

<Review>

우라늄 광상 내 물-암석 상호작용에 대한 자연유사 연구: 해외 연구 사례 및 국내 옥천대 우라늄 광상의 수리지구화학적 특성

조하경¹ · 이강근² · 신동복³ · 심민섭² · 류지훈⁴ · 진성욱^{1,5,†}

¹전북대학교 환경에너지융합학과

²서울대학교 지구환경과학부

³공주대학교 지질환경과학과

⁴한국원자력연구원

⁵전북대학교 지구환경과학과 & 지구환경시스템 연구소

Natural analogue studies for water-rock interactions in uranium deposits: Overseas case studies and hydrogeochemical characteristics of uranium deposits in the Okcheon belt of Korea

Hakyung Cho¹ · Kang-Kun Lee² · Dongbok Shin³ · Min Sub Sim² · Ji-Hun Ryu⁴ · Sung-Wook Jeon^{1,5,†}

¹Department of Environment and Energy, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea

²School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

³Department of Geoenvironmental Sciences, Kongju National University, Gongju 32588, Republic of Korea

⁴Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Republic of Korea

⁵Department of Earth and Environmental Sciences & The Earth Environmental System Research Center, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea

요 약

고준위 방사성 폐기물의 처분 방법으로 제안되는 심부 지중 처분의 장기 안전성 판단을 위해서는 대표적인 방사성 핵종인 우라늄의 거동을 이해해야 한다. 우라늄은 산화-환원, 착물화, 침전-용해, 흡착-탈착 등의 다양한 지화학 반응에 관여하며, 이와 같은 지화학적 반응과 관계되는 거동 특성 파악이 중요하다. 이를 위해 실험이나 반응 이동 모델을 이용할 수 있으나, 이를 통한 거동 해석은 시공간적으로 제한적이거나 수리전도도나 흡착 계수 등 모델 입력변수에 불확실성이 존재한다. 따라서 과거 지질 시간 동안의 자연적인 조건에서 방사성 원소들의 장기간 거동을 관찰 및 분석하는 것이 필요하며 이러한 연구를 ‘자연유사’ 연구라 한다. 이 논평에서는 해외의 대표적인 자연유사 연구지역 7곳과 국내에서 우라늄 함량이 높은 옥천대에서의 지화학적 특성을 살펴본 연구들을 토대로 물-암석 상호작용에 따른 우라늄의 거동 특성을 이해하고자 하였다. 해외 자연유사 연구지역에서 우라늄을 함유한 대수층 내 지하수의 지화학 특성은 대체로 낮은 Eh 값으로 대변되는 환원된 환경을 지시하였으며, 환원된 종인 U(IV)이 우세하게 존재함을 보여주었다. 이에 따라 우라니나이트(uraninite) 또는 코피나이트(coffinite)와 같은 우라늄 광물로의 침전이 일어나 지하수 내 우라늄 이동이 제한됨을 알 수 있었다. 국내 옥천대에서 우라늄을 함유한 탄질점판암층에서의 지하수 또한 환원 환경을 지시하였으며 U(IV)의 우라니나이트로의 침전 등으로 우라늄의 거동이 제한됨을 보여 주었다. 이번 논평을 통해 자연 조건에서 우라늄을 함유한 대수층 내 지하수의 지화학적 특징들을 파악함으로써 고준위 방사성 폐기물 심부 처분장에서의 우라늄의 거동에 대한 함의를 도출할 수 있을 것으로 생각된다.

주요어: 자연유사, 우라늄, 지중 처분장, 지화학 특성, 물-암석 상호작용

[†]Corresponding author: +82-63-270-3429, E-mail: sjeen@jbnu.ac.kr

ABSTRACT: In order to evaluate the long-term safety of deep underground disposal, which is proposed as a disposal method for high-level radioactive wastes, it is necessary to understand the behavior of uranium, a representative radionuclide. Uranium is involved in various geochemical reactions, such as oxidation-reduction, complexation, precipitation-dissolution, and adsorption-desorption; thus, it is important to understand the behavioral characteristics related to these geochemical reactions. For this purpose, experiments or reactive transport model can be used. However, behavioral analyses through them could be limited in time and space or there could be uncertainties in model input parameters such as hydraulic conductivity and sorption coefficient. Therefore, it is necessary to monitor and analyze the long-term behaviors of radioactive elements in natural conditions during the past geological time. These studies are called as 'natural analogue' studies. In this review, we tried to understand the behaviors of uranium during the water-rock interactions based on the studies examining the geochemical characteristics of the seven overseas natural analogue research sites and the Okcheon belt with high uranium contents in Korea. Geochemical characteristics of groundwater in uranium-containing aquifers in the overseas natural analogue research sites indicated reduced environments represented by low Eh values, and showed that more reduced U(IV) species were predominantly present. Accordingly, it was found that the transport of uranium in the groundwater is limited due to precipitation of uranium minerals such as uraninite or coffinite. Groundwater from the uranium-containing coaly slate layer in the Okcheon belt in Korea also indicated a reduced environment, and showed that the transport of uranium is limited due to the precipitation of U(IV) into uraninite. This review, which identified the geochemical characteristics of groundwater in aquifers containing uranium under natural conditions, can derive implications for the behavior of uranium in the deep geological repository for high-level radioactive wastes.

Key words: natural analogue, uranium, geological repository, geochemical characteristics, water-rock interaction

1. 서론

고준위 방사성 폐기물의 처분 방법으로서 전 세계적으로 보편적으로 수용되고 있는 심부 지층 처분과 관련하여 지층 내 우라늄의 거동과 물-암석 상호작용에 대한 관심이 증대되고 있다(Smellie *et al.*, 1986). 처분 후 우라늄 등의 방사성 핵종의 거동에 대한 예측은 처분장의 안전성과 관련하여 매우 중요하지만, 실제 장기간 영향에 대한 예측은 주로 실험이나 방사성 핵종 거동에 대한 수리지질학적 및 지구화학적 모델에 의존하고 있다. 실험결과는 대개 제한된 조건 내에서만 유효할 수 있으며, 시공간적인 제한요소가 있다. 모델링 방법은 주어진 조건에서의 핵종의 거동 예측에 매우 유용한 도구이기는 하지만, 수리전도도나 흡착 계수 등 산정된 매개변수의 불확실성이 존재하고 이로 인해 예측된 모델 결과의 유효성 평가가 어려울 수 있다(Leijnse *et al.*, 2001). 따라서 10만년 또는 그 이상의 장기간의 핵종의 거동과 관련하여서는 지질학적 시간 규모에 해당되는 자연 조건에서의 핵종의 거동을 파악하는 것이 필요하고, 이는 궁극적으로 심층 처분장의 장기 안전성에 대한 대중 수용성을 증대시킬 수 있다(Alexander *et al.*, 2015).

