

低地の古期泥炭沼沢地におけるウランの濃集条件*

A. K. LISITSIN, A. I. KRUGLOV,
V. M. PANTELEEV, V. D. SIDELNIKOVA

矢部 之男 訳

泥炭へのウランの濃集問題を研究する場合には、植物の生存中におけるその濃集の可能性や泥炭の成分による収着の可能性を検討するのが通例である。泥炭層へウランが定着する場合の還元作用の役割は、文献をみる限りでは、ほとんど検討されていない。ただ、P. F. アンドレーエフと A. P. チュマチェンコ (1964) の研究で、泥炭成分の差異によるウランの還元作用について、実験的研究の成果が述べられているに過ぎない。彼らの研究データによれば、ウランの抽出は溶液の酸化・還元ポテンシャルの本質的な変化がなくても生じ、アルコール基、カルボニル基、およびカルボキシル基の関与による有機ウラン錯体内での固相表面における還元作用として説明されている。

A. V. カチエノフ、その他 (1965) は、泥炭沼沢地中へのウランの定着を収着と還元との共同作用として説明している。その後のこれら著者の見解では、最も安定したウランと有機物の関係が原因である、としている。

植物・泥炭生成物の生存中に生ずるようなウランの濃集は、生物が原因となる作用では生じない、という事実が多くの研究者達によって証明されているので、現在ではすでに、このような見解を容認することはできない。

通常、泥炭中へのウランの濃集は、収着が最も重要な役割を果たしている。この点については、S. M. マイスカヤ、その他 (1956)、E. V. ロジュコーワ、その他 (1959)、および A. サライ (1959)、により行なわれた研究が最もよく知られている。

A. サライの研究によれば、泥炭によるウランの定着はフミン酸との陽イオン交換で生ずる。すなわち、この作用は、ウランの植物遺骸や生物源岩への初生的富化を左右するが、その際のウラン対植物遺骸・生物源岩の比は 1 : 10000 である。

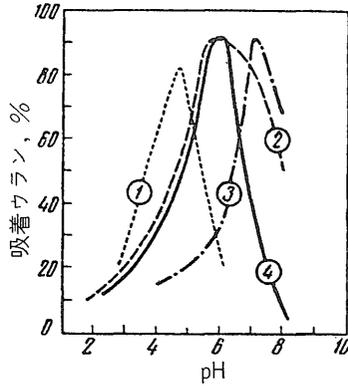
筆者は、酸素に乏しい環境で pH が 3 ないし 6 の場合には、フミン酸が存在していなければならない、ということに注目している。

E. V. ロジュコーワ、その他の見解によれば、泥炭沼沢地を涵養し、溶存ウランを搬入する自由地下水は、泥炭沼沢地における弱酸性条件 (pH=5.5-6.0) 下で、ウランに対して大きな収着能をもつ腐植物質や植物性物質上にウランを沈殿させる。彼女らのデータによれば、ウランが酸化鉱物の形態へと転換するのは、還元条件下で泥炭が褐炭へと転換する過程で生ずる。褐炭から瀝青炭へとウランが移行する際にみられる石炭の実面積の減少が、その後におけるウランの酸化化合物の生成を促進する。

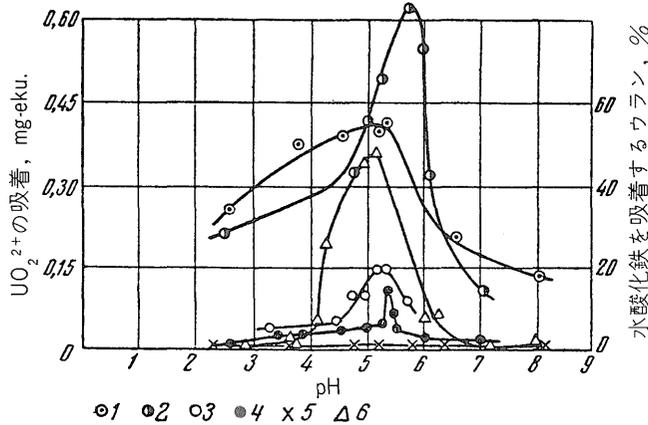
S. M. マンスカヤ、その他は、泥炭沼沢地でのウランの定着では、フルボ酸が重要である、としている。

実験結果からみると、泥炭の成分によるウランの最大収着は弱酸性領域において生ずる、ということが明らかである (第 1 図および第 2 図)。中性環境 (最大 pH=7) で炭酸塩溶液か

*A. K. Лисин, А. И. Круглов, В. М. Пантелеев & В. Д. Сидельникова : Условия Накопления Урана в Низинных Старичных Торфяниках, Литология и Полезные Ископаемые, no. 3, p. 103~116, 1967



第 1 図 泥炭成分の違いによるウランの吸着と溶液の pH 変化との関係 (マンスカヤ, その他, (1956) のデータを併用) UO_2SO_4 溶液-硫酸ウラニルから: 1-アルカリ抽出物(フミン酸塩とフルボ酸塩による), 2-フミン酸, 3-フルボ酸, ウラニルの炭酸塩- $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 溶液から: 4-フルボ酸。



第 2 図 ウランの吸着と溶液の pH 変化との関係

1. 褐炭, 2. フミン酸から酸化・遊離される褐炭, 3. フミン酸, 4. 酸化褐炭, 5. コークス炭,
6. 水酸化鉄, 1~5. E. V. ロジュコワ, その他 (1959) による, 6. I. E. スタリク, その他 (1958) による。

