

우라늄 鑛化作用에 寄與하는 有機物質의 役割

吳天赫*, 金鍾煥*

The role of organic matter associated with uranium mineralization

Chun-Hyuck Oh, Jong-Hwan Kim

Abstract : As a factor which can help to understand the genesis of (meta) sedimentary and/or hydrothermal uranium deposits, an interpretation of the role of organic matter associated with uranium mineralization, was attempted with the literature published up to the end of 1986.

Laboratory studies, in which diagenesis and metamorphism are artificially simulated, can help to elucidate how uranium with particular organic materials are formed and destroyed.

Similarly, research involving a variety of techniques is needed to characterize both the soluble organic extracts (bitumen) and the insoluble organic matter (kerogen), separated from uranium ores and associated rocks.

In the presence of clay minerals and amorphous oxy-hydroxide minerals, an understanding of the role of organic matter must be prudent and may require the incorporation of multidisciplinary approach (mineralogy, inorganic geochemistry ...).

序 論

습 有機物質 토양 또는 堆積物內에 特定한 金屬元素들의 농집은 이미 오랜기간 주목되어온 사실로, 金屬元素들의 농집에 효율적으로 기여하는 有機物質의 역할에 관하여 많은 연구가 진행되었다(Manskaya and Drozdova, 1968, Saxby, 1976; Trichet et al., 1985).

金屬과 有機物質의 관계는 근본적으로 同時期的(syngenetic) 과정을 거친것으로 보고 있으나, 後生(epigenetic)과정에 의한 濃集 가능성을 배제하지 않은 가운데, 다음과 같은 과정으로 진행된다.

- 살아있는 有機體(living organism)내에 金屬元素들을 함유한 상태로 퇴적물에 삽입되는 과정
- 물리-화학적인 흡착과정
- 복합체 형성과정

- 고정화과정(fixation) 또는 이온 교환 과정
- 산화-환원과정

다른 金屬에 비해 우라늄은 有機物質과 친화력이 높은 元素로써, 선캠브리아기부터 현재에 이르기까지 대부분의 堆積起源(變成) 우라늄광상에 유기물질의 존재가 확인된다(Swanson, 1955; Breger and Deul, 1959; Armands, 1972; Capus, 1979; Landais, 1980; Dalkamp, 1980; Meunier, 1984; Oh, 1986).

이와같은 우라늄-유기물질 相互關係에 대한 규명을 위하여 특정 有機成分物質(케로젠, 비투민, 부식물질, 아스팔텐 등) 또는 人爲的인 有機物質을 대상으로 한 實驗的 研究는 물론, 鑛化帶 試料에서 직접 有機物 추출을 통한 비교 연구가 중점적으로 진행되었다(Szalay, 1969; Schmidt-Collerus, 1969; Manskaya and Drozdova, 1969; Haji Vassiliou and Kerr, 1972; Leventhal, 1979; Disnar, 1981; Nakashima, 1984; Cortial, 1985).

따라서 습 有機物質 堆積起源 우라늄광상의 성인을 규명하기 위한 한 要因으로서, 유기물질-우라늄에 관한 문헌의 종합해석은 우라늄 鑛化作用에 기여하는 유

* 韓國動力資源研究所
(Korea Institute of Energy and Resources 219-5,
Garibong-Dong, Kuro-Gu Seoul, 152-600,
Korea)

기물질의 역할과 문제점을 이해하는데 중요한 의미를 찾으리라 본다.

우라늄 鑛化作用과 關聯된 特定 有機物質

우리늄의 初期濃集과 移動에 가장 잘 알려진 유기물질은 腐植物質(humic material)과 비투민(bitumen)이다.

腐植物質

陸成起源 有機物質의 主 構成成分인 腐植物質은 일반적으로 알칼리용액(NaOH 등)에 용해되는 有機物質로

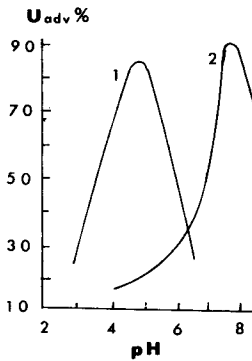


Fig. 1 Boding of uranium with (1)humic acid, and (2) fulvic acid, in relation to pH of solution. (Manskaya and Drosdova, 1968)

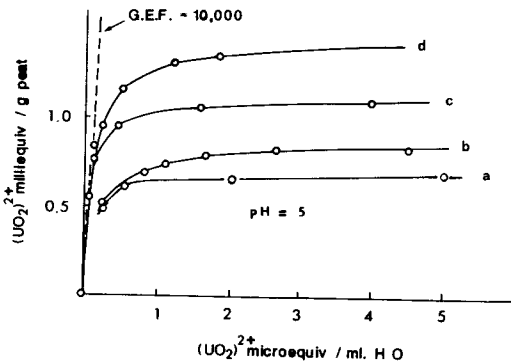


Fig. 2 Sorption isotherms of UO_2^{2+} ions on various humic acid preparations at pH=5.

Ordinate: equilibrium concentration of UO_2^{2+} in the solid phases. Abscissa: equilibrium concentration of UO_2^{2+} in water. (a) Plicene lignite. (b, c, d) Quaternary Holocene phragmites peats. G.E.F.=Geochemical Enrichment factor. (Szalay, 1964)

酸性環境下에서 安定된 휴믹산(humic acid)과 不安定한 풀브산(fulvic acid)으로 兩分되어 진다.

Manskaya와 Drozdova(1968)에 의하면 우라늄의 흡착은 각기 다른 pH조건에서 이루어지는 것으로, 휴믹산은 4~5의 pH, 풀브산은 7~8의 pH 조건에서 最大直를 나타낸다(Fig.1).

自然水의 이론적인 pH에 매우 가까운 상태에서 安定되는 풀브산은, 양이온 교환흡착을 형성하는 방향족(aromatic group)성분을 많이 함유함에도 불구하고, 微生物化作用에 매우 민감하여 유기-우라늄 結合력이 쉽게 分解되어진다(Duchaufour, 1977). 그러므로 自然狀態에서 관능기(functional group; $-COOH, -OCH_3, -OH, =C=O$ 등)의 수가 홀빅산에 비해 상대적으로 적은 휴믹산에 대한 보다 안정된 우라늄과의 結合력이 강조된다(Capus, 1979).

Szalay(1969)와 Borovec(1979)에 의한 휴믹산과 우라닐이온(uranyl ion; UO_2^{2+})의 고정화(fixation) 실험결과에 의하면(Fig.2), 휴믹산의 地化學的 富化指數(Geochemical Enrichment Factor; G.E.F.)는 $10^3 \sim 10^4$ (Langmuir에 의하면 10^6 까지 증가)으로 매우 높다. 이와같은 휴믹산과 우라늄의 結合은 매우 안정되어 단지 흡착된 우라늄의 1~20% 만이 H_2O 에 용해된다.