지질학적 시간 규모에서 관측된 핵종의 장기 거

동과 관련된 연구를 '자연유사' 연구라고 하며(Miller *et al.*, 2011), 해외의 대표적인 연구지역으로는 캐나다 Cigar Lake, 가봉 Oklo, 핀란드 Palmott, 일본 Tono, 브라질 Osamu Utsumi, 오스트레일리아 Koogarra, 체코 Ruprechtov가 있다(그림 1). 캐나다 Cigar Lake는 사용후핵연료 처분장과 유사하게 다중 방벽 개념과 비슷한 지질구조를 가지고 있으며(Cramer, 1995), 가봉 Oklo는 프랑스빌(Franceville)에 있는 우라늄 광산으로 자연 핵분열 원자로로 알려져 있다(Gauthier-Lafaye, 1986). 핀란드 Plamott는 우라늄과 토륨 광산으로 암석에 함유된 우라늄이 수백~수천 ppm 정도로 존재하는 자연유사 연구부지이다(Suutarinen *et al.*, 1991). 일본 Tono 광산은 우라늄의 이동이 거의 없이 약 천만년 이상 동안 안정성을 유지하고 있는 지역이며(Iwatsuki *et al.*, 2004), 브라질 Osamu Utsumi 광산은 약 800만 년 전에 형성된 우라늄 노천 광산이다(Nordstrom *et al.*, 1992). 오스트레일리아의 Koogarra 광산은 Alligator Rivers 지역의 여러 우라늄 광산 중 하나로 우라늄 및 방사성 핵종을 포함하는 광체가 있으며, 하부로의 확산과 함께 철산화물과 점토의 흡착을 통해 우라늄의 이동이 제한됨을 보여준다(Payne and Airey, 2006). 체코 Ruprechtov 지역의 우라늄 광산은 복잡한 자연시스템을 가지고 있으며, 다른 산화-환원 조건에서 우라늄의 거동 특

성이 서로 다를 수 있음을 보여주는 자연유사 연구 지역이다(Noseck *et al.*, 2009a).

해외의 다양한 자연유사 연구들과 달리 현재까지 국내에서 자연적으로 발생한 방사성 원소의 장기 거동 특성을 평가한 연구들은 많지 않다. 국내에서 우라늄의 지화학적 특성과 관련하여 연구가 이루어진 지역은 옥천대로서, 옥천대 우라늄 광상의 지화학적 특성을 설명한 Jo *et al.* (2013)과 Shin and Kim (2011)이 있다. 또한 Ji *et al.* (2005)와 Hwang (2010)은 옥천대 우라늄을 함유한 암석 내 지하수의 지화학적 특성을 연구하였다. Ji *et al.* (2005)는 지표수, 지하수, 그리고 광산 갱내수의 수질과 지화학적 특성을 비교하였으며, 옥천대 자연시스템에서의 지화학적 산화-환원 특성에 따른 우라늄 농도 특성을 살펴보았다. Hwang (2010)은 옥천대 우라늄 광화대에서의 다양한 우라늄 광물의 산출과 지하수 내 우라늄의 함량과의 관계를 설명하고자 하였다.

이 논평에서는 주요한 해외 자연유사 연구 사례 및 국내 옥천대 우라늄 광상에서의 지화학 반응 특성을 살펴봄으로써, 향후 고준위 방사성 폐기물 처분과 관련한 자연 조건에서의 우라늄 등의 방사성 핵종의 거동 특성을 평가하고 이를 토대로 처분장 선정 및 관리 방안 수립 마련에 도움이 되고자 하였다.

다. 논문에서는 우라늄을 포함한 물-암석 상호작용에 대한 개념 및 반응 네트워크(reaction network)와 함께 개별 해외 연구 지역에서의 우라늄의 거동 특성에 대한 연구 결과들을 정리하고, 국내 옥천대에서의 선행 연구결과들을 토대로 우라늄 광상을 포함한 지역에서의 지화학 반응 특성을 평가하고자 하였다.

2. 지하수 내 우라늄의 물-암석 상호작용과 지화학 반응 네트워크

심부 처분장에 고준위 방사성 폐기물로서 존재하는 우라늄의 원거리 지구화학적 조건(far-field geochemical conditions)에서의 물-암석 상호작용 및 지화학적 진화 과정은 자연유사 연구의 관점에서 우라늄 광상의 지질학적 시간 규모에서 물-암석 상호작용을 통해 유추해 볼 수 있다. 우라늄 광상에서의 물-암석 상호작용은 암상을 포함하고 있는 지층의 기본적인 지질학적 및 수리지질학적 환경을 토대로 다양한 지화학 반응(수용액상 착물화(aqueous complexation)을 포함한 중분화(speciation), 산화-환원(oxidation-reduction), 침전-용해(precipitation-dissolution), 흡착-탈착(sorption-desorption) 또는 표면 착물화(surface complexation) 등을 수반한다. 따라서 이러



Fig. 1. Locations of the overseas natural analogue research sites.

한 상호작용을 종합적으로 해석하고 정량화하기 위해서는 물-암석 상호작용에 대한 개념 모델(conceptual model)(예, 그림 2)과 함께 우라늄이 관여되는 다양한 지하화 반응 네트워크(표 1) 수립이 필요하다.

그림 2는 캐나다에서 심부 처분장 후보지로 가정한 퇴적층에서 과거 빙하기 및 간빙기 동안의 여러 가지 수리지질학적 조건을 거쳐 현재의 상태로 구성된 여러 층의 대수층(aquifer) 및 반대수층(aquitard)에서 지하화 변화와 관련한 지배적인 화학반응을 개념모델로 구성한 것이다. 지하수의 장기 지구화학적 진화는 강수의 함양 과정과 지하수를 포함하는 대수층을 구성하는 암석과의 반응에 의해 결정된다. 그림 2의 퇴적층의 경우 용빙수가 탄산염 광물과의 반응으로 중성에 가까운 pH로 평형을 이루게 되었다. 높은 산소 농도를 포함한 용빙수가 대수층으로 깊게 흘러들어 가는 동안 탄산염(carbonate), 암염(halite), 경석고(anhydrite) 및 석고(gypsum) 등과의 용해 반응으로 총 용존 고형물(total dissolved solids; TDS) 및 유체 밀도(ρ)가 증가되었고, 유기 탄소나 황철석(pyrite) 또는 녹니석(chlorite) 등의 환원성 광물과의 반응으로 빈산소 환경으로 변화되었다. 또한 황산염(sulfate)의 환원 반응과 메탄의 생성과정도 중

요한 역할을 하였다. 이러한 개념모델은 오랜 기간에 걸쳐 생성된 퇴적층의 수문학적 변화에 따른 염도 및 유체 밀도 변화, 산화-환원 상태, 지구화학적 반응을 시각화하여 방사성 폐기물의 심부 처분장으로 사용되었을 때의 기본적인 지구화학적 환경을 보여준다.

