

新潟県北蒲原郡中条町の含ウランノジュールについて

浜地 忠男*

On the Uraniferous Nodules at Nakajō-machi,
Kitakambara-gun, Niigata Prefecture

by

Tadao Hamachi

Abstract

Four nodules occur along the boundary between lower arkose sandstone (Tsugawa Formation) and upper black shale (Nanatani Formation) both of which belong to Miocene, and the dimensions of the largest nodule are 30 cm in length and 10 cm in diameter.

The maximum uranium content in the nodules is 0.16% U_3O_8 and it is concluded from the results of chemical analyses, microscopic observation, X-ray powder diffraction, and autoradiograph with nuclear emulsion that these nodules are essentially devoid of uranium minerals and uranium may exist replacing calcium in carbonate-fluorapatite which is distributed partly as small round aggregates though mostly as submicroscopic grains.

要 旨

新潟県北蒲原郡中条町半山沢で放射能異常が発見され、中新世の津川層の礫岩層とその上部に分布する七谷層の黑色頁岩との境界に胚胎するノジュールにウランが含まれていることが認められた。ノジュールの大きさは最大長 30 cm, 最大径 10 cm に及ぶ。

ノジュール中のウラン含有量は最大 0.16% U_3O_8 に及び、化学分析、顕微鏡観察、X線粉末回折、原子核乾板による α 飛跡の研究結果を総合すると、ウラン鉱物は独立して存在せず、ウランは一部分が小球状の燐灰石、大部分が顕微鏡で識別できないほどの微粒をなして存在する燐灰石中に含まれている。

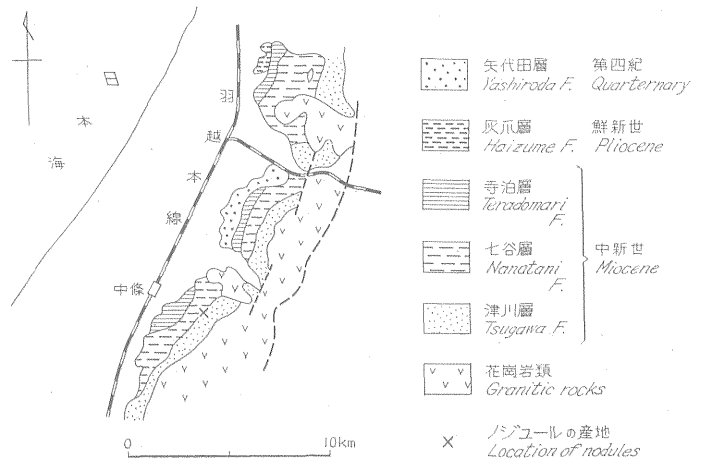
1. ま え が き

昭和 34 年 7 月 6 日から 15 日まで新潟県北蒲原郡中条町半山沢の放射能異常地を調査した。この放射能異常地は昭和 33 年度に島田忠夫 および 鈴木尉元により実施された放射能分布調査の際に発見されたもので、化学分析の結果、ウランが 0.06% U_3O_8 含有されていることがわかった。

