原 著

ブラジルのサリトレ鉱床における風化カーボナタイト土壤中 ウランのキャラクタリゼーション

金井 豊[†]

産業技術総合研究所地質調査総合センター
305-8567 茨城県つくば市東1-1-1

[†]y.kanai@aist.go.jp

2015年 8月20日 受付

2015年 11月 9日 受理

ブラジルのサリトレ鉱床における風化カーボナタイト試料のウラン濃度は20–30 ppm程度、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は約1で、マクロにはほぼ放射平衡と見なせた。しかし、放射能比が0.72程度で容易に溶出、1程度で鉄などと溶出、1.02前後で難溶性の各フラクションが推定された。溶出ウランの放射能比が1よりも小さいのは、強い風化作用で放射能比が低下した溶けやすいウランが一部に残存し、それが溶出するためと考えられた。

Key Words: Brazil, Salitre mine, Carbonatite, Weathering, Uranium, Characterization

1. はじめに

カーボナタイトとは、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。身近な石灰岩は同じ炭酸塩鉱物から成るが堆積岩であり、火成炭酸塩岩であるカーボナタイトとは産状の他にも炭素と酸素の同位体組成が異なっている^{1,2)}。カーボナタイトはニオブ(Nb)、希土類元素(REE)など多種類の鉱物資源を含んでおり³⁾、資源として有用であることはいうまでもないが、ウラン(U)やトリウム(Th)などの放射性元素も比較的高濃度に含有しており⁴⁾、岩石学的、鉱物学的、化学的にも興味深い。

カーボナタイト岩体は全世界で500カ所以上も知られている。日本のような付加体からなる島弧には馴染みの少ない岩体で、世界の主要な大陸地域の大きな構造線に沿って分布して、アルカリ複合岩体に伴うことが多い。これらは、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

のコーラ半島、カナダ東部などの地域に集中しており、大陸分裂する際にマントルで形成されたカーボナタイトマグマが大断層を通路として地殻上部に到達し、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⁵⁾。また、これらのカーボナタイト鉱床の形成時期は、最も古いものでは25億年を越えるものもあるが、その多くは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ている⁵⁾。

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^{3,5)}。このうちブラジルのカーボナタイト鉱床については、資源探査・評価技術の向上を目指してその産状・成因を地質学的に解明するプロジェクトを、ブラジル鉱産局と共同で地質調査所(現産業技術総合研究所地質調査総合センター)が1983年から3年間にわたって行った^{6,7)}。

本論文では、そのプロジェクトで得られた風

Fig. 1 Location map of the Salitre mine in Brazil with the outline of geology (modified from Hirano et al. (1984)⁹⁾).

化カーボナタイト試料におけるUの地球化学に注目し、ブラジルのサリトレ (Salitre) 鉱床から得た風化カーボナタイト試料におけるUの特徴を明らかにするために、同位体組成や溶出特性などについて検討したので、その結果を報告する。

2. 試料

ブラジルには、カタロン、アラシャ、サリトレ、ジャクピランガなどのカーボナタイト鉱床があるが⁸⁾、主な試料は、サリトレ鉱床から採取した風化土壌である。サリトレ鉱床では79–83 Maに先カンブリア時代の岩石にカーボナタイト岩体が貫入したと考えられているが、周辺のカタロン、アラシャ、ジャクピランガ鉱床では、貫入時期はそれぞれ83 Ma, 91 Ma, 130 Maと推定されている⁶⁾。サリトレ鉱床の位置を周辺の地質⁹⁾と共にFig. 1に示した。

サリトレ鉱床は数十から100 mの厚みを持つ風化したカーボナタイト鉱床である。ここで採取した試料は、水平方向約100 mの範囲にわたって斜め下方に、表層の最高点から順次約