ら硫酸ウラニルを収着しうるフルボ酸は、弱酸性環境 (最大 $\text{pH}=6$) 下では完全にウランを抽出する。第 1 図と第 2 図から明らかなように、酸性溶液の pH が上昇すると、ウランの収着が増大し始め、各溶剤に対して pH がいろいろな値になると最大に達するが、やがて著しく減少する。ロジュコワ, その他 (1959) は、この現象を溶剤の界面動電位の変動量としてとらえている。吸着値は界面動電位が最大になるとともに低下する。著者らは、電位値の低下と、負の等電荷領域では収着されない負に荷電した炭酸ウラニル錯体の濃集とに関連づけている。ウランの最大収着値が炭酸塩溶液中では、フルボ酸によって $\text{pH} 7$ から 6 まで低下させられるということは、S. M. マンスカヤ, その他 (1959) の硫酸による実験と比較して、 $\text{pH} \sim 6$ で分解する炭酸ウラニル錯体の安定性とも一致する。したがって、泥炭の成分は、大部分の天然の溶剤のように、正荷電のウランイオンを収着する能力をもっており、溶液中に存在するウランを負に荷電した炭酸ウラニル錯体としては収着しえない。このようなわけで、泥炭沼沢地へウランが濃集する際に果たす収着の相対的な役割は、まず第一に、泥炭沼沢地水に存在するウ

ランの形態を左右することにあるという結論がきわめて重要になるはずである。

上述の研究は実験室内で行なわれたものである。含ウラン泥炭沼沢地を地質学的に研究する際には、主として、母岩における鉱化作用とそれらとの関係、ならびにバックグラウンド水からの含ウラン泥炭の生成の可能性が注目された (モイセンコ, 1959; Armands, Landergren, 1960)。泥炭中のウランの起源は正しく地下水にあると考えられる。しかしながら、含ウラン泥炭の水理地球化学的環境に関する知識は、断片的であって、ウランの濃集条件に対して証拠となるような特徴として利用しえない程度のものである。

泥炭沼沢地の水理地球化学的環境

われわれは研究対象を選ぶ場合に、泥炭中へのウラン富化が鉱物質の著しい供給によって生じたはずである、という観点に基づいて行なった。低地泥炭のウランによる富化の強度は、涵養地下水のウラン含量の増大に伴って高まるはずである。ウランのバックグラウンド濃度の高まりは、水の水理化学的累帯性に伴い、また気候の乾燥化に応じて発達する (ゲルマーノフおよびその他, 1959), という理由から、われわれは研究対象として南部低地の含ウラン泥炭沼沢地を選んだ。

研究対象とした含ウラン泥炭層は、黒色泥炭化粘土およびロームと互層する分解度の異なるアン・スゲ遺体泥炭で、諸所に薄い明灰色グライ土壌をはさんでいる。純粋な鉱物質のはさみと本来の泥炭 (高灰分で、最低灰分 16%) との間にある、さまざまな程度に泥炭化した地層は、絶えず γ 線を出している。上述の泥炭層の構造にみられる特性は、湖・沼沢地成層のそれと似ているが、典型的な腐泥層は認められない。

泥炭層は燐含量 (0.11%以下) が低く、硫黄含量 (1.5%以上で、時に 4%) が著しく高い、ということが注目される。泥炭中ではウランの含量も $10^{-4}\%$ から $10^{-1}\%$ と変化し、粘土質のはさみでのウラン含量は $10^{-4}\%$ であるが、泥炭化したものでは $10^{-3}\%$ まで上昇している。成熟したアンの茎の風乾試料のウラン含量は $2 \cdot 10^{-6}\%$ 以下である。含ウラン泥炭試料中のラジウムは実際上全く存在しない、ということが特徴的である。含ウラン泥炭の分光分析によって、次の諸元素の存在を確認した (%) : Cr, Mo, As, Cu, Zn, Ti, V は $10^{-1} \sim 10^{-2}$, Sc, Pb, Nb, Ga, Co, Ni は 10^{-3} , Be は 10^{-4} 。

沖積累層の河床相に含まれる水は、研究した泥炭のかんがいと鉱化に対し重大な意義をもっている。黄褐色ないしは水酸化鉄色を呈する砂は、場所によっては、はっきりとした接触関係も、あるいは灰色化の様相もなく泥炭の下に直接累重しているのが特徴である。

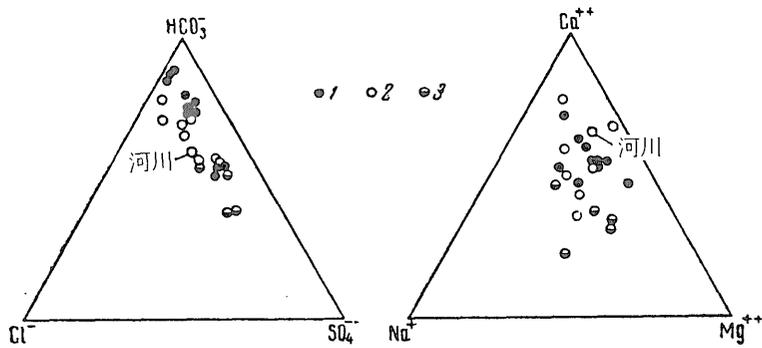
研究した泥炭層の近辺や、隣接する自由地下水の流れの上流側に分布する類似の泥炭層付近では、泥炭を貫いている湧泉のグリフォン^{注1)}がある。したがって、泥炭沼沢地は母岩と比較すると透水性が低く、局所的な水位の上昇をもたらす、その水理地質学的条件によっては、被圧水涵養層にも自由水涵養層にもなりうる。

泥炭層と母岩中の水は淡水性で、全体として鉱物質は 0.3~0.7 g/l 含まれている。化学組成上、それらは本質的には水和炭酸塩質および硫酸塩・水和炭酸塩質で、カルシウム分が卓越し、マグネシウムとナトリウムを相当に含んでいる (第3図)。

研究地域における水の酸性・アルカリ性および酸化・還元平衡の状態は、相当に変化する (第4図)。泥炭沼沢地の涵養水は、Eh が +260~+440 mV という高いプラスの値で特徴づけられ、弱アルカリ性環境 (pH 7.6~7.8) である。これらの水には、1 l 当たり 1 mg 程度の溶存酸素が含まれている。