含ウラン部は津川層と七谷層との境

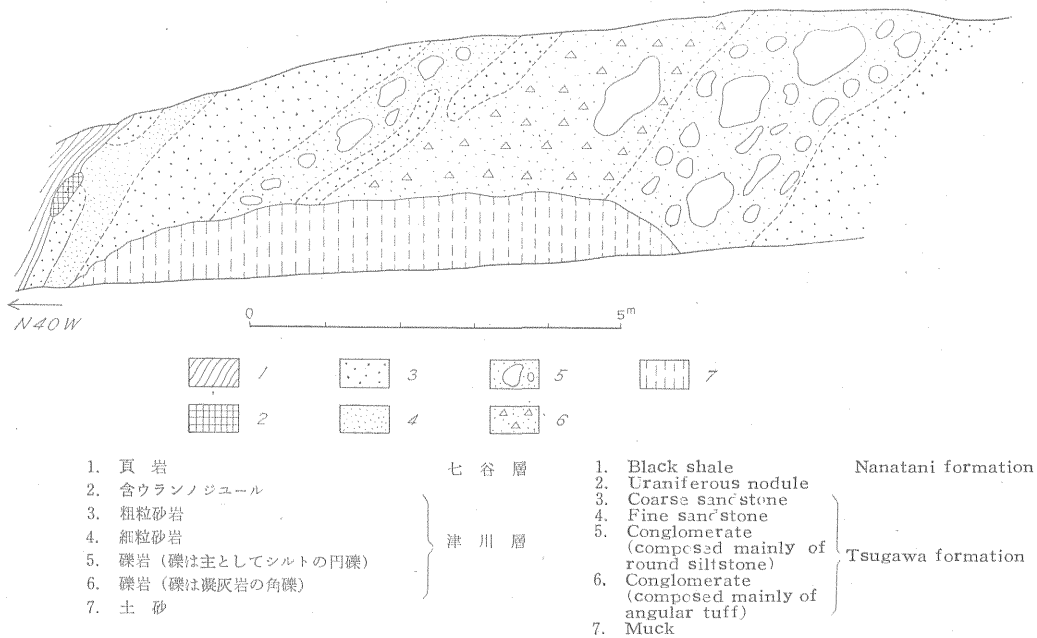
界に産出したノジュール状岩石で、いわゆる“堆積型ウラン鉱床”に属しているという点から、昭和 34 年に放射能異常地調査の対象として取り上げられたもので、島田忠男の周辺地区の地質精査および野口勝の試錐調査と平行して、筆者は異常地点そのものの調査を行なった。調査は露頭の精査とともに、異常地点付近の剝土作業も行ない、含ウランノジュールの産状の観察に重点をおいた。

当地区の地質や試錐の結果などについては島田により発表されるので、本報告ではこれを省略し、主として含



第 1 図 地 質 図
Geologic map

* 鉱床部



第2図 新潟県中条町半山沢含ウラン露頭スケッチ
Sketch of the cutting showing the distribution of nodules and other rocks at Hanyama-sawa, Nakajōmachi, Niigata prefecture

ウランノジュールの性格について記載する。

2. 含ウランノジュールの産状

含ウランノジュールは羽越本線中条駅の東南方約3kmの中条町半山沢で発見された。

当地区の地質は花崗岩類とこれを不整合に覆う新第三系の地層からなり、第1図のように、中条町東方の楕形山系は花崗岩類からなり、この西側山ろくより平野にかけて新第三紀の津川層・七谷層・寺泊層・灰爪層および第四紀の矢代田層などがほぼ南北に帯状に分布する。

含ウランノジュールは津川層と七谷層との境界に産出する。ここでは津川層は第2図の露頭のスケッチでわかるように、最上部の七谷層と接する部分では数mの間、径2cm以下の花崗岩の小円礫を少量含む粗粒アルコース砂岩や、これを充填部として主としてシルト岩の円礫(径最大数10cmに及ぶ)や、白色の酸性凝灰岩の角礫(径10cm以下)を多量に含む礫岩が発達する。

含ウランノジュールは津川層の最上部のアルコース砂岩と、七谷層最下部の黒色頁岩との丁度境界に、上半部と下半部とをそれぞれ両層に突込んだように産出し、やや上下が偏平なイモ状を呈し、露頭に産したものは長径約30cm、短径約10cmの大きさである。剝土を行なった結果、同様な産状を呈するものが1m×3mの範囲に、さらに2個発見された。これらは灰色を帯びた白色

を呈し、緻密、堅牢である。露頭における放射能分布は、他の部分がDC-P3型放射線測定器により60~70cpmを示すにもかかわらず、ノジュールが100cpm以上を示すので、放射能強度によつても容易に識別することができる。