1 m深度ごとに9 mまで採取した10試料である (Sal-1~10)。これらの試料はめのう乳鉢でよくすりつぶし、微粉末状にして分析に供した。

3. 実験方法

カーボナタイト試料のUの定量は、試料粉末0.5 gをニッケルるつばに取り、KOH融解–イオン交換法–固体蛍光法により行った⁴⁾。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の放射能比 ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比) は、アルファ線スペクトロメトリーにより求めた。上記イオン交換法で精製したU溶液の一定量を硫酸アンモニア溶液に変えた後、0.7アンペア、2時間通電してUをステンレス板に電着し、アルファ線スペクトロメトリー用の線源とした¹⁰⁾。表面障壁型シリコン半導体検出器 (SSB) を内蔵したCanberra社製の7400A真空チャンバーの中に線源をセットし、マルチチャンネルアナライザー MCA S-85で計測して、得られたアルファ線スペクトルにおける ^{234}U と ^{238}U のピーク

面積比から放射能比を求めた。

また、Uの存在形態を明らかにするための抽出実験では、鉱床域の平均的試料としてSal-6を選び、粉末試料0.5gと1M酢酸アンモニウム溶液、0.1M塩酸溶液、1M塩酸ヒドロキシルアミン溶液、1Mシュウ酸溶液、30%過酸化水素水、1M炭酸ナトリウム溶液など30mLを50mL共栓付き試験管にとり、室温(R.T.)もしくは加温して反応させ、ろ過後の溶出液ならびに残さのU量と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比を調べた。

4. 結果と考察

4.1 化学組成とウランの濃度分布

一般に風化カーボナタイト土壤はNbやTaなどを大量に含有するが、サリトレ鉱山の試料は比較的Nb含有量が少なく、Tiが主要な鉱物資源となっている¹¹⁾。採取した試料におけるU濃度を、他の化学組成^{6, 12)}と共にTable 1に示した。TiO₂は17–26%、Fe₂O₃は32–43%もあって、この両者でほぼ半分以上を占めている。U濃度は20–30ppm程度であり、ブラジルの他の

カーボナタイト鉱床であるアラシャ鉱床やカタロン鉱床でのU濃度と比較すると低めであるが、通常の土壤や平均地殻存在度と比べると、高濃度である⁴⁾。

当地域では熱帯気候のためにラテライト化がかなり進んで風化している。未風化の試料が採取困難なために単純な比較はできないが、他地域の岩石、例えばアルカリ変質岩のU濃度0–6ppmと比較すると数倍の濃縮となっている。風化に伴うUなどの元素の濃縮は、中国のボーキサイト鉱床などでも観測されている¹³⁾。一方、鉱床域の深度方向に対するU濃度の顕著な変化は認められなかった。

4.2 風化カーボナタイト試料における $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比

風化カーボナタイト土壤におけるUの特徴を明らかにするために、サリトレ鉱床試料におけるUの放射能比($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)を調べ、その結果をTable 2に示した。それによると、これらの試料における $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は、ほとんどの

Table 1 Chemical composition of weathered carbonatite samples taken from the Salitre mine, Brazil

Sample	Sal-1	Sal-2	Sal-3	Sal-4	Sal-5	Sal-6	Sal-7	Sal-8	Sal-9	Sal-10
Depth / m	Lateritized soil		P & Ti ore body							
Component	Surface	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂ (%) [*]	6.24	6.68	6.10	4.76	10.76	11.09	7.15	6.78	8.76	6.01
TiO ₂ (%) [*]	23.15	23.45	23.06	17.04	20.57	21.11	25.58	25.71	24.47	24.83
Al ₂ O ₃ (%) [*]	12.11	11.85	11.96	10.05	11.28	11.51	7.92	7.56	8.66	11.00
Fe ₂ O ₃ (%) [*]	40.08	39.23	40.22	31.51	39.21	40.14	41.06	42.54	39.40	39.94
MnO (%) [*]	0.27	0.24	0.28	0.20	0.24	0.25	0.32	0.34	0.40	0.26
MgO (%) [*]	0.86	0.81	0.89	0.60	0.95	0.97	1.23	1.24	0.86	0.85
CaO (%) [*]	2.91	2.94	2.92	2.15	2.61	2.67	3.17	3.21	3.04	3.10
Na ₂ O (%) [*]	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.26	0.26	0.27	0.26	0.27
K ₂ O (%) [*]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
P ₂ O ₅ (%) [*]	0.69	0.70	0.57	0.57	1.09	1.12	0.81	0.80	1.26	0.75
LOI (%) [*]	9.22	9.44	9.68	9.68	8.60	7.79	6.48	6.21	7.84	8.56
BaO (%) [*]	0.18	0.19	0.15	0.15	0.33	0.34	0.30	0.35	0.66	0.19
SrO (%) [*]	0.05	0.06	0.05	0.05	0.14	0.15	0.09	0.07	0.10	0.06
ZrO ₂ (%) [*]	0.15	0.15	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.16	0.15
Nb ₂ O ₅ (%) ^{**}	0.00	0.08	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ta ₂ O ₅ (%) ^{**}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
U (ppm) ^{***}	23.9	24.9	24.8	23.8	23.2	29.3	28.3	29.6	21.7	26.3

