

岩石-水反応によってウラン系列核種の U-238, U-234 との間に放射非平衡が生じることが野外調査結果や実験でも示されたが、これをモデル化して検討してみる。Tiel *et al.* (1983) や Scott *et al.* (1992) は、岩石の風化に伴うウラン系列核種の挙動を数式化して議論している。彼らは、一次反応に従う連続的なウランの除去過程を考え、U-238, U-234 の原子数を N_1 , N_2 、放射能を A_1 , A_2 とすると、

$$dN_1/dt = -\lambda'_1 N_1 \quad \text{—— (1)式}$$

$$dN_2/dt = f_1 A_1 - \lambda_2 N_2 - \lambda'_2 N_2 \quad \text{—— (2)式}$$

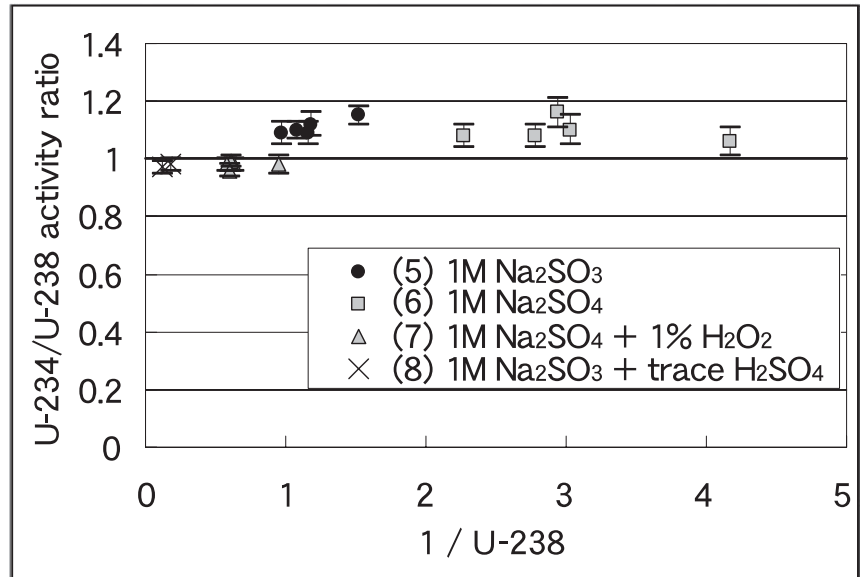
(1), (2) 式を解いて

$$A_1 = R \exp(-\lambda'_1 t) \quad \text{—— (3)式}$$

$$A_2 = R \left[\exp(-(\lambda_2 + \lambda'_2)t) + \{ \exp(-\lambda'_1 t) - \exp(-(\lambda_2 + \lambda'_2)t) \} f_1 \lambda_2 / (\lambda_2 + \lambda'_2 - \lambda'_1) \right] \quad \text{—— (4)式}$$

と表現した。ここで、 R は時間 $t=0$ の時の U-238 と U-234 の放射能を示しており、ともに等しい (放射平衡状態) とし、 λ'_1 , λ'_2 はそれぞれの核種の単位時間あたりの除去の確率、 λ_2 は U-234 の壊変定数 ($2.77 \times 10^{-6} [\text{y}^{-1}]$)、 f_1 は U-238 の壊変時の α 反跳等によるプロセスでその場に残っている U-234 の割合である。U-238 は、U-234 に比べて半減期が非常に長いので、U-238 の壊変は無視できるとしている ($0 \sim \lambda_1 (1.54 \times 10^{-10} [\text{y}^{-1}]) \ll \lambda_2$)。

そこで本研究では、溶液の方に着目し、岩石で除去された核種が溶液に入ってくると考えてモデル化して



第 5 図 JG-2 から溶出したウランの U-234/U-238 放射能比と $1/U-238$ との関係。

Fig. 5 Relationship between U-234/U-238 activity ratios and $1/U-238$ in leachate from JG-2.

