

# 韓半島 沃川帶 炭質泥岩層中の 低品位 우라늄鑛의 賦存狀態 및 우라늄, 바나듐 回收工程開發研究 (I)

蘇 七 燮\* · 崔 青 松\*\*

## Uranium Occurrences, and Process Development for Recovering Uranium and Vanadium from Uranium Ore in Coaly Meta-Pelites in Ogcheon Terrain, Korea (I)

So Chil-Sup · Choi Cheong-Song

**ABSTRACT:** Combined mineralogical and geochemical studies were made on two hundred eighty one representative samples from uraniferous coaly meta-pelites of the Ogcheon metamorphic terrain. Different mineral occurrence of the areas investigated should be taken into account for chemical processes for uranium extraction. Secondary uranium minerals identified are metauranocircite, metatorbernite and autunite. These are disseminated mostly on the laumontites which infused and filled secondary openings in the coaly matrix, and are often closely associated with iron oxides. The uranium distribution show distinctly log normal. Geochemical correlation coefficient of uranium and organic carbon displays +0.624~+0.796. The relationship of the major components to uranium can be expressed by the following regression equation:  $\text{Log} (\text{U}_3\text{O}_8 \times 10^4) = 1.40117 - 0.00076 (\text{quartz}) - 0.00118 (\text{muscovite}) + 0.00235 (\text{biotite}) + 0.00323 (\text{other silicates}) - 0.01114 (\text{apatite}) + 0.01124 (\text{hematite}) + 0.00149 (\text{limonite}) - 0.01823 (\text{opaques}) + 0.03049 (\text{organic carbon})$ . Uranium in the coaly meta-pelites of the Ogcheon Group was deposited together under same physico-chemical environmental conditions. There is a considerable variation in the  $\delta^{34}\text{S}$  values (11.2~16.8 per mil) of the pyrites from the U-bearing meta-pelites, which implies sedimentary origin. The two U-bearing coaly rocks analyzed have  $\delta^{13}\text{C}$  values between -16.88~-18.00 per mil, which suggests organic.

### 序 言

核燃料 에너지 資源으로서 우라늄鑛은 한반도 沃川帶내에 넓게 분포하는 沃川層群중의 炭質變成 泥岩層내에 오래전부터 低品位로 賦存되어 있는 것이 알려졌다. 본격적인 地質鑛物學의 특성의 구명을 통한 우라늄資源의 賦存狀態와 우라늄成分의 回收工程研究는 아직 완전치 못한 상태이다.

국내에 賦存된 低品位 우라늄資源開發에 관한 경제성에는 현재로는 여러가지 난점이 있으나, 우라늄分布의 鑛物·地球化學的 特성과, 鑛物組成 및 주요 組成成分이 우라늄분포에 미친 相關性을 지역별로 유출하므로써 探鑛과 開發을 위한 基礎資料를 얻고, 이를 우라늄 回收工程開發에 應用하는 체계적인 연구가 필요하다.

다. 즉 재래적 방법으로는 우라늄 回收가 어려울 뿐만 아니라, 韓國產 低品位 우라늄鑛을 보다 효율적으로 개발하고 經濟性을 높이기 위해서는 처리되는 우라늄 原鑛의 鑛物學의 特성에 따른 최적의 工程開發이 요구된다. 따라서 한반도 沃川帶에 賦存하는 低品位 우라늄鑛은 상당량의 炭質物을 함유하고 있으므로 이를 활용한 鹽 焙燒工程을 확립하여 韓國產 우라늄鑛 精鍊工程의 경제성을 높이고자 本研究를 시도 하였다.

한반도 중부 沃川層群중의 습우라늄層에 賦存하는 우라늄과 他主成分 및 組成鑛物과의 相關關係研究는 일부지역에 국한하여 제한된 試料만을 대상으로 예비적인 조사연구가 수행된 바 있다(蘇七燮·姜正極 1978, 朴奉淳·蘇七燮 1980). 우라늄 精鍊에 관한 연구는 韓國核燃料開發工團을 중심으로 진행중에 있으나 이들 開發工程의 내용은 현존하고 있는 재래적인 방법에 의존하고 있는 실정이다. 그리고 韓國動力資源研究所에

\*Department of Geology, Korea University

\*\*Department of Chemical Engineering, Sogang University

서는 재래적인 工程으로 우리늄을 回收한 후 Tail을 浮游選鑛하여 低質炭의 品位를 높이고 이를 火력발전소의 燃料로 사용한 후, 얻어지는 灰分에서 바나듐을 副

産物로 얻으려는 일련의 工程을 연구하고 있다. 이같은 工程에는 여러 cycle을 거치는 복잡성과 어려움이 있을 것으로 사료된다. 미국을 비롯한 선진외국에서는

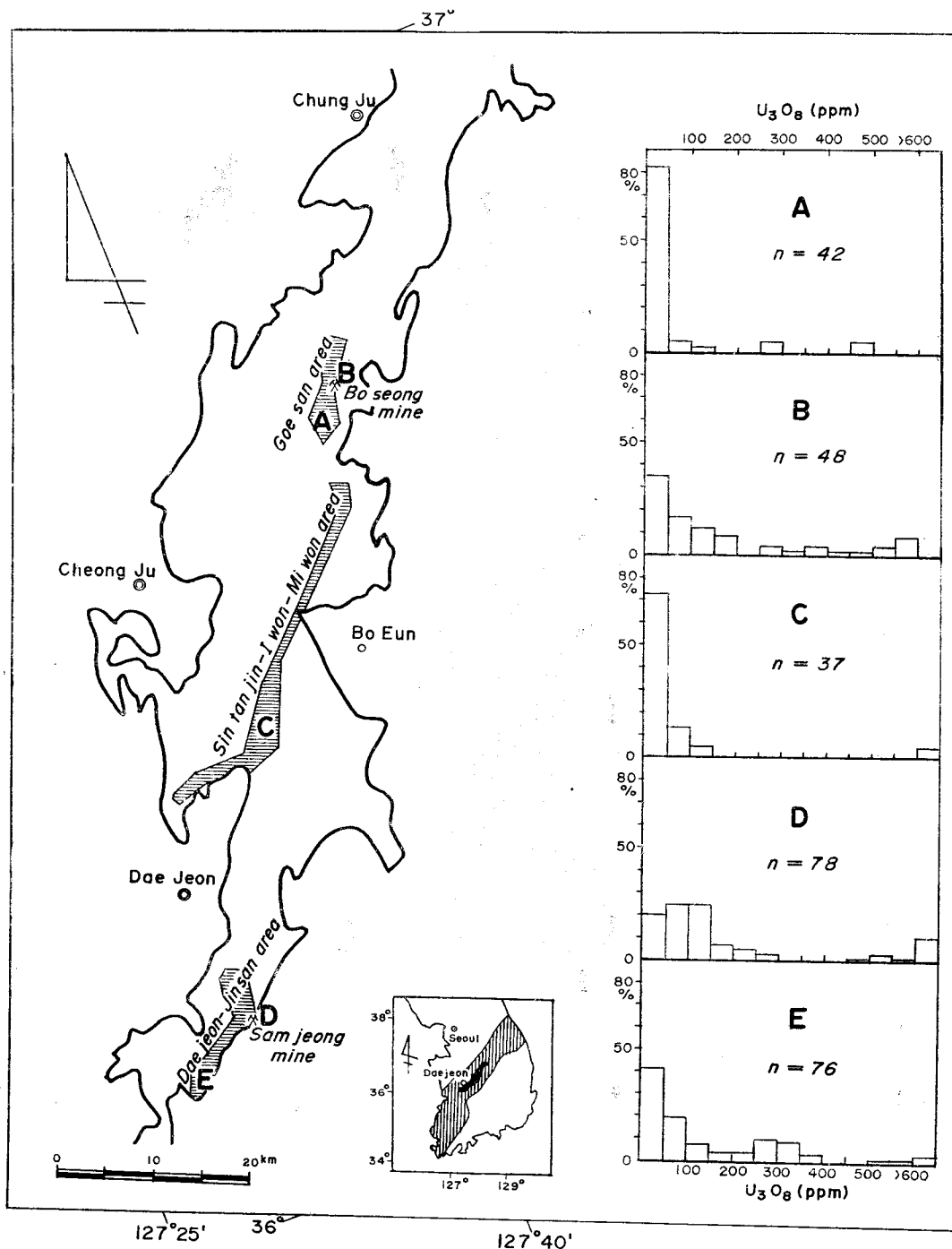


Fig. 1 Distribution of the Ogcheon Group, with index map(inset) of the Ogcheon metamorphic terrain, showing the sampling localities and uranium contents in coaly meta-pelites.