^{*}: MITI (1987)⁶⁾ ^{**}: Fujinuki (1990)¹²⁾

^{***}: This study

Table 2 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of weathered carbonatite samples taken from the Salitre mine, Brazil

No.	Sample	Comment	U content (ppm)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio
1	Sal-01	lateritized soil	23.9	1.02 ± 0.02
2	Sal-02	lateritized soil	24.9	1.00 ± 0.02
3	Sal-03	P&Ti ore body	24.8	0.99 ± 0.02
4	Sal-04	P&Ti ore body	23.8	1.01 ± 0.02
5	Sal-05	P&Ti ore body	23.2	1.02 ± 0.02
6	Sal-06	P&Ti ore body	29.3	0.99 ± 0.01
7	Sal-07	P&Ti ore body	28.3	1.00 ± 0.02
8	Sal-08	P&Ti ore body	29.6	1.03 ± 0.02
9	Sal-09	P&Ti ore body	21.7	1.00 ± 0.02
10	Sal-10	P&Ti ore body	26.3	0.99 ± 0.02

試料で誤差の範囲で1に等しかった。

Uは酸化的環境では移動しやすいU (VI) となるため、風化作用などによって酸化されるとUの移動が容易に起こる。また、U系列の親核種 ^{238}U と3壊変後の娘核種 ^{234}U との間では、アルファ放射壊変に伴う反跳効果で結晶格子における状態が異なり、親核種 ^{238}U に比べて娘核種 ^{234}U は移動しやすくなるので^{14, 15)}、その後の両者の溶出挙動が異なる。このため、古い岩石や火成岩では $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が1となることが多いが、酸化的な堆積物などでは娘核種 ^{234}U の溶脱や濃集現象によって $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が1から大きく外れることが多い。しかし、本研究のほとんどの試料で、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は誤差の範囲で1に等しいという結果になった。この理由として、現在も地表で風化作用を受けているにもかかわらず、マクロ的にはUの系外への移動が行われず（何かにトラップされて閉鎖系に近い形）保持されていた可能性や、過去に移動して非平衡となった後にかなり時間が経過して（ ^{234}U の半減期0.25 Maの数倍以上）、再度平衡状態に達している可能性などが考えられる。

このような結果が、他の鉱床においても同様であるかを確認するために、カタロン鉱床やアラシャ鉱床などの幾つかの試料について検討したところ、多くの試料において $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が1に近いという結果であった（Table 3）。しかし、カタロン鉱床のUの濃集部の試料やアラシャ鉱床のバライト含有試料では $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Table 3 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of other weathered carbonatite samples taken in this study in Brazil

No.	Sample	Comments	U content (ppm)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Activity ratio
1	Catalao -03		32.2	0.99 ± 0.02
2	Catalao -04	a little siliceous	363	0.99 ± 0.01
3	Catalao -05		168	1.04 ± 0.01
4	Catalao -06	abundant in P	417	1.00 ± 0.01
5	Catalao -07	ore body	620	1.00 ± 0.01
6	Catalao -07a	abundant in U&Th	1224	0.89 ± 0.01
7	Catalao -08	ore body	132	1.13 ± 0.01
8	Catalao -09	lateritization	101	1.00 ± 0.02
9	Catalao -10	siliceous	10.4	0.97 ± 0.04
10	Catalao -11	abundant in REE	462	0.94 ± 0.01
11	Araxa -01	ore body	33.1	1.04 ± 0.02
12	Araxa -02	ore body	53.3	1.00 ± 0.02
13	Araxa -03	barite	15.7	0.88 ± 0.04
14	Araxa -04	ore body	200	0.95 ± 0.02
15	Araxa -05	lateritized soil	83.4	0.95 ± 0.02
16	Araxa -06	lateritized soil	20.9	0.97 ± 0.02
32	Jacupiranga-09	alkali altered rock	6.17	1.03 ± 0.04

