

## 地層水等におけるウラン系列核種とコロイド挙動 —新潟・山形県境金丸地域における例— (コロイド特性把握の研究—その 2)

金井 豊<sup>1,\*</sup>・上岡 晃<sup>1</sup>・関 陽児<sup>1</sup>・奥澤康一<sup>1</sup>

Yutaka Kanai, Hikari Kamioka, Yoji Seki and Koichi Okuzawa (2010) Uranium series nuclides in groundwater and their colloidal behavior —A case study in Kanamaru area, Niigata and Yamagata Prefectures—(Study on elucidation and characterization of colloid (part 2)) *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 61 (7/8), p. 271-287, 14 figs, 7 tables.

**Abstract:** Uranium series nuclides and their colloidal behavior in groundwater and surface water in Kanamaru area, Niigata and Yamagata Prefectures were studied to elucidate and characterize their behavior in groundwater. Dissolved uranium concentration in granitic basement layer was higher than that in concentrated sedimentary layer although the U content in the latter layer was one order higher than that in the former layer. This may suggest that the U concentrated sedimentary layer adsorbs U rather than dissolves U, and the granitic basement layer dissolves U under dissolving environment. Most of water samples showed U-234/U-238 activity ratios >1, which means that U was dissolved into the groundwater. Several samples taken from subsurface in early stage after boring showed Th-230/U-234 activity ratios >1. As Th-230/U-234 activity ratios over 1 in solution are difficult to be achieved, these high activity ratios may be due to the presence of solid materials such as suspended and colloidal materials. Inclusion of mud and debris by boring, transportation and the colloid formation by the change of pH and Eh are also expected.

**Keywords:** uranium, uranium series nuclide, colloid, Kanamaru, groundwater

### 要 旨

地下水中のウラン系列核種とそのコロイド挙動等について検討するために、新潟・山形県境に位置する金丸地域において採取された地層水や地表水中のウラン系列核種およびコロイド挙動を調べた。地層堆積物中のウラン濃度は、ウラン濃集層の方が基盤花崗岩よりも 1 桁以上高濃度であったが、地層水では基盤花崗岩中の方がウラン濃集層よりも高濃度であった。ウラン濃集部ではウランが外部から移動し濃集固定しているのに対し、花崗岩ではウランを溶出しやすい環境にあり、ウラン供給源としての働きを有すると考えられた。地層水中のウラン系列核種は、U-234/U-238 放射能比 > 1 を示す試料がほとんどであり、ウランが溶出していることを示唆していた。表層もしくは浅層で採取された掘削後初期の溶液試料では、Th-230/U-234 放射能比 > 1 の試料が幾つか認められた。溶液中では Th-230/U-234 放射能比 > 1 にはなり難いことから、量的にはわずかであろうが、固体状での存在形態、例えば懸濁物質やコロイド態が推測された。この原因として、ボー

リング掘削に伴う泥水・掘削片等の懸濁物の混入や地層水移動の可能性、更には外気との接触によって pH、Eh 等の変化に伴いコロイド生成が生じた可能性が考えられる。

### 1. はじめに

環境における汚染物質の地下水移行に関しては、近年溶存態での移行と共に、微細なコロイドという形態での移行に関心が高まっている（例えば、McCarthy and Zachara, 1989; Mills *et al.*, 1991; Ryan and Elimelech, 1996; 足立・岩田, 2003 など）。特に地下水汚染や高レベル放射性廃棄物の地層処分に関連したコロイド挙動については、詳細な挙動を把握することが急務となっている（例えば、Miller *et al.*, 2000）。

この問題を解決するためのケーススタディとして、ウラン濃度の比較的高い新潟・山形県境に位置する金丸地域において、地表水の調査とボーリング掘削・地下水調査が行われてきた（例えば、渡部ほか, 2003; 深部地質環境研究センター, 2003; 2004; 2005）。こ

<sup>1</sup>地圏資源環境研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Institute for Geo-Resources and Environment)

\* Corresponding autor: Y. KANAI, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: y.kanai@aist.go.jp

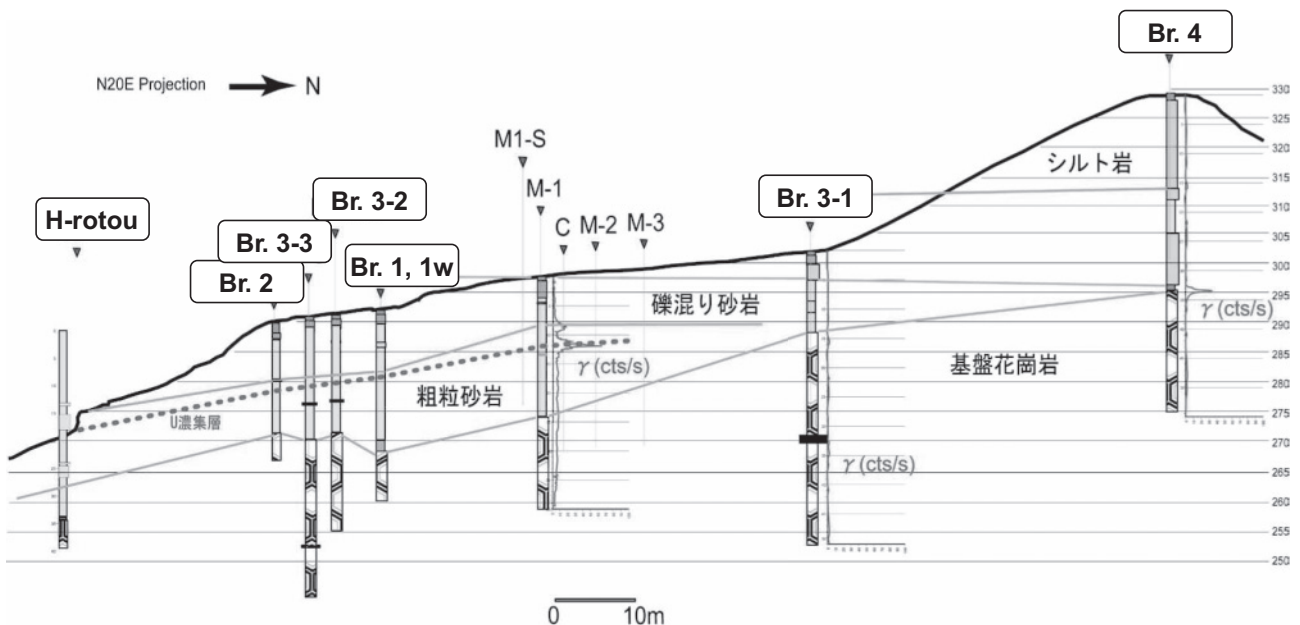
これらの調査の過程において、河川水の動態・物質移行に関する項目では、当該地域の河川において鉄・アルミニウム・セリウム等の希土類元素等がコロイドとして存在していること（上岡，2006；上岡ほか，2006）、河川負荷量が流下に伴って減少していること（関ほか，2005；奥澤ほか，2005；2007）、等が明らかにされてきた。一方、掘削されたボーリング地下水の分析結果からも、地下水流動（関ほか，2007）や経時変化（関ほか，2003；内藤ほか，2006；奥澤ほか，2008）、一部にコロイドの存在が示唆される（尾山ほか，2009）等の知見が得られ、その実態の一部を解明した。また、放射線強度が高い“H露頭”と呼ばれる場所では、堆積物中で水を介した風化作用によるウラン系列核種の非平衡が明らかにされた（Kanai *et al.*, 2006）。ウランは天然の放射性核種であると同時に高レベル放射性廃棄物中にも含まれている核種であり、その天然での挙動はナチュラルアナログとして有用な知見を提供するものとして注目を集めている。しかし、地層水等におけるウラン系列核種とコロイド挙動等については、未だ明確には検討されていない。本研究では、地下水の動態と実態把握のために様々な時期に採取された地下水、並びに河川水等の地表水について、ウラン系列核種とコロイド挙動を調べたので、その結果について報告する。

## 2. 地質概況とボーリングの概要

新潟県と山形県の県境域にはウランの濃集地域が幾

つか分布しており、特に新潟県側の「中東地域」や「金丸周辺地域」と山形県側の「小国周辺地域」については、昭和30年代からウラン存在量や地質の調査が詳細に行われてきた（例えば、佐藤ほか，1960；浜地・五十嵐，1963；浜地・小尾，1969；島津ほか，1963など）。当地域では、白亜紀の岩船花崗岩類の上に、新第三紀の釜杭層（主としてアルコーズ質砂岩・礫岩）と上位の下関層（泥岩・ベントナイト層）などが堆積している。新潟・山形県境の金丸地域（以降、金丸地域と称する）では、第三系砂礫岩に挟在する泥質部にウラン濃集部が知られている（例えば、島津ほか，1963；渡部ほか，2003など）。中でも、岩船花崗岩類と釜杭層とが不整合に重なる“H露頭”と呼ばれる箇所では特に放射線強度が高い。なお、この地域に位置する金丸鉱山では長石の採取が盛んに行われている。

“H露頭”の北東の山腹において、2002年から種々の用途のボーリング掘削が順次行われた。それらの相対的な位置を第1図に示す。ボーリングの詳細については、深部地質環境研究センター（2003；2004；2005）や内藤ほか（2006）、奥澤ほか（2008）に記載されているので、ここではその概略を述べるに留める。3孔井（Br.1, Br.1w, Br.2）は2002年秋に掘削終了し、全深度にわたり塩ビ管ストレーナー仕上げとなっている（孔底深度約30m）。Br.3-3は、2003年秋に掘削終了し、まずウラン濃集部、堆積岩健岩部、堆積岩裂隙発達部、堆積岩/花崗岩境界部、花崗岩健岩部、花崗岩裂隙発達部などを対象にダブルパッカーが設置され、初期の採水終了後、ダブルパッカー採水区間を含む10



第1図 金丸地域のボーリング井の概略（深部地質環境研究センター（2005）に加筆）。

Fig. 1 Outline of borehole in Kanamaru area (modified from Research Center for Deep Geological Environment(2005)).