우라늄은 자연계에서 +1, +2, +3, +4, +5, +6가 등 다양한 산화수를 가질 수 있으나 4가(U(IV))와 6가(U(VI)) 상태로 주로 존재하며, 산화수에 따라 전혀 다른 거동을 보인다. 즉, 지하수내에서 상대적으로 더 산화 상태인 U(VI)은 용해된 상태로 존재하며 더 환원 상태인 U(IV)는 용해도가 낮아 침전될 수 있다(Závodská *et al.*, 2008). 따라서 환원 환경에서 우라늄은 U(IV)로 우세하게 존재하게 되며 이동성이 제한되는 반면, 지하수가 유동과정에서 산화 환경에 가깝게 변화할 경우 산화종인 U(VI)가 우세하게 되고 우라늄의 이동이 증가된다.

지화화학적 조건 변화에 따른 지하수 내 우라늄의 중분화와 이에 따른 거동을 파악하기 위해서는 우라늄이 관여하는 지하화 반응식에 대한 종합적인 네트워크 수립이 필요하다. 표 1은 우라늄이 관여하는 산화-환원, 수용액상 착물화, 침전-용해 및 표면 착물화 반응에 대한 각 반응식과 평형상수(equilibrium constant, K)를 정리한 것이다. 산화-환원 반응과 관련한 우라늄의 거동을 살펴보면, U(IV)의 산화로 생성되는 U(VI)는 가수분해(hydrolysis) 경향성이 강하여 우라닐(uranyl; UO_2^{2+}) 착물로 존재하며, 물속에 탄산염(CO_3^{2-}), 황산염(SO_4^{2-}), 불소이온(F⁻)이 있을 경우 산화과정 중에 이들을 포함한 U(VI) 착물을 형성한다. 수용액상 착물화 반응을 살펴보면, U(IV)는 pH에 따른 일련의 가수분해 반응을 통해 $U(OH)_n$ 를 형성하고, 또한 염소이온(Cl⁻), 황산염, 불소이온과의 반응으로 지하수 내 다양한 화학종으로 존재한다. 지하수 내 U(VI)는 우라늄 이온만으로 존재하지 않고 UO_2^{2+} 으로 존재하며 가수분해 반응을 통해 일련의 우라닐 수산화물(uranyl hydroxide)을 형성한다. 더불어 UO_2^{2+} 는 탄산염, 불소이온, 염소이온, 황산염, 질산염(NO_3^-)과의 착물을 형성하기도 한다. 우라늄 광상의 대수층에서 우라늄이 관여하는 침전-용해의 반응들 중 중요한 것은 비정질(amorphous)의 UO_2 와 결정질의 우라니나이트(uraninite; UO_2)로의 침전이 있다. UO_2^{2+} 는 또한 황산염, 탄산염과

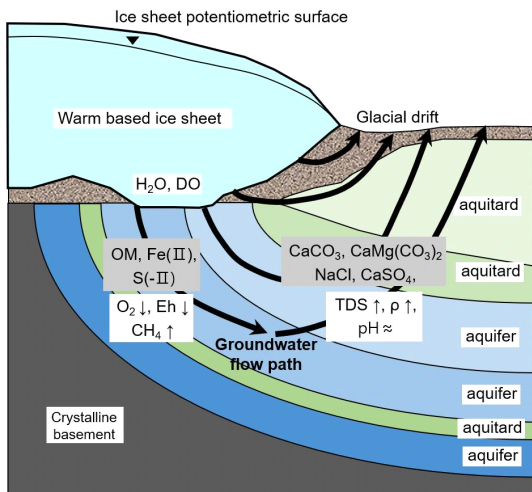


Fig. 2. Conceptual model for groundwater chemistry evolution for the candidate deep geological repository site in Canada (modified after Mayer and MacQuarrie, 2007). DO, OM, TDS, and ρ represent dissolved oxygen, organic matter, total dissolved solids, and fluid density, respectively. Solid phase constituents are shown in grey boxes.

Table 1. Reaction equations involving uranium species, including oxidation-reduction, aqueous complexation, precipitation-dissolution, and surface complexation, along with log K values.

Reaction	log K
Oxidation-reduction	
$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	-9.04 ^a
$U^{4+} + 2H_2O + CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2CO_3 + 4H^+ + 2e^-$	0.59 ^a
$U^{4+} + 2H_2O + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2(CO_3)_2^{4-} + 4H^+ + 2e^-$	7.96 ^a
$U^{4+} + 2H_2O + 3CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2(CO_3)_3^{4-} + 4H^+ + 2e^-$	12.59 ^a
$U^{4+} + 2H_2O + SO_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2SO_4(aq) + 4H^+ + 2e^-$	-5.89 ^a
$U^{4+} + 2H_2O + F^- \rightleftharpoons UO_2F^+ + 4H^+ + 2e^-$	-3.95 ^a
$U^{4+} + 2H_2O + 2F^- \rightleftharpoons UO_2F_2 + 4H^+ + 2e^-$	-0.42 ^a
$U^{4+} + 3H_2O \rightleftharpoons UO_2OH^+ + 5H^+ + 2e^-$	-14.24 ^a
$2U^{4+} + 6H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 10H^+ + 4e^-$	-23.70 ^a
$3U^{4+} + 11H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2(OH)_5^+ + 17H^+ + 6e^-$	-42.67 ^a
$U^{4+} + 7H_2O + CO_3^{2-} \rightleftharpoons (UO_2)_2CO_3(OH)_3^- + 11H^+ + 4e^-$	18.93 ^a
$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^+ + 4H^+ + e^-$	-7.55 ^a
$U^{4+} + 2H_2O + 3CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2(CO_3)_3^{5-} + 4H^+ + e^-$	-0.12 ^a
Aqueous complexation	
$U^{4+} + H_2O \rightleftharpoons U(OH)^{3+} + H^+$	-0.54 ^a
$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons U(OH)_2^{2+} + 2H^+$	-2.25 ^a
$U^{4+} + 3H_2O \rightleftharpoons U(OH)_3^+ + 3H^+$	-4.88 ^a
$U^{4+} + 4H_2O \rightleftharpoons U(OH)_4 + 4H^+$	-4.53 ^a
$U^{4+} + 5H_2O \rightleftharpoons U(OH)_5^- + 5H^+$	-13.12 ^b
$U^{4+} + Cl^- \rightleftharpoons UCl^{3+}$	1.72 ^c
$U^{4+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons USO_4^{2+}$	6.58 ^c
$U^{4+} + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons U(SO_4)_2(aq)$	10.50 ^c
$UO_2^{2+} + H_2O - H^+ \rightleftharpoons UO_2OH^+$	-5.20 ^c
$2UO_2^{2+} + 2H_2O - 2H^+ \rightleftharpoons (UO_2)_2(OH)_2^{2+}$	-5.62 ^c
$3UO_2^{2+} + 5H_2O - 5H^+ \rightleftharpoons (UO_2)_3(OH)_5^+$	-15.55 ^c

Table 1. continued.