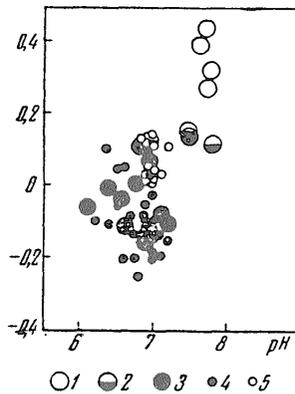
泥炭沼沢地域での Eh 値は +200 から -300 mV の間を上下するが、負の値を示すことが多い。含ウラン泥炭沼沢地層の pH 値は、7 より幾分低い場合が多いが、7.2 から 6.1 の間を上

注1) 含水層からの地下水の出口となるところで、地下水流が集中していると湧泉群となる所 (ソ連地質学辞典による)



第3図 地下水の鈣化作用の特性

1. 泥炭沼沢地水, 2. 母層沖積層中の水, 3. 上位面段丘の水 (沖積—洪積統より上の)



第4図 間隙溶液と密封した水を抽出した試料中の酸・アルカリならびに酸化・還元平衡状態

水試料: 1. 泥炭沼沢地を涵養する沖積層中の水試料, 2. 上位の沖積・洪積世段丘中の水試料, 3. 泥炭沼沢地中の水試料。間隙溶液, 4. 泥炭および泥炭化粘土中のもの, 5. 灰色粘土 (グライ) 中のもの

下する。最低の Eh 値は排水トレンチ壁の泥炭沼沢地層で認められた (第1表)。最低 Eh 値 (pH 6.7 の場合, -297 mV 以下) は泥質物で充填された泥炭でみられた。0 より幾分低い値の場合, 6 に近い pH 値をもつ最も酸性の水は, 上部のわずかに分解された泥炭 (泥炭源層近くの) に特徴的である。

低い負の Eh 値をもつ水では, 硫化水素の濃度は最大 10 mg/l である。最も酸性の水では, 高い炭酸ガス含量 ($\Sigma \text{H}_2\text{S} = 4 \text{ mg/l}$ の場合, $\text{CO}_2 = 41 \text{ mg/l}$ 以上) が認められた。

興味深いことには, 泥炭沼沢地に挾在する鈳物質のはさみは高い Eh 値を示し, 平均して $+80 \text{ mV}$ である。

含ウラン泥炭沼沢地層にみられる Eh と pH 値の変動は, 各地域の物理化学的条件の違いを反映しており, ある程度, これらの地層で進行中の後生作用の強さを表わしている。

水のウラン含量は $1 \mu\text{g}$ ないし数 $10 \mu\text{g}$ の範囲で変化し, 時に 1 l 当たり数 $100 \mu\text{g}$ になることがある。未封入テストの場合, 最高のウラン含量はウラン含有地域の泥炭沼沢地水で認められている。研究地域は全体として高ウラン含量を示し, 放射水理学的異常として識別される。

泥炭沼沢地水の モリブデン含量もまた高く, 8 ないし 10 mg/l を上下している。水中のモリブデン含量の分布は, ウランのそれよりも均一である。水の中でのこれらの元素においては依存関係は存在しない。

低地の古期泥炭沼沢地におけるウランの濃集条件 (矢部之男訳)

第 1 表 含ウラン泥炭沼沢地の Eh と pH 値

(地層累重順での測定)

地層	Eh, mV			pH			°C	灰分 %	測点
	測定数	変化範囲	平均値	測定数	変化範囲	平均値			
アシ・スゲ	5	-83-(-132)	-116	6	6.9-7.1	6.95	20	40	トレンチ
起源泥炭	4	-125-(-150)	-144	3	6.9-7.1	7.05	17	25	〃
黒色なら	6	-50-(-250)	-135	6	6.8-6.9	6.87	17	68	〃
びに斑点状	6	-140-(-200)	-180	6	6.6-6.9	6.8	20	83	〃
(黒・灰色)	18	-20-(-168)	-120	3	6.9-7.1	7.0	18	-	〃
泥炭化粘土	17	+82-(-203)	-82	11	6.25-7.2	6.8	20	-	〃
およびロー	17	-5-(-200)	-77	-	-	-	23	-	〃
ム	9	+70-(+25)	+51	1	6.5	6.5	17	-	〃
	24	-17-(-297)	-153	7	6.6-6.8	6.7	22	75	立坑
	17	+135-(+85)	+119	1	6.35	6.35	22	83	〃
	47	+200-(-170)	+61	1	6.7	6.7	20	64	〃
明灰色粘土 (グライ)	12	+129-(+7)	+80	11	5.8-7.2	6.85	20	-	トレンチ

水の放射能は事実上存在せず、その含量は $1 \cdot 10^{-12}$ g/l である。このようなタイプの水での弗素量は 0.3 ないし 2.4 mg/l であり、量的には普通の水と同じである。水中の鉄濃度は 1 mg/l 以下で、おそらくは中性に近い環境がこの原因となっているのであろうが、低 Eh 値の水では硫化水素が含まれているのであろう。鉄の移動した痕と思われるものは、明灰色粘土と泥炭化岩類との接触部においてのみみられるが、そこではわずかにしみでた水が、斑点によって水酸化鉄の滴下を物語っている。

水の乾燥残渣試料の分光分析によって、次の諸元素が定量検出された (%)。Cr, Sr, Ba は $10^{-1} \sim 10^{-2}$; Mn, Pb, Sn, V, Zr は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ であるが、試料によっては Cu, N, Ga (10^{-3} %) を含んでいる。

泥炭中のウランの濃集条件

現世堆積層は物理化学的に平衡関係にあるのが特徴であるが、天然の条件が乱れると急速に変化する。このような場合にその水質を試験しようと試みる際には、自然の条件をそこなわないような方法が特に必要である。まず第一に、このような条件下では、試料の厳密な分離が要求される。水の不安定成分、例えば、いろいろなイオン価の鉄、Eh や pH 値を決定する場合に当然不可欠なことである。このような配慮は、含ウラン懸濁物の混入が起りうるような水のウラン含量を定量する際には、当然の処置である。水に通気性があると、ウランの酸化がうながされ、より溶解される。混濁物を含まない含ウラン泥炭を分離することは、實際上、ほとんど困難なので、水の分析については厳密に分離した試料中の混濁物を完全に沈殿させた後に行なう必要がある。このような試料については、野外実験室で Eh の測定を行なうようなパッキング法が推奨される (リシツイン, 1963)。