区間にマルチパッカー（WESTBAY社MPシステム）が設置された。この他に、山頂よりのBr.3-1は塩ビ管ストレーナー仕上げ（孔底深度約15m）となっており、更に山頂付近のBr.4では花崗岩最上部のウラン濃集部に採水用にダブルパッカーが設置されている。これらのボーリングは、いずれもウラン濃集部を貫通して基盤の花崗岩に達している（渡部ほか，2003；奥澤ほか，2008）。

### 3. 分析試料

これらの孔井のうち、Br.1、Br.1w および Br.2 では、ほぼ毎月1回の頻度で全深度を対象とした水質（水温、pH、電気伝導度、溶存酸素濃度、酸化還元電位）分布の継続観測、並びにウラン濃集部を含む各水質成層の代表的深度からの採水がなされ、主要・微量溶存成分（約70成分）分析が実施された（奥澤ほか，2008）。本研究において使用された水試料の多くは、掘削後間もない2002年11月、2003年11月並びに2005年1、3、5月に、主として水深10および20mにおいて（地下水位は地表から約5m）硫化水素濃度分析用に採水されたものである。現場では硫化水素固定のため炭酸ナトリウム-硫酸亜鉛溶液を添加し、実験室に持ち帰った。実験室では、硫化水素濃度分析を行った後の試料水（ヨウ素液、チオ硫酸ナトリウム等が添加されている）から、ウランの分離・分析を行った。

Br.3-3では、マルチパッカー法により設定された区間の試料を対象とした。これも同様に、2005年1、5月に硫化水素濃度分析用に採水されたものである。Br.4からは、2005年1、3、5月に基盤花崗岩最上部の深度約33mで採水された。

コロイド挙動を把握する試料には、“H露頭”脇の東斜面山腹の低地部分で砂質岩から浸透してくる湧水、並びに金丸鉦山から湧き出た排水について、現地において手動式ろ過装置でフィルター分離を行った。“H露頭”脇の東斜面山腹の湧水は、2002年に孔径1.0 $\mu$ m、0.8 $\mu$ m、0.45 $\mu$ m、0.2 $\mu$ mのメンブランフィルター（日本ミリポア社製、以下同様）で、金丸鉦山からの排水は2003年に孔径1.0、0.8、0.45、0.2、0.1 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過し、採取試料量の約1%量の6N塩酸を加えて実験室に持ち帰った。金丸鉦山からの排水では更に未処理試料（未ろ過、酸無添加）を実験室に持ち帰り、確認用に再度孔径0.45、0.1 $\mu$ mのメンブランフィルター、及び分画分子量20万、5万、2万、1万Da（ダルトン）のウルトラフィルター（アドバンテック社製）でろ過して、分析用試料とした。更にコロイドとウラン系列核種の詳細な検討には、2005年1月19日に採取されたBr.3-3の深度9.95-11.05mの未処理試料を用いた。

一方、地表水の調査では、2001年、2002年、2003年の11月に河川水等を採取した。試料は現地にて孔径0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過し、採取試料量の約1%量の6N塩酸を加え、実験室に持ち帰って分析を行った。同時に水質分析用の試料も採取した。これらの試料採取地点を第2図に示した。図中の番号は、第1表の2列目の「No.in figure」に対応している。

### 4. 実験

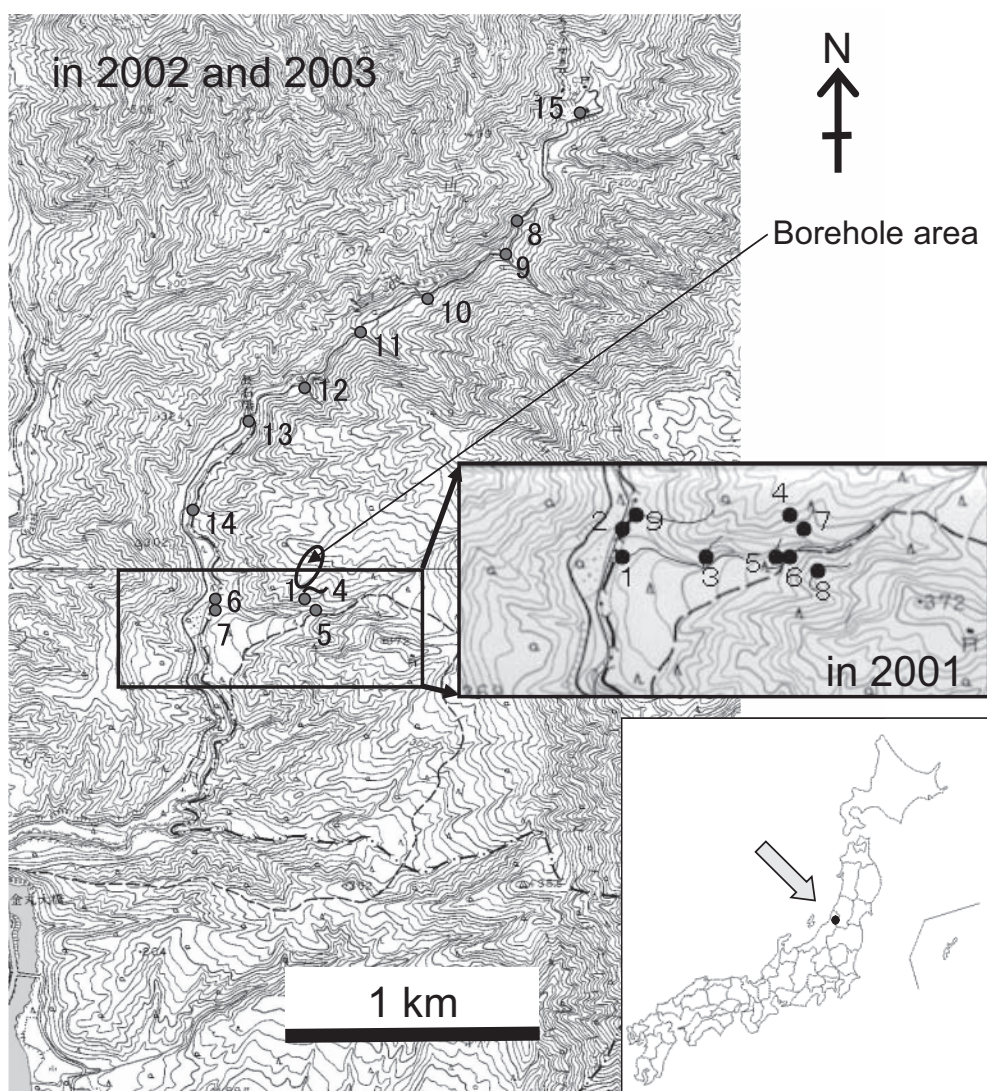
硫化水素濃度分析用に採水されたボーリングからの地層水については、硫化水素分析終了後の試料水に硝酸アルミニウム・リン酸-アンモニウム塩酸溶液を添加し、アンモニア水を加えてリン酸アルミニウムの沈殿を生成させてウランを共沈させた。ろ過分離後に硫酸に溶かしてpHを1.0-1.5に調整した後、硫酸型陰イオン交換カラム（Amberlite CG-400）に流してウランを補足分離、6N塩酸でカラムを洗浄し、1N塩酸でウランを溶出した（金井ほか，1991）。単離したウランは蛍光法で定量した後、アルファ線スペクトロメトリでU-234/U-238放射能比を測定した（Kanai, 1986）。

トリウム同位体についても分析する場合には、濃度既知のU-232・Th-229同位体スパイク（内部標準）を一定量添加して上記のように共沈分離後、Eichrom社製TEVAおよびUTEVA陰イオン交換カラムを使用した分離精製法も併用した。

コロイド分析では、現地においてメンブランフィルター等を用いてろ過し直ちに酸を加えて実験室に持ち帰った試料水、並びに酸を加えずに持ち帰った無添加試料を実験室において限外ろ過法でより微小なコロイド部分に分画した試料水について、ICP-MS（横河アナリティカルシステムズ社製HP-4500）を用いて、ろ液中のウランおよびシリカ濃度を分析した。

ウラン系列核種とコロイド分画試料の詳細な検討では、シーケンシャルな操作を行った。即ち、約220ml（pH 7.55、26 $^{\circ}$ C）の試料水（Br.3-3、9.95-11.05m、2005年1月採取）を孔径0.45 $\mu$ mのメンブランフィルター（日本ミリポア社製HAWP04700）でろ過し、洗浄後フィルターを分離して分析用に保存した。ろ液は引き続き孔径50nmメンブランフィルター（日本ミリポア社製VMWP04700）を用いて同様に吸引ろ過し、フィルター洗浄後そのフィルターも分析用として分離・保存した。ろ液は更に分画分子量10,000 DaのウルトラフィルターユニットUSY-1（アドバンテック社製）を用いてろ過した。USY-1は1回に2mlしか処理できないため、3組を同時に繰り返し使用してろ過を行った。分離・保存されたフィルター類はビーカーに取り、硝酸、続いて硝酸及び過塩素酸を加えて加熱乾固を繰り返しUSY-1以外のメンブランフィルターを分解した。





第2図 金丸地域の地表水等の採取地点. 国土地理院発行 1:25,000 地形図「船渡」及び「小国」を使用.

Fig. 2 Sampling locations for surface waters in Kanamaru area. Geographic maps of 1:25,000 Funato and Oguni by the Geographical Survey Institute are used.

更に塩酸に溶解してテフロンビーカーに移し、最終ろ液と共にそれぞれに濃度既知の U-232・Th-229 同位体スパイクを一定量添加して硝酸及びフッ化水素酸で分解、硝酸乾固を数回繰り返した。硝酸に溶解した後、Eichrom 社製 TEVA, UTEVA レジンカラムを用いてウラン・トリウムを分離精製した。

アルファ線スペクトロメトリで U-238-U-234-Th-230 放射能を測定する場合には、分離精製したウランフラクション、トリウムフラクションをそれぞれステンレス板に電着して線源を作成し、C Canberra 社製アルファスペクトロメータ及び SEIKO EG&G (ORTEC) 社製アルファスペクトロメータ 576A によってアルファ線スペクトルを得た。スペクトルから U-238 (約 4.20MeV), U-234 (約 4.78MeV), U-232 (約 5.32MeV),

Th-232 (約 4.01MeV), Th-230 (約 4.69MeV), Th-229 (約 4.84MeV) のピーク面積を求め、それから放射能および放射能比を算出した。一部にウランとトリウムの分離が不十分なために、各フラクションで両方のスペクトルが観察されることがあったが、その場合のスペクトル解析はエネルギー領域における分岐率を用いてピーク面積を補正して求めた。

## 5. 結果と考察

### 5.1 地表水等におけるウランとウラン放射能比

当地域において採取された河川水等におけるウランおよび U-234/U-238 放射能比の分析結果を第1表に示した。地表水、特に渓流水におけるウラン濃度につい

第1表 地表水等におけるウラン濃度と U-234/U-238 放射能比.

Table 1 uranium contents and U-234/U-238 activity ratios in stream and percolated waters.

No.	No. in figure	location, comments	T(air) °C	T(water) °C	F(l/min) l/m	Cond μS/cm	pH	ORP mV	DO mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ppm	U ppb	U-234/U-238 activity ratio
2001												
2001112701	1	Kuzuresawa before confluence with Kaminosawa	1.5	3.7	4300.	25.9	7.85	163	12.8	6.71	0.03	1.42±0.29
2001112702	2	Kaminosawa before confluence with Kuzuresawa	1.7	3.1	30000.	28.6	7.44	162	13.1	9.64	0.29	1.41±0.13
2001112703	3	tributary of Kuzuresawa	1.7	5.0	36.	22.2	7.42	172	12.3	1.71	0.03	0.81±0.14
2001112704	4	"H-rotou"	0.8	5.1	3.2	25.9	5.75	171	10.7	0.61	0.04	1.10±0.21
2001112805	5	tributary of Kuzuresawa	3.3	7.5	270.	24.3	6.22	184	11.8	2.44	<0.02	-
2001112806	6	upper reaches of Kuzuresawa	3.3	5.3	12000.	28.5	6.80	176	12.4	5.49	0.03	0.81±0.13
2001112807	7	percolated water at east slope of "H-rotou"	4.3	4.2	57.	23.8	6.20	169	10.2	0.92	0.43	1.12±0.03
2001112908	8	stream at neighboring hill	8.6	8.5	1800.	27.6	6.23	189	11.6	1.83	0.02	1.21±0.11
2001112909	9	tributary of Kaminosawa	8.3	9.2	360.	27.8	6.54	251	11.4	2.81	0.03	1.27±0.10
2002												
2002111301	1	percolated water at east slope of "H-rotou" (<0.2 μm)	5.0	6.6	0.7	31.4	5.47	104	10.3	1.83		
2002111302	2	(<0.45 μm)										
2002111303	3	(<0.8 μm)										
2002111304	4	(<1.0 μm)										
2002111305	5	Kuzuresawa	4.8	7.0	30000.	29.1	7.20	91	11.3	5.49	0.02	-
2002111306	6	Kaminosawa	2.3	5.9	192000.	28.8	7.81	87	10.5	5.61	0.17	1.37±0.12
2002111307	7	Kuzuresawa before confluence with Kaminosawa										
2002111408	8	upper reaches of Kaminosawa (under bridge)										
2002111409	9	tributary of Kaminosawa	2.3	5.1	90000.	29.5	7.27	75	11.5	8.54	0.38	1.35±0.06
2002111410	10	tributary of Kaminosawa	2.4	5.9	3600.	29.1	7.23	76	10.9	6.83	0.10	1.19±0.10
2002111411	11	tributary of Kaminosawa	2.4	5.0	20.	24.2	5.07	239	11.2	0.73	0.04	0.81±0.51
2002111412	12	tributary of Kaminosawa	2.5	5.7	6000.	28.4	6.53	179	11.1	4.88	0.10	0.98±0.11
2002111413	13	Kaminosawa (under Chosekibashi bridge)	2.1	6.0	1200.	25.9	6.48	171	11.1	3.66	<0.02	-
2002111414	14	Kaminosawa	1.8	5.0	72000.	28.1	6.71	137	11.5	7.32	0.22	1.36±0.12
2002111415	15	drainage from Kanamaru mine	1.3	5.3	120000.	28.4	6.77	104	11.1	7.32	0.20	1.20±0.17
2003												
2003111801	15	drainage from Kanamaru mine	11.2	11.1	250.	98.4	8.36	213	9.6	52.5	20.0	1.56±0.03
2003111802	13	Kaminosawa (under Chosekibashi bridge)	13.7	8.7	45000.	36.9	7.24	99	11.6	11.6	0.41	1.26±0.07
2003111803	7	Kuzuresawa before confluence with Kaminosawa	14.1	9.4	2160.	31.2	7.20	227	11.3	7.32	0.05	2.33±0.58
2003111804	1	percolated water at east slope of "H-rotou"	14.5	12.6	1.	39.8	6.20	222	9.0	1.22	0.23	1.17±0.07