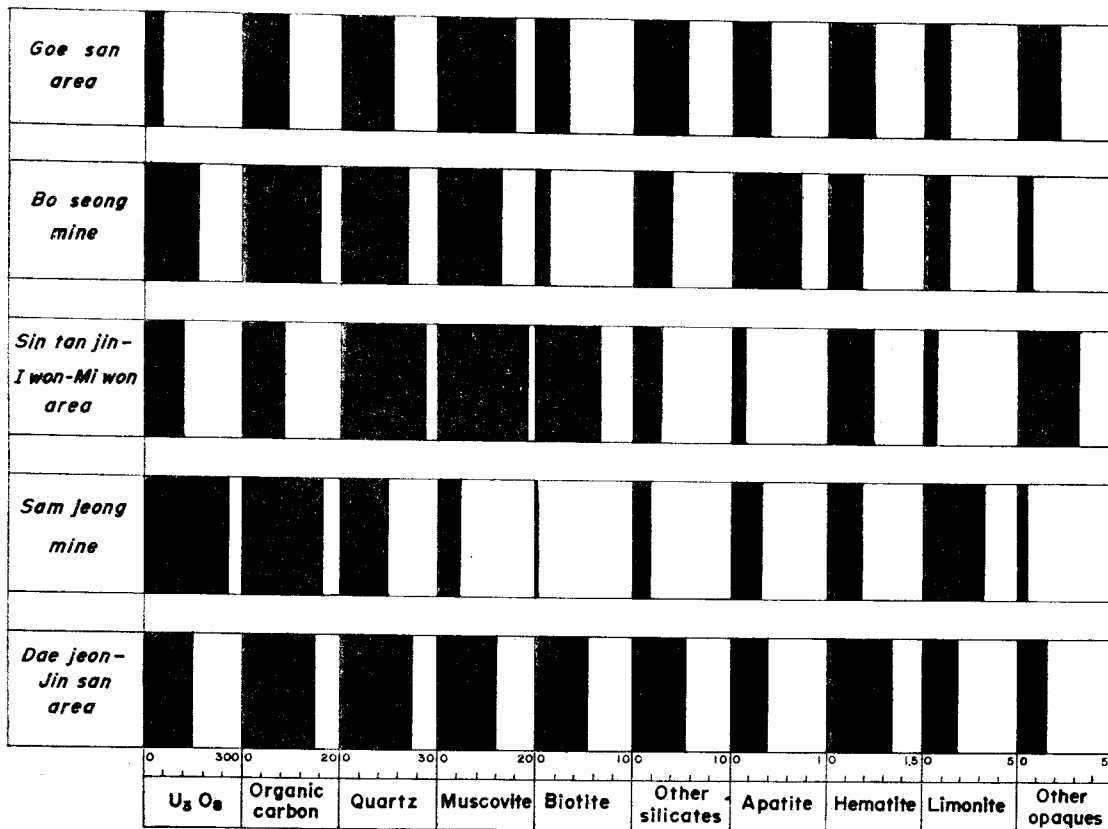


Fig. 2 Average composition of uranium (ppm), organic carbon (wt.%) and mineral constituents (vol. %) in U-bearing coaly meta-pelites of the studied areas.

Other silicates = kyanite + tourmaline + chloritoid + hornblende + actinolite + sphene + andalusite + zircon + clinozoisite + garnet + feldspar + penninite + sillimanite + cordierite + epidote + sericite + chlorite

Other opaques = ilmenite + pyrite + bismuthinite + native bismuth + magnetite + chalcopyrite + pyrrhotite + sphalerite

우라늄品位  $U_3O_8$  0.1% 이상의 高品位原鑛을 처리하는 施設이 運轉되고 있으나 이같은 操業條件은 低品位處理技術에 큰 도움을 주지 못한다. 재래적 方法으로 우라늄 回收가 어려운 우라늄鑛을 焙燒하여 精鍊의 효율을 높이기 위한 많은 연구가 이루어 졌으나 試料의 特性이 틀려 이들 조건에 적용이 불가능할 뿐더러 焙燒로 의 형태 및 特性이 다양하다.

本論文에서는 上記研究中 우라늄鑛의 賦存狀態만을 論하고, 우라늄-바나듐 回收工程開發 연구는 次期에 곧 發表할 豫定이다. 本研究은 1981年度 韓國科學財團 研究費의 지원으로 수행되었다. 日本 와세다 大學 N. Imai 교수에게 여러 실험기기 사용에 대한 협조와 토의에 感謝를 表한다.

### 試料採取 및 處理

韓半島 沃川帶에 넓게 분포하는 沃川層群중 槐山地域에서 珍山地域일대에 걸쳐 분포하는 低品位 舍우라늄 炭質板岩 및 片岩層을 대상으로, 組成鑛物로 판단하여 각각의 구역에서 비교적 표준이 될 수 있는 試料를 1,000여개 採取하였다. 野外作業에서는 항상 portable radiological survey meter와 紫外線 램프를 이용, 우라늄成分과 우라늄 鑛物의 有無를 확인하였으며 신 선한 부분을 試料로 採取하였다. 한편 沃川帶 黑色千枚岩層내에 賦存되는 低質炭鑛으로서 槐山地域의 寶成鑛山, 大田-珍山地域의 三井鑛山에서 각각 500여개의 舍우라늄 試料를 採取하였다(圖 1). 野外에서 採取된 試料는 다시 실내에서 Nuclear-Chicago model 8725 analyzer/scaler 를 사용 우라늄의 유무를 확인하고, 총

281개 試料(槐山地域 42개, 寶成鑛山 48개, 新灘津—泥院—米院地域 37개, 三井鑛山 78개, 大田—珍山地域 76개)를 최종적으로 선택하여 본 연구에 사용하였다.

上記 試料로부터 組成鑛物의 定性·定量的인 확인을 위하여 薄片 그리고 일부 鍊磨片을 제작하였으며, 그의 바로 相應되는 부분은 우라늄 및 有機炭素의 分析을 위하여 微粉碎(120 mesh) 하였다. 薄片, 鍊磨片 제작과정에서는 극히 미세하고 結合력이 낮은 우라늄 鑛物과 隨伴鑛物들이 제거되지 않도록 계속 固化作業이 필수적이었다. 특히 鍊磨과정에서는 우라늄 鑛物이 최종 단계에서 점차 넓어지는 螢光色을 보여주고, 세심한 작업에서도 결국 물에 용해되어 소실되는 경향을 갖는다.

한편 우라늄 및 이와 共生하는 粘土鑛物의 鑑定과 化學的 物理的 特性을 실험하기 위하여, 上記 試料로부터 螢光色과 肉眼色으로 확인이 가능한 부분을 미세한 작업으로 분리하고 불순물을 제거한 후, 立體顯微鏡하에서(90×) 개개 우라늄 및 粘土鑛物 粒자를 99% ± 수순하게 單體分離하였다. 1% ±의 불순물은 試料에 極微粒으로 吸着되어 있는 褐鐵鑛과 炭質物이다.

#### 實驗方法

각 炭質 含우라늄 母岩을 구성하는 透明·不透明의 組成鑛物은 Swift automatic point counter를 Ortholux-pol II 偏光顯微鏡에 부착시켜 개개 薄片상에서 1/10× 1~1/6×1mm간격으로 평균 1,000 점을 세어 定量的인 組成比를 구하였다.

우라늄 鑛物의 鑑定을 위한 X-線 廻折分析에는 單體分離된 試料가 微量이므로 Norelco X-ray generator (35kV, 15mA)와 Debye-Scherrer camera (114.59mmφ)를 사용하고, Ni-filter를 부착 CuK $\alpha$ 線( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )으로 수행하였으며, 結晶形態를 확인하기 위하여 Hitachi scanning electron microscope (S-415型)로 高倍率 관찰하였다. 副成分의 檢출에는 Jarrel-Ash 1.5 meter Wadsworth Grating Spectrograph를 사용 定量分析하였다. 우라늄을 隨伴하는 粘土鑛物의 鑑定에는 Rigaku Denki "Geigerflex" X-線 廻折장치(CuK $\alpha$ )와 Rigaku Thermoflex micro DTA-TG 장치를 이용하였다. 上記 우라늄 및 粘土鑛物의 成分은 JEOL JXA-50A electron microprobe analyzer로 點·線·面分析을 통하여 半定量的으로 鑑定하였다. 2次生成의 우라늄 鑛物은 C軸에 수직방향으로 d-spacing이 커서 물을 많이 흡수하고, 따라서 試料電流에 영향을 주어 불안정하게 되므로 EPMA 방법으로 定量分析值를 얻지 못하였다.