水中のウラン含量値に影響をおよぼす水の通気性は、厳密に分離された上澄みの水と空気の流入時にろ過された水のウラン定量値を比較するとはっきりする。第 2 表から明らかのように、濁ろ過後のウラン含量は、若干の試料においては、始めの含量から 200~300 % ないしそれ

第 2 表 泥炭沼沢地水中のウランの存在形態の定量結果

試料番号	水理地質的條件	試水の物理的特性	水理化学的媒体				式水のウラン含量, mkg/l									初めのウラン含量からの%	フミン酸塩を考慮しない場合の UO ₂ (固体) と平衡の Eh	UO ₂ (固体) との平衡から計算したウラニルのフミン酸塩	mkg/l 初めのウラニルのフミン酸塩からの%
			化学組成式	Eh, mV	pH	t, °C	量の始め	加水分解後の含量 (弱通気)	加水分解後の含量 (最大通気)	コロイド形態 (セロファンで残留する)	有機物との化合物 (有機溶媒による抽出)	無機添加物と有機酸をもつ錯イオン	UO ₂ OH ⁺	UO ₂ (CO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ ²⁻	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻				
21	排水用トレンチ中の湧泉, 泥炭沼沢地下の淡黄色砂からの水	透明で懸濁物を含まず	$M_{0.3}^{0.098} \frac{HCO_3^+ Cl_{16}}{Ca_{64} Mg_{52}}$	+440	7.72	14	$\frac{10}{100}$	$\frac{10}{100}$	$\frac{10}{100}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{10}{100}$	$\frac{0.6}{6}$	$\frac{8.7}{87}$	$\frac{0.7}{7}$	-125			
32	泥炭沼沢地縁部の湧泉, 淡黄色細粒砂からの水	同上	$M_{0.33}^{0.010} \frac{HCO_3^+ SO_4^+ Cl_{15}}{Ca_{52} Mg_{38} Na_{15}}$	+380	7.66	14	$\frac{13}{100}$	$\frac{13}{100}$	$\frac{13}{100}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{13}{100}$	$\frac{1.2}{9}$	$\frac{11}{85}$	$\frac{0.8}{6}$	-125			
18	深さ 3 m の井戸, 水面までの深さ 1 m, 含水泥炭化ロームおよび灰色細粒砂	透明だが, ビールボンの底と側壁には灰色沈殿物がみられる。	$M_{0.64}^{0.017} \frac{HCO_3^+ SO_4^+}{Ca_{51} Mg_{31} Na_{17}}$	-110	7.25	20	$\frac{146}{100}$	$\frac{152}{104}$	$\frac{230}{226}$	$\frac{10}{\sim 7}$ (懸濁可能)	$\frac{41}{28}$	$\frac{105}{72}$	$\frac{5}{3}$ (1.3) (0.9)	$\frac{96}{65}$ (26) (18)	$\frac{6}{4}$ (1.7) (1.1)	-89		$\frac{76}{52}$	

25	深さ1.4mの立坑, 水面までの深さ0.5m, 黒色泥炭化ロームで水を含む	透明だが, 底には懸濁物の沈殿がみられる	$M_{0.55}^{0.015} \frac{HCO_{73}^3 SO_{19}^4}{Ca_{53} Mg_{30} Na_{17}}$	+5	6.75	19	$\frac{132}{100}$	$\frac{132}{100}$	$\frac{132}{100}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{46}{35}$	$\frac{86}{65}$	$\frac{18}{14}$	$\frac{67}{50}$	$\frac{1}{1}$	-57	
22	深さ1.3mの立坑, 水面までの深さ0.6m, 黒色のアシ・スゲ泥炭で水を含む	透明だが, 底には灰色沈殿物がみられる	$M_{0.6}^{0.016} \frac{HCO_{88}^3}{Ca_{51} Na_{29} Mg_{21}}$	-82	7.10	20	$\frac{800}{100}$	$\frac{800}{100}$	$\frac{925}{115}$	$\frac{30}{4}$	$\frac{314}{39}$	$\frac{486}{61}$	$\frac{32}{4}$	$\frac{446}{56}$	$\frac{8}{1}$	-61	$\frac{377}{47.2}$
													$\frac{(8)}{(1.0)}$	$\frac{(99)}{(12.4)}$	$\frac{(2)}{(0.1)}$		
31	深さ1.5mの立坑, 水面までの深さ0.8m, 褐色および黒色のアシ・スゲ泥炭で水を含む	乳白光を呈し, 底には灰色沈殿物がみられる	$M_{0.55}^{0.010} \frac{HCO_{75}^3 SO_{17}^4}{Ca_{51} Mg_{36} Na_{13}}$	-10	6.24	20	$\frac{43}{100}$	$\frac{43}{100}$	$\frac{94}{219}$	$\frac{9}{22}$	$\frac{23}{53}$	$\frac{20}{47}$	$\frac{8}{20}$	$\frac{12}{27}$	$\frac{0}{0}$	-45	
30	深さ1.5mの井戸水面までの深さ0.5m, 黒色のアシ・スゲ泥炭で水を含む	同上	$M_{0.47}^{0.012} \frac{HCO_{77}^3 SO_{16}^4}{Ca_{59} Mg_{28} Na_{13}}$	-33	6.57	20	$\frac{32}{100}$	$\frac{42}{131}$	$\frac{130}{406}$	$\frac{13}{40}$	$\frac{13}{40}$	$\frac{19}{60}$	$\frac{7}{23}$	$\frac{12}{37}$	$\frac{0}{0}$	-66	
17	深さ1.5mの井戸, 水面までの深さ0.5m, アシ・スゲ泥炭を貫いている	同上	$M_{0.4}^{0.012} \frac{HCO_{89}^3}{Ca_{55} Mg_{34} Na_{11}}$	-122	6.71	20	$\frac{42}{100}$	$\frac{54}{129}$	$\frac{134}{319}$	$\frac{18}{43}$	$\frac{18}{43}$	$\frac{24}{57}$	$\frac{5}{12}$	$\frac{17}{39}$	$\frac{2}{5}$	-82	$\frac{\sim 24}{\sim 57}$
													$\frac{(0)}{(0)}$	$\frac{(0.2)}{(0.46)}$	$\frac{(0)}{(0)}$		