T: Temperature, F: Flow rate, Cond: Conductivity, ORP: Oxidation-Reduction Potential(Eh=ORP+206 at 25°C), DO: Dissolved Oxygen

ては奥澤ほか (2008) でも報告されているので簡単に触れ、ここでは主に放射能比について述べる。

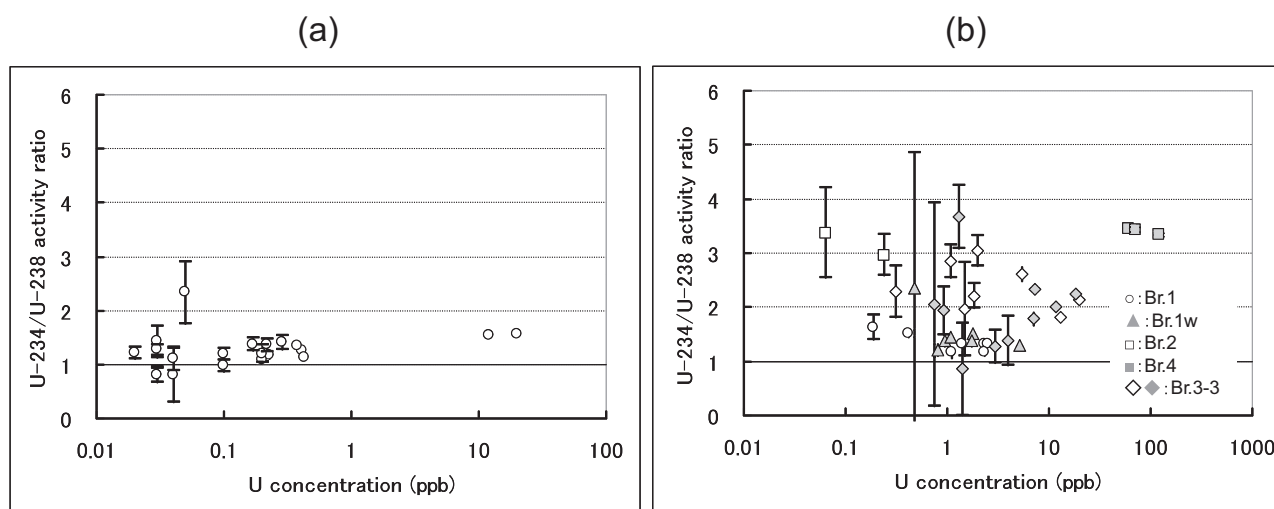
ウラン濃度の高い地表水は、主として鉱山からの排水とその混合した流域、並びに“H露頭”からの浸透水である。両者とも花崗岩体や鉱体部を通過していたため周囲よりも高濃度となっている。

U-234/U-238 放射能比は、古い岩石などでは放射平衡となりほぼ1であるが、通常の水系では1よりも大きな値をとることが多い。これは放射壊変に伴う反跳効果として、娘核種の Th-234 (その後 Pa-234 を経て U-234 になる) が結晶格子に緩く結合したり格子から飛び出る現象によるものと説明されており、ウラン核種に注目すると、U-234 核種は過剰な U-234 の分だけ親核種の U-238 よりも水中に多く存在することとなる。地表水等における U-234/U-238 放射能比とウラン濃度との関係を、第3図 (a) に示した。ウランが低濃度の場合には、反跳効果により過剰に存在する U-234 は無視できない量となり、U-234/U-238 放射能比は大きな値となるが、ウランが高濃度の場合には過剰にある U-234 は無視できる程度に小さくなり、U-234/U-238 放射能比も小さくなって1に近づく。このようにウラン濃度と放射能比とは逆相関的な関係となる場合が多いが (例えば, Osmond *et al.*, 1983; Kanai, 1988) 当地域の地表水ではそうした関係が明確ではない。これは、様々な場所に由来する異なる放射能比のウランが、混合・希釈しているために単純な関係とはなっていないものと考えられる。

### 5.2 地層水における前処理によるデータの比較

各ボーリングにおける水質成層の代表的深度からの地層水は、ウラン・トリウムについてもカナダ

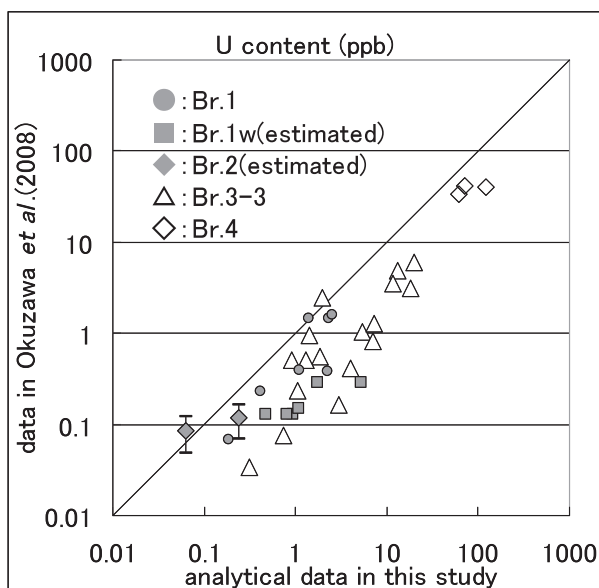
Actlabs 社で ICP-MS により分析がなされている (奥澤ほか, 2008)。これらは、採水後に現地の宿舎にて孔径 0.45 $\mu$ m のメンブランフィルターを用いてろ過したものを試料水として分析している。一方、本研究では、コロイド挙動を検討する場合を除いては、硫化物イオン分析後の試料水を試料として放射性核種分析しているため、前処理方法が異なっている。即ち、奥澤ほか (2008) ではろ過処理を行っているのに対し、本研究ではろ過処理をしておらず、懸濁物を含めた全分析であること、また、奥澤ほか (2008) では酸を加えていないが、本研究では硫化物イオン分析のため炭酸ナトリウム、硫酸亜鉛、ヨウ素やチオ硫酸ナトリウム等が添加され、容器に酸を加えて回収している、等の違いがある。両者のデータのある試料での分析結果の比較を、第4図に示した。Br.2 については同一の試料のデータがないので、奥澤ほか (2008) の 10-12m, 25-27m の平均のデータをそれぞれ 10m, 25m での値として比較した。また、Br.1w では当該時期の試料データがないので、同様に奥澤ほか (2008) の 2003 年 11 月 - 2004 年 2 月のデータの各深度での平均値を使用した。Br.3-3 のデータでは奥澤ほか (私信) を用いた。この結果では、本研究での分析値の方が高い値となっていることが分かる。硫化物イオン分析における添加試薬のブランクテストでは、ウランのコンタミネーションは最大 0.3ng 程度であり、100ml 試料の分析としてもウランの分析値にはほとんど影響が無い (<0.003 ppb U) ことが確認されている。したがって、この差をもたらす原因として、奥澤ほか (2008) では酸を添加する前処理がなされていないので容器壁に吸着して分析結果が低く出ている可能性があるが、本研究は全分析であるので地層水中の懸濁物も含めて分析されているため



第3図 (a) 地表水等, (b) 地層水におけるウラン濃度と U-234/U-238 放射能比との関係。図の縦棒は計数誤差 (1 $\sigma$ ) を示す。

Fig. 3 Correlation between U concentrations and U-234/U-238 activity ratios in (a) surface water and (b) groundwater samples. Vertical bars indicate statistic counting errors.





第4図 本研究および奥澤ほか (2008) におけるウラン分析値の比較. Br.1w および Br.2 における奥澤ほか (2008) のデータは近傍の平均値 (縦棒は標準偏差).

Fig. 4 Comparison of analytical data of U between this study and Okuzawa *et al.* (2008). Data of Br.1w and Br.2 are average values among samples of nearby depth and time.

に高い分析値が得られた可能性が高い。

### 5.3 地層水におけるウラン濃度の深度変化

#### 5.3.1 Br.1 および Br.1w

Br.1 及び Br.2 のボーリングコアについては、堆積物の化学組成や堆積物中のウランの挙動に関する検討が

進んでおり、これについては別途報告する予定である。Br.1 の地層水については、これまでに 2002 年、2003 年、2005 年に採取された試料の分析が行われている。また、Br.1w についても、2005 年に採取された試料の分析が行われている。これらの結果を第 2 表に示した。

Br.1 と Br.1w とはすぐ近くに設置されているが、Br.1 の地層水の方がウラン濃度の高い傾向が確認されている (深部地質環境研究センター, 2004)。今回の分析結果では、2005 年 1 月の 5.2ppb を除けば Br.1 が幾分高濃度という傾向はあるものの、それほど大きな相違はみられていない (第 5 図 (a))。