휴믹산의 化學構造式은 다양하나 $-COOH, -OH$ 群의 有機成分이 大部分을 形成하리라 본다(Stevenson and Butler, 1969). 赤外線(Infra-red)分析結果에 의하면(Fig.3), 우라늄 固定化에 기여하는 휴믹산의 主要成分物質은 $=C=O$ 群과 $-COOH$ 群으로, 그중에서는 우라늄 흡착후 $1240cm^{-1} \rightarrow 1380cm^{-1}$ 로 파장의 변화가 나타나는 $-COOH$ 群의 역할이 더욱 중요하다(Bach et al., 1979). $940cm^{-1}$ 의 波長은 유기-우라닐 結합(organouranyl complex)에 의한 것으로 해석한다.

Jennings와 Leventhal(1977)은 우라늄과 結合될 수 있는 可能的 位置와 함께 約 5,000分子量의 휴믹산을 제시한다(Fig.4).

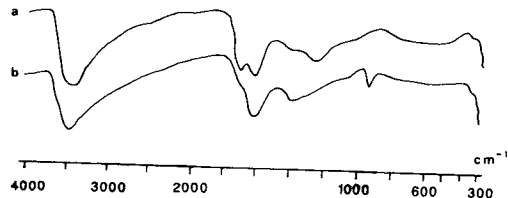


Fig. 3 Difference of absorption spectrum by Infra Red: a) normal humic acid separated from B7 sample b) humic acid complexed with uranyl ion(UO_2^{2+}). (Bach et al., 1979)

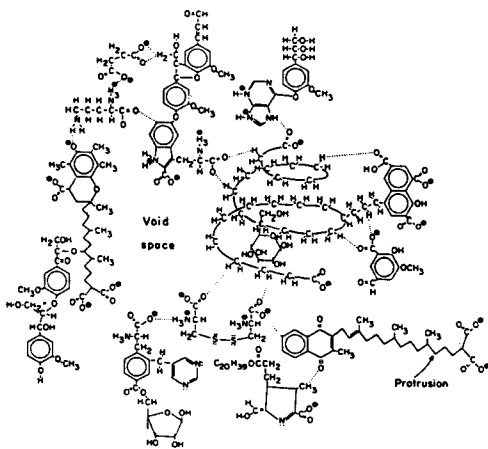


Fig. 4 Structural model of a humic acid having a molecular weight of approximately 5,000. The approximate chemical formula is $C_{220}O_{82}H_{320}N_{13}S_2$. The circled and \ominus the : (on nitrogen and sulfur) show possible sites of uranium interaction. (Jennings and Leventhal, 1977)

自然狀態內에서 우라늄과 腐植物質의 관계는 첫째, 花崗岩으로 부터 용해된 우라늄이 풀브산우라늄(uranyl-fulvate) 또는 휴민산우라늄(uranyl-humate)狀態로 이동되어 鑛化帶를 형성한 예와(Halbach et al., 1980), 둘째, 燐鑛石鑛床(phosphate deposit)의 경우에서 간접적으로 비교될 수 있다. 거의 모든 含有有機物質 燐鑛石鑛床은 0.01%~0.13%의 우라늄을 副產物로 함유한다(Thompson, 1953; Altschuler et al., 1958; Sheldon, 1959; Slansky, 1979). Coppens 등(1978)에 의하면 이들 우라늄 含量은 유기물질에 의한 것으로 해석하였으며, Belayouni(1983)는 燐鑛床內 含有된 대부분의 유기물질이 휴믹산에 의해 구성됨을 확인하였다.

비투민

龜裂部, 破碎帶, 또는 空隙率이 높은 岩石內 所謂 移動된 樣狀을 나타내는 有機物質을 一般적으로 정의하여 비투민이라하며, 다음과 같은 우라늄鑛床內 비투민의 존재가 확인된다; Lodeve 鑛床(Garric, 1965; Capus, 1979; Landais, 1980), Utah와 New Mexico 鑛床(Erickson et al., 1954; Haji-Vassiliou and Kerr, 1972), Witwatersrand 鑛床(Snyman, 1965), Oklo 鑛床(Cassou et al., 1975; Cortial, 1985).

일반적으로 이들 비투민은 固體狀態로 存在하나, 그들이 岩石內 胚胎液 初期에는 液狀으로 존재하리라 해석된다(Garric, 1965).

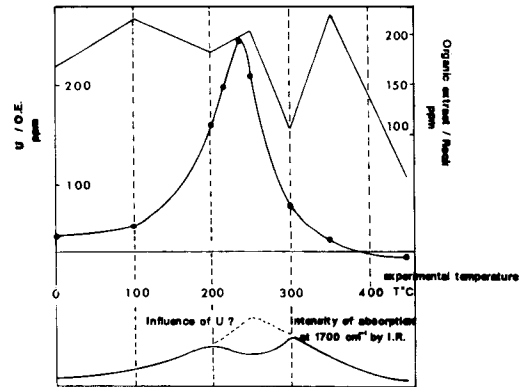


Fig. 5 Artificial diagenesis of recent sediments rich in uranium. Uranium contents in organic extract. (Capus, 1979)

우라늄 鑛床에서 흔히 觀察되는 이들 起源에 대해서는 해석하기가 용이치 않으나, 사실상 이들은 石油와 같은 有機物質이 形成되는, 다시말해 有機物質의 成熟化過程(maturation)이 진행될 시기에 根源岩으로 부터 이동되어 진다고 여겨진다(Tissot and Welte, 1978).

Capus(1979)에 의하면 이와같은 移動過程은 우라늄과 같은 放射能 에너지(radiolyse)로 부터 起因된 유기물질의 成熟化過程에서 형성될 수 있으며, 또한 構造運動時 이동되는 水力에 의한 壓力의 要因으로도 가능하다고 설명된다.

반면에 우라늄을 含有하지 않는, 또는 아주 微弱한 量의 우라늄을 함유하는 비투민도 흔히 확인되는데, 이는 비투민이 우라늄 흡착을 형성한채 이동도 가능하나 다른 역할로 그들이 갖는 높은 粘性에 의해 우라늄이 이동되는 水路를 봉쇄하기 때문이다.