炭素·酸素·硫黃安定同位元素값은 Nuclide 6-inch 60-degree ratio mass spectrometer로 求하였다.

#### 岩石記載의 特性

우라늄 鑛物의 岩石記載는 우라늄—바나듐 回收工程을 위한 기초자료제공의 관점에서 수행되었다.

含우라늄 炭質變成泥岩層 各 試料의 지역별 主構成鑛物 및 수반鑛物의 定性·定量的인 내용은 圖2에 비교되었다. 含우라늄地層의 各 지역별 組成鑛物은 定性的으로는 매우 유사하나 큰 定量的인 차이를 보여준다.

主構成鑛物은 주로 微褶曲되거나 均집된 상태로 基質部를 형성하는 炭質物(av. 52.57 vol.%)과, 대부분 二次的인 침전에 의한 細脈狀 또는 드물게 미립의 散點狀으로 산출되는 石英(av. 20.49 vol.%), 葉理構造面을 이루거나 散點되는 미립의 白雲母(av. 12.95 vol.%)와 黑雲母(av. 3.31 vol.%)이다. 이들은 變成作用과 變成度의 차이에 따라 지역별로 달리 分布된다.

副成分鑛物로서 기타 珪酸鹽鑛物은 가끔 上記 石英 細脈에 수반되며, 전지역의 平均組成比순으로 보면 絹雲母化된 斑狀變晶의 藍晶石(av. 0.50 vol.%)과 電氣石(av. 0.43 vol.%), 硬綠泥石(av. 0.40 vol.%), 角閃石(av. 0.32 vol.%), 陽起石(av. 0.30 vol.%), 스핀(av. 0.23 vol.%), 紅柱石(av. 0.19 vol.%), 저어콘(av. 0.05 vol.%), 크라이너조이사이트(av. 0.04 vol.%), 柘榴石(av. 0.01 vol.%), 그리고 극미량의 長石(av. 0.04 vol.%), 苔土綠泥石(av. 0.003 vol.%), 珪線石(av. 0.002 vol.%), 코오디에라이트가 극히 낮은 빈도로 산출된다. 2次變質鑛物로는 綠簾石(av. 0.39 vol.%), 絹雲母(av. 0.23 vol.%), 제오라이트(av. 0.21 vol.%), 綠泥石(av. 0.11 vol.%)이 미량 함유된다. 그의 含우라늄母岩中 石英細脈의 境界부에서 重晶石(av. 1.09 vol.%)이 소량 共生되고, 方解石(av. 1.01 vol.%)이 주로 2次的인 침전에 의한 細脈狀으로 산출되며, 그내에 菱鐵石(av. 0.01 vol.%)이 간혹 共存되고 磷灰石(av. 0.39 vol.%)은 炭質基質部에 소량 산재된다.

鑛石鑛物은 0~33.0 vol.%(av. 1.53 vol.%)의 매우 다양한 함량을 보여준다. 褐鐵石(av. 1.69 vol.%)과 赤鐵石(av. 1.33 vol.%)이 주성분이 되는데, 石英과 함께 炭質物에 밀접하게 수반되며 흔히 불규칙하게 발달하는 微細한 均열부를 이차적으로 충전하고 가끔 oolitic 組織을 보여준다. 드물게는 赤鐵石이 群集된 炭質物의 주변부에 콜로이드상태로 침전한 조직도 관찰된다. 지역에 따라서는 基質部의 炭質物과 함께 褶曲된 葉理構造를 이룬다. 그의 주변부가 白탄石으로 변질된 미립의 탄鐵石과, 흔히 再結晶된 自形의 黃鐵石, 散點狀의 輝蒼鉛石, 自然蒼鉛, 磁鐵石, 黃銅石, 磁硫鐵石, 閃亞鉛石이 대부분 미립상으로 珪酸鹽脈石鑛物을 치환하며 미량 共生하는데 14개 試料를 제외하

고는 모두 <5 vol. %이다. 舍우라늄 母岩의 組成鑛物 연구를 통하여 우라늄과 共生하는 바나듐의 鑛石鑛物은 발견되지 못하였다.

沃川帶 舍우라늄 炭質變成泥岩層의 定量的인 組成鑛物의 내용은 지역별로 현저한 차이를 갖는다. 특히 우라늄-바나듐 回收工程의 실험대상인 三井鑛山일대에서는 寶成鑛山을 비롯한 타지역에 대비하여 炭質物과 그에 수반되는 鐵水酸化合物이 각각 1.4~2, 1.8~4.3 배 많이 함유되는 반면, 主構成鑛物로서 石英, 雲母類는 각각 0.6~0.8배, 0.04~0.4배 적다. 新灘津-泥院-米院地域에서는 三井鑛山일대와 전혀 반대되는 현상을 보여주는데, 타 鑛石鑛物(av. 3.06 vol. %)이 특히 많이 산출됨이 특징적이다. 이는 우라늄-바나듐 추출을 위한 溶濟선택과 回收工程에 고려될 것이다.

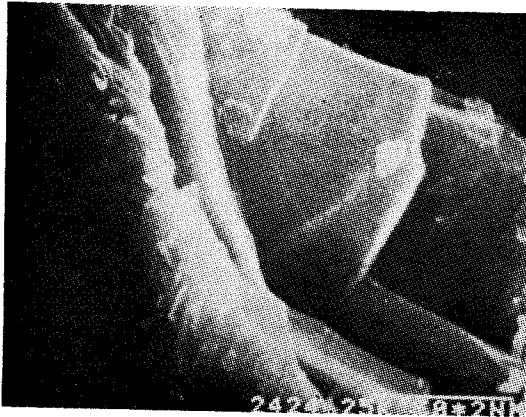
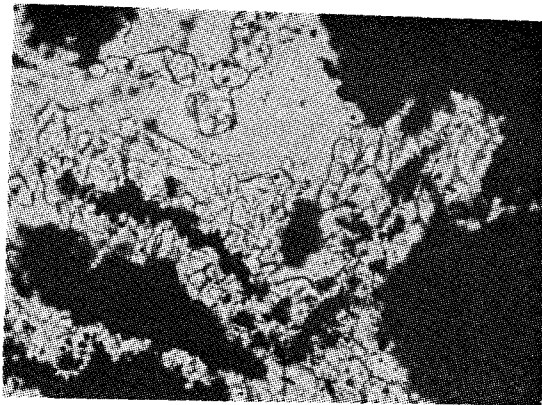


Fig. 3 Scanning electron micrograph of the meta-uranocircite showing perfect micaceous habit (10,000×, Bo Seong mine).



(a)

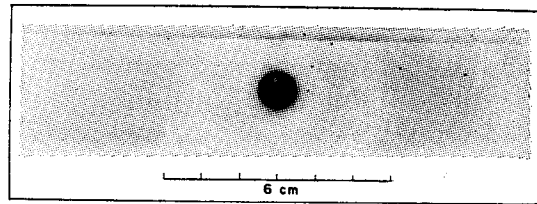


Fig. 4 X-ray diffraction photograph of meta-uranocircite(Bo seong mine) taken by Debye-Scherrer camera (114.59 mmφ), using Ni-filtered Cu-Kα-radiation (35 kV, 15mA).

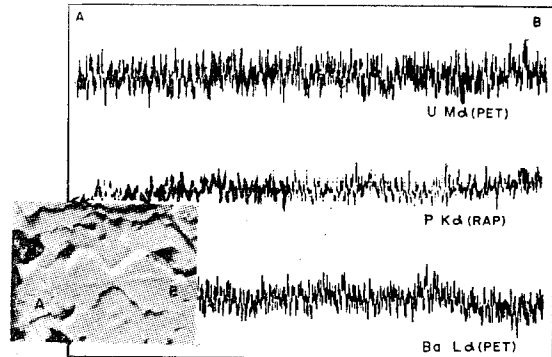
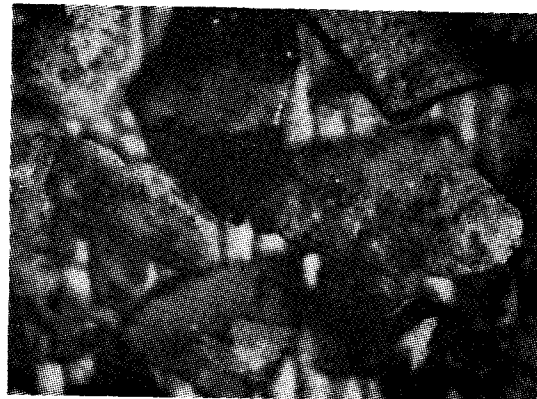


Fig. 5 Line scanning profile for uranium, phosphorous and barium of the meta-uranocircite (1,000×, back scattered electron image) from the Bo seong mine.