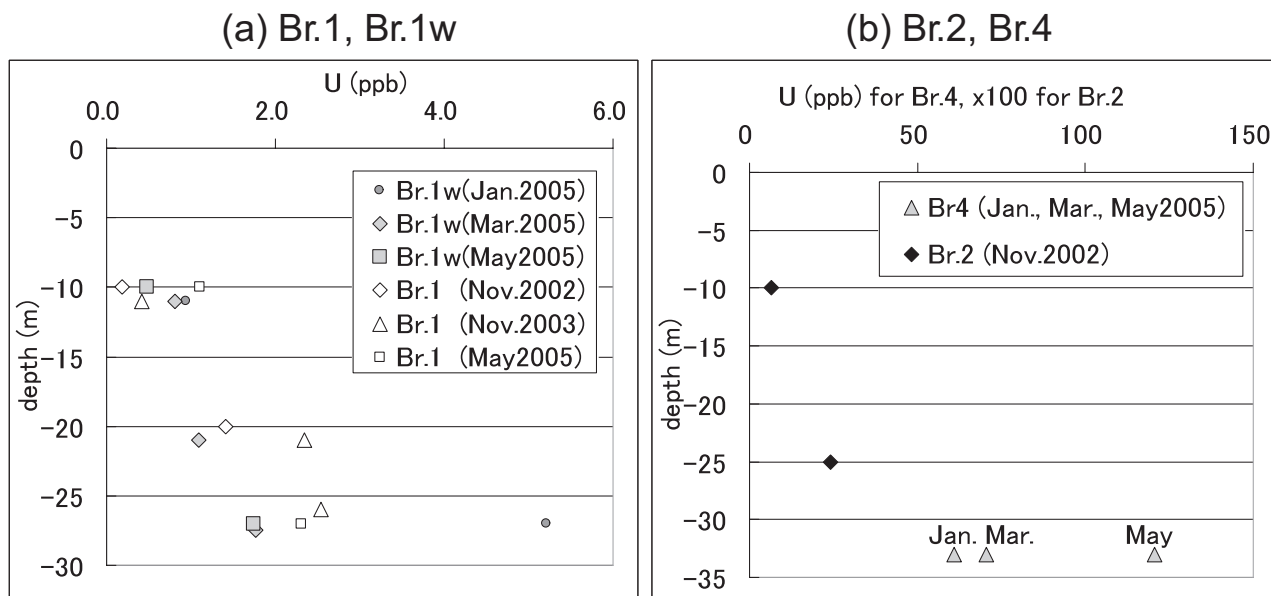
試料は水深約 11m, 21m, 27m 付近で採取されたものであるが、ウラン濃集堆積層に近い深度約 11m の地層水では、約 1ppb 前後のウラン濃度を示した。これは環境水中のウラン濃度と比較するとかなり高いレベルである。一方、水深約 27m の深層水では、5ppb, 2ppb と更に高いウラン濃度を示し、約 21m 付近では 1-2ppb の中間的な濃度を示した。水質は季節変動があるものの冬季には 15-20m 付近を境界とする 2 成層構造が認められており (奥澤ほか, 2008)、また、24-26m に不整合堆積物、それ以深は基盤花崗岩となっている。これらのことから、水深約 11m, 27m 付近の地層水はそれぞれ高濃集堆積部および基盤花崗岩に起因してウラン濃度が高いものと考えられる。地層堆積物中のウラン濃度は、基盤花崗岩よりも深度 10m 付近のウラン濃集層の方が 1 桁以上高濃度であるにもかかわらず、地層水中のウラン濃度は基盤花崗岩中の方が高濃度であった。

第 2 表 金丸地域の Br.1 と Br.1w の地層水におけるウラン・トリウム核種の放射能と放射能比。

Table 2 Activities and activity ratios of U and Th nuclides in groundwater samples from Br.1 and Br.1w in Kanamaru area.

			activity concentration ( $\mu\text{Bq/g}$ )				activity ratio			U	Th
			U-238	U-234	Th-230	Th-232	U-234/U-238	Th-230/U-238	Th-230/U-234		
Br.1	-10m	021113 *	2 $\pm$ 0	4 $\pm$ 0	29 $\pm$ 1	2 $\pm$ 0	1.63 $\pm$ 0.22	0.99 $\pm$ 0.17	7.72 $\pm$ 0.73	0.2	0.6
Br.1	-20m	021113 *	18 $\pm$ 1	23 $\pm$ 1	5 $\pm$ 1	2 $\pm$ 1	1.31 $\pm$ 0.08	0.13 $\pm$ 0.06	0.22 $\pm$ 0.05	1.4	0.6
Br.1	-11m	031119 *	5 $\pm$ 0	8 $\pm$ 0	34 $\pm$ 1	1 $\pm$ 0	1.51 $\pm$ 0.07	0.15 $\pm$ 0.03	4.33 $\pm$ 0.19	0.4	0.2
Br.1	-21m	031119 *	29 $\pm$ 1	39 $\pm$ 1	41 $\pm$ 2	2 $\pm$ 0	1.32 $\pm$ 0.03	0.08 $\pm$ 0.02	1.07 $\pm$ 0.06	2.3	0.6
Br.1	-26m	031119 *	32 $\pm$ 1	41 $\pm$ 1	24 $\pm$ 2	2 $\pm$ 0	1.31 $\pm$ 0.03	0.05 $\pm$ 0.01	0.57 $\pm$ 0.04	2.5	0.4
Br.1	-10m	050510	14 $\pm$ 1	16 $\pm$ 1	3 $\pm$ 1	2 $\pm$ 1	1.16 $\pm$ 0.09	0.20 $\pm$ 0.04	0.18 $\pm$ 0.04	1.1	0.6
Br.1	-27m	050510	29 $\pm$ 1	33 $\pm$ 1	0 $\pm$ 3	<2	1.16 $\pm$ 0.06	0.01 $\pm$ 0.10	0.01 $\pm$ 0.08	2.3	<0.5
Br.1w	-11m	050118	12 $\pm$ 1	16 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	2 $\pm$ 0	1.38 $\pm$ 0.11	0.60 $\pm$ 0.06	0.43 $\pm$ 0.04	0.9	0.4
Br.1w	-27m	050118	65 $\pm$ 2	84 $\pm$ 2	55 $\pm$ 3	7 $\pm$ 2	1.29 $\pm$ 0.04	0.85 $\pm$ 0.05	0.66 $\pm$ 0.04	5.2	1.7
Br.1w	-11m	050316	10 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1	5 $\pm$ 0	1 $\pm$ 0	1.21 $\pm$ 0.11	0.45 $\pm$ 0.05	0.37 $\pm$ 0.04	0.8	0.2
Br.1w	-21m	050316	14 $\pm$ 1	20 $\pm$ 1	9 $\pm$ 1	2 $\pm$ 1	1.45 $\pm$ 0.09	0.70 $\pm$ 0.11	0.48 $\pm$ 0.08	1.1	0.6
Br.1w	-27.5m	050316	22 $\pm$ 1	33 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	2 $\pm$ 1	1.50 $\pm$ 0.10	0.33 $\pm$ 0.05	0.22 $\pm$ 0.03	1.8	0.4
Br.1w	-10m	050510	6 $\pm$ 6	14 $\pm$ 5	1 $\pm$ 0	1 $\pm$ 0	2.36 $\pm$ 2.49	0.13 $\pm$ 0.15	0.05 $\pm$ 0.04	0.5	0.3
Br.1w	-27m	050510	22 $\pm$ 2	30 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	5 $\pm$ 1	1.38 $\pm$ 0.11	0.33 $\pm$ 0.04	0.24 $\pm$ 0.03	1.7	1.2

\* indicates the sample which was filtered with 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter. Others are non-filtered samples.



第5図 (a) Br.1, Br.1w, (b) Br.2, Br.4における地層水中のウラン濃度の深度変化.

Fig. 5 Depth profiles of U concentration in (a)Br.1, Br.1w and (b)Br.2, Br.4.

第3表 金丸地域の Br.2 と Br.4 の地層水におけるウラン・トリウム核種の放射能と放射能比.

Table 3 Activities and activity ratios of U and Th nuclides in bgroundwater samples from Br.2 and Br.4 in Kanamaru area.

	activity concentration (μBq/g)				activity ratio				U (ppb)	Th
	U-238	U-234	Th-230	Th-232	U-234/U-238	Th-230/U-238	Th-230/U-234			
Br2 GL-10m 021113*	0.8 ± 0.2	2.7 ± 0.3	3.7 ± 0.6	2.0 ± 0.5	3.38 ± 0.83	4.67 ± 1.28	1.38 ± 0.29	0.1	0.5	
Br2 GL-25m 021113*	3.0 ± 0.3	8.8 ± 0.6	1.3 ± 2.3	—	2.96 ± 0.38	0.45 ± 0.79	0.15 ± 0.27	0.2	—	
Br4 GL-33m 050120	759 ± 23	2630 ± 76	8.3 ± 2.1	1.1 ± 1.4	3.46 ± 0.05	0.01 ± 0.00	0.00 ± 0.00	61.1	<0.3	
Br4 GL-33m 050316	876 ± 35	3010 ± 115	14.2 ± 2.0	3.7 ± 1.7	3.44 ± 0.05	0.02 ± 0.00	0.00 ± 0.00	70.5	0.9	
Br4 GL-33m 050512	1500 ± 49	5000 ± 159	2.7 ± 0.3	0.9 ± 0.2	3.34 ± 0.03	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	121	0.2	

\* indicates the sample which was filtered with 0.45 μm membrane filter. Others are non-filtered samples.

### 5.3.2 Br.2

Br.2においては、掘削後間もない2002年11月の試料の分析結果を第3表に示した。ウラン濃度はBr.1での地層水に比べると、かなり低い。また、Br.1での地層水と同様に、ウラン濃集堆積層準での地層水よりも基盤花崗岩中の地層水の方が高濃度という結果が得られた(第5図(b)参照)。

### 5.3.3 Br.4

Br.4の地層水の測定結果は、Br.2の結果と共に第3表に示してある。この井戸は山頂付近に位置しているが、試料水は基盤花崗岩との不整合面で採取されており、ウラン濃度も他のボーリングの地層水と比べて極めて高い。2005年の調査であるが、1, 3月の渇水期には60-70ppbであったが、5月の豊水期には120ppbと増大するのが認められた(第5図(b)参照)。

### 5.3.4 Br.3-3

Br.3-3はマルチパッカー仕上げとなっており、仕切られた各層準に特化した地層水が採取可能である。2005年の1月と5月に採取された試料について、各層準で得られた地層水中のウラン濃度分布を第4表および第6図に示した。第6図では、各地層水が深度方向に範囲を有するため、階段的な分布図として図示している。

これを見ると、データの欠損部が幾つかあるものの、深度10m付近のウラン濃集層準では地層水中のウラン濃度が幾分高くなっているもののそれほど顕著ではなく、下位の12-13m, 20m付近, 40m付近の地層水にピークを持つような分布をしており、特に40m付近の基盤花崗岩中の地層水ではかなり高濃度となっている。この様に深部の花崗岩中でウラン濃度が高まる傾向は、Br.1およびBr.2の地層水でみられた傾向と同様である。ウラン濃集部ではウランが外部から移動し濃集固定し

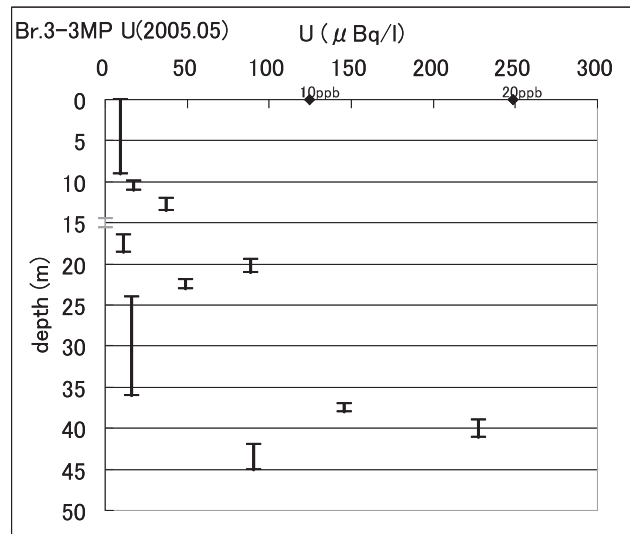
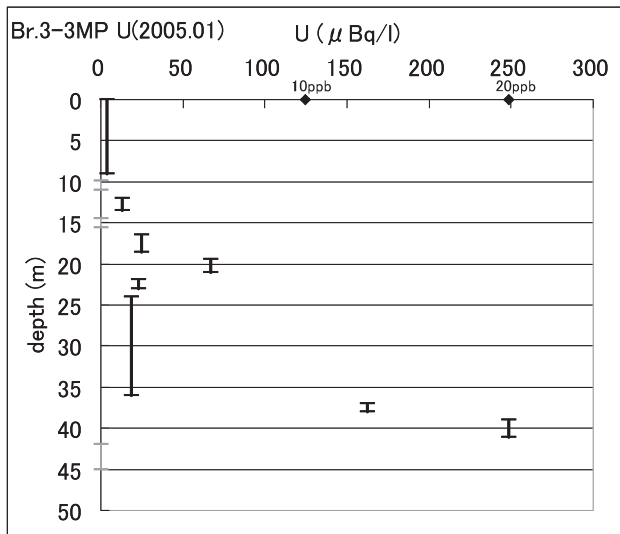


地層水等におけるウラン系列核種とコロイド挙動 (金井ほか)

第4表 金丸地域の Br.3-3 の地層水におけるウラン・トリウム核種の放射能と放射能.