以上も増加した。と同時に、通気の影響が著しいということは、泥炭沼沢地水のウラン含量が酸化・還元環境の変化に強く左右される事実で示される。

ウランの存在形態をさめるのに、われわれは実験法と計算法を併用した。含ウラン懸濁物については、水が完全に浄化されるまで厳密に分離した試料を沈殿させるという方法で分離した。コロイド状で存在するウランの形態に関しては、M. N. ヤコフレーワとM. A. シュルシャリーナ (1959) の野外でのセロファン透析法で定量した。水中でのウランの存在形態には無関係なクロロフォルム、イソブチルアルコール、ジエチルエーテルおよびベンゼン等量混和抽出法によって、有機物と化合しているウランの分離を行なった。溶剤で抽出した有機ウラン化合物の全量は、抽出剤による処理前後の水の金属濃度差によって定量した。抽出後に残留している水中の主なウランの形態相互間の定量比は、水の化学分析で定量した条件での主要なイオン形態の不安定定数方程式の同時決定という方法で算出した (A. リンツィン, 1962)。ウラン定量値の精度をあげるため、発色剤-111 を用いた光電比色計 F E K - M による比色法によって分析を行なった。

第2表に示した研究結果からみると、水中のウランの存在形態比は試料分離の場に左右されて変化している。

コロイド形態のウランはどこにでも存在しているのではなく、個々の試料中でその量はウラン総量の 50 % に達している。コロイド形態のウランは泥炭から直接回収した水の中にみられる。乳光色を呈するのがそれらの特徴である。乳光色を示さない透明な水では、含ウランコロイドを含んでいない (分析誤差の範囲で数%以下は含まれている)。

研究した泥炭沼沢地域では、全ての試料に有機溶剤で抽出されるウランが存在している。この場合には、ウラン量は溶存ウランの 1/4 から 1/2 である (28~53%)。有機物と化合しているウランの量は、通常、その存在形態としてコロイド状をなしていることが多い。したがって、有機物と結び付いているウラン・化合物の大部分は、イオン分散状態にある。

水溶性有機物の存在形態に関する研究は複雑な問題であり、この場合には特殊な方法を適用する必要がある。われわれは、E. L. ブィコーワ (ボゴモロフ, その他, 1961) が開発した毛管ルミネセンス法しか適用できないと考えた。定量結果は第3表に示す。これらの定量結果からみると、水溶性有機物は大部分が樹脂成分をもつ腐植質からなる。V. I. クズネツォフ (1962) によれば、有機溶剤で抽出されるウランは2型の化合物で示される。この2型の化合物が、炭素原子 20-25 以上を含んだ有機陽イオンと結び付いて錯陰イオンの生成を可能にする。このほか、イオンの特定の電荷を減少させる嫌熱水性有機物の添加で、“こんとん”としたウラニル陽イオンが抽出される。結局、陰イオンパートナーは相対的に重くなりえないのである。

有機溶剤での抽出後に残る水の中のウランは、無機添加物をもつ錯イオンからなり、おそらく、水によく溶けているある種のフミン酸のような有機酸の陰イオンをもつ錯イオンからなるのであろう。無機添加物と結び付いているウラニルイオンの定量比は、それらの不安定定数によって計算した。正に荷電したオキソ錯体の量は、個々の試料中では pH の低下に伴って、水中の全ウラン量の 20~23 % まで増大するが、初めのパーセントで測定される、ということがわかった。残りの部分 (37~38%) はジアクオジカルボナトウラニルで示され、二、三の試料では、トリカルボナトウラニルはわずかに 4~7% 以下である。

分解している草本型有機物が過剰な場合、抽出後にもウランの大部分が水中に残留するという事実から、ウラニルと炭酸塩イオンとの関係にみられる安定性が、水溶性有機物の抽出成分と少なからず関係している、と結論する。ウラニルとフミン酸の結合度がどの程度であるかについては、はっきりとしたデータはない。S. M. マンスカヤ, その他の実験データによれば、ウラニルと炭酸塩イオンとの関係は、ウラニルとフルボ酸とのそれよりも、より安定である (第1図参照)。

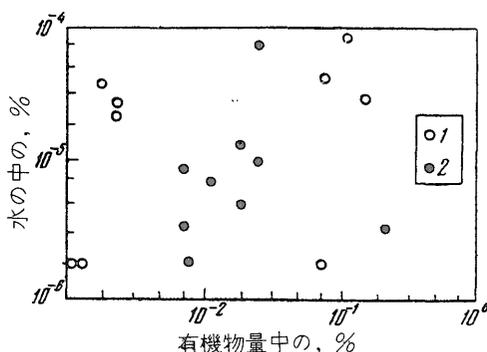
構造上簡単な有機酸 (乳酸, β -オキシプロピオン酸, α -オキシ酪酸) を伴うウラニル錯