#### 우라늄鑛物의 産出狀態

舍우라늄 炭質母岩中 우라늄鑛物은 槐山地域 보성鑛山일대와 大田-珍山地域 三井鑛山일대의 극히 제한된 구역에서만 관찰될 수 있는데, 이들은 극히 적은 양과



(b)

Fig. 6 Photomicrograph showing the mode of occurrence of meta-uranocircite (a, high relief) closely associated with coaly matrix (transmitted light 184×, one polar), and autunite with colloidal texture precipitated on limonites (b, 10×).

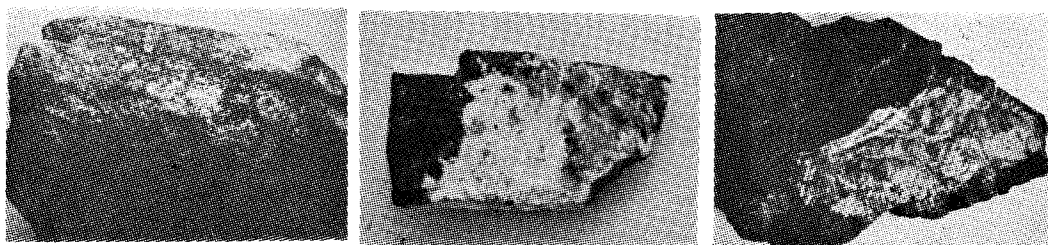


Fig. 7 Meta-uranocircite (a, strongly fluorescent under UV lamp), meta-torbernite (b) and autunite (c) closely associated with laumontites, developed on different planar structures in coaly matrix.

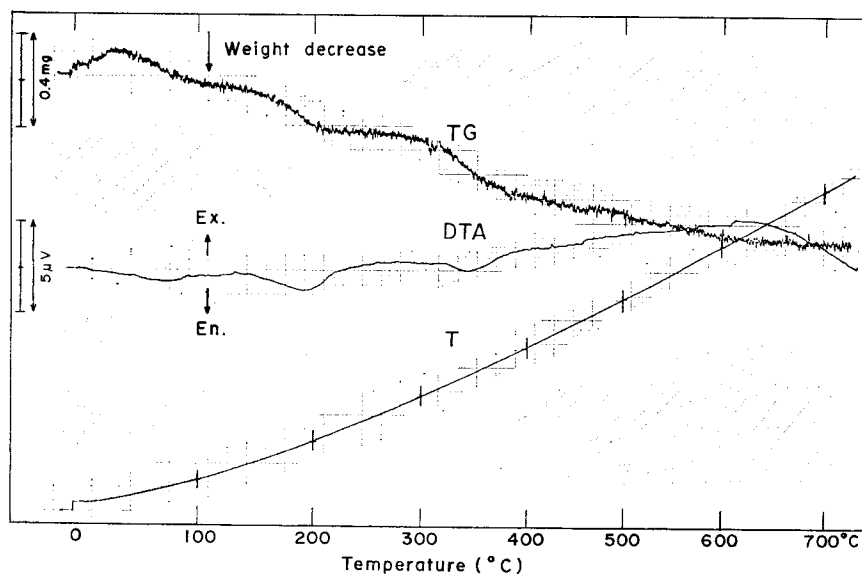


Fig. 8 Thermogravimetric and differential thermal analysis curves of U-bearing laumontite from the Bo seong mine. Laumontite dehydrates gradually in three steps in the temperatures from room temperature to 200°C, from 200°C to 350°C, and from 350°C to 700°C. DTA curve show three broad endothermic peaks at 80°C, 190°C and 345°C.

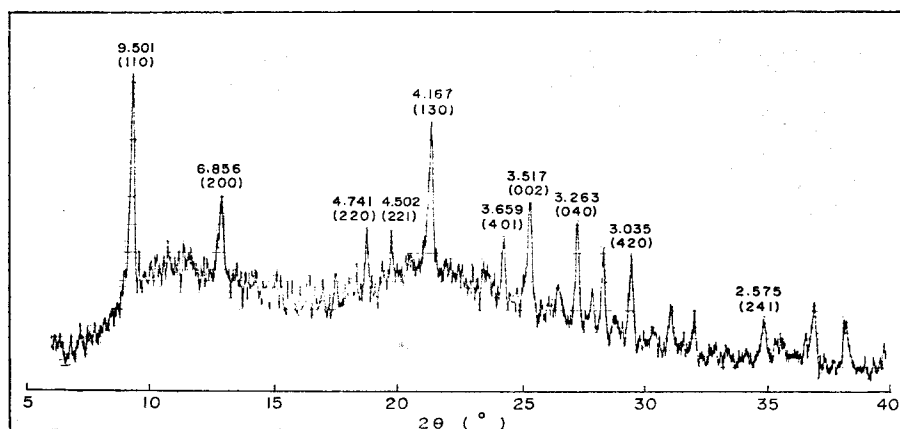


Fig. 9 Diffractogram of U-bearing laumontite from the Bo seong mine, using Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$ -radiation (30kV, 15mA). Numbers above the diffraction peaks represent d-spacing (Å).

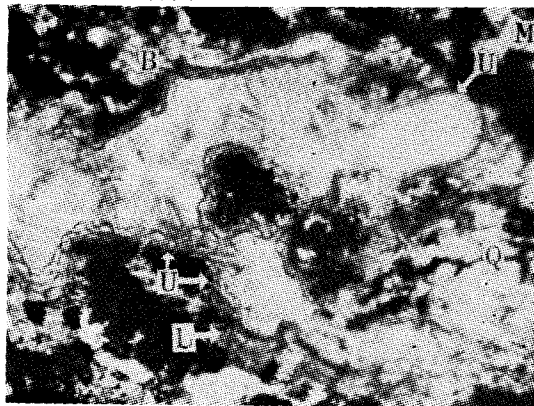


Fig. 10 Photomicrograph showing the mode of occurrence of secondary uranium precipitation (U) on the surface of laumontite (white) in the coaly matrix (Bo seong mine). B=Biotite, Q=Quartz, M=Muscovite, L=Limonite. Transmitted light, 100× one polar.

微粒子로 산출되므로 野外에서의 실내 試料處理과정에서 肉眼鑑識과 함께 紫外線 램프를 사용한 螢光色에 의해서만 식별이 가능하였다.

本 研究地域에 賦存확인 된 우라늄礦物은 강한 黃綠 螢光色을 띠고 옅은 黃綠色의 투명한 meta-uranocircite, 綠色의 meta-torbernite 및 黃綠色의 autunite 이다. Meta-uranocircite (圖 3)는 單體分離된 試料의 光學性 과 X-線廻折分析(圖 4)에 의하여 鑑定되었고, 比重은 3.35~3.40 이다. 圖 5의 EPMA 分析에 의하면 燐, 바리움, 우라늄 成分은 매우 均質的인 分布를 보이며, 線分析에서의 미약한 변화는 礦物表面部의 기복과 1C 軸방향의 큰 d-spacing 에 인한 물의 흡수현상으로 試料電流가 불안정함에 기인된다. meta-torbernite와 autunite는 極微量만이 관찰됨으로서 光學성에 의존 鑑定 되었다. meta-uranocircite와 meta-torbernite의 放出 分光分析에 의하면 主成分의에 微量의 V(20ppm, 80

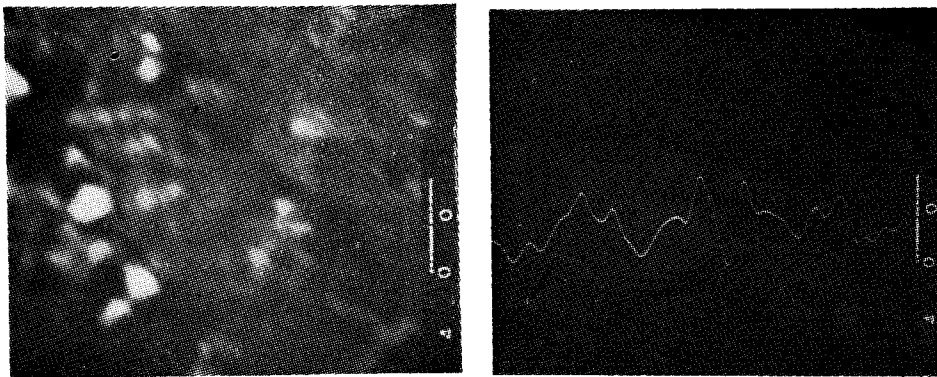


Fig. 11 Scanning X-ray composition images of the laumontite from the Bo seong mine (1,400×).