Table 4 Activities and activity ratios of U and Th nuclides in groundwater samples from Br.3-3 in Kanamaru area.

	activity concentration (μBq/g)				activity ratio			U (ppb)	Th
	U-238	U-234	Th-230	Th-232	U-234/U-238	Th-230/U-238	Th-230/U-234		
Br3-3MP GL-0.00-9.05m 050121	4 ± 1	9 ± 1	23 ± 2	1 ± 0	2.28 ± 0.47	6.04 ± 1.10	2.65 ± 0.36	0.3	0.2
Br3-3MP GL-9.95-11.05m no sample									
Br3-3MP GL-11.95-13.55m 050121	13 ± 1	38 ± 2	8 ± 3	0 ± 2	2.84 ± 0.30	0.57 ± 0.20	0.20 ± 0.07	1.1	<0.5
Br3-3MP GL-14.45-15.55m no sample									
Br3-3MP GL-16.45-18.55m 050121	25 ± 2	75 ± 4	6 ± 1	—	3.05 ± 0.28	0.24 ± 0.05	0.08 ± 0.01	2.0	—
Br3-3MP GL-19.45-21.05m 050120	67 ± 3	174 ± 6	8 ± 1	2 ± 1	2.61 ± 0.13	0.12 ± 0.02	0.05 ± 0.01	5.4	0.4
Br3-3MP GL-21.95-23.05m 050120	23 ± 2	50 ± 3	20 ± 1	2 ± 1	2.21 ± 0.23	0.89 ± 0.10	0.40 ± 0.04	1.8	0.5
Br3-3MP GL-23.95-36.05m 050121	19 ± 1	44 ± 2	—	—	1.96 ± 0.86	—	—	1.5	—
Br3-3MP GL-36.95-38.05m 050119	162 ± 6	296 ± 10	4 ± 1	—	1.82 ± 0.07	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.00	13.1	0.0
Br3-3MP GL-38.95-41.05m 050119	249 ± 10	533 ± 19	144 ± 3	130 ± 3	2.14 ± 0.08	0.58 ± 0.03	0.27 ± 0.01	20.0	32.3
Br3-3MP GL-41.95-45.00m no sample									
Br3-3MP GL-0.00-9.05m 050511	9 ± 8	19 ± 3	10 ± 2	1 ± 1	2.05 ± 1.88	1.04 ± 0.96	0.51 ± 0.13	0.7	<0.4
Br3-3MP GL-9.95-11.05m 050511	18 ± 11	15 ± 12	—	—	0.86 ± 0.85	—	—	1.4	—
Br3-3MP GL-11.95-13.55m 050511	37 ± 7	47 ± 8	17 ± 6	—	1.27 ± 0.31	0.46 ± 0.18	0.36 ± 0.13	3.0	—
Br3-3MP GL-14.45-15.55m no sample									
Br3-3MP GL-16.45-18.55m 050511	11 ± 2	22 ± 3	—	2 ± 12	1.93 ± 0.43	—	—	0.9	<2.9
Br3-3MP GL-19.45-21.05m 050511	89 ± 5	158 ± 7	2 ± 4	1 ± 3	1.78 ± 0.11	0.03 ± 0.04	0.01 ± 0.02	7.1	<0.8
Br3-3MP GL-21.95-23.05m 050510	49 ± 15	68 ± 10	3 ± 3	0 ± 2	1.38 ± 0.46	0.07 ± 0.07	0.05 ± 0.05	4.0	<0.5
Br3-3MP GL-23.95-36.05m 050510	16 ± 2	60 ± 4	7 ± 1	2 ± 1	3.66 ± 0.59	0.42 ± 0.09	0.12 ± 0.02	1.3	0.4
Br3-3MP GL-36.95-38.05m 050510	146 ± 5	293 ± 8	2 ± 3	—	2.01 ± 0.07	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.01	11.7	—
Br3-3MP GL-38.95-41.05m 050509	228 ± 6	512 ± 11	8 ± 3	3 ± 3	2.25 ± 0.05	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.00	18.3	<0.8
Br3-3MP GL-41.95-45.00m 050509	90 ± 3	212 ± 6	2 ± 5	1 ± 3	2.34 ± 0.08	0.03 ± 0.06	0.01 ± 0.02	7.3	<0.7



第6図 Br.3-3の地層水におけるウラン濃度変化 (2005年1月及び5月).

Fig. 6 Variation of U concentration at Br.3-3 (Jan. and May in 2005).

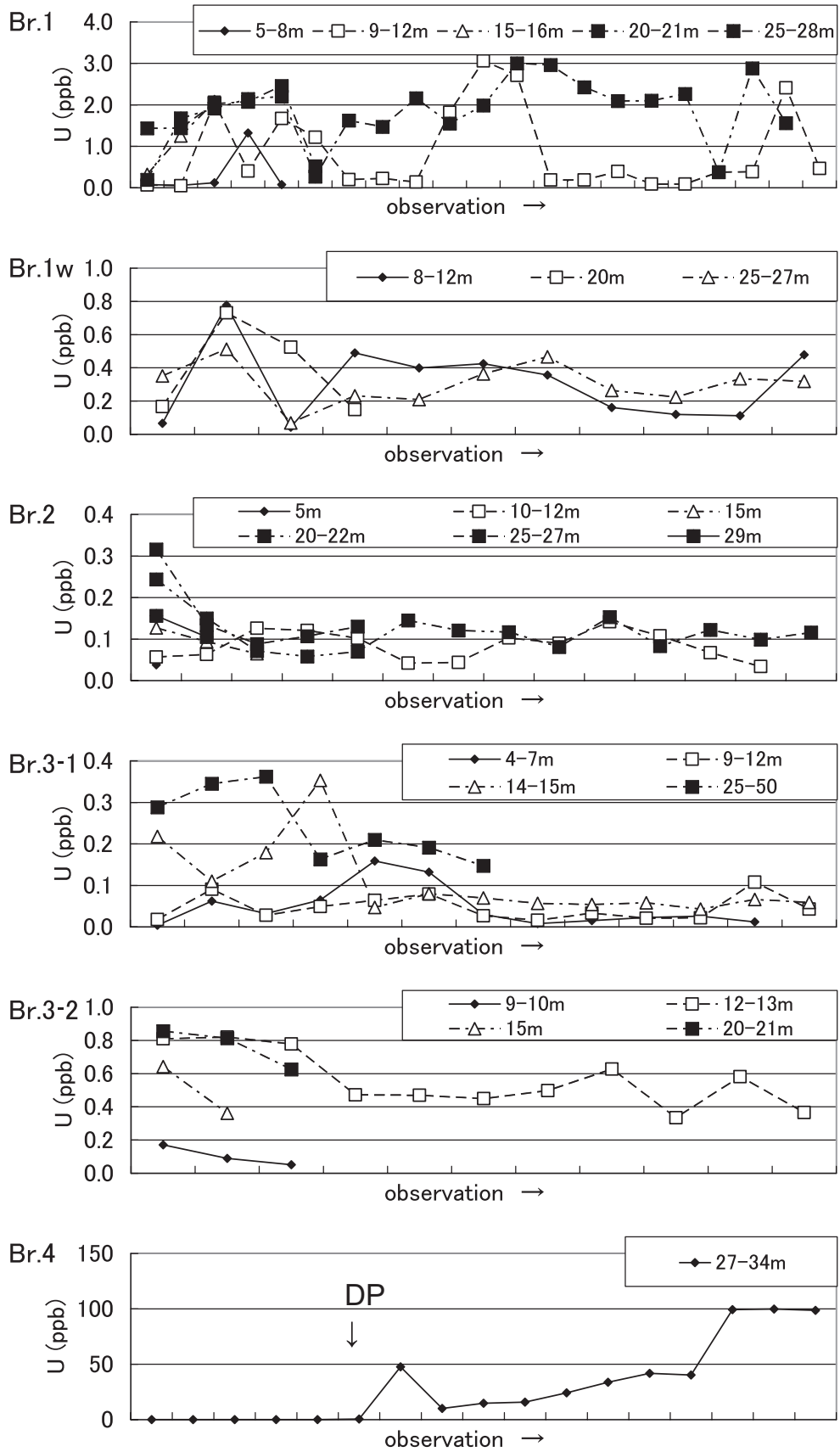
ているのに対し、花崗岩ではウラン供給源としての働きを有すると考えられ、そこはウランを溶出しやすい環境 (例えば酸化的環境) にあると推定される。

また、Br.3-3では2度調査がなされているが (2005年1月と5月)、いずれもほぼ同様なパターンを示しており、MPの設置によって地層水がほぼ安定的に採取されていることが推測される。

#### 5.4 地層水におけるウラン濃度の経時変化

掘削後の地層水の各種計測データや主・微量成分濃度の経時変化、並びにその安定性については、奥澤ほか (2008) で詳しく検討されている。それによると、井戸毎の固有の特徴や渇水期、豊水期の変動がみられると報告している。

ウラン濃度に関して、彼らのデータを元に各ボーリング井戸について計測回数毎の変化を第7図に示した。



第7図 地層水の経時変化 (奥澤ほか, 2008 のデータによる).

Fig. 7 Temporal variation of U concentration in groundwater (based on Okuzawa *et al.*, 2008).