放射能比が1から大きく外れていた。これらの鉱床の試料は、露天掘りされている高さ5mおきの各段からおおむね採取されているが、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が1から外れた部分では、おそらく移動性の高いU核種の溶脱（放射能比<1）や移動したU核種の取り込み（放射能比>1）などが起きていた可能性が推定される。

4.3 化学抽出によるUの溶出

Uの存在形態をさらに詳細に検討するため、サリトレ鉱床の試料（Sal-6）に対して抽出実験を行い、溶出するU量とその $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比を調べ、その結果をTable 4に示した。

抽出条件は様々であるが、溶出したUの割合は、 H_2O_2 水によるほとんど溶出しなレベルから6M HClによる19%まで変動した。Uは、単独で存在するのではなく何らかの鉱物と共に共存している可能性がある。特に実験対象試料は Fe_2O_3 を40%程度も含有しているので（Table 1参照）、鉄含有鉱物の影響が大きいと考えられる。そこで、幾つかの試料について抽出液の分析を行いFeとの関係を調べたところ、Fig. 2(a)のように実験データ全体での相関係数は0.73で、98%の信頼度で相関があると判断され

Table 4 U amounts and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios leached from weathered carbonatite sample (Sal-6) by various chemical reagents

No.	Leaching conditions		Soluble U (%)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio	
	Reagent	Temperature (duration)		Soluble U	Residual U
1	30% H_2O_2	R.T. (13 d)	< 0.1		1.04 ± 0.01
1a	30% H_2O_2	75 °C (1 d) + R.T. (40 d)	0.1		
2	AcONH_4 (pH 7)	R.T. (13 d)	0.2		1.00 ± 0.01
3	1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	R.T. (13 d)	1.8	0.73 ± 0.05	1.04 ± 0.02
4	1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ + 25% AcOH	R.T. (13 d)	6.5	0.72 ± 0.03	1.02 ± 0.01
4a	1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ + 25% AcOH	75 °C (1 d) + R.T. (40 d)	13.7	0.86 ± 0.02	
5	1 M Na_2CO_3	R.T. (12 d)	6.1	0.71 ± 0.03	0.99 ± 0.02
5a	1 M Na_2CO_3	75 °C (1 d) + R.T. (40 d)	5.0	0.73 ± 0.02	
6	1 M Tartaric acid	75 °C (1 d) + R.T. (40 d)	7.2	0.81 ± 0.02	
7	0.1 M HCl	R.T. (13 d)	6.1	0.76 ± 0.03	1.04 ± 0.01
7a	0.1 M HCl	75 °C (1 d) + R.T. (40 d)	9.7	0.72 ± 0.02	
8	1 M HCl	R.T. (15 d)	9.7	0.80 ± 0.02	
9	6 M HCl	R.T. (15 d)	18.8	0.90 ± 0.02	
10	1 M Oxalic acid	R.T. (13 d)	16.7	0.93 ± 0.03	1.04 ± 0.02
10a	1 M Oxalic acid	75 °C (1 d) + R.T. (40 d)	17.8	0.90 ± 0.03	

R.T. : Room temperature

Fig. 2 Correlation between U and (a) Fe, (b) sum of major elements extracted from weathered carbonatite sample (Sal-6) by various chemical reagents.