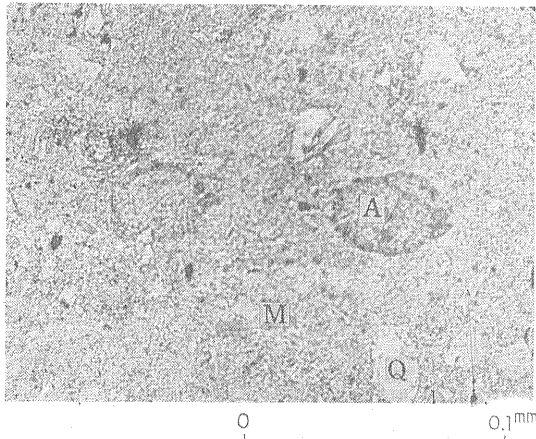
3. 含ウランノジュールの性格

透過顕微鏡下では最大径0.2mmに及ぶ不規則な形状を呈する石英の破片と微量の斜長石、長径最大1mmに及ぶ黒雲母、黒雲母の変質物と推定される緑泥石、径4~5μ以下の微量のジルコン、微小な不透明鉱物および1~5μ程度の磷灰石の集合体で最大径200μに及ぶ球状のものが認められるほかは、きわめて細粒の物質から成り立っている(図版1, 2参照)。ポイントカウンターによるこれらの鉱物の容量比は次のとおりである。

試料番号	石英 (少量の斜長石を含む)	黒雲母+緑泥石	小球状磷灰石	細粒部
4-2	12.9	2.8	1.4	83.7
4-3	10.3	5.7	1.6	82.6

後述の化学分析の結果を考え合わせると、細粒部に磷灰石が相当量含まれていることがわかるが、実際には鏡下で個々の粒を識別することはできない。

化学分析の結果は第1表のとおりである。H-2の試料



図版 1 含ウランノジュール (H-3-2) の透過顕微鏡写真
Photomicrograph of the uraniferous nodule (H-3-2)

A: 燐灰石 Apatite
Q: 石英 Quartz
M: 細粒の燐灰石を主とする基地 Matrix mainly composed of very fine-grained apatite
Open nicol

は露頭で発見されたものを切断して各部分に分けて分析した結果で、H-2-3 および H-3-3 が中心部で、その他はこれを取りまく周辺部のものである。これらの分析値か

らわかるようにウランと磷との間には正の相関があることが推定される。とくに各点をプロットした第3図から5, 7を除く6個の点はほぼ直線上に分布している。また, CaO と P₂O₅ とはほぼ正の相関を示しており, CaO/P₂O₅ は 1.18 ~ 1.23 で理想的な fluorapatite [Ca₅(PO₄)₃F] の 1.317 よりもやや低い。このことはアルカリを含む dehrnite や lewistonite かあるいは witlockite [Ca₃(PO₄)₂] を少量 含んでいるのかその理由はわからないが, その大部分は carbonate-fluorapatite であることが予想される。5 および 7 を除く 6 個から U₃O₈ と P₂O₅ との回帰式を算出すると

$$y = 0.014x - 0.091$$

ただし $x = P_2O_5 \%$, $y = U_3O_8 \%$

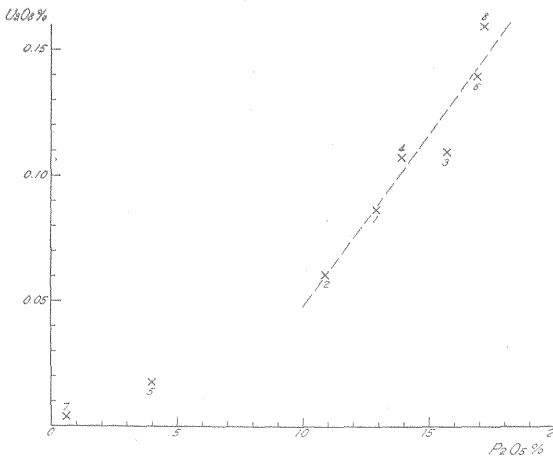
おのおのの分析試料中の燐灰石中のウラン含有量は燐灰石中の燐酸を 40 % とすれば No.2 (H-2-2) で 0.22 % U₃O₈, No.8 (H-3-3) で 0.33 % であり, 燐灰石中のウラン含有量がノジュールの各部分で同じではないことを示している。ウランと燐酸とが上の式で示されるような相関直線を示すことは, 燐酸の含有量が多い部分ほどその中に含まれている燐灰石中のウランの含有量も多いことを示している。

第 1 表 化学分析結果
Result of chemical analyses

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Sample No.	H-2-1	H-2-2	H-2-3	H-2-4	H-2-5	H-N-1	H-1	H-3-3
SiO ₂								32.53
Al ₂ O ₃								9.58
Fe ₂ O ₃								1.52
FeO								0.61
MgO								1.22
CaO	16.45		18.54			20.08		21.26
Na ₂ O								1.01
K ₂ O								1.21
P ₂ O ₅	12.90	10.82	15.71	13.93	4.00	16.89	0.61	17.24
H ₂ O(+)								12.58
H ₂ O(-)								0.77
U ₃ O ₈	0.087	0.060	0.110	0.108	0.018	0.14	0.004	0.16
F	1.88		2.23					ThO ₂ =0.00
Cl	0.003		0.003			C=0.35		
CO ₂	0.78		0.89			1.07		