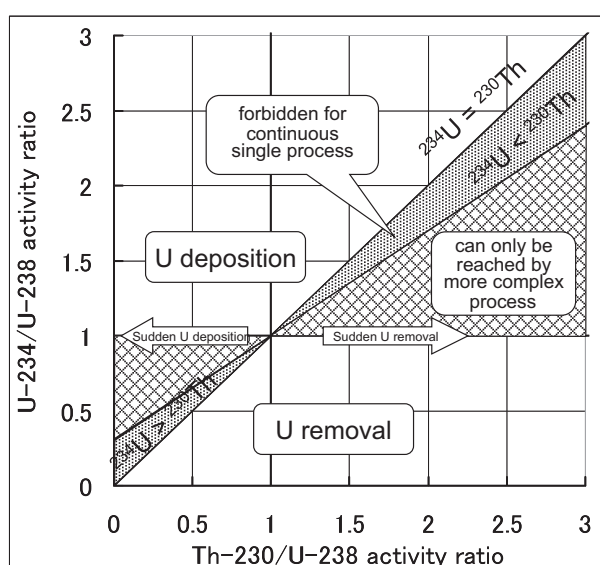
季節変動や井戸内での上下方向の流動等があるために、必ずしも一定した濃度とはなっていない。

### 5.5 地層水におけるウラン系列核種

ウラン系列核種、特に U-234 および Th-230 を含めて分析した試料は、Br.1, Br.1w, Br.2, Br.4, Br.3-3 から採取した地層水である。それらの結果は既に第 1 表から第 4 表において示されている。これらの中で、Br.4 および Br.3-3 ではダブルパッカーおよびマルチパッカーを設置しているので、特化された層準の地層水が採取されていると期待される。

地表水等における U-234/U-238 放射能比とウラン濃度との関係については、第 3 図 (a) に示したが、地層水についての結果を第 3 図 (b) に示してある。これを見ると、やはり単純な逆相関の関係は認められていない。また、(a) の地表水と比べて明らかなように、地層水では放射能比の高い試料が多い。特に Br.4 の試料ではウラン濃度も高く放射能比も高いという特徴を有している。一般に放射能比が高くなる環境としては、還元的な岩石との反応、長時間の反応、ウランを溶出しやすい反応液との反応、等が考えられる。地層水では岩石との接触時間が長いこと、また、ウランは炭酸イオンと錯体 ( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ) を形成し溶解度を上げることから、Br.4 では重炭酸濃度が比較的高い (奥澤ほか, 2008) ことが影響しているのかもしれない。地下水で重炭酸濃度が高まるのは、地表水が土壤微生物活動による  $\text{CO}_2$  を吸収しながら地下に浸透して、岩石-水反応を経ながら増加するためと推定される。

ここで、U-238, U-234, Th-230 等のウラン系列核種の図示方法について簡単に説明しておく (第 8 図参照)。



第 8 図 Thiel diagram の説明。

Fig. 8 Explanation of Thiel diagram.

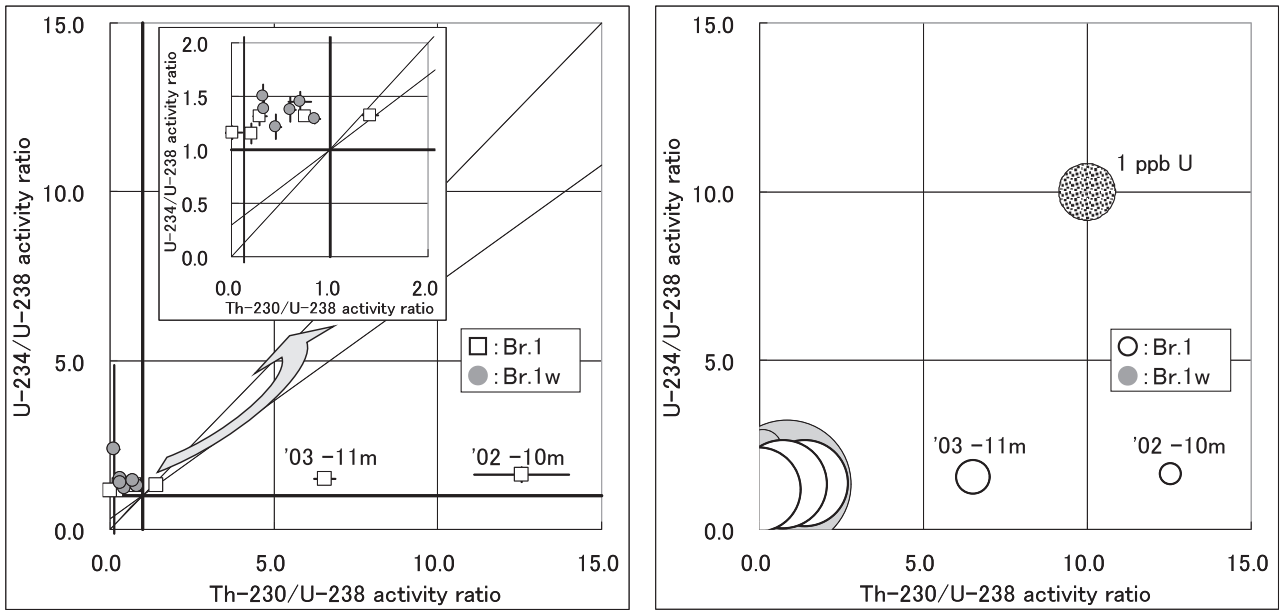
ウランの挙動を判定する一助として、Thiel Diagram がある (Thiel *et al.*, 1983; Scott *et al.*, 1992)。この図では、縦軸 (y 軸) に U-234/U-238 放射能比、横軸 (x 軸) に Th-230/U-238 放射能比がプロットされ、 $\text{U-238}=\text{U-234}$  となる  $y=1$  と、 $\text{U-238}=\text{Th-230}$  となる  $x=1$ 、 $\text{U-234}=\text{Th-230}$  となる傾き 1 の直線 ( $y=x$ )、および単純なプロセスではあり得ない領域を区切る直線とで第 1 象限を幾つかに区切って、各点のプロセスを検討するものである。ダイアグラム上の座標で (1, 1) を中心として、左上の領域では単純なプロセスによりウランが濃集しており、逆に右下の領域ではウランが溶脱していると解釈できる。固体中での挙動を考える場合には、左上はウランが周囲から濃集しており、右下は風化等によってウランが溶脱している場合に相当する。一方、水系での核種を考えると、左上はウランが周囲の岩石等から水中に溶出してきており、右下はウランが固相等に移動して溶液中に不足していることを意味する。一方、二つの直線で囲まれる領域では、一つのプロセスではたどり着けない領域であり、幾つかの複合的なプロセスを経ていると解釈される。

Br.1, Br.1w の結果を Thiel Diagram にプロットしたものを第 9 図に示した。左図がプロットで、縦横棒は係数誤差を示す。右図は相対的なウラン濃度の大小を円の大ききで示した (比較として 1ppb U が示されている)。まず、いずれの試料でも U-234/U-238 放射能比  $> 1$  であり、ウランが地層から溶出して地層水中に溶けていることが示されている。また、掘削初期の段階である 2002 年、2003 年の Br.1 では、Th-230/U-234 放射能比  $> 1$  となる試料が深度 10m 近辺で 2 点認められた。これらの試料のウラン濃度は非常に低いが、ほかの試料と異なる特徴を有していると考えられる。2005 年の Br.1 および Br.1w では全て Th-230/U-234 放射能比  $< 1$  となり、ウランが単純に溶出している地層水であることを示唆している。

Br.2 および Br.4 の地層水における結果を第 10 図に示した。左図が Thiel Diagram プロットで、右図は相対的なウラン濃度の大小を円の大ききで示した (比較として 100ppb U が示されている)。2002 年の Br.2 では、深度 10m で Th-230/U-234 放射能比  $> 1$  となる試料が認められた。しかし、深度 25m の試料や Br.4 (2005 年) では Th-230/U-234 放射能比  $< 1$  であり、ウランが溶出して地層水中に存在している状況であったことが示唆される。

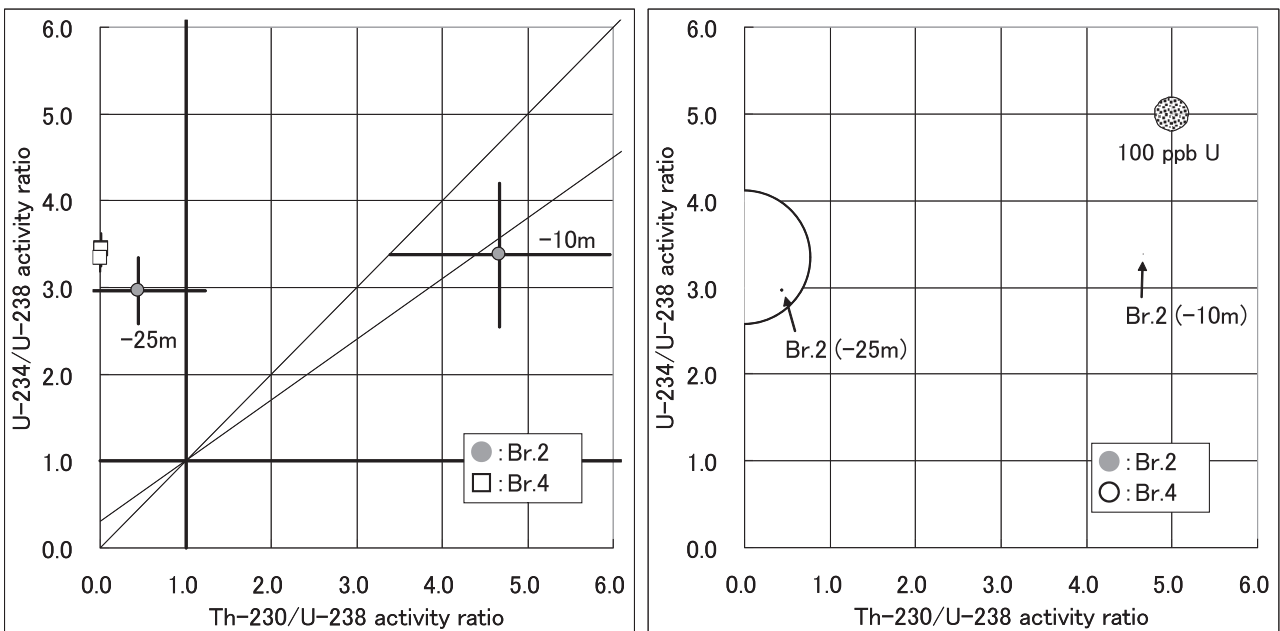
更に、Br.3-3 における測定結果を第 11 図に示した。左図が Thiel Diagram プロットで、右図は相対的なウラン濃度の大小を円の大ききで示した (比較として 1ppb U が示されている)。2005 年の結果であるが、1 月の最表層部 0-9.05m の地層水で、Th-230/U-234 放射能比  $> 1$  となったほかは、全てが Th-230/U-234 放射能比  $< 1$





第9図 Br.1, Br.1wの地層水における U-234/U-238 放射能比と Th-230/U-238 放射能比の関係。右図は円の大ききでウラン濃度を示す。

Fig. 9 Correlation of U-234/U-238 and Th-230/U-238 activity ratios in groundwater from Br.1 and Br.1w. Right graph shows uranium concentration by size of circle.