みる。岩石中を R 、溶液中を W の添え字で区別して表し、それぞれの系でのマスバランスから以下の式を得る (第 6 図参照)。

$$dN^R_1/dt = -\lambda_1 N^R_1 - \lambda'_1 N^R_1 \quad \text{—— (5)式}$$

$$dN^R_2/dt = f_1 A^R_1 - \lambda_2 N^R_2 - \lambda'_2 N^R_2 \quad \text{—— (6)式}$$

$$dN^W_1/dt = -dN^R_1/dt = \lambda'_1 N^R_1 - \lambda_1 N^W_1 \quad \text{—— (7)式}$$

$$N^W_1 = 0 \text{ at } t=0$$

$$dN^W_2/dt = (1-f_1)\lambda_1 N^R_1 + \lambda'_2 N^R_2 + \lambda_1 N^W_1 - \lambda_2 N^W_2 \quad \text{—— (8)式}$$

$$N^W_2 = 0 \text{ at } t=0$$

ここで、 λ_1 の項は Scott *et al.* (1992) による岩石の場合と同様にほとんど無視できるが、厳密性を保つため加えてある。初期条件として、 $t=0$ で $A^R_1 = A^R_2 = R$, $A^W_1 = A^W_2 = 0$ としてこの微分方程式を解くと、

$$A^R_1 = R \exp(-(\lambda_1 + \lambda'_1)t) \quad \text{—— (9)式}$$

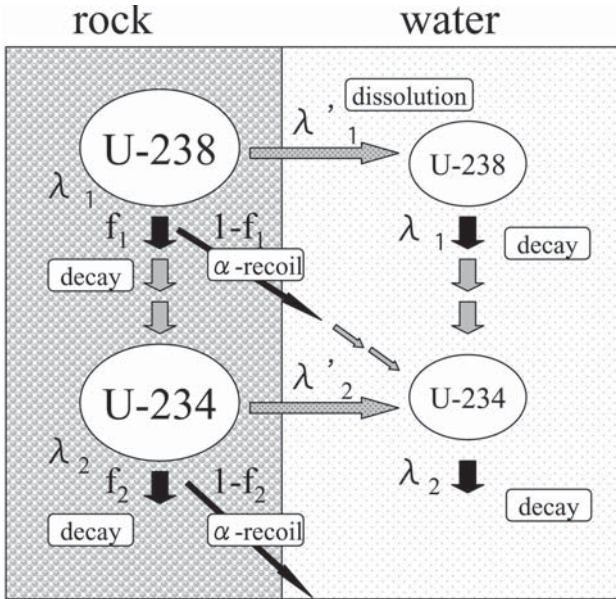
$$A^R_2 = R \left[f_1 \lambda_2 / \{ (\lambda_2 + \lambda'_2) - (\lambda_1 + \lambda'_1) \} \exp(-(\lambda_1 + \lambda'_1)t) + \{ 1 - f_1 \lambda_2 / \{ (\lambda_2 + \lambda'_2) - (\lambda_1 + \lambda'_1) \} \} \exp(-(\lambda_2 + \lambda'_2)t) \right] \quad \text{—— (10)式}$$

$$A^W_1 = R \{ \exp(-\lambda_1 t) - \exp(-(\lambda_1 + \lambda'_1)t) \} \quad \text{—— (11)式}$$

$$A^W_2 = R \left[-f_1 \lambda_2 / \{ (\lambda_2 + \lambda'_2) - (\lambda_1 + \lambda'_1) \} \exp(-(\lambda_1 + \lambda'_1)t) - \{ 1 - f_1 \lambda_2 / \{ (\lambda_2 + \lambda'_2) - (\lambda_1 + \lambda'_1) \} \} \exp(-(\lambda_2 + \lambda'_2)t) + \lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1) \exp(-\lambda_1 t) - \lambda_1 / (\lambda_2 - \lambda_1) \exp(-\lambda_2 t) \right] \quad \text{—— (12)式}$$

となる。

これらの式で λ_1 と λ_2 は一定であるが、 λ'_1 , λ'_2 , f_1 は実際には溶脱条件によって変化する定数である。例えば、Latham and Schwarcz (1987a; b) が Granite Mountain からの花崗岩データから求めたウランの溶出速度 (λ'_1) は、およそ $2 \times 10^{-8} / \text{y}$ と推定されている。そこで、これらの値をいろいろと変化させた時の放射能比 ($AR = A^W_2 / A^W_1$) の変化を調べた。ウラン同位体の



第6図 岩石 - 水反応におけるウラン核種の挙動モデル。
Fig. 6 Model of water-rock interaction for uranium nuclides.