第3表 水溶性有機物の組成

試料 番号	水 理 化 学 的 媒 体				ルミネセン ス・カラム の高さmm	抽剤のルミネセンス色			ルミネセンス・カラムから,%		
	化学組成式	Eh, mV	pH	t, °C		中性環境で のクロロフ オ ル ム	pH = 3 の 時のクロロ フ オ ル ム	pH = 3 の時 のイソプチ ル アル コ ー ル	中性樹脂	酸性樹脂	腐植質
12	$M_{1.2}^{0.03}$ $\frac{SO_{49}^4 HOC_{39}^3 Cl_{11}}{Mg_{46} Na_{33} Ca_{20}}$	+135	7.5	13	20	白 色	白 色	暗 褐 色	35	50	15
13	$M_{1.48}^{0.04}$ $\frac{SO_{57}^4 HCO_{38}^3 Cl_{15}}{Na_{41} Mg_{38} Ca_{22}}$	+145	7.5	13	16	白 色	帯黄白色	褐色およ び淡褐色	38	31	31
18	$M_{0.64}^{0.017}$ $\frac{HCO_{79}^3 SO_{12}^4}{Ca_{51} Mg_{31} Na_{17}}$	-110	7.2	20	12	黄 褐 色	白色およ びオレンジ色	黄色およ び褐色	25	33	42
14	$M_{0.7}^{0.02}$ $\frac{HCO_{59}^3 SO_{36}^4 Cl_{13}}{Ca_{47} Mg_{45}}$	- 65	6.1	18	16	白 色	白 色	暗褐色およ び淡黄色	25	19	56
25	$M_{0.55}^{0.015}$ $\frac{HCO_{78}^3 SO_{19}^4}{Ca_{53} Mg_{30} Na_{17}}$	+ 5	6.75	19	21	白 色	白色およ び淡黄色	褐色およ び黄色	43	19	38
22	$M_{0.6}^{0.016}$ $\frac{HCO_{88}^3}{Ca_{51} Na_{28} Mg_{21}}$	- 82	7.1	20	20	白 色	白 色	褐 色	40	15	45
30	$M_{0.47}^{0.012}$ $\frac{HCO_{77}^3 SO_{16}^4}{Ca_{59} Mg_{28} Na_{18}}$	- 33	6.6	20	16	白色およ び褐色	暗褐色およ び淡褐色	暗褐色およ び淡黄色 か で	31	25	44
31	$M_{0.35}^{0.010}$ $\frac{HCO_{76}^3 SO_{17}^4}{Ca_{51} Mg_{36} Na_{13}}$	- 10	6.4	22	29	白色およ び褐色	白色から 褐色まで	黄色から 褐色まで	24	14	62

体は、結合度が弱く、安定定数は $10^{+2} \sim 10^{+336}$ 以下である。したがって、ウラニル炭酸塩錯体は低地における泥炭沼沢地の有機物過剰の環境下でウラニルの挙動を左右する最も確かなものである、とみなしうる。

各地の泥炭沼沢地における浸透水は、おそらく、地層と平衡状態にあるとみられる。と考えれば、泥炭沼沢地におけるウランの吸着機構の場合、泥炭の有機物量と水中のウラン含量との間には、分配係数に応じて一定の関係があるはずである。このような場合 (第5図)、泥炭中の有機物と水との間のウランの分配は、等温度的な吸着を示さない。水の pH 値が同じでないのに、相関ダイアグラムにみられるこのような性格は、含ウラン層におけるウランの取着的濃集機構と合致しない。



第5図 泥炭中の有機物量と水中との間でのウランの分布
1. 立坑産試料, 2. 泥炭と水の重量比 1:10で48時間に抽出した含水抽出物

水中におけるウランの存在形態相互間の定量比は、地下水の全般的氈化度とその性質、水溶性有機物の量とその組成、および主として、pH 値で決定される水中の炭酸塩の濃度、炭酸塩の平衡状態に依存している。含ウラン泥炭沼沢地層 45 試料の平均 pH 値は 6.8 で、6.2 から 7.2 までの変化幅があった。含ウラン泥炭から抽出した水試料の pH 値もほぼ同じであることが確かめられた。含ウラン泥炭から抽出した水で pH がこの値の時には、正に荷電したオキシン錯体は水の全ウラン量の 5~15% であるが、最も酸性な水では 20~23% まで上昇している。条件がよい時だけ、このような状態のウランが泥炭によって吸着される。

外成条件におけるウランの濃集生成という問題を泥炭沼沢地にあてはめてみると、1つの過程として、酸化還元反応が考えられる。4価以下のウランが還元する際には、加水分解によって難溶性のウラン酸化物および水酸化物がもたらされる。

泥炭沼沢地水においては、無機添加物をもつ安定なウラニル錯体のうちでは、ジアクオジカルボナトウラニルが卓越する (第2表参照)。溶液中でのこのようなウランの存在形態と UO_2 (固体) との間の酸化還元平衡は、25°C、全圧 1 atm の場合、次式で示される。

$$Eh = -0.207 + 0.03 \lg \frac{UO_2 (CO_3)_2 (H_2O)_2^{2-}}{CO_3^{2-}}$$

上式により計算した平衡時の Eh 値は第2表に示す。この表から明らかなように、 UO_2 として泥炭沼沢地からウランが沈殿しうるのは、Eh が -0.125 から -0.045 の場合である。泥炭沼沢地の涵養水は UO_2 と平衡する Eh 値よりもはるかに高いことが特徴である。含ウラン泥炭からの抽出水でも、ある場合には平衡に近い Eh 値であるが、それでも 20~30 mV は低い。泥炭層中で測定した Eh 値が -0.25 V までさがり、時にはそれ以下になる、という事実も考慮すると、4価以下のウランの完全な還元はありうること、したがって、その場合には酸化物として泥炭中にウランが沈殿する、と結論しうる。

低地の古期泥炭沼沢地におけるウランの濃集条件 (矢部之男訳)

UO₂ (固体) と非平衡状態にある含ウラン泥炭中の水に、ウランが過剰に濃集していると思われる場合には、ある程度それを説明することが可能である。

1. 存在が確認されていない添加物を伴う溶液中での錯イオンの存在

有機溶剤では抽出されないある種のウラニルのフミン酸塩は、ウラニル関係では考慮されていない最もはっきりしたものである。フミン酸で飽和されている媒体中では、水溶性のウラニルのフミン酸塩は、それらの結合度が相対的に弱い場合、著しい役割を果しうる。測定した Eh 値から UO₂ と平衡しているジアクォシカルボナトウラニルの濃度を算出し、他の安定なイオン形態のものを適当量加えれば、溶液中に過剰に存在するウランを仮定的にウラニルのフミン酸塩に相当させうる。過飽和水に対するこのような換算結果は第2表に示す。ジアクォシカルボナトウラニルの平衡濃度の計算は次式により行なった。

$$\lg a_{\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2^{2-}} = \frac{\text{Eh}}{0.03} + 2\text{pH} + 2 \lg a_{\text{HCO}_3^-} - 13.6$$