Reaction	log K
$U^{4+} + F^{-} \rightleftharpoons UF^{3+}$	9.30 ^c
$U^{4+} + 2F^{-} \rightleftharpoons UF_2^{2+}$	16.22 ^c
$U^{4+} + 3F^{-} \rightleftharpoons UF_3^{+}$	21.60 ^c
$U^{4+} + 4F^{-} \rightleftharpoons UF_4(aq)$	25.50 ^c
$U^{4+} + 5F^{-} \rightleftharpoons UF_5^{-}$	27.01 ^c
$U^{4+} + 6F^{-} \rightleftharpoons UF_6^{2-}$	29.10 ^c
$UO_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2CO_3(aq)$	9.63 ^c
$UO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2(CO_3)_2^{2-}(aq)$	17.00 ^c
$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \rightleftharpoons UO_2(CO_3)_3^{4-}(aq)$	21.63 ^c
$UO_2^{2+} + F^{-} \rightleftharpoons UO_2F^{+}$	5.09 ^c
$UO_2^{2+} + 2F^{-} \rightleftharpoons UO_2F_2(aq)$	8.62 ^c
$UO_2^{2+} + 3F^{-} \rightleftharpoons UO_2F_3^{-}$	10.90 ^c
$UO_2^{2+} + Cl^{-} \rightleftharpoons UO_2Cl^{+}$	11.70 ^c
$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2SO_4(aq)$	3.15 ^c
$UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2(SO_4)_2^{2-}$	4.14 ^c
$UO_2^{2+} + H_4SiO_4(aq) - H^{+} \rightleftharpoons UO_2H_3SiO_4^{+}$	-2.40 ^c
$3UO_2^{2+} + 6CO_3^{2-} \rightleftharpoons (UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$	54 ^d
$2UO_2^{2+} + CO_3^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2$	-0.86 ^d
$3UO_2^{2+} + CO_3^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_3$	0.66 ^d
$11UO_2^{2+} + 6CO_3^{2-} + 12H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_{11}(CO_3)_6$	36.43 ^d
$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} + 2Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca_2UO_2(CO_3)_3$	30.70 ^d
$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaUO_2(CO_3)_3^{-}$	27.18 ^d
$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} + Mg^{2+} \rightleftharpoons MgUO_2(CO_3)_3^{2-}$	26.11 ^d
$UO_2^{2+} + NO_3^{-} \rightleftharpoons UO_2NO_3^{+}$	0.30 ^d
Precipitation-dissolution	
$UO_2(am) + 2H^{+} + 0.5O_2(aq) \rightleftharpoons H_2O + UO_2^{2+}$	35.46 ^e

Table 1. continued.

Reaction	log K
$U^{4+} + 2H_2O - 4H^+ \rightleftharpoons UO_2(\text{uraninite})$	4.85 ^f
$U(OH)_2SO_4(cr) + 0.5O_2(aq) \rightleftharpoons H_2O + UO_2^{2+} + SO_4^{2-}$	30.78 ^e
$UO_2CO_3(cr) \rightleftharpoons UO_2^{2+} + CO_3^{2-}$	-14.76 ^e
Surface complexation	
$UO_2(CO_3)_2^{2-} + SOH + H^+ \rightleftharpoons SOH_2 - UO_2(CO_3)_2^-$	13.0g
$UO_2(HPO_4)_2^{2-} + SOH + H^+ \rightleftharpoons SOH_2 - UO_2(HPO_4)_2^-$	13.0g
$UO_2CO_3(OH)_3^- + SOH + H^+ \rightleftharpoons SOH_2UO_2CO_3(OH)_3^-$	7.0g

^aGrenthe *et al.* (1992).

^bAllison *et al.* (1991).

^cBall and Nordstrom (1991).

^dGreskowiak *et al.* (2014).

^eGuillaumont and Mompean (2003).

^fBain *et al.* (2001).

^gEconomides *et al.* (1989).

의 반응을 통해 고체상 결정질(crystalline solid) 형태로 침전될 수 있다. 표면 착물화 반응은 산화철(iron oxide) 표면에서 일어나는 우라늄 착물과 SOH₂의 화학적 흡착반응에 대한 해석 등에 이용된다(Economides *et al.*, 1989). 이러한 우라늄이 관여하는 다양한 반응 네트워크 수립은 지하수 내 우라늄의 화학적 거동에 대한 종합적인 이해를 도울 수 있다.

3. 해외 자연유사 연구 사례

3.1 캐나다 Cigar Lake

Cigar Lake는 Athabasca 분지의 동쪽에 있는 Saskatchewan 북부에 위치하며 열수 변질 작용을 수반하는 다금속 광상(polymetallic deposit)이다. 사암을 모암으로 하며 사용후핵연료 처분장의 다중 방벽 개념과 유사한 지질구조로 점토덮개암이 우라늄 광체를 둘러싸고 있으며 우라늄 함량(40-60% UO₂)이 높다. 우라늄 광체는 불규칙한 렌즈 모양으로 1360-1550 Ma에 깊이 3000 m에서 형성되었으며(Cumming and Krstic, 1992), 현재는 지하 430 m에 위치한다(Cramer, 1995). 너비 20-100 m, 두께 1-20 m로 분포한다.