うち U-234の方がU-238よりも溶脱しやすい($\lambda'_2 \geq \lambda'_1$)と考えられるため、それを想定して計算した。第7図は、放射能比の時間変化であるが、 λ'_2 を λ'_1 の1.1倍として計算した。時間とともに放射能比が減少していくことがわかる。これは、溶出したU-234が壊変して減少するからである。一方、U-234とU-238とが同程度に溶脱しやすい($\lambda'_2 = \lambda'_1$)とすると、時間とともにわずかなではあるが増大する(最大の放射能比は1.000056)。また、 λ'_2 と λ'_1 を変化させた場合の1年後における放射能比を第8図に示した。 λ'_2 が大きいほど、 λ'_1 が小さいほど、すなわち λ'_2 と λ'_1 の差が大きいほど放射能比が大きくなることがわかる。更にU-238壊変時の α 反跳等によるプロセスでその場に残っているU-234の割合 f_1 の影響を第9図に示したが、 f_1 が減少すると、それだけ多くのU-234が溶液中にでることになるので放射能比は増大し、また、ウラン核種の単位時間あたりの除去の確率 λ'_1 が小さい時ほど放射能比に与える影響が大きいことがこの図から伺える。第10図では、残留率 f_1 と除去の確率 λ'_1 をそれぞれ1~0.99、 10^{-9} ~ 10^{-5} とした時の λ'_2 を1%~4%変動させた場合の時間変化を示したが、例えば $\lambda'_1 = 1 \times 10^{-5}$ では $f_1 = 1.00$ と0.99ではあまり大きな変化はないが((b)と(d)を参照)、 $\lambda'_1 = 1 \times 10^{-9}$ では $f_1 = 1.00$ の時に放射能比が1前後であったものが $f_1 = 0.99$ で30近くに变化しており((a)と(c)を参照)、単位時間あたりの除去の確率 λ'_1 が小さい時ほど放射能比そのものが大きく変化していることが示される((c)の縦軸目盛りが違うことに注意)。

ここで、放射能比の式で $t = \infty$ として時間が十分に経過した時のことを想定すると、放射能比(AR)は

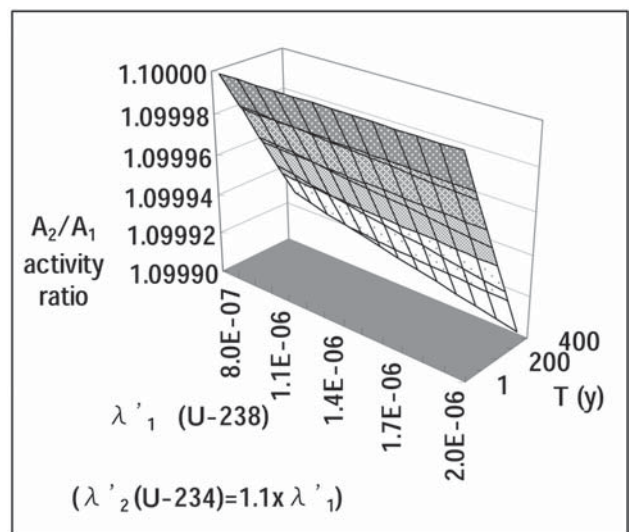
$$AR = \lambda_2 / (\lambda_2 + \lambda'_1) = 1.000056 \quad \text{--- (13)式}$$

となり、残留率 f_1 や除去の確率 λ' 等には関係しない。これは、溶液中での放射平衡が成り立っていることを示す。一方、反応初期の放射能比を $t \rightarrow 0$ として求めると、 $AR = [(1-f_1)\lambda_2 + \lambda'_2] / \lambda'_1$ --- (14)式