이와같은 우라늄과 비투민의 관계를 확인해 보기 위한 실험결과로 (Fig.5), 유기용매인 클로로포름(Chloroform)에 용해된 추출성 유기물질(soluble extract = bitumen)에 함유된 우라늄 含量은 溫度가 增加함에 따라 增加하여, 약 235°C 에서 最大値를 나타내며, 보다 더 높은 온도에서는 급격히 감소한다. 이는 비투민과 우라늄의 複合體가 속성작용 또는 低級의 變成過程下에서만 형성될 수 있다는 해석이 된다(Capus, 1979). 赤外線 分析結果에서도 $\approx 1700\text{cm}^{-1}$ 주위의 -COOH , 또는 -OH 의 有機結合 成分과 U의 흡착이 유 일하게 확인된다.

비투민을 구성하는 有機成分은 일정치 않으나, 크게 비방향족 炭火水素(non-aromatic hydrocarbon), 방향족 炭火水素(aromatic hydrocarbon), 아스팔텐(asphaltene)과 레진(resine)으로 3대분 된다.

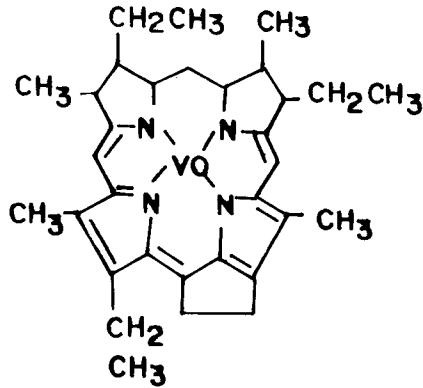


Fig. 6 Vanadyl porphyrin (a common metal porphyrin complex in petroleum) (Saxby J.D., 1976)

金屬元素 이동에 가장 効率的인 역할을 하는 成分은 아스팔텐으로 알려졌다. 아스팔텐이란 클로로포름으로 처리하여 용해된 물질을 다시 n-펜탄(pentane) 또는 n-헥산(hexane)용액에 처리하여 용해되지 않는 물질을 일컫는다. Breger와 Deul(1959)에 의하면 Temple Mountain鑛床의 경우, 비투민에 含有된 우라늄은 310ppmU이며, 아스팔텐에 含有된 우라늄은 920ppm U 에 이른다. 비록 이들 含量이 經濟的인 側面에서 대단한 量은 아니나, 전체 U 含量에 비해 아스팔텐이 含有하는 우라늄의 含量이 65% 이상을 차지함은 매우 중요한 結果이다. Oklo鑛床의 경우에는 1~30%U의 含量이 비투민내에 含有된다.

Tissot와 Welte(1978)에 의하면 우라늄 이외의 다른 元素들로 V, Ni, Fe, Zn, Cu, Pb, As, Mo, Co, Mn, Cr 등이 비투민에 많이 含有되며, 그중에서 V와 Ni의 濃集을 강조한다.

아스팔텐의 構成物質 가운데, 포피린(porphyrin)은 특히 金屬이온들과의 결합에 뛰어난 역할을 담당하는 것으로 나타나며(Fig.6), Schmidt-Collerus(1969)는 우라늄과 結合 可能的한 構造式을 Fig.7과 같이 제시하였다.

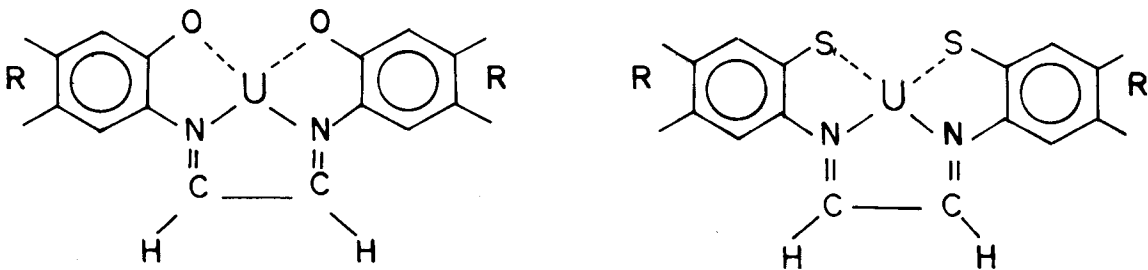


Fig. 7 Chelation of uranium in the middle of heterocycles. (Schmidt-Collerus, 1969)

有機物質에 의한 우라늄의 濃集過程

우라늄 鑛化作用에 對한 有機物質의 地化學的 性質은 크게 2가지 과정에 의해 進行되는데, 첫째는 有機物質에 의한 우라늄의 固定化作用, 둘째는 有機物質에 의한 우라늄의 還元作用으로 대표될 수 있다.

含 有機物質 토양, 堆積物, 岩石內 우라늄의 濃集은 이들이 나타내는 正의 相關關係에도 불구하고 有機物質과 우라늄과의 複合體 存在를 반드시 의미하지 않는다. 이는 오히려 有機物質이 分解되는 과정에서 還元作用을 수반하는 환경이 조성되므로 우라늄이 濃集되기 때문이다.

有機物質에 의한 우라늄의 固定化作用.

自然狀態에서 有機物質-우라늄 複合體의 존재는 다음과 같은 몇가지 예에서 잘 확인된다.

- 살아있는 有機物인 藻類(algae)起源의 Chara族 植物內에는 흙에 비하여 700~1000배 높은 우라늄이 含有되며(Boyle, 1982),
- 黑色세일내 성장하는 섬유상의 진균류(filamental fungi)와 박테리아내에 10% 이상의 우라늄이 含有되며(Capus and Munier, 1981),
- 캐나다의 Cluff우라늄 鑛床內 含有되는 炭質物의 경우, 鑛物의 結晶格子와 일치할 수 있는 單位 크기로 우라늄이 炭質物內에 存在한다(Rouzaud, 1979).

實驗的 研究結果에 의하면(Fig.8), 이는 有機物質을 構成하는 特定한 成分物質, 다시 말해서 有機物內 分離될 수 있는 陽子의 位置, 數와 正比例하여 우라늄이 固定化되는 것으로 증명된다(Disnar, 1981; Nakashima et al., 1984).