우라늄 광상 내 지하수의 pH는 6-8로 중성이며, Eh 값은 -250~+250 mV이다. 우라늄의 함량은 30

µg/L이하로 전체적으로 낮다. Cigar Lake의 지하수 조성변화는 물-암석 상호작용에 따른 산화-환원 반응을 통해 지배된 것으로 보인다. 강수(비 또는 눈)는 일라이트(illite), 카올리나이트(kaolinite)와 반응하며 상부퇴적물(overburden)에 존재하는 여러 광물들로부터 철을 용해시켜 산화성 충전수(recharge water)를 만들었으며 이는 점토광물과 평형을 이루었다. 생성된 산화성 지하수는 상부 사암층(Upper Sandstone)과의 반응을 통해 약 100 m 깊이까지 페리하이드라이트(ferrihydrite; Fe(OH)₃)를 침전시켰으며, 또한 산화성 지하수는 황화철(iron sulfide), 능철석(siderite; FeCO₃)과의 일련의 반응으로 우라니나이트의 안정 영역 내로 물의 산화-환원 전위를 감소시켰다. 이러한 황화철의 산화-환원 완충 능력은 환원상태를 유지하는 중요한 역할을 하여 우라늄의 안정성을 유지하게 하였다(Cramer, 1995).

점토덮개암에는 점토광물인 녹니석, 일라이트와 우라늄 광물인 우라니나이트, 코피나이트(coffinite; USiO₄)가 존재한다. 평균 투수율이 10⁻⁸~10⁻⁹ m/s인 일라이트는 지하수의 흐름을 제어하는 중요한 역할을 하며 우라늄과 같은 방사성 핵종 이동을 방해하는 장벽의 역할을 한다(Cramer, 1995). 또한, 일라이트 방벽을 통해 우라늄 광상과 pH 6~8의 지하수

와 수백만 년 동안의 접촉에도 안정성을 유지하여 Th, Pu와 같은 핵반응 산물의 보존 능력을 보여준다 (Cramer and Nesbitt, 1994). 우라니나이트는 저온의 환원 환경에서 최소 100 Ma 동안 거의 용해되지 않아 장기간의 안정성을 가지고 있다. 점토광물인 녹니석은 상당한 양의 우라늄을 흡착하여 그 이후 코피나이트($USiO_4 \cdot nH_2O$) 형성으로 이어진다(Gauthier-Lafaye, 1986). 따라서 점토광물에 흡착 후 생성된 2차 광물인 코피나이트는 우라늄과 같은 방사성 핵종의 이동을 제어하는 방벽 역할을 한다.

3.2 가봉 Oklo

가봉 오토오고웨 주(Haut Ogooue) 프랑스빌(Franceville)에는 3개의 우라늄 광상이 존재하며, Oklo는 3개 광상들 중에서 가장 먼저 발견된 우라늄 광상이다(Gauthier-Lafaye, 1986). 프랑스빌 분지의 퇴적물들은 FA, FB, C1의 세 개의 층으로 구분되는데, FA층은 역암과 사암의 혼합층이며 이 위에는 유기물이 풍부한 흑색 셰일(black shale)과 이암으로 이루어진 두꺼운 층인 FB가 있다. 모든 우라늄 광상은 FA 퇴적물 위에 형성되어 있다(Hidaka and Kikuchi, 2010). 우라늄을 함유한 지하수는 유기물이 풍부한 셰일로 인해 환원이 되며 이는 우라늄을 침전시킨다. 이러한 침전으로 인한 우라늄 광물 형성은 얇은 두께의 C1층에서 일어난다(Smellie, 2009).

Oklo에서 자연 핵분열 원자로로는 약 16개가 확인되었는데 3개의 다른 우라늄 광상에 위치하며 'Oklo 화석 원자로(Oklo Fossil Reactors)'로 알려져 있다. 우라늄 광체가 형성되어 있는 자연 원자로 구역은 길이 10~40 m, 너비 10 m, 두께 10~50 cm의 점토질로 구성되어 있으며 깊이 450 m에 있다. 부분적으로 점토질 덮개암으로 둘러싸여 있으며, 이는 대부분 일라이트 및 Fe/Mg-녹니석으로 구성되어 있다. 우라늄 광체는 대부분 결정질의 우라니나이트로 구성되며 약 20~60%의 높은 함량으로 존재한다. 일부 자연 원자로에서는 임계온도에서 액화된 뒤 흑연(graphite)으로 대체되어 상당한 양의 탄화수소를 가지고 있으며 대부분의 우라니나이트는 이러한 흑연 결정에 포함되어 있다(Smellie, 2009).

Oklo의 물-암석 상호반응에서 암석의 용해는 주요 양이온인 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 양을 증가시켰으며, 특히 FB층의 많은 양의 백운석(dolomite; $CaMg$

$(CO_3)_2$)의 용해는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 양을 증가시켰다. 지하수 성분은 또한 pH에 따른 실리카(silica; SiO_2)의 용해와 침전 양상을 보여주었다. 지하수 내 실리카의 점진적인 증가는 비정질 실리카(amorphous silica)의 평형 상태 농도(8×10^{-4} M)에 도달하는 과정이며, 낮은 온도에서 대수층 내 실리카의 침전은 옥수(chalcedony; SiO_2)의 평형 상태 농도(2×10^{-4} M)에 도달하는 과정이다. 실리카의 침전은 콜로이드를 형성하고 이들이 모여서 최종적으로 옥수를 형성하였다. 이러한 콜로이드는 방사성 물질인 우라늄의 이동에 중요하다(Toulhoat *et al.*, 1996).

Oklo 분지의 산화-환원 정도는 능철석의 Fe(II)와 페리하이드라이트의 Fe(III)의 평형으로 조절되며(Toulhoat *et al.*, 1993), 이는 황화물이 없는 대수층에서의 경향성과 부합한다(Beaucaire and Toulhoat, 1987; Grenthe *et al.*, 1992). 일반적으로 대수층에서 환원된 지하수는 제한된 환경인 매우 깊은 깊이에서 관찰되지만, Oklo 분지의 지하수는 그렇지 않다. 가장 환원된 공극수는 유기물을 함유한 이암(pelite) 대수층 내에 존재하며, 가장 깊은 깊이의 공극수는 오히려 비교적 높은 Eh 값인 +300~+400 mV를 보인다. 하부에서 용해된 우라늄은 상부로 상승하는 동안 상대적으로 낮아지는 Eh 값을 가진 유기물이 풍부한 지층을 지나면서 우라니나이트와 코피나이트로 침전되며 이는 우라늄의 이동을 제한한다.