となり、 f_1 や λ'_2 、 λ'_1 によって決まることになる。仮にU-238の壊変時の α 反跳等によるプロセスでU-234がすべてその場に残っているとする($f_1 = 1$)と、放射能比は(14)式からそれぞれの核種の単位時間あたりの除去の確率の比(λ'_2 / λ'_1)によって決まることになる。また、 $f_1 \neq 1$ の時は λ_2 / λ'_1 の大きさが効いてきて、(14)式で単位時間あたりの除去の確率(λ'_1)が小さいほど放射能比が大きいたことが示される。 λ'_2 と λ'_1 との差があまり無いとすると λ_2 / λ'_1 の大きさが効いてくる。 λ_2 は $2.77 \times 10^{-6} [\text{y}^{-1}]$ なので、 λ'_1 の大きさがおよそ $2 \times 10^{-8} [\text{y}^{-1}]$ (Latham and Schwarcz, 1987a; b)と仮定するならば、残留率 f_1 の変化は100倍近く増大され、ARに対する影響はかなり大きい。逆に、残留率 f_1 の値がわかれば、ウラン核種の単位時間あたりの除去確率 λ'_1 のオーダーが推定できる可能性もある。

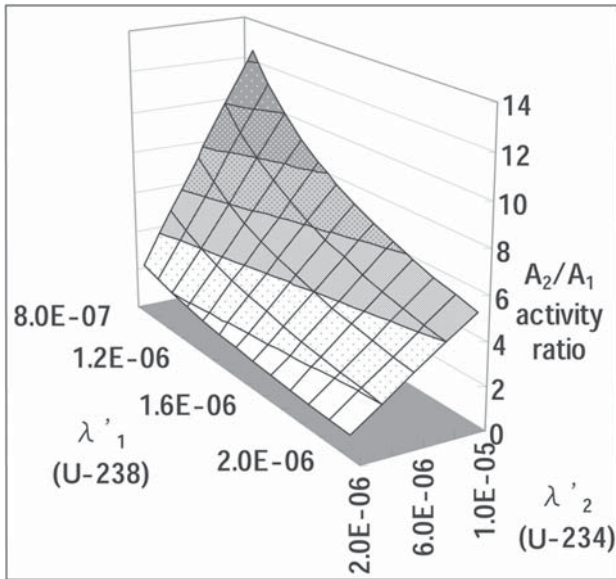
これらの検討結果から、溶液中の放射能比が大きくなるためには、

- (1) ウランの溶解速度が小さいこと (λ'_1 が小さい)
- (2) U-234核種の単位時間あたりの除去の確率がU-238核種のそれよりも大きいこと ($\lambda'_2 \geq \lambda'_1$)
- (3) 壊変に伴う α 反跳などにより、U-234がその場に残らずに溶液に飛び出す割合が大きいこと (残留率 f_1 が小さい)
- (4) 反応時間が余り経過せず放射平衡に到達していない

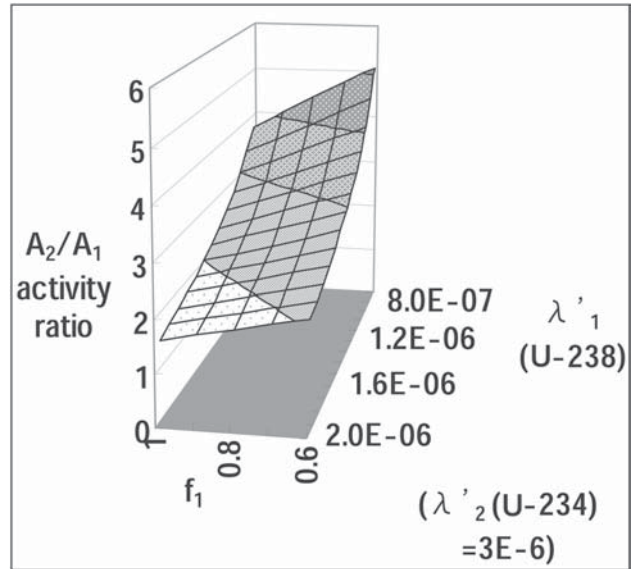


第7図 放射能比に及ぼす λ'_1 とTの影響 ($\lambda'_2 = 1.1 \times \lambda'_1$; $f_1 = 1$).