た。しかし、10aでは不溶性のシュウ酸鉄による実験誤差の可能性があるためこれを除くと、相関係数は0.86となり、更にFe溶出量の少ない1, 1a, 2, 3を除くと0.94と改善された。すなわち、Fig. 2(a)の点線で示したように、全Uのうち7%程度はFeとは無関係に溶出し（図中のU (unbound)）、その他はFe成分と良い相関で溶出している（図中のU (bound)）と概ね見な

すことができる。Uの溶出割合で示したこの図では、それぞれ近似式で

$$U(\text{unbound}) = 0.067,$$

$$U(\text{bound}) = (1.2 \times 10^{-6}) \times \text{Fe}(\mu\text{g}),$$

$$\text{溶出 } U = U(\text{unbound}) + U(\text{bound})$$

$$= 0.067 + (1.2 \times 10^{-6}) \times \text{Fe}(\mu\text{g}) \quad (1)$$

となる。

Feの他に, Al, Ti, Mn, Ca, Mg, K, PなどのNa以外の主成分の総モル数と溶出U量との関係をFig. 2(b)に示した。10aを除き, また全体のデータ数が異なるが, 相関係数も0.89と98%の信頼度で相関があると判断された。更に原点付近のデータを除くと相関係数は0.91となり, Fig. 2(a)の点線と同じ傾向で, 全Uのうち6%程度は主成分等とは無関係に溶出する様子を示唆しており, Uの挙動に対する類似した作用が推定された。

$$U(\text{unbound}) = 0.057,$$

$$U(\text{bound}) = (4.5 \times 10^{-5}) \times \text{主要総イオン} (\mu\text{M}),$$

$$\text{溶出 U} = U(\text{unbound}) + U(\text{bound})$$

$$= 0.057 + (4.5 \times 10^{-5}) \times \text{主要総イオン} (\mu\text{M}) \quad (2)$$

4.4 溶出したUの $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比

溶出したUの $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は, Table 4に示したようにいずれも1よりも小さかった。 ^{234}U は ^{238}U と比べて動きやすい核種であり, 抽出液では $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は1よりも大きくなる, と従来から考えられ, 抽出液で源岩中の放射能比よりも高くなることが報告されている^{16, 17)}。特に64.3というかなり高い放射能比がOklo鉱石からの酸抽出により得られている¹⁸⁾。中国のボーキサイト堆積物からの酸抽出液でも, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比は1よりも大きくなっていた¹³⁾。しかし, 本研究結果ではそれ

とは反対の結果となっており, こうした報告はこれまでにほとんどなされていない。

Fig. 3(a)に溶出U量と $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比の関係を示したが, 抽出作用が弱くUの溶出量が少ない場合には放射能比が小さく($^{238}\text{U} > ^{234}\text{U}$), 溶出量が増えるに従って放射能比が1に近づいており, ^{238}U の方が弱い作用で溶出しやすく ^{234}U の方がより強く結合している, という傾向となった。また, 主成分のFeの溶出量との関係をFig. 3(b)に示したが, Fig. 3(a)と同様な傾向を示している。このような結果の説明には, ^{238}U に比べて ^{234}U が結晶格子に強く結合しているモデルが必要であるが, そうしたモデルは考えにくい。そうではなく, 堆積物中のUの存在状態には3種類の形態が有り, その一つはFeなどに影響されずに溶出するU(unbound), 二つ目はFeなどと共に溶出するU(bound), そしてもう一つが難溶性のU(residual)と考えるのが妥当である。なお, 分別溶解法¹⁹⁾ではイオン交換性のフラクションを酢酸アンモニウム溶液などによる抽出フラクションとしているが, 本研究ではほとんど抽出されなかったため(Table 4のNo. 2), U(unbound)はイオン交換性フラクションとは異なると考えられる。

ここで, Eq. (1)で示したU(unbound)とU(bound)がそれぞれ異なる $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比(AR)を持つと仮定し, それぞれを添字_u, _bで

Fig. 3 Correlation between $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio and (a) U, (b) Fe extracted from weathered carbonatite sample (Sal-6) by various chemical reagents.