3.3 핀란드 Palmottu

핀란드 Nummi-Pusula에 위치한 Palmottu 부지는 우라늄과 토륨 광상으로 이루어져 있다. Palmottu 광상에서는 원생누대 편암의 가장자리에 우라늄과 토륨이 존재하며 광상의 서쪽에는 화강암이 분포하고 있다. 편암대(schist belt)에 존재하는 편마암의 종류에는 운모 편마암(mica gneiss), 석영 장석질 편마암(quartz-feldspar gneiss), 휘석(pyroxene)을 함유한 편마암 등이 있다(Suutarinen *et al.*, 1991). Palmottu의 주요 방사성 광물인 우라니나이트 광맥은 조립질의 페그마타이트 광맥이나 석영과 흑운모가 풍부한 화강암에 의해 생성되었다. 이 우라니나이트 광맥들의 두께는 1~15 m 정도로 지하 300 m에 위치하고 있으며, 우라늄과 토륨은 각각 수천 ppm, 수백 ppm 정도의 함량으로 존재한다(Suutarinen *et al.*, 1991).

Suutarinen *et al.* (1991)은 Plamottu 광상의 3개의 시추공에서 깊이에 따른 지하수 특성 연구를 수행하였다. 3개의 시추공은 우라늄-토륨이 존재하는 지층을 통과하였으며 여러 깊이로 시추되었다. 시추된 부분의 위쪽에 존재하는 지하수의 전기전도도는 약 20~50 mS/m이었으며 깊어질수록 전기전도도는 높아졌는데 이는 염분 때문인 것으로 판단되었다. pH 값은 깊어질수록 증가하였는데 지표 부근은 7이고 시추의 바닥부분은 9정도였다. 이는 낮은 온도에서의 규산염 광물의 물-암석 상호작용에 의한 결과로 해석되었다. 또한, Eh 값을 통해 볼 때 깊어질수록 환원 지하수임을 지지하였고, 이는 유기물질의 분해로 인한 특성으로 판단되었다(Suutarinen *et al.*, 1991).

시추공에서 채취 후 여과된 지하수 내 우라늄 농도(7~170 µg/L)는 깊이가 깊어질수록 낮아졌지만 암석에 함유된 우라늄 농도는 깊이가 깊어지면서 높아졌다. 반면에 입자 분율(particulate fraction)은 상부에서 0.4 ppb, 바닥 부분은 23 ppb로 반대의 경향성을 보였다. 방사능 비율 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 는 깊이에 따른 변화가 거의 없이 평형에 가까운 값으로 일정하였지만 여과된 지하수에서는 환원된 환경의 시추공 바닥 부분에서 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 값이 약간 증가하였다. 이는 입자 분율과 깊이에 따른 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 비율의 상관성이 크지 않음을 나타낸다.

Palmottu의 기반암과 산화된 부분의 지하수에서는 우라늄의 농도가 높게 나타나지만 깊이가 깊은 환원된 조건에서는 U(IV)의 불용성 특성으로 우라늄 농도가 낮았다. 따라서 이 광상에서는 암석에 높은 농도로 우라늄이 함유되어 있지만 지하수로 용해된 우라늄의 양은 매우 적음을 알 수 있다. 또한, 기반암의 깊은 부분에서는 우라늄의 용출이 환원 조건에 의해 방지되어 지하수 내 우라늄 농도는 낮고, 우세한 ^{234}U 의 용해 매커니즘으로 방사능 비율 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 값은 증가함을 보여준다(Cowart, 1980; Hussain and Krishnaswami, 1980; Petit *et al.*, 1985; Cuttell *et al.*, 1988).

3.4 일본 Tono

일본의 Tono 광상은 일본 중부 기후현(Gifu Prefecture)에 위치한 우라늄 광상으로 우라늄과 관련된 지질학, 수문학 그리고 지화화적인 특성에 대한 연

구가 이루어졌다(Iwatsuki *et al.*, 2004). 가장 오래된 지층은 Toki 화강암층(72 Ma)이며, 중간층의 Mizunami group의 퇴적층은 Toki 갈탄(lignite)을 함유하고 있고 27~20 Ma의 연대를 가진다. 그 위의 Akeyo 층과 Oidawara 층(16~15 Ma)은 실트암과 사암이 교대로 구성되어 있다. 우라늄 광상은 약 천만년 전에 생성되어 화강암 위에 있으며, 두께는 2~5 m, 너비는 수백 m, 길이는 2~3 km 이다(Iwatsuki *et al.*, 2004).

Tono 광상에서의 지하수와 광물의 상호작용에 따른 산화-환원 시스템 형성은 해수면이 융기했던 5~0.7 Ma부터 시작된 것으로 보인다. 퇴적층 내 지하수의 Eh는 -350~+370 mV이고, pH는 약 9.1~9.3이다. 기반암인 Toki 화강암의 지하수는 -10~+10 mV의 Eh를 보이고, pH는 약 8.7~9.5로 두 지층은 모두 약알칼리성이다. 지하수 내 용존 황산염은 황산염 및 황화 광물의 용해에 기인하였다. 반대로 유기 물질을 포함한 황산염의 환원과 황철석으로의 침전은 Tono 우라늄 광상의 환원 조건과 약한 알칼리성을 유지할 수 있는 완충 작용을 하였다. 퇴적층 내 지하수의 주요 이온들인 Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- 는 광범위한 농도 변화가 나타나는 특징을 보인다. Na^+ 와 HCO_3^- 는 깊이에 따라 증가하는 반면에 Ca^{2+} 는 감소하며 이는 방해석의 용해 및 점토광물과 지하수 사이의 이온교환에 따른 결과이다(Iwatsuki *et al.*, 2004).

Toki 화강암층에는 우라늄이 약 6 ppm으로 다른 지층에 비해 우라늄의 양이 풍부한 편이며, 우라늄은 지하수에 의해 화강암에서 퇴적층으로 운반되었다. 그 이후 퇴적층에 축적된 우라늄은 층의 하부에 농축되었으며 지하수의 지화학적 조건 변화로 인해 Toki 화강암의 공극을 따라 이동하여 우라늄 광체를 형성하였다(Sakamaki, 1985). 그 다음 환원조건에서 상부층인 퇴적물에 침전 및 흡착이 되었으며 이는 풍부한 유기물질 및 황철석의 영향 때문이다. 또한, 형성된 1차의 산화되지 않은 우라늄 광석은 황철석과 관련있는 우라늄 광물인 코피나이트와 피치블렌드(pichblende)의 축적으로 구성된다. 변성반은 2차 우라늄 광물은 오투나이트(autunite), 지페이트(zippeite)로 흑운모(biotite) 또는 풍부한 유기물질을 함유한다(Smellie, 2009). 퇴적층 내 우라늄 광물은 우라늄 착물인 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 가 우라니나이트로 환원되어 생성되었다. 지하수의 환원 환경으로 인해 우라늄은 피치블렌드($(\text{U}(\text{VI})_{1-x}\text{U}(\text{IV})_x)\text{O}_{2-x}$)

로, 또는 방해석(calcite; CaCO_3)과 함께 침전되었다. 또한 대부분의 우라늄은 점토광물과 유기물에 흡착되었다(Iwatsuki *et al.*, 2004).