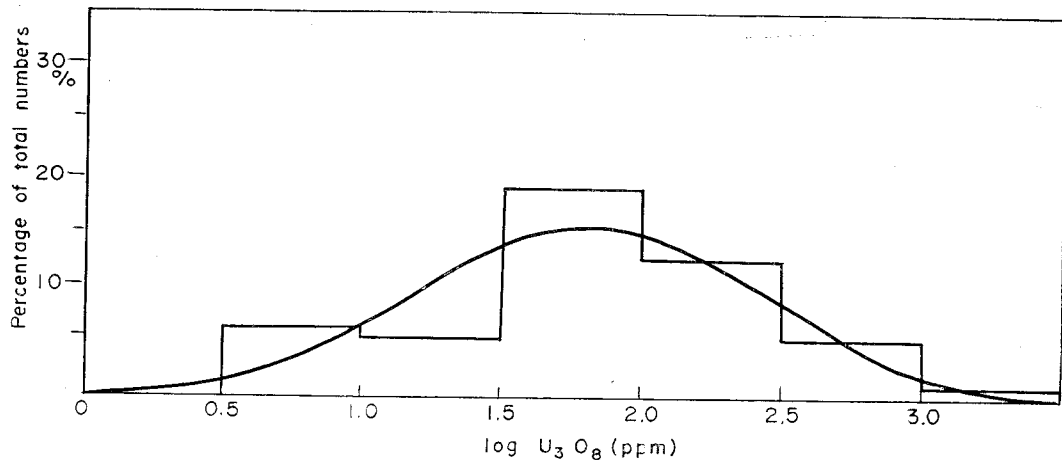


Fig. 12 Frequency distribution of uranium in 281 meta-pelite samples from the Ogcheon Group. Curve shows computed frequency distribution.

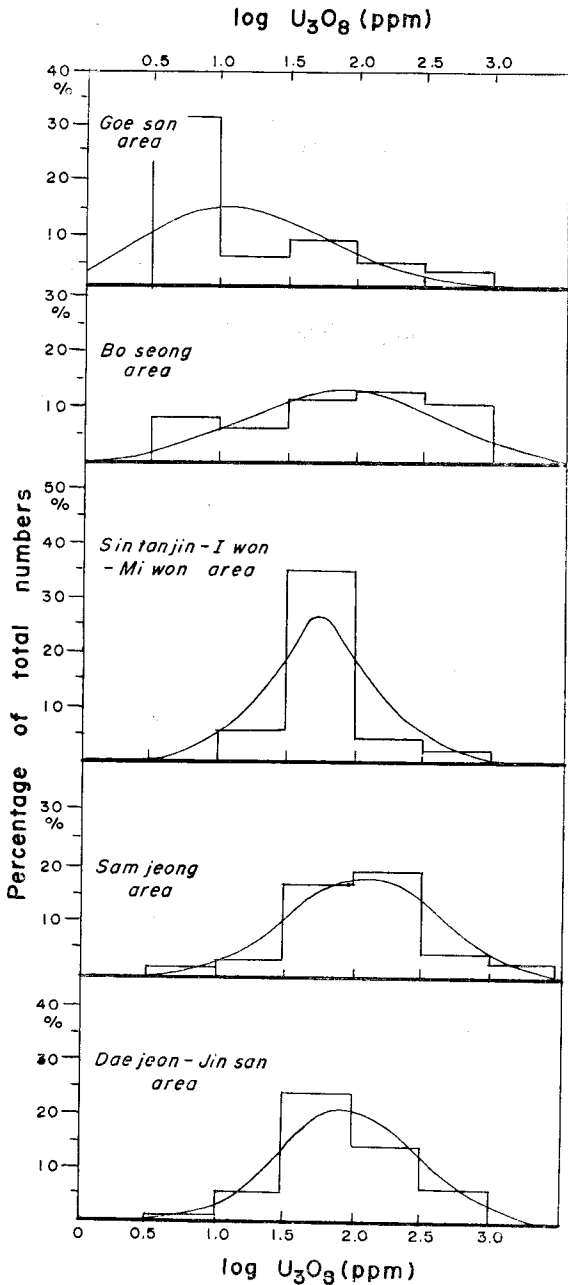


Fig. 13 Frequency distribution of uranium in meta-pelite samples from each area studied. Curves show computed frequency distribution.

ppm)과 Fe (20ppm, 190ppm), 그리고 極微量의 Cr, Sr, Ga 및 Y 이 함유된다.

鏡下에서 meta-uranocircite는 흔히 石基를 이루는 炭質物내에서 鐵酸化合物에 수반되기도 한다. Autunite는

炭質石基內의 각종 構造面을 따라 침전된 褐鐵石 주변에 鱗片狀으로 聚合산출되며, 흔히 콜로이드조직을 갖고 褐鐵石의 표면부에 피막상으로 産出되기도 한다(圖 6 a, b). 이들 二次生成 우라늄礦物들은 야외에서 주로 炭質母岩內에 발달하는 節理面과 壓碎帶 및 그에 수반되는 裂隙 그리고 葉理構造面을 따라 그 表面部에 散點狀(<1mm) 또는 엷은막의 斑點狀으로 피복 산출되는데, 흔히 각 구조면을 따라 발달하는 제오라이트類에 수반된다(圖 7 a, b, c).

우라늄礦物를 수반하는 제오라이트는 TG 및 DTA 分析(圖 8)과 X-線 粉末結晶解析(圖 9)으로 laumontite 임이 확인되었는데, 炭質母岩內에 발달하는 각 構造面을 충진하여 細脈(<2cm±)을 이루거나 그 표면부에 엷은 두께로 덮이며, 斑點狀으로 螢光을 발하는 부분을 가지나 우라늄 含量은 螢光色의 有無 또는 強度에 비례하지 않는다. 불순물을 제거한 6개 laumontite 試料의 우라늄含量은 螢光色을 갖는 경우  $U_3O_8$  1.006~1.207%, 螢光色을 띄지 않는 부분에서는 1.167~1.376%이다. 鏡下에서는 우라늄이 炭質石基內의 孔隙부를 充填하는 laumontite 주변부를 따라 2차적인 엷은 沈澱成長을 함이 관찰된다(圖 10). EPMA 分析결과 laumontite 에는 主成分외에 K, Fe, S, Cl, Na, Ti 이 多小 검출되었고, 線分析과 面分析에서도 成分에 많은 변화가 있음을 알 수 있다(圖 11 a, b). 이는 미립의 石英, 長石 등의 불순물의 함유와 이온치환에 기인된다(圖 10). 특히 laumontite 는 含우라늄母岩中 炭質分이 富集한 곳에 많이 산출되는 경향을 보인다. 따라서 야외에서는 대체적으로 우라늄이 母岩中 炭質分과 각 構造面의 발달상태에 비례하는 것으로 관찰된다.

우라늄의 地球化學的 分布

沃川層群 중 炭質變成泥岩層에 부존되는 低品位 우라늄의 地化學的 分布狀態를 밝히기 위하여 연구대상 全地域 및 地域別 對數 우라늄값의 標準偏差와 平均값을 이용하여 正規分布曲線을 구하였다.

圖 12 및 13에서 보는 바와 같이 실제 우라늄對數값으로 구한 度數分布와 비교하면 全研究對象地域의 우라늄分布狀態는 lognormal distribution임을 보여준다.

主成分礦物, 有機炭素와 우라늄과의 相關關係 및 硫黃·炭素同位元素

沃川層群中 各 地域別 含우라늄炭質母岩의 組成礦物은 定性的으로는 매우 유사하나 우라늄과 主組成礦物 및 有機炭素의 定量的 含量에는 비교적 큰 차이를 보여준다(圖 2).