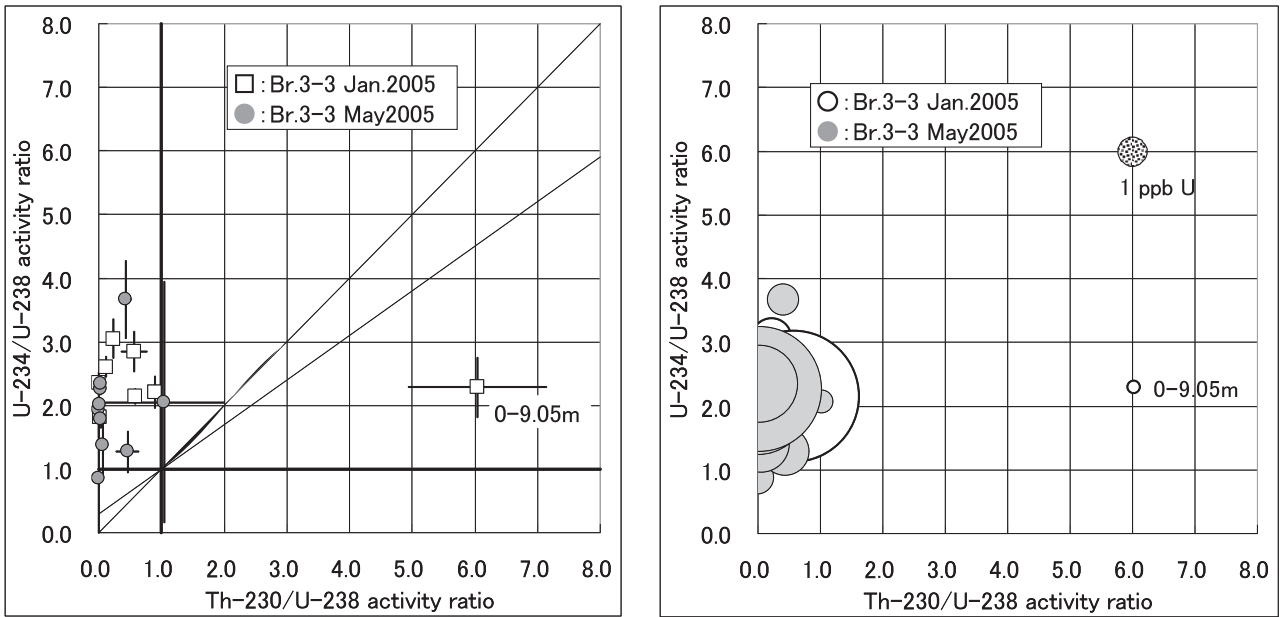
第10図 Br.2, 4の地層水における U-234/U-238 放射能比と Th-230/U-238 放射能比の関係。右図は円の大ききでウラン濃度を示す。

Fig. 10 Correlation of U-234/U-238 and Th-230/U-238 activity ratios in groundwater from Br.2 and Br.4. Right graph shows uranium concentration by size of circle.

1であった。5月には、全ての試料で Th-230/U-234 放射能比 < 1 となっており、地層水の特徴が変わった可能性が示唆される。

このような Th-230/U-234 放射能比 > 1 の試料は、

ほとんどが表層もしくは浅層採取された試料である。U-234 から生じた Th-230 は、トリウムであるから溶液中では溶解度が低いため、直ちに沈殿したり固体表面に吸着したりして、溶液では Th-230/U-234 放射能比



第 11 図 Br.3-3 の地層水における U-234/U-238 放射能比と Th-230/U-238 放射能比の関係。右図は円の大きさでウラン濃度を示す。

Fig. 11 Correlation of U-234/U-238 and Th-230/U-238 activity ratios in groundwater from Br.3-3. Right graph shows uranium concentration by size of circle.

> 1 とはなり難い。このことから、Th-230/U-238 放射能比 > 1 の試料は、固体状での存在形態、例えば懸濁物質やコロイド態が推測される。すなわち、固体状物質からウランが溶出して平衡状態よりも不足している、もしくはウランから生じた Th-230 が固体に吸着して過剰となっているのかもしれない。これらは、ボーリング掘削に伴う泥水・掘削片等の懸濁物の混入や地層水移動の可能性、更には外気との接触によって pH, Eh 等の変化に伴いコロイド生成が生じた可能性も考えられる。しかし、そのウラン濃度がかなり低いことから、量的にはわずかである。

### 5.6 コロイド物質におけるウラン系列核種の挙動

コロイド態での存在を検討するために、フィルターで粒径毎に分画し、それぞれのウラン濃度や核種濃度を調べた。ろ液の濃度を比較して濃度に差があれば、

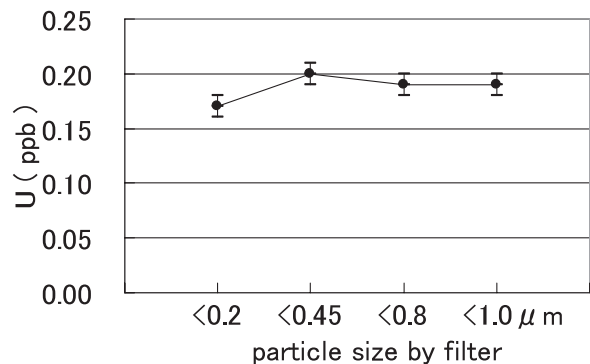
第 5 表 H 露頭東斜面で採取した浸透水中のサイズ分画したウラン濃度と放射能比。

Table 5 Uranium contents and activity ratios in filter size-segregated fractions of percolated water taken at east slope of "H-rotou".

sample No.	grain size	Uranium	
		content(ppb)	U-234/U-238 activity ratio
02111301	< 0.2 μm	0.17	1.01 ± 0.09
02111302	< 0.45 μm	0.20	1.10 ± 0.10
02111303	< 0.8 μm	0.19	1.11 ± 0.09
02111304	< 1.0 μm	0.19	1.17 ± 0.09

その孔径での粒子状物質の存在が推定される。金丸地域の“H 露頭”脇の東斜面における浸透水での分析結果を、第 5 表並びに第 12 図に示した。現地でフィルターろ過をしているが、<0.2 μm の分画で幾分低下している傾向がみられ、フィルターで除去される粒子の存在が示唆される。しかし、ウラン濃度が低いため分析の誤差もあり、詳細は解析困難である。U-234/U-238 放射能比は低濃度であるために測定誤差が大きいものの幾分 1 よりも大きな値を示している。

一方、金丸鉱山から湧出して河川に流入する排水はウラン濃度が高い。ここでは、現場でのサブミクロン



第 12 図 H 露頭脇の浸透水におけるフィルター孔径サイズ別ウラン濃度分布。

Fig. 12 Filter size-segregated U concentration of percolated water beside "H-rotou".

第6表 金丸鉱山排水中のサイズ分画したウラン濃度と放射能比.

Table 6 Uranium contents and activity ratios in filter size-segregated fractions of drainage water from Kanamaru mine.

sample No.	grain size	U content(ppb)				U-234/U-238 activity ratio
		fluorimetry	ICP-MS	ICP-MS*	$\alpha$ spectrometry	
03111801	< 6.3 nm (MW: $1 \times 10^4$ )			16.3		
	< 10 nm (MW: $2 \times 10^4$ )			15.2		
	< 50 nm (MW: $5 \times 10^4$ )			17.4		
	< 100 nm (MW: $2 \times 10^5$ )			18.4		
	< 0.1 $\mu$ m	16.9	17.6	17.4		1.55 $\pm$ 0.03
	< 0.2 $\mu$ m	18.1	17.3			1.55 $\pm$ 0.03
	< 0.45 $\mu$ m		19.4	18.2	20.5	1.56 $\pm$ 0.03
	< 0.8 $\mu$ m	19.5	18.3			1.49 $\pm$ 0.03
	< 1.0 $\mu$ m	19.3	17.6			1.56 $\pm$ 0.03

\*: filtered in the laboratory

第7表 Br.3-3の地層水(深度9.95-11.05m)中のサイズ分画したウラン系列核種の濃度と放射能比.

Table 7 Uranium contents and activity ratios in filter size-segregated fractions of Br.3-3 groundwater at depth 9.95-11.05m.

fraction	U-238		U-234	U-234/U-238
	( $\mu$ Bq/g)	( $\mu$ g/l, ppb)	( $\mu$ Bq/g)	activity ratio
(a) 0.45 $\mu$ m < $\phi$	1.1 $\pm$ 0.3	0.09 $\pm$ 0.02	1.1 $\pm$ 0.4	1.02 $\pm$ 0.45
(b) 0.05 $\mu$ m < $\phi$ < 0.45 $\mu$ m	1.5 $\pm$ 0.6	0.12 $\pm$ 0.05	3.0 $\pm$ 0.6	2.00 $\pm$ 0.93
(c) 0.0063 $\mu$ m < $\phi$ < 0.05 $\mu$ m	2.2 $\pm$ 0.3	0.18 $\pm$ 0.03	2.8 $\pm$ 0.4	1.29 $\pm$ 0.27
(d) $\phi$ < 0.0063 $\mu$ m	5.8 $\pm$ 0.8	0.46 $\pm$ 0.06	6.5 $\pm$ 0.7	1.12 $\pm$ 0.19

サイズの分画と、実験室でのナノレベルでの分画とを比較検討するために、現地並びに実験室において孔径0.45 $\mu$ mと0.1 $\mu$ mのフィルターによる分画を行い、試料保存中における変質の有無のチェックを行うと同時に、蛍光法、ICP-MS分析法、アルファ線スペクトロメトリの3方法で分析を行い、分析法の相違についても検討した。この結果を第6表および第13図に示した。分析方法では手法間で2.1%-6.5%程度のばらつきが出ることが判明した。

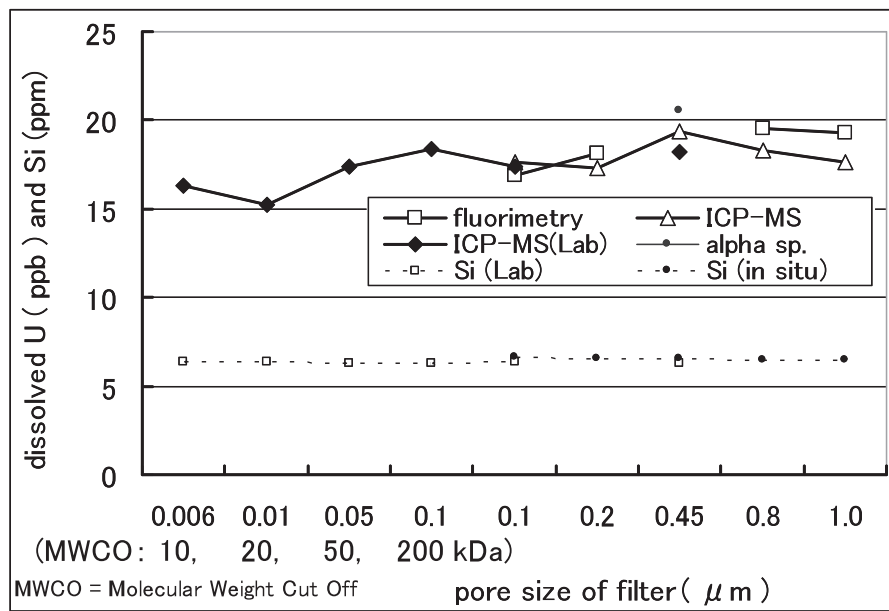
全範囲にわたって測定値のあるICP-MS法による結果を用い、50nmよりも大きいグループと小さいグループ間の平均値を用いて50nm以下をコロイド態として粒径を分けると、コロイド態での存在率は(10 $\pm$ 7)%となった。前述した測定法でのばらつきもあるため、全体での誤差は更に大きくなると推測され、コロイド態と確定することは困難である。一方、U-234/U-238放射能比は1.5前後の値を示し、溶存ウランの特徴を示している。

Br.3-3の深度9.95-11.05mの地層水(2005年1月19日に採取)は、ウラン濃集層準に相当する地層水である。これをフィルター類で分画して分析した結果を、第7

表および第14図に示した。全ウラン濃度は、0.9 $\pm$ 0.1ppb程度で、これまでの同層準の地層水(1.4ppb)と比べ、幾分低いものの同じオーダーであった。フィルターで粒径毎に分画したウラン濃度は、フィルターへの吸着の可能性も否定できないが(金井・立花, 2008)、懸濁物( $\phi$  > 0.45 $\mu$ m)では低く、コロイド態もしくは溶存態( $\phi$  < 0.45 $\mu$ m)としての濃度の方が高かった。コロイド態でも、粒径の大きな部分は幾分濃度の低い傾向がみられ、多くは細かなコロイドか溶存態である可能性が高い。U-234/U-238放射能比は、低濃度であるために測定誤差が大きいものの幾分1よりも大きな値を示している。

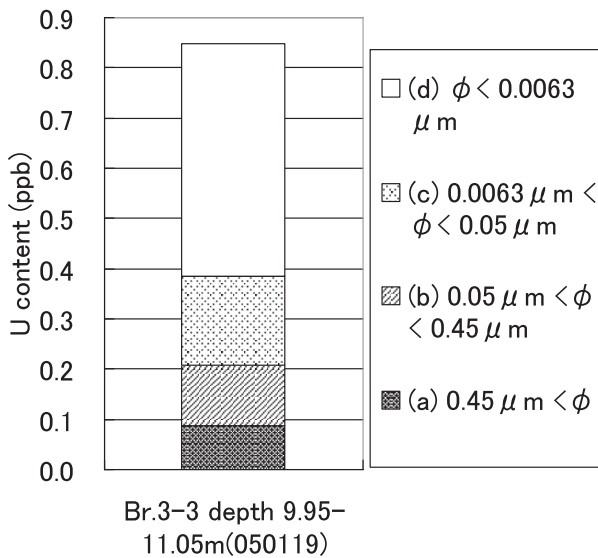
トリウムフラクションは、コンタミネーションの可能性が否定できなかったため、今後更に再検討する必要がある。その際には、試料水中のウラン・トリウム濃度がかなり低い試料の扱いにおいては、試料水をたくさん採取して濃集する、汚染がないように用具類を酸でよく洗浄する、等の配慮が必要である。多量の試料を扱う場合には、クロスフローフィルトレーション(CFFシステム)を利用した濃縮も検討する価値があると考えられる。





第 13 図 金丸鉱山排水におけるフィルター孔径サイズ別ウラン濃度分布と放射能比

Fig. 13 Uranium contents and activity ratios in filter size-segregated fractions of drainage water from Kanamaru mine.