3.5 브라질 Osamu Utsumi

Osamu Utsumi 광산은 브라질 Minas Gerais 주에 위치한 Pocos de Caldas 중앙 고원 지역에 있는 우라늄 노천 광산이며 화산암으로 구성된 큰 칼데라(caldera)의 일부이다. 기반암의 주요 암석 유형은 알칼리 화성암인 아화산암(subvolcanic)의 폰놀라이트(phonolite)로 약 8 Ma에 형성되었다. 형성된 광산은 열수로 인해 변성되어 모암 내 존재하는 우라늄, 희토류 원소, 칼륨, 아연을 풍부하게 함유하였다. 이 노천 광산의 상부는 옥시수산화철(iron oxyhydroxide), 하부는 황철석으로 구성되어 있다. 광산 내 지하수의 흐름의 방향은 지하수 흐름 모델링 연구(Holmes *et al.*, 1992)를 기반으로 추정하였다.

지하수 수질 유형은 K-Fe- SO_4 으로 분류되며, Fe와 SO_4^{2-} 의 높은 농도는 황철석의 산화에 따른 결과이다. 또한 지하수에는 실리카가 많이 함유되어 있으며 Na 및 2가 양이온의 농도는 낮다. 높은 용존 실리카 농도는 산성 환경에서 알루미늄실리케이트(aluminosilicate) 광물의 분해에 따른 결과이며, 2가 양이온 및 Na의 낮은 농도는 풍화에 따른 결과이다. 양이온 중에서는 K의 함량이 우세하며 Ca와 Mg는 1 mg/L 미만으로 Sr, Br과 비슷한 농도를 보인다. 기반암에 존재하는 Ca와 Mg는 기계적 및 화학적 풍화로 고갈되었으며 기반암에 남은 K는 대수층에 용출되어 보다 높은 함량을 보인다(Nordstrom *et al.*, 1992). 광산의 상부 50 m의 환원성 유출수와 표면 근처 산화수의 혼합으로 인한 황철석의 산화는 표면 근처에서 산성 광산수를 생성했으며, 더 깊은 깊이의 지하수는 이러한 특성이 감소하는 산화-환원 경향성을 보여준다(Smellie, 2009).

상부 지하수는 낮은 pH(2.4~4.4)와 낮은 알칼리도를 가지며, Fe(III)와 우라늄의 농도가 높다. 반면에 하부 지하수는 pH와 알칼리도가 증가하며, 철과 우라늄의 농도가 감소한다. 우라늄 농도는 50 m 이하에서 약 1 $\mu\text{g/L}$ 까지 감소하며, 철은 용해된 Fe(II)로 존재하며 농도가 낮다. 깊이 12 m~50 m 구간은 산화-환원 변환 경계구간으로 상부는 산화된 지하수, 하부는 환원된 지하수임을 지시한다(Nordstrom

et al., 1992).

3.6 오스트레일리아 Koongarra

Koongarra 광산은 오스트레일리아의 Alligator Rivers 지역에 위치한 여러 주요 우라늄 광산 중 하나이다. 단층에 인접해 편암이 깊게 위치한 곳에 두 개의 주요 광체가 있다. 첫 번째 광체는 약 16억 년 전에 지하 화강암 및 퇴적물에서 유래한 우라늄이 일련의 흡착 및 산화-환원 반응 후에 침전되어 형성되었으며, 흑연, 녹니석, 그리고 황철석이 포함되어 있다. 이 광체는 주변 풍화된 암석에서 이동한 우라늄 및 방사성 핵종을 포함하는 광체로 지하수는 방사성 핵종의 이동을 보여준다. 1차 광물화는 풍화대의 기저부(지표면으로부터 약 30 m)에서 약 100 m까지 확장되는 우라늄 나이트 렌즈(UO_2 lenses)에서 발생하였다. 풍화대의 하향 이동은 우라늄의 거동의 중요한 요소로 하강 속도는 백만 년당 5~30 m로 추정된다(Payne and Airey, 2006). 이후 지하수는 1차 우라늄 나이트를 산화 및 용해시켜 UO_2CO_3 와 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 와 같은 우라늄 탄산염의 착물 형태로 지하수에서 U(VI)를 이동시킨 것으로 보인다(Sverjensky, 1994). 우라늄과 같은 방사성 핵종의 이동 패턴은 남서쪽으로 향해 있으며 주변 암석과 지하수로부터 우라늄의 확산 및 침전으로 두 번째 광체가 형성되었다. 확산 과정에서 철산화물과 점토의 U(VI) 흡착은 우라늄의 이동을 줄이는 데 중요한 역할을 하였다(Yanase *et al.*, 1991).

Koongarra 지하수의 pH는 약산성 또는 중성이며, 상부 지하수의 경우 더 낮은 pH로 이는 풍화 지역 지하수의 전형적인 양상이다. 주요 이온은 Mg와 HCO_3^- 이며, 이는 녹니석의 풍화 반응으로 설명될 수 있다(Payne and Airey, 2006). 우라늄 이동의 주요 역할은 우라늄 탄산염 착물에 기인하지만, Payne *et al.* (1996)에 따르면 인산염(phosphate) 또한 우라늄을 흡착시키는 중요한 요소이다. 지하수의 콜로이드는 처분장 환경에서 방사성 핵종 수송의 중요한 메커니즘이 될 수 있는데(Buddemeier and Hunt, 1988), 지하수에 대한 용해 및 콜로이드의 사이의 ^{238}U 와 ^{230}Th 분포에 대한 분석결과, 우라늄은 대부분 용해된 종으로 존재하는 반면 토륨은 어느 정도 콜로이드와 연관되어 있음을 알 수 있었다. 하지만 콜로이드성 토륨의 절대량은 평균 0.071 mBq/L로

현저히 적었다. Payne *et al.* (1992)는 방사성 핵종인 ^{227}Ac 와 콜로이드와의 큰 연관성을 제시하였으며, 콜로이드 형태의 3가 및 4가의 악티늄족의 이동성을 제안하였다(Payne and Airey, 2006). 즉, Koongarra 지하수에서 우라늄은 지하수 내 착물로 존재하여 콜로이드 이동과는 상관성이 적지만 우라늄 이외의 다른 방사성 원소들은 콜로이드 형태로 존재하여 이동할 수 있음을 보였다.