含우라늄母岩의 主要組成礦物 및 有機炭素와 우라늄의 賦存含量과의 關係를 제시하기 위하여 相關分析을



Table 1. Correlation coefficients between each two variables of constituents in Goe san area

	Log(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	Quartz	Muscovite	Biotite	Other Silicates	Apatite	Hematite	Limonite	Opaque	Organic carbon
Log (U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	1.000	-0.243	-0.273	-0.128	0.227	-0.292	0.185	-0.129	-0.330*	0.796**
Quartz		1.000	-0.036	0.292	-0.213	0.075	-0.013	0.130	0.106	-0.341*
Muscovite			1.000	0.053	-0.077	0.214	-0.173	0.186	0.263	-0.408**
Biotite				1.000	0.044	0.235	-0.000	0.112	0.612**	-0.036
Other Silicates					1.000	0.269	0.041	0.329*	-0.049	0.317*
Apatite						1.000	0.121	0.504**	0.112	-0.263
Hematite							1.000	0.249	-0.043	0.042
Limonite								1.000	-0.095	-0.155
Opaque									1.000	-0.275
Organic carbon										1.000

\* : Significance level < 5% ~ 1%

\*\* : Significance level < 1%

Table 2. Correlation coefficients between each two variables of constituents in Bo seong mine

	Log(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	Quartz	Muscovite	Biotite	Other Silicates	Apatite	Hematite	Limonite	Opaque	Organic carbon
Log(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	1.000	-0.341*	-0.178	0.022	-0.015	0.237	0.053	0.016	-0.133	0.624**
Quartz		1.000	-0.057	-0.225	-0.155	0.417**	-0.267	-0.130	0.007	-0.329*
Muscovite			1.000	0.065	-0.238	-0.259	0.080	0.095	0.159	-0.345*
Biotite				1.000	-0.138	-0.141	0.275	-0.083	0.246	0.265
Other Silicates					1.000	-0.195	-0.033	0.069	-0.087	-0.163
Apatite						1.000	-0.185	-0.251	-0.124	0.258
Hematite							1.000	0.233	-0.011	-0.027
Limonite								1.000	0.174	-0.317*
Opaque									1.000	-0.286*
Organic carbon										1.000

\* : Significance level < 5% ~ 1%

\*\* : Significance level < 1%

Table 3. Correlation coefficients between each two variables of constituents in Sin tan jin-I won-Mi won area

	Log(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	Quartz	Muscovite	Biotite	Other Silicates	Apatite	Hematite	Limonite	Opaque	Organic carbon
Log(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	1.000	-0.237	-0.166	-0.167	-0.132	-0.175	-0.242	-0.137	-0.182	0.692**
Quartz		1.000	-0.289	0.274	0.275	0.094	-0.215	-0.304	0.125	-0.092
Muscovite			1.000	-0.173	0.150	-0.082	0.043	0.238	-0.112	-0.402*
Biotite				1.000	-0.147	-0.084	-0.171	-0.091	-0.113	-0.256
Other Silicates					1.000	0.003	-0.104	-0.083	-0.111	-0.243
Apatite						1.000	0.046	0.207	0.511**	-0.081
Hematite							1.000	0.697**	-0.053	-0.128
Limonite								1.000	-0.128	-0.120
Opaque									1.000	-0.067
Organic carbon										1.000

\* : Significance level < 5% ~ 1%

\*\* : Significance level < 1%

Table 4. Correlation coefficients between each two variables of constituents in Sam jeong mine

	Log(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	Quartz	Muscovite	Biotite	Other Silicates	Apatite	Hematite	Limonite	Opaque	Organic carbon
Log(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	1.000	-0.160	-0.331**	0.041	-0.147	-0.037	-0.026	-0.278*	-0.473**	0.768**
Quartz		1.000	0.159	-0.050	0.066	-0.058	-0.003	-0.067	0.375**	-0.236*
Muscovite			1.000	0.045	0.016	-0.007	-0.077	0.031	0.521**	-0.331**
Biotite				1.000	-0.012	-0.068	0.008	0.162	0.102	-0.053
Other Silicates					1.000	0.167	-0.046	-0.032	0.277*	-0.163
Apatite						1.000	-0.057	-0.112	0.041	-0.016
Hematite							1.000	0.300**	-0.034	-0.124
Limonite								1.000	0.030	-0.307**
Opaque									1.000	-0.401**
Organic carbon										1.000

\* : Significance level &lt; 5% ~ 1%

\*\* : Significance level &lt; 1%

Table 5. Correlation coefficients between each two variables of constituents in Dae jeon-Jin San area

	Log(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	Quartz	Muscovite	Biotite	Other Silicates	Apatite	Hematite	Limonite	Opaque	Organic carbon
Log(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	1.000	-0.549**	-0.313**	-0.301**	0.013	-0.040	-0.073	0.071	-0.332**	0.790**
Quartz		1.000	0.403**	0.379**	-0.151	0.017	0.027	0.030	0.335**	-0.601**
Muscovite			1.000	0.440**	-0.235*	-0.023	0.029	-0.074	0.394**	-0.455**
Biotite				1.000	-0.154	-0.033	0.118	0.108	0.205	-0.413**
Other Silicates					1.000	-0.055	0.076	-0.013	-0.138	-0.192
Apatite						1.000	-0.064	-0.019	-0.038	-0.066
Hematite							1.000	0.445**	0.016	-0.142
Limonite								1.000	-0.067	0.118
Opaque									1.000	-0.356**
Organic carbon										1.000

\* : Significance level &lt; 5% ~ 1%

\*\* : Significance level &lt; 1%

Table 6. Correlation coefficients between each two variables of constituents in all the U-bearing coaly meta-pelites

	Log(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	Quartz	Muscovite	Biotite	Other Silicates	Apatite	Hematite	Limonite	Opaque	Organic carbon
Log(U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> × 10 <sup>4</sup> )	1.000	-0.283**	-0.325**	-0.174**	-0.042	-0.019	-0.024	-0.029	-0.264**	0.684**
Quartz		1.000	0.158**	0.265**	-0.057	0.083	-0.029	-0.085	0.194**	-0.367**
Muscovite			1.000	0.246**	-0.079	-0.024	-0.001	-0.058	0.220**	-0.423**
Biotite				1.000	-0.065	-0.019	0.049	-0.018	0.195**	-0.256**
Other Silicates					1.000	0.005	0.030	-0.004	-0.036	-0.135*
Apatite						1.000	-0.044	-0.029	0.010	0.004
Hematite							1.000	0.304**	-0.007	-0.103
Limonite								1.000	-0.072	-0.088
Opaque									1.000	-0.247**
Organic carbon										1.000

\* : Significance level &lt; 5% ~ 1%

\*\* : Significance level &lt; 1%

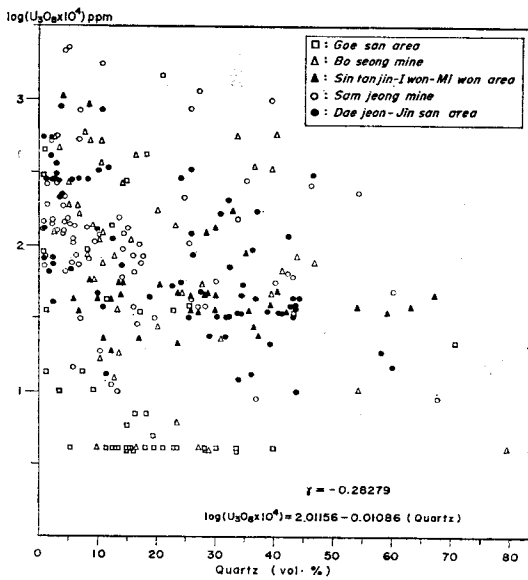


Fig. 14 Quartz content plotted against uranium.

수행하였다. 沃川帶 全연구지역에서 우라늄이 개개의 組成鑛物 및 有機炭素에 수반되는 비율은 表 1-6에 기재된 相關係數에서 알 수 있다. 즉 우라늄과 가장 높은 正의 相關關係를 갖는 것은 有機炭素이며, ( $\gamma=0.624 \sim 0.796$ ) 有機炭素에 대한 우라늄의 수반경향은 약 46.8%가 된다. (槐山地域  $\gamma^2=63.4\%$ , 寶成鑛山  $\gamma^2=38.9\%$ , 新灘津-泥院-米院地域  $\gamma^2=47.9\%$ , 三井鑛山  $\gamma^2=58.9\%$ , 大田-珍山地域  $\gamma^2=62.4\%$ ).

地域別로 고찰하면 槐山地域과 大田-珍山地域에서 有機炭素가 우라늄과 가장 큰 相關關係를 갖고 ( $\gamma=0.796$ ,  $\gamma=0.790$ ), 大田-珍山地域과 寶成鑛山에서는 主組成鑛物인 石英이 미약한 負의 相關度를 보여준다 ( $\gamma=-0.549$ ,  $\gamma=-0.341$ ) (圖 14). 한편 炭質物의 量이 현저히 적은 槐山과 忠州지역에서는 有機炭素보다 鐵酸化物이 우라늄과 큰 相關度를 보여 주었고 ( $\gamma=0.425$ ,  $\gamma=0.644$ ) (圖 6), 忠州지역에서는 鑛石鑛物(黃鐵石)이 우라늄과 높은 相關關係( $\gamma=0.508$ )를 갖는 것으로 報告된 바 있다(朴奉淳·蘇七燮 1980). 炭質母岩의 기타 組成鑛物은 대부분 우라늄의 賦存과 매우 미약한 關係를 갖거나 드물게 逆의 關係(雲母類)를 보여준다.