우라늄의 固定化 能力에 있어서 모든 종류의 유기물질은 그 起源이 藻類, 박테리아, 목질물질 이던간에 상관없이 매개체로 기여할 수 있으나, 固定化過程에 필수

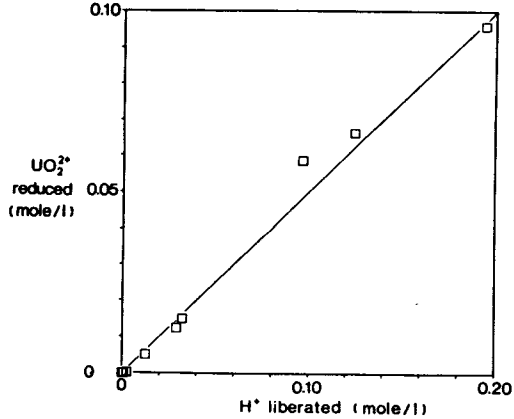


Fig. 8 Correlation between reduced UO_2^{2+} content and liberated H^+ content in the aqueous medium (in mole 1-1) (Nakashima, 1984)

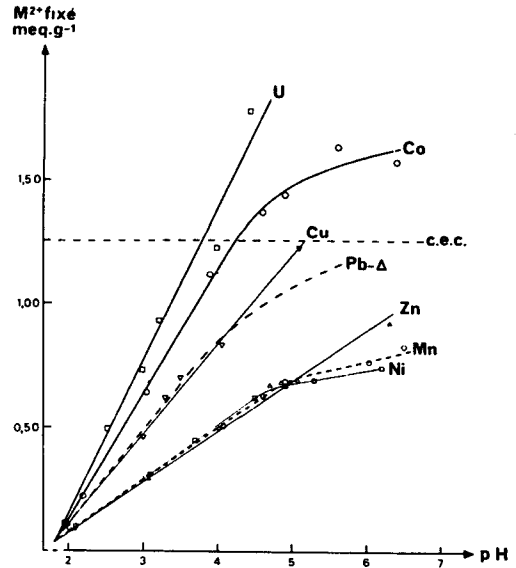


Fig. 9 Fixation of cations (Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , UO_2^{2+}) by the insoluble organic materials, in the function of pH. (Disnar, 1981)

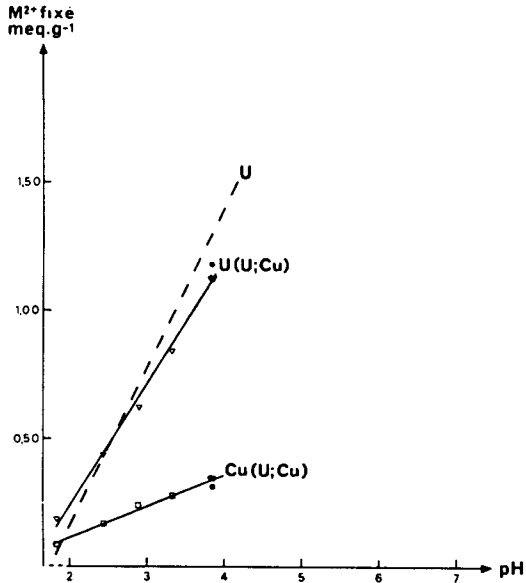


Fig. 10 Competition (U, Cu): fixation of UO_2^{2+} and Cu^{2+} by the insoluble organic materials, in the function of pH. (Disnar, 1981)

적으로 의존되는 분리될 수 있는 양이온의 수는 목질기원의 부식 또는 풀비물질이(각기 2~9 meq · g⁻¹, 11~15 meq · g⁻¹) 藻類 또는 박테리아보다(≤ 1.8 meq · g⁻¹) 훨씬 높은 것으로 나타난다(Trichet et al, 1985).

그럼에도 불구하고 우라늄을 위시한 다른 金屬元素들과 有機物質의 複合體는 pH의 증가에 따라 安定되는데 (Fig.9), 이는 再反應을 일으킬수 있는 유기물 구조의 변화에 따라 이루어지는 것으로 해석된다(Bizri et al,

1984).

Disnar(1981)의 藻類와 金屬元素들의 固定化實驗結果에 의하면(Fig.9), 다른 金屬에 비해 우라늄이 가장 높은 結合력을 나타낸다. 이는 pH이외에 固定化에 영향을 주는 중요한 요인으로, 固定化에 活用된 金屬들이 共存할 경우 금속-금속간에는 경쟁력이 존재하며, 活用된 7個 金屬(U, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn) 가운데 우라늄이 가장 높은 친화력(>1.8 meq · g⁻¹)을 나타낸 점으로 해석된다(Fig.10).

이와같이 初期에 有機物質과 結合된 우라늄은 續成作用과 變成作用을 거치는 과정에서 分離 移動되어 2次的인 鑛化作用을 형성하는데, 경제적인 면에서 더욱 중요한 역할은 還元作用이다.

有機物質에 의한 우라늄의 還元作用

有機物質이 分解되는 과정에서는 酸素의 소모와 電子의 放出이 이루어지며, 金屬이온의 還元作用이 병행된다. 炭質物內 포도상의 黃鐵石 공존이 좋은 예가되며, 1%의 Pb를 還元시키는데는 0.1%의 有機物質만으로 충분하며(Rickard, 1973), 1%의 U를 還元시키는데 0.1%이하의 유기물질만으로도 가능하다(Garrel and Pommer, 1959).

목질기원의 有機物質과 우라늄의 固定化 實驗結果에 따르면(Nakashima, 1984), 45°~250°C 사이에서 갈탄(lignite)에 의한 우라늄의 固定化作用이 형성되며,

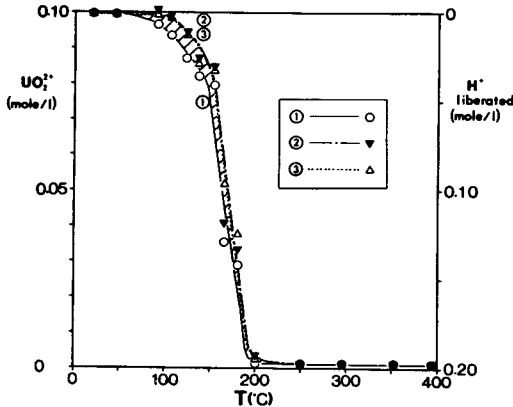
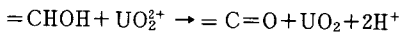


FIG. 1. Variation of UO_2^{2+} and H^+ content ($\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$) in aqueous phase as a function of temperature after 262 hours of heating of 200 mg of lignite with 20 ml of aqueous solution UO_2Cl_2 0.1 M. (1): UO_2^{2+} free in solution. (2): uranium not reduced ($=UO_2^{2+}$ in solution + UO_2^{2+} fixed by lignite). (3): H^+ liberated. (shaded area): UO_2^{2+} fixed by lignite (Nakashima, 1984)

250°~400°C에서 우라니나이트(uraninite)로의 완전한 환원過程이 진행된다(Fig.11). 우라늄 환원을 위하여는 =CHOH기의 성분어 가장 반응이 활발하며 $UO_2^{2+} \rightarrow UO_2$ 로의 환원過程은 알칼기의 탈수소화작용(dehydrogenation)에 따른 相對的인 카아보닐(carbonyl;=C=O)기의 증가가 수반된다.