分析: 阿部智彦・加藤甲壬・望月常一・寺田美代子(No.1~No.7 および No.8 の U₃O₈, ThO₂), 高橋 清(No.8)

Analys's: T. Abe, K. Kato, T. Mochizuki and M. Terada (No.1~No.7 and U₃O₈ and ThO₂ of No.8), K. Takahashi (No.8)



第3図 含ウランノジュール中の P₂O₅ と U₃O₈ との関係図
(数字は第1表中の番号を示す)
Diagram showing the relation between P₂O₅ and U₃O₈ in the uraniferous nodules (Numbers represent the numbers in Table 1)

中条産のノジュールのウラン含有量は海成燐鉍層中のウラン含有量¹⁾ (0.005 ~ 0.03 %) に較べても著しく大きく、また火成源の燐灰石一例例えばアメリカ合衆国ニュ

第2表 燐灰石のX線粉末回折像
X-ray powder diffraction data for apatites

1		2			3		
I	d(Å)obs.	d(Å)calc.	hkl	d(Å)	I	I	
40	3.45	3.45	002	3.432	2	3.431	2
20	3.18	3.17	102			3.157	0.5
15	3.06	3.06	120, 210	3.060	3	3.044	2
100	2.793	2.795	121, 211	2.798	10	2.765	10
			112	2.769	4		
50	2.697	2.696	300	2.702	6	2.683	7
25	2.623	2.622	202	2.616	3	2.618	4
			301	2.517	0.5	2.508	0.5
			122, 212	2.289	0.5	2.277	1
			130, 310	2.248	2	2.238	3
			131, 311	2.135	1	2.127	2
5	2.060	2.061	113	2.057	1	2.060	1
			203	2.001	0.5	1.996	1
20	1.933	1.933	222	1.937	3	1.928	3
20	1.878	1.880	132, 312	1.883	1	1.876	1
30	1.835	1.836	123, 213	1.838	6	1.835	3
15	1.791	1.792	231, 321	1.795	3	1.788	2
15	1.765	1.765	140, 410	1.769	3	1.762	2
15	1.744	1.744	402	1.745	3	1.740	2
25	1.722	1.723	004	1.720	3	1.720	2
			232, 322	1.637	1	1.631	0.5
			133, 313	1.605	0.5	1.601	0.5
			240, 420	1.533	0.5	1.525	0.5
5	1.517	1.518	331	1.521	0.5	1.515	0.5
5	1.498	1.501	124, 214	1.498	1	1.496	0.5
5	1.464	1.464	502	1.468	2	1.462	1

- 1: Carbonate-fluorapatite, Nakajō-machi, Niigata Pref. Diffractometer (Geigerflex), CuK α radiation with Ni filter. 30kV-15mA, a₀=9.34 Å c₀=6.89 Å
- 2: Fluorapatite, given by D. McConnell (Am. Min., v. 23, p. 8, 1938). a₀=9.36 Å c₀=6.88 Å
- 3: Francolite, given by D. McConnell (Am. Min., v. 23, p. 8, 1938). a₀=9.34 Å c₀=6.88 Å

ーヨーク州 Mineville の高温交代磁鉄鉱床中の燐灰石中の 0.026 % U²³²—と較べても著しく大きい。

燐灰石を単体分離するためにプロロフォルムを使用した。石英をつねに含み分離は不可能であった。X線粉末回折像は H-2-3 をプロロフォルムで処理した重い部分について得られた。第2表はその結果で D. McConnell³⁾ により与えられた fluorapatite および francolite とが比較のために示されている。中条産のものについては a₀=9.34 Å, c₀=6.89 Å が得られた。