沃川帶 우라늄의 賦存含量과 有機炭素에 대한 回歸方程式은  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.35799 + 0.03164$  (organic carbon)로 표현된다. 各 地域別 有機炭素와 우라늄含量과의 回歸直線 또는 그의 平均값은 沃川帶 전체 연구 시료에서의 回歸直線에 매우 근접하여 놓임을 볼 수 있고(圖 15), 이것은 沃川層群 중 炭質變成泥岩層내의

우라늄이 유사한 地質環境에서 침전되었음을 암시하여 주는 것으로 고려된다. 또한 沃川帶 各 地域에서 우라늄과 높은 正의 相關關係를 갖는 것은 有機炭素와 鐵酸化物뿐인 것으로 미루어 이들은 우라늄침전에 큰 영향을 주었음을 추측할 수 있다. 이러한 사실은 우라늄鑛物의 산출상태 확인을 위한 현미경관찰에서도 인지할 수 있다(圖 6). 즉 우라늄鑛床은 地下水에 용해된 6價의 우라늄이 可溶性 錯이온의 상태로 地下水의 性質(pH)에 따라 規制를 받으면서 還元環境을 제공하는 炭質母岩層 중에 4價의 形으로써 laumontite와 鐵酸化物 또는 炭質物에 吸着침전 형성된 것으로 사료된다(Swanson, 1960; 蘇七燮, 1976).

한편 寶成鑛山일대 含우라늄 炭質母岩에 산출하는 두 黃鐵石結晶의 硫黃同位元素 값은  $\delta^{34}S=11.2 \sim 16.8$  per mil로써 역시 堆積起源임을 암시해 준다. 寶成鑛山과 三井鑛山일대의 含우라늄 炭質母岩中の 炭質分의 炭素同位元素값은 각각  $\delta^{13}C=-16.88$ 과  $-18.00$ 이고, 이는 有機源임을 지지해준다. 상기시료의 酸素同位元素는 각각  $\delta^{18}O=15.27$ 과  $14.70$ 의 값을 가진다(表 7). 2차 우라늄鑛物의 우라늄 供給源에 대해서는 金洙鑛교수에 의하여 炭質物이 퇴적할 당시 다이아제네시스 과정과 變成작용에서 생성된 uraninite 微晶일 것이라는 의견이 報告된 바 있다(李商萬外, 1981; 李東鎮, 1984).

전 연구지역에서의 含우라늄母岩을 구성하는 有機炭素와 모든 組成鑛物이 賦存 우라늄에 대하여 갖는 重相關關係는  $\gamma=0.69449$ 이고, 多變數回歸分析<sup>1)</sup>을 통하여

註 1) 槐山地域( $\gamma=0.83704$ )  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 0.51279 + 0.00403$  (quartz) + 0.00745 (muscovite) - 0.00176 (biotite) + 0.00428 (other silicates) - 0.07832 (apatite) + 0.09725 (hematite) - 0.01613 (limonite) - 0.02877 (opaques) + 0.04397 (organic carbon)  
 寶成地域( $\gamma=0.72571$ )  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.08386 - 0.00669$  (quartz) + 0.00645 (muscovite) - 0.04876 (biotite) + 0.01039 (other silicates) + 0.15047 (apatite) + 0.06215 (hematite) + 0.07532 (limonite) + 0.03783 (opaques) + 0.03748 (organic carbon)  
 新灘津-泥院-米院地域 ( $\gamma=0.75498$ )  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.71953 - 0.00514$  (quartz) + 0.00065 (muscovite) + 0.00130 (biotite) + 0.00389 (other silicates) - 0.07974 (apatite) - 0.03874 (hematite) + 0.01076 (limonite) - 0.00432 (opaques) + 0.01622 (organic carbon)  
 三井鑛山( $\gamma=0.80708$ )  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.51893 + 0.00317$  (quartz) + 0.00119 (muscovite) + 0.05322 (biotite) + 0.00459 (other silicates) - 0.00653 (apatite) + 0.01690 (hematite) - 0.00991 (limonite) - 0.11393 (opaques) + 0.03330 (organic carbon)  
 大田-珍山地域( $\gamma=0.82322$ )  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.41339 - 0.00134$  (quartz) + 0.00513 (muscovite) + 0.00343 (biotite) + 0.00914 (other silicates) + 0.01881 (apatite) + 0.01056 (hematite) - 0.00974 (limonite) - 0.00853 (opaques) + 0.02800 (organic carbon)

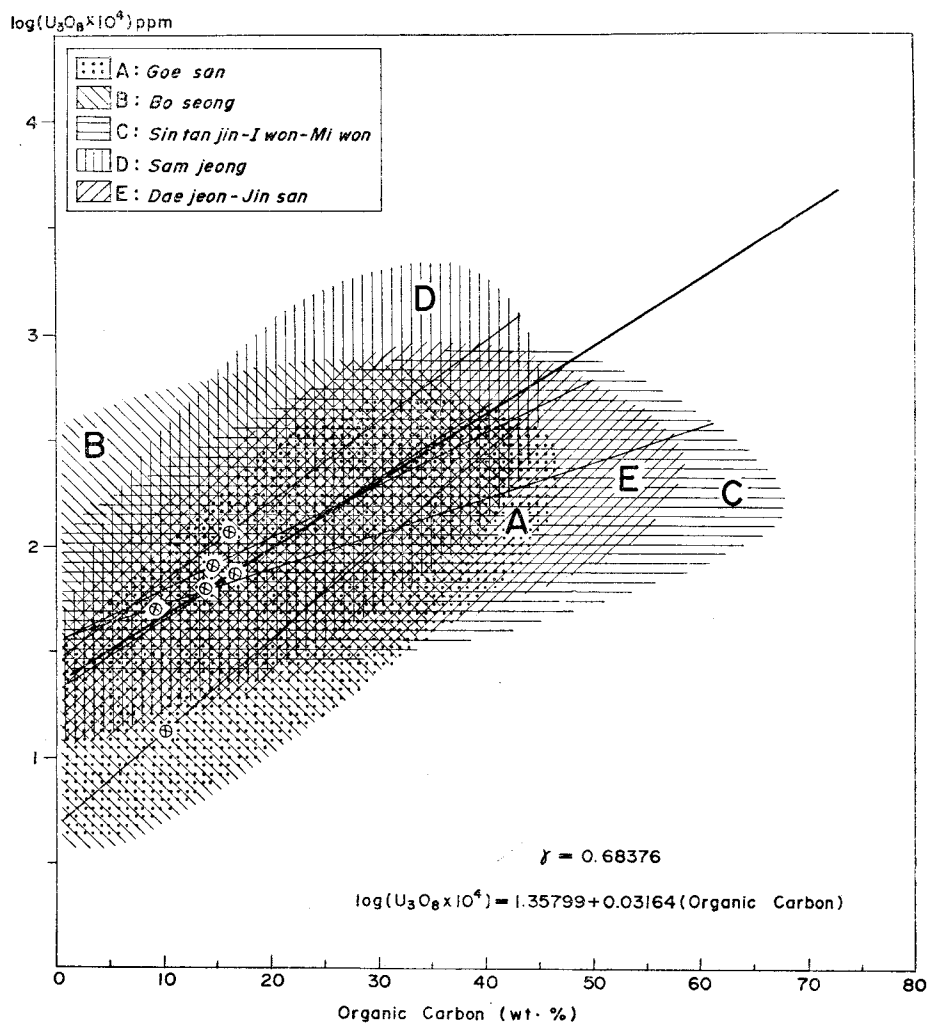


Fig. 15 Relationship of organic carbon to log uranium. Goe san area  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 0.67437 + 0.04424$  (organic carbon), Bo seong mine  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.32008 + 0.03274$  (organic carbon), Sin tan jin-I won-Mi won area  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.56512 + 0.01668$  (organic carbon), Sam jeong mine  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.46059 + 0.03743$  (organic carbon), Dae jeon-Jin san area  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.54942 + 0.02458$  (organic carbon).

Table 7. Carbon isotope(per mil) of the U-bearing coaly meta-pelites and sulfur isotope(per mil) of the pyrites in the U-bearing coaly rocks

Area	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	$\delta^{34}S$
Bo seong mine	-16.88	15.27	11.2~16.8
Sin tan jin-I won-Mi won area	-7.23	15.93	
Sam jeong mine	-18.00	14.70	

Table 8. Average of the squared deviations

Area	$\Sigma(Y - \bar{Y})^2 / N$
Goe san area	0.1274974
Bo seong mine	0.2251078
Sin tan jin-I won-Mi won area	0.05908827
Sam jeong mine	0.0961015
Dae jeon-Jin san area	0.07426310

구한 多元回歸方程式은  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.40117 - 0.00076(\text{quartz}) - 0.00118(\text{muscovite}) + 0.00235(\text{biotite}) + 0.00323(\text{other silicates}) - 0.01114(\text{apatite}) + 0.01124(\text{hematite}) + 0.00149(\text{limonite}) - 0.01823(\text{opaques}) + 0.03049(\text{organic carbon})$ 로 표시된다. 9 次元的 回歸直線에 대한 개개시료의 편차는 表 8 과 같다 ( $\Sigma(Y - \bar{Y})^2 / N$ ,  $Y =$ 실제우라늄의 함량,  $\bar{Y} =$ 위의 回歸方程式에서 구한 우라늄의 predicted content).