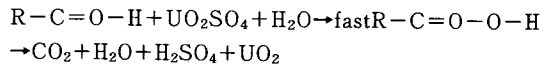
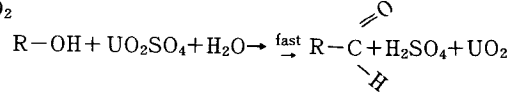
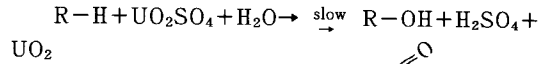
自然狀態에서 이와같은 유기물의 환원제 역할은 續成作用, 變成作用과 같은 熱變質을 받으며, 黑鉛으로의 進化되는 가운데 이루어 진다. 初期 續成過程(diagenesis)에서는 탈산소화작용(deoxygenation)이 진행되며 CO_2 와 H_2O 를 산출하며, 우라늄의 固定化作用에 가장 높은 역할을 담당하는 대부분의 =C=O, -COOH 群은 약 50°-150°C의 카타제네시스(catagenesis)과정하에서 거의 파괴되며, 200°C이상의 메타제네시스(metagenesis)과정에서는 CH_4 , H_2S 와 같은 가스가 방출된다(Hunt, 1979).

방출되는 가스중에서 CH_4 와 H_2S 는 환원環境을 조성하는 대표적인 예로, 특히 용액내 함유된 H_2S 는 U^{+6} 의 70% 이상을 환원시킬수 있는 것으로 나타난다(Schmidt-Collerus, 1969).

유기물질의 酸化-환원 현상은 박테리아의 반응(biodegradation)에 의하여도 나타난다. 호기성(aerobic)조건하에서 박테리아에 신진대사 되는 산물은 H_2O , CO_2 , NH_3 , SO_4^{--} , PO_4^{--} 이며, 혐기성(anaerobic)조건하에서는 CO_2 , CH_4 , H_2S , H_2O , NH_3 , PO_4^{--} 성분이 존재한다(Landais, 1981). 일반적으로

微生物化作用은 높은 分子量의 polyaromatic구조를 형성하며 가장 잘 알려진 성분은 포피린 등이 존재한다(Saxby, 1976).

Andreyev와 Chumachenko(1964)는 박테리아나 H_2S 에 상관없이 우라늄의 환원과정을 다음과 같이 직접 묘사한다.



우라늄의 환원作用이 진행되기 위해서는 유기물질의 산화작용에 병행하여, 산소의 증가, 지방족 사슬구조의 제거, -OH와 -COOH의 증가, 방향기의 증가와 같은 성분의 변화가 일어나게 된다. 이와같은 변환작용은 Fig.12에서 잘 나타나는데, 미국 Cottonwood鑛床의 부식 탄질물은 鹽水의 순환과정중 續成作用에 의한 산화작용의 역할로 해석하고 있다(Landais et al., 1984).

Cerilly鑛床의 셰일에 함유된 케로젠의 초기 산화작용은 부식물질과 같은 산소가 풍부한 거대한 분자(macromolecule)의 형성과 -COOH기의 재형성에 기인된 것으로 나타난다(Bach, 1980; Landais and Connan, 1980).

선캠브리아기 Cluff鑛床에 존재하는 탄질물내 우라늄의 分離過程(demixtion)은 다음과 같은 유기물질의 산화작용에 의한 것으로 해석한다(Rouzaud, 1970).

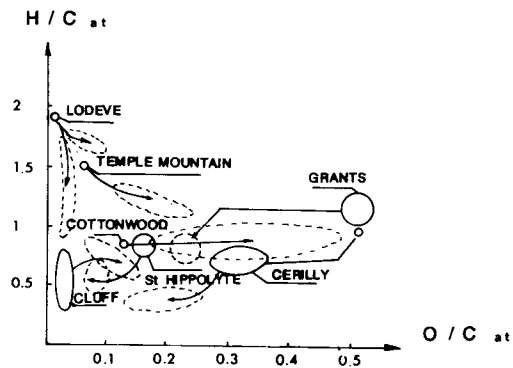
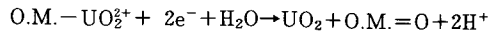


Fig. 12 Van Krevelen diagram showing the alteration paths of the organic matter associated with uraniferous mineralizations. (Landais et al., 1985)

有機物質 以外에 우라늄 鑛化作用에 기여하는 물 질

粘土鑛物에 의한 役割

堆積物을 構成하는 主成分物質인 粘土鑛物은 우라늄 흡착에 있어서 이온교환능력과 표면장력에 의한 과정에 있어서 주요한 역할을 담당한다(Rosler and Lange, 1972;Borovec, 1981).

이와같은 우라늄과 粘土鑛物과의 관계는, 함 우라늄 토양의 粒度分析에 따른 우라늄 分布狀態를 비교해 본 결과, 유기물질의 양에는 반드시 비례하지는 않으나 0.5~5 μ 이하의 微細한 粘土粒子로 갈수록 우라늄 含量이 증가되는데서 입증된다(Bach et al., 1980).

25°C의 다양한 pH조건하에서 카올리나이트(kaolinite)와 UO_2^{2+} 의 흡착에 대한 실험결과에 의하면, 우라늄은 PH=6~7조건에서 가장 높은 흡착을 보여준다(Giblin, 1980). 따라서 粘土鑛物에 대한 최고의

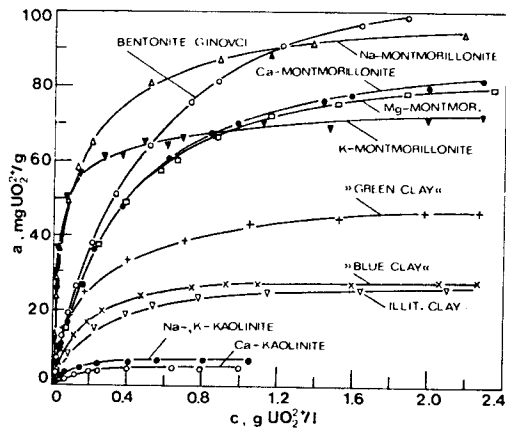


Fig. 13 Isotherms of the adsorption of UO_2^{2+} species on fine fractions of clays. Temperature is 20°, pH is 6.0.(Borovec, 1981)

흡착조건인 고정된 pH= 의 조건에서 다양한 종류의 점토광물과 UO_2^{2+} 의 흡착관계를 비교해 본결과 (Borovec, 1981), 우라늄 흡착은 점토광물의 종류에 따라 다양하게 나타나며 몬모릴로나이트(montmorillonite)가 가장 높은 흡착력을 나타낸다 (Fig. 13). 같은 몬모릴로나이트 鑛物中에서 Na와 Ca몬모릴로나이트가 K과 Mg몬모릴로나이트보다 相對的으로 높은 흡착력을 보인다.