区別すると、抽出液（_{sol}と略記）では、

$$AR_u = {}^{234}U_u / {}^{238}U_u, AR_b = {}^{234}U_b / {}^{238}U_b \quad (3)$$

$${}^{234}U_{sol} = {}^{234}U_u + {}^{234}U_b, {}^{238}U_{sol} = {}^{238}U_u + {}^{238}U_b \quad (4)$$

$$\begin{aligned} AR_{sol} &= {}^{234}U_{sol} / {}^{238}U_{sol} \\ &= (AR_u \times {}^{238}U_u + AR_b \times {}^{238}U_b) / {}^{238}U_{sol} \\ &= [AR_u \times {}^{238}U_u + AR_b \times ({}^{238}U_{sol} - {}^{238}U_u)] / {}^{238}U_{sol} \\ &= AR_b - (AR_b - AR_u) \times {}^{238}U_u / {}^{238}U_{sol} \end{aligned} \quad (5)$$

となる。このEq. (5)は、溶出したUの ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比が ${}^{238}U_u/{}^{238}U_{sol}$ に対して一次関数（但し、 ${}^{238}U_{sol} > {}^{238}U_u$ ）となることを示している。

AR_u は、Table 4およびFig. 3(b)における溶出Fe量の少ないときのU（U（unbound））の ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比0.71–0.73の平均から、約0.72と推定される。また、 ${}^{238}U_u$ （U（unbound））は、Fig. 2(a), (b)及びEq. (1), (2)から0.057–0.067（平均0.062）と推定される。これらの値を用いてEq. (5)の関係から最小自乗法を用いて AR_b を求めたところ、Fig. 4に示した直線（Eq. (5)）の傾き $-(AR_b - AR_u)$ が -0.28 であることから $AR_b = 1.00$ 、切片（ AR_b ）から $AR_b = 0.99$ となり、Feなどの主要成分の溶出に伴うU（bound）の ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比は1前後と推定される。

残さ部分のU（U（residual））の ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比が0.99–1.04（平均で約1.02）であること（Table 4およびFig. 3参照）とバルクでの ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比がほぼ1であることから、これらの結果は測定誤差を考えるといずれも妥当な結果である。

以上のことから、堆積物中のUの存在状態には ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比が0.72程度でFeなどに影響されずに溶出するU（unbound）、放射能比が1程度でFeなどと共に溶出するU（bound）、そして放射能比が1.02前後で難溶性のU（residual）があり、全体としては ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比が1に近いものとなっていると推定される。残さフラクションで放射能比が1よりも大きいのは、アルファ反跳による効果で難溶性粒子に

Fig. 4 Regression lines for Eq. (5) assuming $AR_u = 0.72$ and ${}^{238}U_u = 0.062$.

${}^{234}U$ が増えているためと考えられる。Lawson et al. (1986)もラテライト土壤中のUを幾つかの相に分別し、不溶解相で娘核種が濃集していることを報告している²⁰⁾。一方、最初に溶出するUの放射能比が1よりも小さくなるのは、 ${}^{238}U$ が多く溶け出すのではなく、風化がかなり進んで ${}^{234}U$ が減少して ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比が0.72程度となった溶けやすいUフラクションがU全体の6–7%程度有り、それが最初に溶出したためと考えられる。

5. まとめ

ブラジルのサリトレ（Salitre）鉱床から得た風化カーボナタイト試料におけるUの特徴を明らかにするために、U濃度、 ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比や溶出特性などについて検討した。U濃度は、20–30ppm程度であり、通常の土壌や平均地殻存在度より高かった。 ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比はほとんど1に近く、マクロな視点で見た場合には、ほぼ放射平衡と見なされた。

しかし詳細に見ると、堆積物中のUには ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比が約0.72でFeなどに影響されずに溶出するフラクション、放射能比が1程度でFeなどと共に溶出するフラクション、そして放射能比が約1.02で難溶性のフラクションがあり、全体として ${}^{234}U/{}^{238}U$ 放射能比が1となっていることが抽出実験から示唆された。

溶出したUの $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が1よりも大きいという報告は多いが、1よりも小さいという報告はこれまでほとんどなかった。この現象は ^{238}U が多く溶け出すのではなく、風化がかなり進んで ^{234}U がかなり減少して $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が0.72程度となった溶けやすいUが一部に残存し、それが溶出してくるためと考えられた。