結 論

沃川變成帶에 분포하는 沃川層群中 槐山지역에서 珍山지역 일대에 걸쳐 產出하는 低品位함우라늄 炭質變成泥岩을 대상으로 우라늄의 產出狀態와 鑛物學的 및 相關關係 연구를 수행하였다. 총 281개의 標準試料를 대상으로 한 本실험연구는 소규모의 시료에 의하여 地域別로 既히 報告된 연구결과(蘇七燮 1976, 蘇七燮·姜正極 1978, 朴奉淳·蘇七燮 1980)를 더욱 支持하여 준다.

1) 含우라늄 炭質母岩層의 定量적인 組成鑛物의 내용은 地域別로 현저한 차이를 갖는데, 특히 寶成鑛山과 大田-珍山地域에서 炭酸鹽鑛物의 產出頻도가 높은 것은 우라늄의 抽出을 위한 용제 선택등의 화학공정에서 참고되어야 한다.

寶成鑛山과 三井鑛山 일대에서 少量의 微粒으로 賦存되는 2차우라늄鑛物 (metauranocircite, metatorbernite, autunite)은 石英 등 他主成分鑛物이 적고 炭質物이 우세한 母岩내에 발달하는 各種 構造面을 따라 그 표면부에 散點狀 또는 엷은 막의 斑點狀으로 피복 산출되는데, 흔히 laumontite에 수반되며 鐵酸化合物 주변부에 朶로이드 조직을 갖거나 인편상으로 聚合산출되기도 한다.

2) 沃川帶 炭質母岩에 賦存되는 우라늄의 地化學的 分포상태는 槐山地域을 제외하고 모두 현저한 lognormal distribution을 보여준다.

3) 沃川帶 전 연구지역에서 우라늄과 가장 높은 正의 相關關係를 갖는 것은 有機炭素이며 우라늄의 수반 경향은 평균 47%이다(槐山地域  $r^2=63.4\%$ , 寶成鑛山  $r^2=38.9\%$ , 新灘津-泥院-米院地域  $r^2=47.9\%$ , 三井鑛山  $r^2=58.9\%$ , 大田-珍山地域  $r^2=62.4\%$ ). 우라늄의 賦存함량과 有機炭素에 대한 回歸方程式은  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.35799 + 0.03164(\text{organic carbon})$ 으로 표현된다. 炭質物이 현저히 적은 槐山 및 忠州地域에서는 有機炭素보다 鐵酸化合物이 우라늄과 높은 相關度

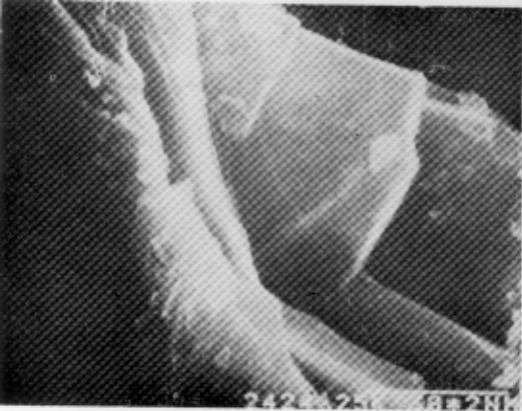
를 가지며 石英은 負의 相關關係를 보여준다. 有機炭素와 組成鑛物이 賦存 우라늄에 대하여 갖는 關係를 알기 위하여 多變數回歸分析을 통하여 구한 多元回歸方程式은  $\log(U_3O_8 \times 10^4) = 1.40117 - 0.00076(\text{quartz}) - 0.00118(\text{muscovite}) + 0.00235(\text{biotite}) + 0.00323(\text{other silicates}) - 0.01114(\text{apatite}) + 0.01124(\text{hematite}) + 0.00149(\text{limonite}) - 0.01823(\text{opaques}) + 0.03049(\text{organic carbon})$ 으로 표시된다.

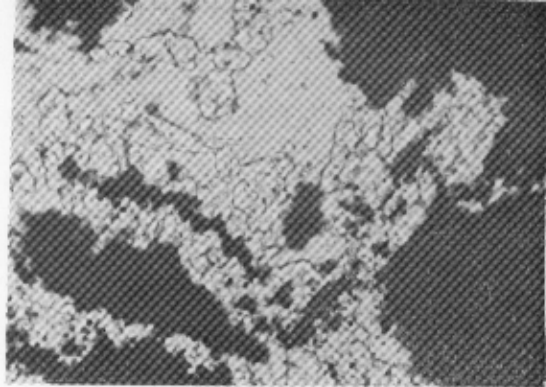
4) 寶成鑛山과 三井鑛山일대의 含우라늄 炭質母岩中の 炭質分의 炭素同位元素값은  $\delta^{13}C = -16.88 \sim -18.00$  이고, 이는 有機源임을 지지해준다. 含우라늄 炭質母岩中 黃鐵石結晶의 硫黃同位元素값은  $\delta^{34}S = 11.2 \sim 16.8$  per mil 로써 堆積起源임을 암시해 준다.

5) 含우라늄母岩의 각 지역별 有機炭素와 우라늄과의 回歸直線 또는 그의 平均값이 沃川帶 전체 연구시료에서의 回歸直線에 매우 근접하여 놓임은 沃川層群中 炭質母岩내의 우라늄이 모두 유사한 환경에서 침전되었음을 암시하여 준다. 즉 우라늄鑛床은 地下水에 용해된 6價의 우라늄이 可溶性 錯이온의 상태로 이동하면서 地下水의 性질(pH)에 規制를 받아 還元環境을 제공하는 炭質母岩層중에 4價의 價의 價으로 laumontite와 鐵酸化合物 또는 炭質物에 吸着沈澱 形成된 것으로 사료된다.

參 考 文 獻

朴奉淳·蘇七燮(1980), 한반도 沃川帶에 分布하는 含우라늄층의 地質構造規制 및 조성광물과 우라늄분포와의 相關關係연구: 광산지질, 13권 4호  
 So, C. S. and Kang, J. K. (1978), Mineralogy and Geochemistry of Uranium-Bearing Black Slates in the Ogcheon Group, Korea: Jour. Geol. Soc. Korea, v. 14 no. 3  
 蘇七燮(1976), 한국산 우라늄광의 地化學的 및 鑛物學的 연구 (I)(II): 單行本(원자력연구소)  
 Swanson, V. E. (1960), Oil Yield and Uranium Content of Black Shales: U. S. Geol. Survey Prof. paper, 356-A  
 李商萬外(1981), 槐山群 德坪地域 變成堆積岩內에 胚胎된 우라늄鑛床의 成因: 地質학회지, 17권 1호  
 李東鎮(1984), 沃川層群에 賦存하는 우라늄鑛石에 對한 鑛物學的·成因의 연구: 博士論文(서울大學校)





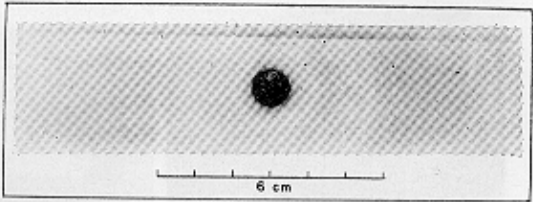






Fig. 7. Meta-uranocircite (a—strongly fluorescent under UV lamp), meta-torbernite (b) and autunite (c).

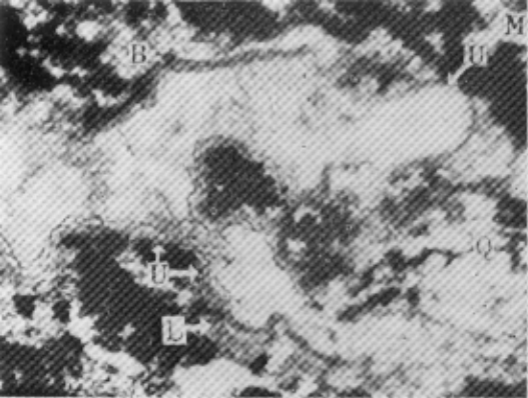


Fig. 10. Electron micrograph showing the inside of an