Rosler와 Lange(1972)에 의한 Table 1은 전술한 결과를 잘 나타내주며, 50-150meq·g⁻¹의 값을 나타내는 몬모릴로나이트가 다른 粘土鑛物에 비해 높은 교환능력을 나타내나, 휴믹산이나 다른 유기물질 값에는 미치지 못함을 알수있다.

이와같은 결과만으로 반드시 粘土鑛物이 有機物質에 비하여 相對的으로 낮은 흡착력을 나타낸다고 볼 수는 없으나, 약산의 선별화학추출(selective extraction)에 의한 河床 堆積物內에 함유된 이동된 우라늄의 量은 유기물질에 비하여 粘土鑛物內에서 極히 제한된 값을 나타내 준 Pradier(1984)의 해석과 일치된다.

非晶質 酸化 또는 水酸化鑛物(amorphous oxy-hydroxide mineral)에 의한 역할.

最近 10餘年間に 걸쳐 河床堆積物과 자갈을 대상으로 한 地化學 探查結果에 의하면 金屬元素의 농집에 기여하는 非晶質 酸化鐵 또는 산화망간광물의 역할이 주목된다(Chao et al., 1976; Rose et al., 1977; Hoffman et al., 1979; Sondag, 1981; De Fonseca, 1984).

Robinson(1982)에 의하면 河床자갈에 피복된 철, 산화 망간 또는 수산화물의 Cu, Zn 흡착력은 유기물질의 흡착력을 훨씬 능가하는 것으로 알려졌다.

Langmuir(1978)에 의한 非晶質 타타늄수산화물, 산화철광물이 갖는 우라늄에 대한 G.E.F.는 각기 $8 \cdot 10^4 \sim 10^6$, $1.1 \cdot 10^6 \sim 2.7 \cdot 10^6$ 으로 藻類起源 또는 목질기원의 유기물질이 갖는 G.E.F.인 $9.5 \cdot 10^3$ 과 $1 \cdot 10^4$ 보다 훨씬 높은 것으로 나타난다(Szalay, 1969; Disnar, 1981).

Table 1 Exchange capacity of clay minerals, humic acids and organic substances. (Rosler and Lange, 1972)

Exchanger	Exchange Capacity (mval/100g)
Kaolinite	3- 15
Montmorillonite	50- 150
Nontronite	75- 80
Illite	10- 70
Vermiculite	100- 150
Humic acids	100- 500
Organic substances	up to 300

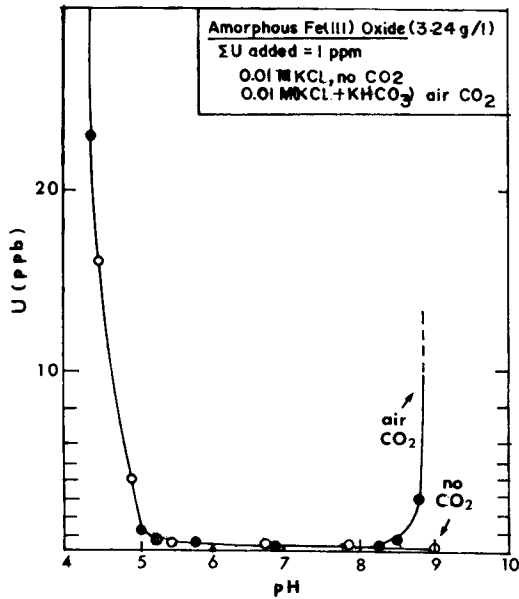


Fig. 14 Adsorption of uranyl ion to amorphous ferric oxyhydroxide as a function of pH. (Van Der Weijden and Langmuir, 1975)

自然狀態에서 U의 흡착된에는 산화철광물에 흡착된 Hautes Vosges지역(Gueniot, 1982)과 St-Pierre-du-Cantal우라늄 鑛床의 경우에는 非晶質 酸化鐵鑛物에 피복된 U와 P의 농집이 특징적으로 나타난다(Michel, 1981).

Van der Weijden등(1975)에 의한 非晶質 산화철광물과 UO_2^{2+} 의 흡착실험결과에 따르면(Fig.14), pH 5-8.5 조건에서 UO_2^{2+} 의 흡착력은 최대로 증가하나 용액내에 함유된 CO_2 의 증가에 따라 급격히 감소하는 현상을 보여준다. 다시말해 pH의 증가 또는 용액내에 PO_4^{3-} , F^- , CO_2 의 함량이 증가되는 환경에서는 탈흡착작용이 일어나므로, 흡착된 우라늄이 보다 안정된 상태로 보존되기 위해서는 有機物質로부터 產出可能한 H_2S 또는 CH_4 와 같은 성분에 의한 환원작용이 수반되어야 한다.

Fig.15에서 보는바와 같이 초기에는 용해되어 있는 우라늄의 증가에 따라 비정질 산화철광물내 우라늄의 흡착이 증가하나, 한정된 산화철광물의 量에 비례하여 흡착력이 정점에 도달한 과포화상태에 이르게 되면 우라늄광물인 쇼에파이트(schoepite)의 침전이 이루어짐을 알수있다(Van der Weijden and Langmuir, 1975).

이상과 같은 사실로 볼때, 2次的인 濃集을 형성하는 우라늄鑛床인 砂岩型(sandstone type) 또는 風化殘留型

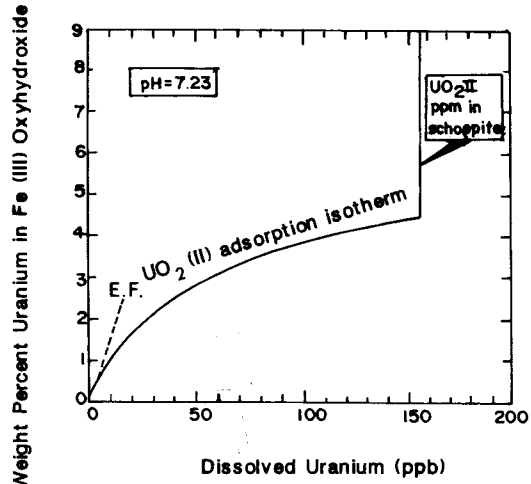


Fig. 15 Adsorption isotherm of uranyl ion to 1.03 gm/l of suspended amorphous ferric oxyhydroxide at pH=7.23 and 25°C. "E.F." denotes the enrichment factor. The Schorepите precipitation curve is computed. (Ven Der Weijden and Langmuir, 1975)

(surficial type)鑛床의 경우, 非晶質 酸化 또는 水酸化 鑛物의 기여도는 초기 有機物質의 역할을 증가할 가능성이 많으므로 보다 정밀한 상호연구가 진행되어야 할 것이다.