第 14 図 Br.3-3 の地層水 (深度 9.95-11.05m) 中のサイズ分画したウラン濃度.

Fig. 14 Uranium contents in filter size-segregated fractions of Br.3-3 groundwater at depth 9.95-11.05m.

ウラン濃度に関して、第 7 表に示した (a)  $0.45\mu\text{m} < \phi$  の部分を懸濁態と考えると、その部分は全体の  $10 \pm 3\%$  となる。5.2 でウラン濃度に相違が出来た原因の一つとして懸濁物による寄与を推定していたが、約 1 割の寄与が認められた。しかし、本試料はウラン濃度が低濃度であり、しかも 1 試料に過ぎないので明確に断

定は出来ないが、本地域の掘削での地層水に懸濁物的なウランの寄与があったことを示唆している。

以上、それぞれ異なる試料による検討ではあるが、本研究で検討した当地域の試料ではウラン系列核種について一部でコロイド態の存在を示唆するようなデータが得られたが、大部分の試料でコロイドの存在を示すデータが得られていない。実試料においては、濃度が低くなるほど捉え難くなるものであるため、濃度と共に採取手法等を含めて今後更に検討する必要がある。

## 6. まとめ

コロイド特性把握の研究の一環として、地下水中のウラン系列核種とそのコロイド挙動等について検討するために、本研究では新潟・山形県境に位置する金丸地域において採取されたボーリングの地層水を例にして、ウラン系列核種およびコロイド挙動を調べた。

岩石や地層堆積物中のウラン濃度は、ウラン濃集層の方が基盤花崗岩よりも 1 桁以上高濃度であるにもかかわらず、地層水のウラン濃度は基盤花崗岩中の方がウラン濃集層よりも高濃度であった。ウラン濃集部ではウランが外部から移動し濃集固定しているのに対し、花崗岩ではウランを溶出しやすい環境にあり、ウラン供給源としての働きを有すると考えられた。

表層もしくは浅層採取された掘削初期の試料では、 $\text{Th-230/U-234}$  放射能比  $> 1$  となる試料が幾つか認められた。溶液中では  $\text{Th-230/U-234}$  放射能比  $> 1$  にはなり

難しいことから、量的にはわずかであろうが、固体状（懸濁物質やコロイド態等）での存在が推測された。これらは、ボーリング掘削に伴う泥水・掘削片等の懸濁物の混入や地層水移動の可能性、更には外気との接触によってpH, Eh等の変化に伴いコロイド生成が生じた可能性等が考えられた。

懸濁物やコロイドにおける挙動には環境や地域特性による相違も考えられるので、様々な環境場での検討や、低濃度試料における処理方法についての検討などが今後必要となると考えている。また、今回は無機コロイドに注目して検討したが、コロイドには他に有機コロイド・微生物コロイド等もあるので、それらについても検討を進める必要があると考えている。

**謝辞：**本研究を行うに当たり、産総研地質情報研究部門の立花好子氏にはICP-MS分析でご協力いただいた。また、旧深部地質環境研究センター（現深部地質環境研究コア）の皆様には種々のご支援を頂き、調査地域の関係者にも種々便宜を図って頂いた。地圏資源環境研究部門の月村勝宏氏並びに地質情報研究部門の鈴木淳氏から貴重な助言を頂いた。ここに記して、関係者に心より御礼申し上げる。

## 文 献

- 足立泰久・岩田進午 (2003) 土のコロイド現象. 学会出版センター, 東京, 451p.
- 浜地忠男・五十嵐俊雄 (1963) 新潟・山形県境小国・金丸地区の含ウラン鉱床について. 地質調査所月報, **14**, 873-884.
- 浜地忠男・小尾五明 (1969) 新潟県岩船郡関川村中東地区の含ウラン燐鉱. 地質調査所報告, no. 232, 595-601.
- 上岡 晃 (2006) 天然における核種移行とコロイド粒子 高レベル放射性廃棄物地層処分観点から. 産総研 TODAY, 2006-10, 32-33.
- 上岡 晃・鈴木正哉・関 陽児・間中光雄・金井 豊 (2006) 河川水におけるコロイドを介した元素移動—新潟県金丸地区における予察的検討— (ポスターセッション) (演旨). 地質調査研究報告, **57** (1/2), 70-71.
- 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・立花好子 (2008) 精密ろ過・限外ろ過用フィルターの吸着特性 (コロイド特性把握の研究—その1). 地質調査研究報告, **59**, 473-495.
- 金井 豊・坂巻幸雄・瀬尾俊弘 (1991) 岐阜県東濃地域におけるウラン系列核種の挙動とナチュラルアナログとしての有用性. 地質調査所月報, **42**, 249-260.
- Kanai, Y., Kamioka, H., Nakajima, T. and Tsukamoto, H. (2006) Characterization and geochemical behavior of uranium series nuclides in sandy sediments at Kanamaru area, Yamagata and Niigata Prefectures, Japan. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **6**, 57-67.
- McCarthy, J. F. and Zachara, J. M. (1989) Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 496-502.
- Miller, W. M., Alexander, W. R., Chapman, N. A., McKinley, I. G. and Smellie, J. A. T. (2000) *Geological Disposal of Radioactive wastes and Natural Analogues*. Waste Management Series, **2**, Pergamon, Amsterdam.
- Mills, W. B., Liu, S. and Fong, F. K. (1991) Literature review and model (COMET) for colloid/metal transport in porous media. *Ground Water*, **29**, 199-208.
- 内藤一樹・関 陽児・亀井淳志・塚本 齊・奥澤康一・渡部芳夫 (2006) 全深度ストレーナー孔井の通年水質観測による原位置地下水質の推定—山形県金丸地区での適用例—. 資源地質, **56** (2), 155-168.
- 奥澤康一・関 陽児・上岡 晃・金井 豊・鈴木正哉・間中光雄・内藤一樹・亀井淳志・竹田幹郎・渡部芳夫 (2005) 渓流水の流下過程での溶存ウラン負荷量の減衰; 山形県金丸地区上ノ沢の例. 日本地質学会第112年学術大会, 315.
- 奥澤康一・関 陽児・上岡 晃・金井 豊・鈴木正哉・間中光雄・内藤一樹・亀井淳志・竹田幹夫・須甲武志・渡部芳夫 (2007) ウランを含む山地溪流における溶存成分負荷量の流下変化: 金丸地区上ノ沢の例 (P-193) (ポスターセッション) (演旨). 日本地質学会第114年学術大会講演要旨, 312.
- 奥澤康一・関 陽児・内藤一樹・亀井淳志・鈴木正哉・竹田幹夫・竹野直人・渡部芳夫 (2008) 溶存成分組成から見た山地の水循環における水質変化—新潟・山形県境金丸地域の例—. 地質調査研究報告, **59** (5/6), 271-298.
- 尾山洋一・鈴木正哉・上岡 晃・金井 豊 (2009) 原子間力顕微鏡と透過型電子顕微鏡を用いた天然水中のコロイド分析—山形・新潟県境金丸地区の例—. 地球化学, **43** (1), 27-34.
- Osmond, J.K., Cowart, J.B. and Ivanovich, M. (1983) Uranium isotopic disequilibrium in ground water as an indicator of anomalies. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **34**,

- 283-308.
- Ryan, J. N. and Elimelech, M. (1996) Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **107**, 1-56.
- 佐藤源郎・東郷文雄・門田長夫 (1960) 小国・金丸地域の堆積型ウラン鉱床について. *鉱山地質*, **10**, 408-410.
- Scott, R.D., MacKenzie, A.B. and Alexander, W.R. (1992) The interpretation of  $^{238}\text{U}$ - $^{234}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$ - $^{226}\text{Ra}$  disequilibria produced by rock-water interactions. *J. Geochem. Explor.*, **45**, 323-343.
- 関 陽児・渡部芳夫・内藤一樹・亀井敦志 (2003) 山形県金丸地域の水理地質と孔井水中ウランの深度・経時変化—核種地下水移行現象のナチュラルアナログ研究— (演旨). 日本地質学会第110年学術大会講演要旨, 303.
- 関 陽児・上岡 晃・金井 豊・鈴木正哉・間中光雄・内藤一樹・亀井淳志・奥澤康一・竹田幹夫・渡部芳夫 (2005) 金丸ウラン鉱床地周辺の渓流水中でのウラン負荷量の流下変化 (ポスターセッション) (演旨). 資源地質学会年会講演会講演要旨集, **55**, 72.
- 関 陽児・内藤一樹・奥澤康一 (2007) 掘削された孔井により引き起こされる地下水流動—水理水頭の鉛直不均一分布への配慮は十分か?—. *地下水技術*, **49** (7), 1-8.
- 島津光夫・徳永重元・小関幸治 (1963) 新潟・山形両県境小国・金丸地区ウラン鉱床—とくに周辺の地質について—. *地質調査所月報*, **14**, 103-118.
- 深部地質環境研究センター (2003) 地層処分にかかる地質情報データの整備 平成14年度事業報告書. 平成15年3月.
- 深部地質環境研究センター (2004) 地層処分にかかる地質情報データの整備 平成15年度事業報告書. 平成16年3月.
- 深部地質環境研究センター (2005) 地層処分にかかる地質情報データの整備 平成15年度事業報告書. 平成17年3月.
- Thiel, K., Vorwerk, R., Saager, R. and Stupp, H.D. (1983)  $^{235}\text{U}$  fission tracks and  $^{238}\text{U}$ -series disequilibria as a means to study recent mobilization of uranium in Archaean pyritic conglomerates. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **65**, 249-262.
- 渡部芳夫・関 陽児・塚本 齊・内藤一樹・鈴木正哉・亀井淳志 (2003) 山形県下金丸地域におけるウラン濃集機構: 地下水移行モデルのナチュラルアナログ研究. *地質調査研究報告*, **54** (5/6), 236.
- (受付: 2009年11月13日; 受理: 2010年3月26日)