第2表から明らかなように、泥炭沼沢地の“過飽和”水におけるウラニルのフミン酸塩は、全ウラン量の約半分と推定される。

このほか、4価ウランの準安定な錯イオンが存在する可能性がある。しかしながら、現在では、地下水におけるウランの原子価状態をはっきりと定量した例はなく、この研究はわれわれの将来にゆだねられた課題の一つである。

2. 沈殿酸化物と UO₂ との差異

外成ウラン鉱床産の初生鉱石鉱物として最も普通なのはウラニナイトと (U⁴⁺_{1-x}U⁶⁺_x) O₂+x 組成の黒色ウランである。UO₂ と非平衡の“過飽和”水は沈殿酸化物中で6価のウランが量的に多様である、ということで説明しうる。

実験室内でウランを4価の状態にまで還元すれば、加水分解が U(OH)₄ 沈殿物の沈降をもたらすが、4価になったときだけウランは UO₂ の酸化物に転化する。

平衡に関する計算は次式によったが：

$$\text{Eh} = -0.389 + 0.03 \lg \frac{a_{\text{UO}_2 (\text{CO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

通例この場合の、U(OH)₄ に対する泥炭沼沢地水の比は不飽和である、ということが示された。このような水から U(OH)₄ が沈殿するのは、Eh < -0.23 ~ -0.36、すなわち、研究した含ウラン鉱層中で明らかにされた最低の値をとる場合に可能である。したがって、還元によってウランが水から沈殿する場合には、UO₂ まではエネルギー的に有利な方法で生じ、最も著しい還元条件下でのみ U(OH)₄ として生じうる。

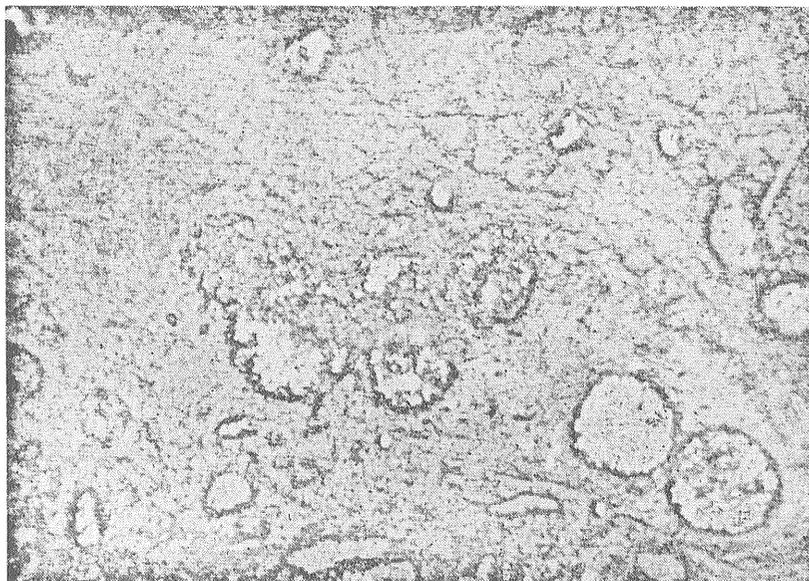
3. Eh 測定の不正確さ

水の Eh 値は密閉した電位差測定器中に設置した3つの白金電極で測定した。第2表に示した“過飽和”水の場合、個々の電極が示す不一致は 13~16 mV に達した。この場合の最も大きなずれは、3つのうちの1つの電極が示したものである。Eh 測定値の不正確さは、UO₂ (固体) と“過飽和”水との非平衡の程度を評価する際に考慮せねばならない。

さらに、計算に利用される始めの定数の不正確を注意する必要がある。この論文では、1960年までに出版された化合物およびイオンの等圧・等温電位値を基にしてえた式を用いている (A. K. リンチン, 1962)。溶液のイオン強度に対して A. K. パブコとコデンスカヤ (1960) が決定した炭酸ウラニル錯体についての最新の不安定定数を利用して、M. A. ステバーノフと N. P. ガルキン (1960) が決定した U(OH)₄ の溶解度積は 0.2 であり、UO₂ との平衡式での E° 値は -0.234 V、U(OH)₄ との平衡式では E° = 0.246 V であり、引用した平衡式におけるよりも、前者では 27 mV 低く後者では 143 mV 高い。新しい定数を利用した場合には含ウラン泥炭の実測 Eh 値と計算 Eh 値とはよりよい一致がみられる。

研究対象とした泥炭沼沢地試料にみられる特徴は、黄鉄鉱と白鉄鉱が存在することである。これらの鉱物は丸い結核を形成し、個々の結晶の粒径は 0.04 mm ないしそれ以下で、泥炭塊中に散点している。これらはしばしば母層の微構造に依じて小鎖状に伸びている (第6図)。

ここで注目せねばならぬことは、泥炭沼沢地の含ウラン鉱層では、一般的には鉄の二硫化物とは特徴的ではない。泥炭中の鉄鉱物としては、水酸化物、炭酸塩および加水燐酸塩が存在するのが通例である (チュレームノフ, 1949)。研究対象とした泥炭沼沢地水で硫化水素が、地層



第6図 高灰分泥炭沼沢地層における鉄の二硫化物(白色)の分泌。研磨片の拡大写真;×320

中で鉄の二硫化物としては存在することが、この含ウラン泥炭層にみられる特異な点である。したがって、硫酸塩の還元現象とそれに関連する二硫化物の生成は、含ウラン層中で生じつつある酸化還元反応のもう一つの証拠である。