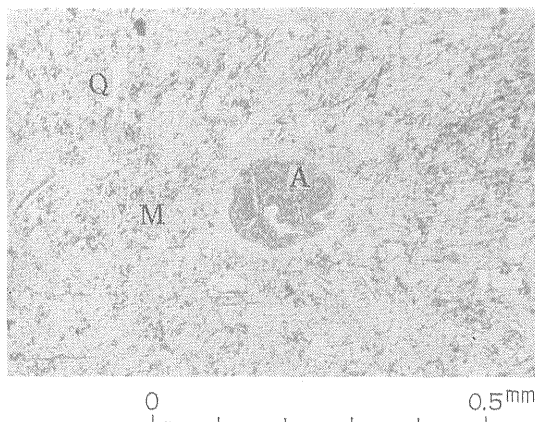
燐灰石がどの種類であるかは、純粋に分離して、化学組成を明らかにしなければ決定できないが、第1表からおおよその推定は可能である。すなわち、F, Cl, CO₂ から F>CO₂ または Cl であるから fluorapatite の一種であることがわかるが、H-2-1 および 2 の F の量はほぼ P₂O₅ の量に比例しており、もし純粋の燐灰石とすると、5~6%の F を含有している。同じように、CO₂ も 2~3%含有されていることが推定される。したがって carbonate-fluorapatite⁴⁾ または francolite³⁾ と呼ぶべきもので、X線粉末回折像および a₀ および c₀ の値からも妥当なところである。

ウランの分布状態を調べるために、研磨薄片について接触法により α 飛跡の分布を研究した。測定結果は次のとおりである。

試料番号	露出時間	測定T α	測定面積	測定 α 飛跡
H-3-4	20日3時間	0.067	8.24×10cm ²	966
	3 35日21時間	0.049	9.62×10cm ²	1474
	2 104日5時間	0.025	"	2150

α 飛跡の分布は全くランダムな分布を示し、特定の点源に集中するものは全く認められない。そして α 飛跡は薄片の全体から一様に放出されたように見え、図版3のように顕微鏡下では細粒な物質から大部分がでてくる。化学分析結果からウランは主として燐灰石中に含まれていることが明らかなので、顕微鏡では識別はできないが、燐灰石は細粒部に散在しており、しかもこの細粒部に高品位部では 40% 以上も含まれていることが推定される。

この燐灰石に fluorapatite の化学組成 [Ca(PO₄)₃F] 比重 3.14 を与えて、 α 線の permeability (ϕ)⁶⁾ を算出すると、 $\phi=5.1$ となる。したがって T α とウラン含有量との関係は H. Yagoda が与えた T $\alpha = \phi(25.73 U + 7.80 U)$ から、T $\alpha = 1.31U$ (U はウラン含有量を重量%であらわした量) となる。



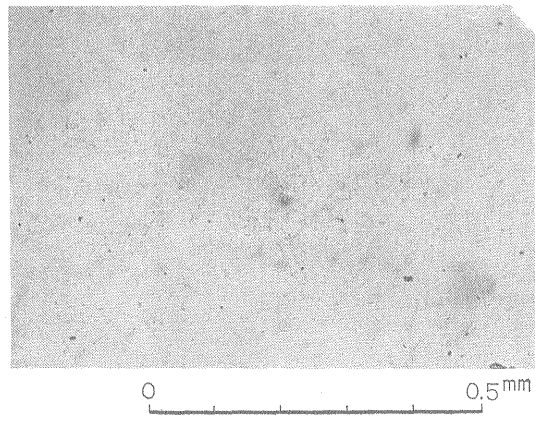
図版 2 含ウランノジュール (H-3-2) の透過顕微鏡写真
Photomicrograph of the uraniumiferous nodule (H-3-2)

A: 燐灰石 Apatite
Q: 石英 Quartz
M: 細粒の燐灰石を主とする基地 Matrix mainly composed of very fine-grained apatite
Open nicol

第1表に示された H-2-4, 3, 2 と T_α を測定した H-3-4, 3, 2 とは、ほぼ同じ部分であるから、ウラン含有量も同一とすると、測定された T_α から算出されるウランの含有量は化学分析値の $\frac{2}{3} \sim \frac{1}{3}$ となる。このことはこれらの試料が放射平衡していないことが大部分の原因で、一部の原因は研磨薄片が燐灰石中の Ra C' の飛跡の長さ (約 36μ) よりも薄いことによるものと推定される。