結 論

우라늄 鑛化作用에 기여하는 有機物質은 그들 固有의 成分에서 벗어나 構造變換이 일어나며 進化하게된다. 續成作用 또는 變成作用에 의한 熱變質을 받으면서, 微生物化作用, 脫水素化作用, 脫酸素化作用, 가스화작용, 액화작용등을 형성하게 되면, 초기의 단순한 우라늄-유기물질의 固定化過程을 거쳐 酸化-還元作用을 병행하게된다.

이와같은 현상은 단순히 堆積物內에 存在하는 有機物質과 우라늄과의 현상에 局限된 것으로, 우라늄 鑛化作用에 기여할 수 있는 또 다른 적절한 매개체로 粘土鑛物 또는 非晶質의 산화-수산화광물이 共存時에는 초기 우라늄 濃集의 해석에 보다 신중을 기해야 할 것이다.

有機物質과 우라늄 鑛化溶液사이에서 일어날 수 있는 현상은 사실상 初生的이며, 다양한 地質環境下에서 나타나는 유기물질, 예들들어 선캠브리아기의 變成堆積岩內 進化된 有機物質이 우라늄鑛床의 成因에 기여할 수 있는 역할에 대한 해석은 時間的인 概念은 물론이

고, 鑛物學的 또는 無機地化學的 研究等에 의한 다른 外的인 要因에 대한 해석이 병행되는 가운데 수행되어야 한다고 본다.

참고문헌

- Altschuler Z.S., Clarke R. S. and Young E.J.(1958) Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 314 D, p.45-90
- Andeyev P. F. and Chumachenko A. P.(1964) Reduction of uranium by natural organic substances. Geoch. Intern., 1, p. 3-7
- Armands, G.(1972) Geochemical studies of uranium, molybdenum, and vanadium in a Swedish alum shale. Acta Univ, Stockholm, v.27, p.1-148
- Belayouni H.(1983) Etude de la matiere organique dans la serie phosphatee de basin de Gafsa-Metlaoui(Tunisie). Application a la comprehension des mecanismes de la phosphatogenese. These Doctorat-es-Science, Univ. d'Orleans
- Bizri Y/, Cromer M., Scharff J. P., Guillet B. and Rouiller J.(1984) Constantes de stabilite de complexes organo-mineraux. Interactions des ions plombeux avec composes organiques hydrosolubles des eaux gravitaires de podzol. Geochim. Cosmochim. Acta. v.48, p. 227-234
- Borovec Z., Kribek B. and Tolar V.(1979) Sorption of uranyl species by humic acids. Chem. Gelo., v.27,p.38-46
- Borovec Z.(1981) The adsorption of uranyl species by fine clay. Chem, Geol., v.32, No. 1/2, p. 45-58
- Boyle R. W.(1982) Geochemical prospecting for thorium and uranium depositions. Elsevier
- Breger I.A., and Deul, M.(1959) Association of uranium with carbonaceous materials, with special reference to Temple Mountains Region. U.S.-G.S.Prof. Paper 320, p. 139-149
- Capus G. and Munier C.(1978) Mise en evidence de fortes concentration d'uranium dans les corps microbiens de micro-organismes actuels; C.R. Acad. Sc. Paris, t. 287, Serie D., p. 191-194
- Capus, G.(1979) Matieres organiques et mineralisations uraniferes. Example des bassins permocarboniferes de l'Aumance(Allier) et de Lodeve(Herault). These de Docteur-Ingenieur, Nat. Poly. Lorraine
- Cassou A. M., Connan J., Correia M. and Orgeval J. J.(1975) Etudes Chimiques et observations microscopiques de la matiere organique de quelque mineralisations uraniferes. In: Le phenomene d'Oklo, I.A.E.A., Libreville, p. 195-206
- Chao T.T. and Theobald P. K. Jr.(1976) The significance of iron and manganese oxides in geochemical exploration. Econ. Geol., 71, p.1560-1569
- Coppens R. and Bernard A.(1978) Deplacement de l'uranium dans les roches cristallines; application a la prospection des depots d'uranium. Min. Depo, v.13 p. 165-182
- Cortial, F.(1985) Les bitumes du Francevillien-(Proterozoique inferieur du Gabon, 2000 M.A.) et leur kerogenes. Relation avec les mineralisations uraniferes. These de Doctorat de Specialite, Univ. Strasbourg.
- Dalkamp, F. J.(1980) Typology and geographic/geotectonic distribution of uranium deposits. In: Colloque C2 Ressources Energetiques, I.F.P., p. 499-536
- De Fonseca E. C.(1981)Geochimie de surface de mineralisation sulfurees en milieux silico-alumineux et carbonates(Portugal). Contribution a etude des mecanismes de dispersion du Pb et du Zr par voie chimique selective. These Universite Catholique de Luvain
- Disnar, J. R.(1981) Etude experimentale de la fixation de metaux par un materiau sedimentaire actuel d'origine algaire, II. Fixation "in vitro" de UO_2 , Cu, Zn, Pb, Co, Mn ainsi que de VO_3 , MoO_4 et GeO_3 , Geochim, Cosmochim. Acta, v.45, p. 363-379
- Duchaufour Ph.(1977) Pedologie, 2 tomes, Masson Ed.
- Erickson R. L., Myers A. T. and Horr C.A.(1954) Association of uranium and other metals with crude oil, asphalt and petroliferous rock. American Assoc. of Petrol. Geol. Bulletin, 38, 10, p. 2200-2218
- Garrels R. M. and Pommer A. M.(1959) Some quantitative aspects of the oxidation and reduction of the ores. In: Geochemistry and Mineralogy of the Colorado Plateau uranium ores. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 320,p. 157-164
- Garric J.(1965) L'uranium dans le Carbonifere et le Permien de l'Herault. In: Uranium in the Pine