Fig. 7 Effect of λ'_1 and T on activity ratio (λ'_2 is assumed to be $1.1 \times \lambda'_1$; $f_1 = 1$).



第8図 放射能比に及ぼす λ'_1 と λ'_2 の影響 ($f_1=1$; $T=1y$).
Fig. 8 Effect of λ'_1 and λ'_2 on activity ratio (f_1 is assumed to be 1; $T=1y$).



第9図 放射能比に及ぼす f_1 と λ'_1 の影響 ($\lambda'_2 = 3 \times 10^{-6}$; $T=1y$).
Fig. 9 Effect of f_1 and λ'_1 on activity ratio (λ'_2 is assumed to be 3×10^{-6} ; $T=1y$).

反応初期の段階

であることが必要であることが判明した。これらの結果は、金井ほか (1993) において筑波トンネルで採取した湧水試料中で観測された比較的高い放射能比 (約 3.9) について、還元的な水でのウランの溶解速度 (λ'_1) やウラン同位体の溶解速度 ($\lambda'_2 \geq \lambda'_1$) 等に関して推論した結果と矛盾しない結果となっている。

5. まとめ

核種の溶解・吸着・沈殿現象を化学反応的に把握し、環境中での溶出に關与する化学因子を明らかにするため、JG-2 (花崗岩) を用いた溶出実験を予察的に行い、ウラン並びにウラン同位体核種の溶出について以下の結果を得た。

- JG-2 (ウラン含有量 $11.3 \mu g$) からのウランの溶出は、80 °C の (1) 1M NaCl, (4) 1M NaCl + 1% H_2O_2 では $0.05 \mu g$ 以下であり、3 か月の実験期間内ではほとんど溶出が見られなかった。
- 80 °C の (5) 1M Na_2SO_3 , (6) 1M Na_2SO_4 , (7) 1M Na_2SO_4 + 1% H_2O_2 , (8) 1M Na_2SO_3 + trace H_2SO_4 の反応液では、(8) で多くのウランが溶出した。
- ウランの溶出量と反応液の pH 並びに酸化還元電位とが比較的良好な相関関係にあり、低 pH、高酸化電位ほどウランの溶出量が多かった。
- 酸化的試薬の (7) 1M Na_2SO_4 + 1% H_2O_2 で溶出したウランの U-234/U-238 放射能比はほぼ放射平衡を示す 1 近くであったが、(5) 1M Na_2SO_3 と (6) 1M Na_2SO_4