マイクロラジオグラフィックな研磨面では、 α 粒子の軌跡が均一に分布しており、その中で放射能鉱物の分離生成はみられなかった。

この研究で用いた方法には上述のような制約や相対的な不完全さがあるけれども、上述の物質が形成されたのは、研究対象とした古期泥炭沼沢地においては、有機物が生化学的に酸化される時にウランが還元され、その濃集が生じたためである、と結論しうる。泥炭による収着という事実は、おそらく副次的意義しか有しないものであろう。収着過程が注目すべき役割を果すのは、 E_h がほとんどゼロでpHが6に近く、最も低いpH値で特徴づけられるような泥炭層付近でわずかに分解されている泥炭中においてのみであろう。このような時にだけ、収着過程による泥炭への初生的なウランの富化が生ずるのであろう。

A. V. カチェノフら(1965)は、泥炭によって水からウランが定着するのは、収着と還元の影響による、と考えているけれども、彼らの研究からは、多湿気候下では酸化・還元条件の影響が泥炭へのウランの富化原因となる、という結論を下さざるをえない。

世界における泥炭埋蔵量の大部分は、多湿地域の上流域にある泥炭沼沢地に賦存する。すでに述べたように、灰分元素は主として大気圏からこれらの泥炭沼沢地に降下するので、ごく高濃度になるまでウランがその中には濃集しえない。ウランの集積がありうると予測される低地の泥炭沼沢地は、レス地帯にも分布しているが、それよりは低湿度のレス・ステップ地帯およびステップ地帯により多く分布しているのが特徴である。

低地の泥炭沼沢地におけるウランの濃集条件は、涵養水中のウランのバックグランド含量の増大と有機物の生化学的酸化の強度に応じて、乾燥地域に向かう程良好となる。したがって、泥炭の生成と泥炭へのウランの濃集に対する条件は、逆の依存関係にある。この故に、泥炭にウランが濃集するという現象は広域的なものではなく、局部的なもので、互いに両立しえない要因がうまくかみあった時に発生する。極度に多湿な地域における泥炭のウラン包蔵性については、基盤の岩石にウランの源泉があるためと解するのが最も確からしい。乾燥地域にみられ

る泥炭化は、遷河 (transitional river) 流域や湖盆でしばしば生ずる異常な現象である。

泥炭沼沢地自体はさておき、研究対象としたウランの濃集機構は含炭層中のある種のウラン鉱床の生成とはっきりした関係をもっている。酸化・還元条件の影響が泥炭中へのウランの定着をもたらす原因となるという命題は、それらの古期類似物の形成条件を解明するにあたって考慮されねばならない。

文 献

- Андреев П. Ф., Чумаченко А. П. О процессах восстановления урана на природных органических веществах. Геохимия, № 1, 1964.
- Бабко А. К., Коденская В. С. Равновесия в растворе карбонатных комплексов уранила. Ж. неорг. химии, вып. 11, 1960.
- Богомолов Г. В. и др. Методическое руководство по гидрогеологическим, гидрохимическим и микробиологическим исследованиям для оценки перспектив нефтегазоносности недр. М., Гостоптехиздат, 1961.
- Германов А. И. и др. Некоторые закономерности распределения урана в подземных водах. Тр. 2-й Междунар. конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева), т. 3, Атомиздат, 1959.
- Коченов А. В., Зиновьев В. В., Ковалева С. А. Некоторые особенности процесса накопления урана в торфяниках. Геохимия, № 1, 1965.
- Кузнецов В. И. Химизм экстракционных процессов. В кн. «Экстракция». Сб. статей, вып. 2. Госатомиздат, 1962.
- Лисицин А. К. О формах нахождения урана в подземных водах и условиях его осаждения в виде UO_2 . Геохимия, № 9, 1962.
- Лисицин А. К. К характеристике среды при гидрогеохимических исследованиях. Геохимия, № 2, 1963.
- Мак-Клейн Л., Балвинкель Е., Хюггинс Дж. Химия карбонатных соединений урана. В кн. «Химия ядерного горючего», Атомиздат, 1956.
- Манская С. М., Дроздова Г. В., Емельянова М. П. Связывание урана гуминовыми кислотами и меланоидинами. Геохимия, № 4, 1956.
- Моисеенко У. Н. Изучение радиоактивности болот с целью поисков месторождений урана. Бюл. научн.-техн. информации (М-во геол. и охр. недр. СССР), № 3, 1959.
- Пичугин А. В. Водно-минеральное питание торфяных месторождений. В кн. «Химия и генезис твердых горючих ископаемых». Тр. 1-го Всес. совещания. Изд. АН СССР, 1953.
- Рожкова Е. В., Разумная Е. Г., Серебрякова М. Б., Щербак О. В. Роль сорбции в концентрации урана в осадочных породах. В кн.: Тр. 2-й Междунар. конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева), т. 3. Атомиздат, 1959.
- Салаи А. Значение гумуса в геохимическом обогащении урана. В кн.: Тр. 2-й Междунар. конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева), т. 8, Атомиздат, 1959.
- Старик И. Е., Старик Ф. Е., Аполлонова А. Н. Адсорбция микроколичеств урана гидроокисью железа и десорбция его карбонатным методом. Неорганическая химия, т. 3, вып. 1, 1958.
- Степанов М. А., Галкин Н. П. Производство растворимости гидроокиси четырехвалентного урана. Атомная энергия, № 9, вып. 4, 1960.
- Тюремнов С. Н. Торфяные месторождения и их разведка. Госэнергоиздат, 1949.
- Яковлева М. Н., Шуршалина М. А. О полевом методе определения форм переноса урана в природных водах. Радиохимия, № 4, 1959.
- Agmands G., Landergrén S. Geochemical prospecting for uranium in Northern Sweden. The enrichment of uranium and thorium deposits. Copenhagen, 1960.
- Crutchfield C. A., Jr. Mc Nab W. M., Hazell I. F. Complexes of uranyl ion with some simple organic acids. J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 24, 1962, 291—293.