α 飛跡の分布密度の濃淡は識別することは非常に困難であるが、濃集部分が比較的大きい面積を占める場合にかろうじて認めることができる。このような場合に、濃集部分に対応するものはすでに述べたように小球状の燐灰石のうち、その径が大きいものである。図版2は長径 170μ に及ぶ燐灰石を示しており、図版3は図版2に対応する α 線の分布を示している。図版3の中心部にはやや濃集した α 飛跡群が見られ、これは図版2の燐灰石に対応している。

H-3-2 で2個の濃集部で T_α を測定した結果 $T_\alpha = 0.08$ であり、全体の T_α 値よりも大きい値を示し、このことはウランが確実に燐灰石中に含有されていることを示す直接の証拠である。また、この部分の化学分析値は $0.060\% \text{ U}_3\text{O}_8$ であり、 T_α 値が 0.025 であるから $T_\alpha = 0.08$ は $\text{U}_3\text{O}_8 = 0.18\%$ に相当する。すでに述べたように燐酸とウランの含有量から推定されるこの試料中の燐灰石に含まれるウランは $0.22\% \text{ U}_3\text{O}_8$ であるから、 T_α の測定条件を考慮すると相当よい一致をしているといわねばならない。



図版 3 図版2に対応するオートラジオグラフ (露出時間104日5時間) 中央部の燐灰石に対応する部分の α 飛跡の分布濃度は基地の部分より大きい。

Photomicrograph of autoradiograph corresponding to Plate 2 (Exposure time: 104 days and 5 hours) The central part has more concentrated alpha tracks than those of the matrix.

4. むすび

含ウランノジュールのウラン含有量は局部的には $0.16\% \text{ U}_3\text{O}_8$ に達し、ウランはほとんどすべてが carbonate-fluorapatite 中に含まれており、従来の研究⁷⁾⁸⁾ から Ca を置換して存在しているものと考えられる。燐灰石はその一部は微細な集合体からなる径 200μ に達する球状を呈するが、大部分は微細な粒をなして散在する。燐灰石には化学分析結果から最大 $0.33\% \text{ U}_3\text{O}_8$ 程度のウランを含んでいることが推定され、他に例を見ないほど多量のウラン¹⁾²⁾⁸⁾ を含んでいる。

日本では中新世の燐鉍の産出が能登半島で知られているが⁹⁾、ウランを含有しているかどうかは不明である。したがって中条産のものは日本でただ一つの含ウラン燐鉍といえることができる。燐鉍中にウランが含まれている例はアメリカ合衆国や北アフリカのものがあつて古くから有名であり、その点では同様な現象であり、学術上興味をひくものであるが、たつた4個のノジュールが発見されたにすぎないので、経済的な価値があるものとは考えられない。

(昭和34年7月調査)

文 献

- 1) McKelvey, V. E. : Uranium in phosphate rock, U. S. G. S. Prof. Paper 300, p. 477~482, 1956
- 2) McKeown, F. A. & Klemic, H. : Rare-earth-bearing apatite in Mineville, Essex

- County, New York, U. S. G. S. Bull., 1046-B, p. 9~23, 1956
- 3) McConnell, D. : A structural investigation of the isomorphism of the apatite group, Am. Min., Vol. 23, p. 1~19, 1938
 - 4) Martin, G. W. : Mineralogy of phosphate oolites, Econ. Geol., Vol. 53, p. 1046~1049, 1958
 - 5) Altschuler, Z. S., Cisney, E. A. & Barlow, I. H. : X-ray evidence of the nature of carbonate-fluorapatite, Geol. Soc. America, Bull., Vol. 63, p. 1230~1231, 1952
 - 6) Yagoda, H. : Radioactive measurements with nuclear emulsions, John Wiley and Sons Inc., New York, 1949
 - 7) McConnell, D. : Radioactivity in phosphatic sediments, Econ. Geol., Vol. 48, p. 147~148, 1953
 - 8) Altschuler, Z. S., Clarke, R. S. Jr., & Young, E. J. : Uranium in apatite, Am. Min. Vol. 40, p. 308, 1955
 - 9) Imai, H. & Yamadera, H. : The peculiar phosphate deposits in the Noto Peninsula, Japan, 地質学雑誌, Vol. 58, p. 79~92, 1952