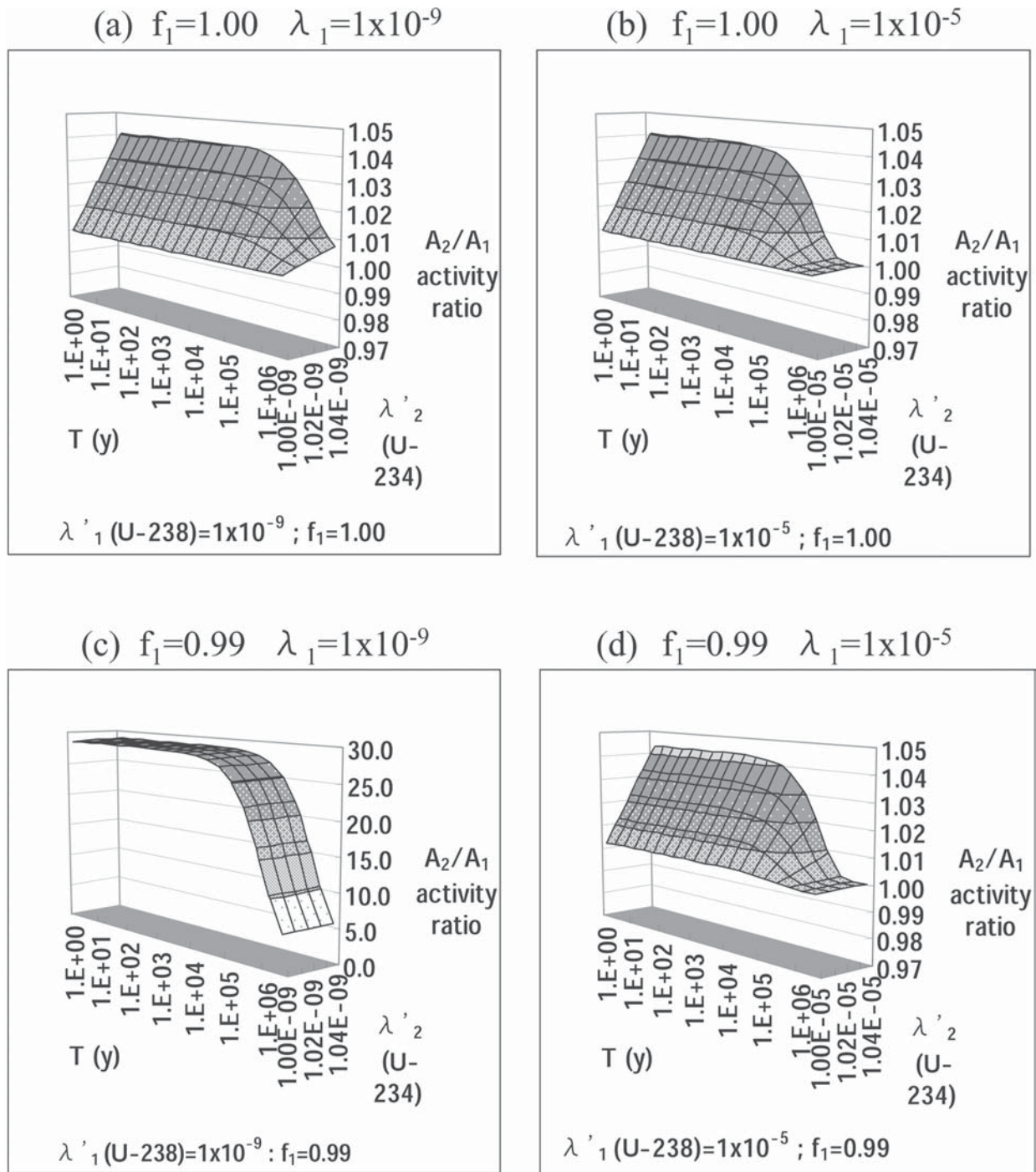
ではいずれも 1 よりも大きく、特に、還元的試薬の (5) 1M Na_2SO_3 では反応初期で放射能比が大きかった。

この結果から、花崗岩からのウランの溶出反応には化学環境としておそらく酸化還元電位も關与するのであろうが、pH がより大きく關与していることが判明した。温泉水におけるウラン濃度と泉質に關連して、塩化物イオンよりは硫酸イオンの方が溶出しやすいことが岩石の溶出実験によって支持された。また、岩石からのウランの溶出実験を今後行う場合における反応系や反応液の条件設定など幾つかの課題について検討した。更に、フィールドで観測された 1 より大きな U-234/U-238 放射能比を実験並びにモデルでも示した。モデルによる検討結果から溶液中の放射能比が大きくなるためには、

- ウランの溶解速度が小さいこと (λ'_1 が小さい)
- U-234 核種の単位時間あたりの除去の確率が U-238 核種のそれよりも大きいこと ($\lambda'_2 \geq \lambda'_1$)
- 壊変に伴う α 反跳などにより、U-234 がその場に残らずに溶液に飛び出す割合がおおきいこと (残留率 f_1 が小さい)
- 反応時間が余り経過せず放射平衡に到達していない反応初期の段階

等の条件であることが判明し、フィールドでの観測される実際の放射能比や溶出実験等と整合的な結果である。

謝辞：本報告をとりまとめるに当たり、匿名の査読者から貴重かつ有益なご指摘をいただき、原稿の改善に非常に有用であった。また、編集委員の方々には



第10図 放射能比に及ぼす f_1 , λ'_1 , λ'_2 , T の影響.
Fig. 10 Effect of f_1 , λ'_1 , λ'_2 , and T on activity ratio.