謝 辞

本研究を行うに当たり、地質調査所当時の安藤 厚氏、藤貫 正氏、(故)後藤隼次氏、今井 登氏、神谷雅晴氏など、関係各位から研究試料の提供やご指導・ご協力をいただいた。また、匿名の2名の査読者からは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る。

文 献

- 立見辰雄, カーボナタイトおよびアルカリ岩複合岩体に伴う鉍床, 地学雑誌, **74**, 13-33 (1965)
- 武内寿久祢, カーボナタイト鉍床(II)(ヨーロッパ, ソ連その他の地域のカーボナタイト), 鉍山地質, **23**, 437-451 (1973)
- 神谷雅晴, ブラジルの地質とカーボナタイト鉍床(1), 地質ニュース, **362**, 24-33 (1984)
- 金井 豊, 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, 地質調査研究報告, **66**, 159-167 (2015)
- 渡辺 寧, レアメタルテキスト: (1)希土類, 資源地質, **60**, 103-122 (2010)
- MITI, 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 (1987)
- Fujii, K., Preface; Special Issue for overseas geology and mineral resources (IV): Research on mineral deposits associated with carbonatite in Brazil, *Bull. Geol. Surv. Japan*, **41**, 576 (1990)
- Kamitani, M. and Hirano, H., Araxa carbonatite deposit and its lateritization, *Bull. Geol. Surv. Japan*, **41**, 595-604 (1990)
- Hirano, H., Kamitani, M., Sato, T. and Sudo, S., Niobium mineralization of Catalao I carbonatite complex, Goias, Brazil, *Bull. Geol. Surv. Japan*, **41**, 577-594 (1984)
- Kanai, Y., Determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios in geological reference materials by alpha spectrometry, *Radioisotopes*, **35**, 601-604 (1986)
- 神谷雅晴, 平野英雄, ブラジルの地質とカーボナタイト鉍床(2), 地質ニュース, **372**, 6-16 (1985)
- Fujinuki, T., Determination of Nb and Ta in weathering soils from Brazilian carbonatite complexes, *Bull. Geol. Surv. Japan*, **41**, 627-629 (1990)
- Kanai, Y., Uranium distribution and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios in a sedimentary bauxite deposit, from Yangwa mine, China, and its implication for sedimentation process, *Geochem. J.*, **26**, 207-218 (1992)
- Kigoshi, K., Alpha-recoil thorium-234: Dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature, *Science*, **173**, 47-48 (1971)
- Fleischer, R. L., Isotopic disequilibrium of uranium: Alpha-recoil damage and preferential solution effects, *Science*, **207**, 979-981 (1980)
- Sheng, Z. Z., Fractionation of thorium and uranium isotopes in the acid leaching experiments on monazite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **134**, 293-298 (1989)
- Morimoto, T., Banba, S., Ishikawa, K., Shinoda, Y. and Hashimoto, T., Alpha-Recoil nuclides in acid leaching experiments on radioactive ores, *Radioisotopes*, **52**, 269-276 (2003)
- Sheng, Z. Z. and Kuroda, P. K., The α -recoil effects of uranium in the Oklo reactor, *Nature*, **312**, 535-536 (1984)
- 金井 豊, 第2編第12章第3節分別溶解法による堆積物の物質解明, pp. 802-812, 土の環境圏(岩田進午・喜田大三監修), 1388 pp., フジ・テクノシステム, 東京 (1997)
- Lowson, R. T., Short, S. A., Davey, B. G. and Gray, D. J., $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios in mineral phases of a lateritic weathered zone, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1697-1702 (1986)

Abstract**Characterization of Uranium in Weathered Carbonatite from the Salitre Mine, Brazil**Yutaka KANAI[†]

Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
1-1-1 Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki Pref. 305-8567, Japan

U contents of weathered carbonatites from the Salitre mine, Brazil, were 20–30 ppm and their $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios were nearly 1, suggesting their equilibria. The easily soluble, the Fe-bound, and the insoluble fractions with activity ratios of 0.72, 1, and 1.02, respectively, were assumed. Elution of U with activity ratio < 1 was ascribed to the extraction of highly depleted U by strong weathering.

(Received August 20, 2015)

(Accepted November 9, 2015)