- Creek Geosyncline, I.A.E.A.p. 521-529
- Gueniot B., Guillet B. and Souchier B.(1982) Fixation de l'uranium sur les surfaces d'oxyhydroxydes de fer(lepido-crocoite) des horizons placiques de soles hydromorphes: exemple des stagnogleys des Vosges cristallines. C.R.Acad. Sc.,t. 295
- Haji-Vassiliou A. and Kerr P. F.(1972) Uranium-Organic matter association a la Bajada, New-Mexico. *Eco. Geol.* 67, p. 41-54
- Halbach, P., Von Borstel, D. and Gundermann, K. D.(1980) The uptake of uranium by organic substances in peat bog environment on a granitic bedrock. *Chem. Geol.*, v.29, p. 117-138
- Hoffman S. J. and Fletcher W. K.(1979) Selective sequential extraction of Cu, Zn, Mn and Mo from soils and sediments. In: Watterson J.R. and Theobald P. K.(ed.), *Geochemical Exploration 1978*. Assoc. Explor. Geochem Rexdale, Ont., p. 289-299
- Hunt J. M.(1979)*Petroleum geochemistry and geology*, Freeman and Co. San Francisco.
- Jennings J. K. and Leventhal J.S.(1977) A new structural model for humic material which shows sites for attachment of oxidized uranium species. Short paper of the U.S.Geol. Survey Denver Col.
- Landais, P.(1980) Relation uranium-matieres organique dans deux bassins permien francais: Lodeve(Herault)et Cerilly-Bourbon l'Archambault(Allier). These de Doctorat de Specialite, Universite Orleans.
- Landais, P.(1981) La matiere organique et les phenomenes d'oxydo-reduction. In: l'uranium et l'oxydo-reduction, C.R.E.G.U., p. 147-162
- Landais P., Monthieux M. and Meunier J. D.(1984) Importance of the oxidation/maturation pair in the evolution of humic coals. *Org. Geochem.*,v.7, No.3/4, p. 249-260
- Langmuir D.(1978) Uranium solution, mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 42, p. 547-569
- Leventhal, J. S.(1979) Uranium and organic matter, use of pyrolysis-gas chromatography, carbon, hydrogen and uranium contents to characterize the organic matter from sandstone-type deposits. U.S.G.S. Open-file Rept. p. 79-942.
- Manskaya, S. M. and Drozdova, T.V.(1968) *Geochemistry of organic substances*(translated by Shapiro, L. and Breger, I. A.), Pergamon Press
- Meunier, J. D.(1983) Les phenomenes d'oxydo-reduction dans un gisement urano-vanadifere de type tabulaire: les gres du Salt-Wash(Jurassique superieure), district minier de Cottonwood-Wash(Utah, Etats-Unis). These de Doctorat de Specialite, Universite de Poitiers.
- Michel D.(1981) Modalites des liaisons fer-uranium le cas des concentration ferriferes de Saint Pierre-du-Cantal(Cantal, France). C.R.Acad. Sci. Paris,t. 293, No. 3,p. 209-214
- Nakashima, S.(1984) Etude experimentale des mecanismes et des aspects cinetiques et thermodynamiques de la reduction de l'uranium par des matieres organiques sedimentaires d'origine ligneuse dans des conditions diagenetiques ou hydrothermales. These de Doctorat es Sciences, Universite d'Orleans.
- Oh, C. H.(1986) *Geochimie, minerals et organique, et metallogenie du gisement uranifere de Goesan, bassin d'Ogcheon(Coree)*. These de Doctorat de l'Universite d'Orleans.
- Pradier B.(1984) Transport et fixation de l'uranium dans le domaine supergene. Etudes de cas et applications en prospection geochimique. These Univ. d'Orleans. Document du B.R.G.M. No. 75
- Rickard D. T.(1973) Limiting conditions for synsedimentary sulfide ore formation. *Eco. Geol.*, 68, 5, p. 650-717
- Robinson G. D.(1980) Trace metal adsorption potential of phases comprising black coating on stream pebbles. *J. Geochem. Explo.*, v.17,p. 205-219
- Rose A. W., Schimiermund R. L. and Mahar D. L.(1977) Geochemical dispersion of uranium near prospects in Pennsylvania. Report for the U.S. Energy Eesearch and Development Administration. Contract No. E(05-1)-1659
- Rosler H. J.and Lange H.(1972) *Geochemical tables*. Elsevier
- Rouzaud J. N.(1979) Etude structurale de matieres carbonees associees a des mineralisations uraniferee. These de Doctorat de Specialite, Universite d'Orleans
- Saxby, J. D.(1976) The significance of organic matter

- in ore genesis. In: Wolf, K. H.(ed) Handbook of stratabound and stratiform deposits, v.2, ch. 5, p. 111-133
- Schmidt-Collerus J. J.(1969) Research in U geochemistry investigations of the relationships between organic matter and U deposits. Part II, Experimental investigations, Denver Research Institute. Final report No. 2513, US AEC contract No. AT(05-1)-933
- Sheldon R. P.(1959) Geochemistry of uranium in phosphorites and black shales of the phosphoria formation. U.S.Geol. Surv. Bull., 1984-D
- Slansky M.(1979) Repartition et possibilites de concentration de l'uranium dans les phosphates sedimentaires. In: uranium deposits in Africa, geology and exploration. I.A.E.A. Vienne, p. 239-249
- Snyman C. P.(1965) Possible biogenetic structures in Witwatersrand thucolite. Trans. Geol. Soc. of South Africa, 68, p. 225-235
- Sondag D.(1981) Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in an area contaminated by old mine workings. J. Geochem. Explor., 15, p. 645-652
- Stevenson F. J. and Butler J. H. A.(1969) Chemistry of humic acids and related pigments. In: Eglinton G. and Murphy M. T. J.(ed), organic geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, p. 534-557
- Swanson, V. E.(1955) Uranium in marine black shales of the United States. U.S.G.S. Prof. Paper 300, p. 451-456
- Szalay, A.(1969) Accumulation of uranium and other micrometals in coal and organic shales and the role of humic acids in these geochemical environments Arkiv for mineralogi och geologi, Band5 nr3, p. 23-36
- Thompson M. E.(1953) Distribution of uranium in rich phosphate beds of the Phosphoria formation. U.S.Geol. Surv. Bull. 988-D, p.45-67
- Tissot B. P. and Welte D. H.(1978) Petroleum formation and occurrence. New York, Springer-Verlag
- Trichet, J., Disnar, J. R., Bonnamy, S., Oberlin, A. and Rouzaud, J. N.(1985) Le comportement mutuel de la matiere organiques. Reunion specialisee Soc. Geol. France, Orleans
- Van der Weijden C. H., Arthur R. C. and Langmuir D.(1976) Sorption of U by hematite: theoretical and geochemical implications. Geol. Soc. Am. Abs. Prog. Annual meeting, Denver, Col.