大変お世話になった。ここに記して深く感謝する。

文 献

Aagaard, P. and Helgeson, H.C. (1982) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *Amer. J. Science*, **282**, 237-

285.

Ando, A., Mita, N. and Terashima, S. (1987) 1986 values for fifteen GSJ rock reference samples, "igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, **11**, 159-166.

Bloch, S (1980) Some factors controlling the concentration of uranium in the world ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 373-377.

- Bruno, J., Gasas, I. and Puigdomenech, I (1991) The kinetics of dissolution of UO_2 under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer (UO_{2+x}): Application of a continuous flow-through reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 647-658.
- Chen, J.H., R. Lawrence Edwards, R.L. and Wasserburg, G.J. (1986) ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **80**, 241-251.
- Cherdyntsev, V.V. (1955) Trans 3rd Session Commiss. Deterrm. Abs. Age Geol. Formns. *Izd. Akad. Nauks SSR*, 175-233.
- 千田 吉 編 (1996) 地球化学反応速度と移動現象. コロナ社, 東京, 3-4.
- Eligwe, C.A., Torma, A.E. and Devries, F.W. (1982) leaching of uranium ores with the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ system. *Hydrometallurgy*, **9**, 83-95.
- Eyal, Y. and Olander, D.R. (1990) Leaching of uranium and thorium from monazite: I. Initial leaching. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1867-1877.
- Fleischer, R.L. (1980) Isotopic disequilibrium of uranium: alpha-recoil damage and preferential solution effects. *Science*, **207**, 979-981.
- Fleischer, R.L. (1982) Alpha-recoil damage and solution effects in minerals: uranium isotopic disequilibrium and radon release. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2191-2201.
- 藤本光一郎 (1991) 珪酸塩鉱物の水溶液への溶解の速度と機構—鉱物—水溶液界面の性質とその役割—. 鉱山地質, **41**, 163-172.
- Grandstaff, D.E. (1976) A kinetic study of the dissolution of uraninite. *Economic Geol.*, **71**, 1493-1506.
- Henderson, G.M. (2002) Seawater ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) during the last 800 thousand years. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **199**, 97-110.
- 一国雅巳 (1972) 無機地球化学. 培風館, 東京, 48, 92-97.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series", *Geostandards Newsletter*, **19**, 135-213.
- Ivanovich, M. and Harmon, R.S. (1982) Uranium series disequilibrium: application to environmental problems. Clarendon Press, Oxford, 571p.
- 亀谷勝昭・松村年郎 (1983) 山陰地方の温泉水中の ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra 及び ^{228}Ra 含有量について. *Radioisotopes*, **32**, 18-21.
- 亀谷勝昭・松村年郎・浅田 誠 (1991) ウラン分析法と河川水中の ^{238}U 及び ^{234}U 濃度調査. *Radioisotopes*, **40**, 122-125.
- Kanai, Y. (1986) Determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios in geological reference materials by alpha spectrometry. *Radioisotopes*, **35**, 601-604.
- Kanai, Y. (1988) Behavior of uranium-238 and its daughter nuclides in the Masutomi spring, Yamanashi Prefecture, central Japan. *Geochem. J.*, **22**, 285-292.
- 金井 豊 (1992) 福島県東部における湧水中の $\text{U}\cdot\text{Ra}\cdot\text{Rn}$ と花崗岩から溶出するウランについて. 1992年度日本地球化学会年会要旨集, 189.
- 金井 豊 (2002) 福島県における温泉・湧水中の天然放射性核種. 地質調査研究報告, **53**, 559-571.
- 金井 豊・坂巻幸雄・笹田正克 (1993) 筑波トンネル掘削に伴う湧水中のウラン, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比及び水質について. *Radioisotopes*, **42**, 143-150.
- 金井 豊・関 陽児・上岡 晃・金沢康夫・月村勝宏・濱崎聡志・中嶋輝允 (1998) 水と地表物質との相互作用について—福島・茨城県における湧水・地表水の調査例—. 地調月報, **49**, 425-438.
- 金井 豊・関 陽児・上岡 晃・間中光雄・月村勝宏・中嶋輝允 (2003) 東関東地域の温泉・湧水中のウラン系列核種の挙動. *Proceedings of the Forth Workshop on Environmental Radioactivity*. 123-128.
- Kigoshi, K. (1971) Alpha-recoil thorium-234: dissolution into water and the uranium-234 / uranium-238 disequilibrium in nature. *Science*, **173**, 47-48.
- Lantham, A. and Schwarcz, H.P. (1987a) On the possibility of determining rates of removal of uranium from crystalline igneous rocks using U-series disequilibria — 1 : a U-leach model, and its applicability to whole-rock data. *Appl. Geochem.*, **2**, 55-65.
- Lantham, A. and Schwarcz, H.P. (1987b) On the possibility of determining rates of removal of uranium from crystalline igneous rocks using U-series disequilibria — 2 : applicability of U-leach model to mineral separates. *Appl. Geochem.*, **2**, 67-71.
- Neuerburg, G.J. (1956) Uranium in igneous rocks of the United States. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **300**, 55-64.
- 日本化学会 (1993) 化学便覧 基礎編 改訂 4 版. II-468. 丸善, 東京.
- OECD (1992) Chemical thermodynamics of uranium. Chemical Thermodynamics volume 1. Elsevier,

- U.S.A., 51-60.
- Olander, D.R. and Eyal, Y. (1990) Leaching of uranium and thorium from monazite: II. Elemental leaching. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1879-1887.
- Petit, J.-C., Langevin, Y. and Dran, J.-C. (1985) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in nature: theoretical reassessment of the various proposed models. *Bull. Mineral.*, **108**, 745-753.
- Rosholt, J.N. (1982) Mobilization and weathering. In *Uranium Series disequilibrium Applications to Environmental Problems* (ed. by Ivanovich & Harmon). 167-180.
- Rosholt, J.N. (1983) Isotopic composition of uranium and thorium in crystalline rocks. *J. Geophys. Res.*, **88**, 7315-7330.
- Scott, R.D., MacKenzie, A.B. and Alexander, W.R. (1992) The interpretation of ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria produced by rock-water interactions. *Journal of Geochemical Exploration*, **45**, 323-343.
- Thiel, K., Vorwerk, R., Saager, R. and Stupp, H.D. (1983) ^{235}U fission tracks and ^{238}U -series disequilibria as a means to study recent mobilization of uranium in Archaean pyritic conglomerates. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **65**, 249-262.
- Titayeva, N.A. and Veksler, T.I. (1977) The state of radioactive equilibrium in the uranium and thorium series as an indicator of migration of radioactive elements and active interaction between phases under natural conditions. *Geochem. Int.*, **14**, 99-107.
- 津村明人・山崎慎一 (1992) 二重収束型高分解能誘導結合プラズマ質量分析法による陸水の超微量希土類元素及びアクチノイドの直接定量, *Radioisotopes*, **41**, 185-192.
- Tuovinen, O.H. and Hsu, J.C. (1984) Effect of pH, iron concentration, and pulp density on the solubilization of uranium from ore material in chemical and microbiological acid leach solutions: Regression equation and confidence band analysis. *Hydrometallurgy*, **12**, 141-149.
- 鵜飼保郎・横井俊雄 (1961) B IX. 粘土鉱物のウラン置換. ウラン・トリウム鉱物研究委員会編「ウラン—その資源と鉱物—」, 朝倉書店, 東京, 238-243.
- ウラン・トリウム鉱物研究委員会 (1961) 「ウラン—その資源と鉱物—」 朝倉書店, 東京, 558p.
- Wieland, E., Wehrli, B. and Stumm, W. (1988) The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1969-1981.
- Zielinski, R.A. (1979), Uranium mobility during interaction of rhyolitic obsidian, perlite and felsite with alkaline carbonate solution: $T = 120^\circ\text{C}$, $P = 210 \text{ kg/cm}^2$. *Chem. Geol.*, **27**, 47-63.
- (受付: 2005 年 3 月 8 日; 受理: 2005 年 6 月 16 日)