철 광물에 대한 우라늄의 흡착은 장기간 방사성 핵종의 이동을 억제하는 중요한 시스템이다. Payne *et al.* (1994)는 Koongarra에서 철 광물을 제거하면 용해된 우라늄의 흡착능력이 크게 감소한다는 것을 발견하였다. Giblin (1980)은 카올리나이트에 대한 우라늄의 흡착을 보였지만, Payne and Airey (2006)은 Koongarra에서는 카올리나이트보다 페리하이드라이트가 우라늄의 흡착에 더 큰 영향을 주는 광물임을 보였다. 옥시수산화철에 대한 우라늄의 흡착에 대한 모델링 결과, 높은 pH 값에서 감소된 우라늄 흡착은 우라닐 탄산염 착물의 존재로 인한 것임을 보였다. Payne and Airey (2006)는 페리하이드라이트에 대한 우라늄 흡착 계수 K_d 가 pH에 따라 변화함을 보였으며, 중성 범위의 pH에서 K_d 는 약 104 mL/g로 큰 흡착 능력을 보였다.

3.7 체코 Ruprechtov

체코 Ruprechtov 지역에 우라늄 광상이 있는 제3기 Sokolv 분지는 복잡한 자연시스템에서의 수리지질학적 우라늄의 거동을 보기 위한 연구지역이다(Noseck *et al.*, 2009a). Sokolv 분지는 화산 활동으로 인해 응회암으로 덮인 분지의 바닥 부분에 화강암층이 만들어지고 남서쪽에 화강암 노두가 형성되면서 화강암이 분지를 둘러싸고 있는 모습이 되었다. Sokolv 분지의 상부는 화산쇄설성 퇴적물(pyroclastic sediments)로 덮여있고 화산쇄설성 퇴적물과 고령석과의 경계에는 약 50%의 유기물로 이루어진 점토/갈탄층(clay/lignite horizon)이 있다. 점토/갈탄층 아래에 우라늄이 농축되며, 이들을 가로질러 단층대(fault zone)가 형성되어 이를 따라 지하수의 흐름이 발생한다(Noseck *et al.*, 2009a).

이 지역에서 점토/갈탄층의 지하수의 Eh 값의 범위는 -280 mV에서 -160 mV로 환원 환경임을 보여 주었고, 화강암 지하수의 Eh 값은 +48~+240 mV로

산화 환경임을 보였다. 화강암 지하수의 우라늄 농도는 1.6~11.1 $\mu\text{g/L}$ 이었고 점토/갈탄층 지하수의 우라늄 농도는 0.2~0.8 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 이를 통해 볼 때, 점토/갈탄층 지하수의 환경이 화강암 지하수보다 환원 환경으로 우라늄이 U(IV) 형태로 존재함으로써 우라늄의 거동을 제한했음을 알 수 있다(Noseck *et al.*, 2009b).

그림 3은 Noseck *et al.* (2012)에서의 우라늄 농도 등 지화학적 조건들을 토대로 Geochemist's Workbench (GWB) (Guillaumont and Mompean, 2003)를 사용하여 우라늄 종분화를 pH-Eh 다이어그램에 도시한 그림이다. 화강암층의 지하수와 점토/갈탄층 아래 우라늄이 농축된 곳의 지하수에서 용해된 형태로 존재하는 우라늄 착물의 안정성을 제시하였으며, 화강암층에서 더 많이 산화된 지하수는 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 과 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-$ 에 의해 지배되는 반면, 점토/갈탄층의 지하수는 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 에 의해 지배됨을 보여준다.

3.8 해외 자연유사 연구 사례 결과 요약 및 의미

물-암석 상호반응에 따라 우라늄의 거동이 어떻게 변화하는지 파악하기 위해 해외 자연유사 연구들에서의 지하수의 지화학적 특성을 정리하였다. 표 2

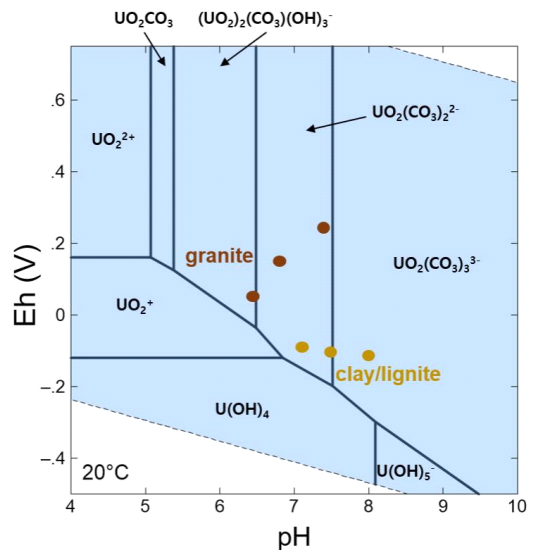


Fig. 3. pH-Eh diagram for Ruprechtov groundwaters (at 20°C, 1 atm, U concentration= 10^{-3} mg/L, CO_2 activity= 10^{-3}) (reproduced from the data of Noseck *et al.*, 2012).

Table 2. Geochemical characteristics of the overseas natural analogue research sites.

Site	Depth of uranium deposit (m)	Eh (mV)	Uranium concentration in groundwater ($\mu\text{g/L}$)	Geology	Hydrogeology/Geochemistry	Lessons learned	Reference
Cigar Lake, Canada	430	-250 ~+250	<30	The uranium mineralization occurs in a clay matrix and is shaped like an irregular lens. The reactor zones are surrounded by a clay halo, composed mostly of illite and Fe/Mg-chlorite.	Redox geochemistry is strongly controlled and buffered by the iron and sulfur redox couples. The uranium deposit has been affected by oxidation-dissolution processes, which also cause precipitation of UO_2 -bearing minerals.	Clay sealing is an important barrier to radionuclide migration.	Gauthier-Lafaye (1986); Cramer (1995)
Oklo, Gabon	450	-250	<24			Dissolved uranium could be precipitated while passing through organic-rich formations with low Eh values.	Toulhoat <i>et al.</i> (1996); Gurban <i>et al.</i> (2003); Smellie (2009);
Plamottu, Finland	300	-400 ~+200	7~170	The deposit is located with uranium and thorium bearing occurrences in the marginal part of the Proterozoic schist belt.	The uranium concentrations have a distinct decreasing trend with increasing depth.	The insoluble characteristic of U(IV) under reducing conditions controls the uranium concentration.	Suutarinen <i>et al.</i> (1991)
Tono, Japan	125	-360	<28	The uranium ore body was formed above the unconformity with the granite.	Amorphous UO_2 was formed by reduction of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4+}$ and $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^-$ complexes.	Uranium concentrations in groundwater are limited by the equilibrium solubility of amorphous UO_2 .	Sakamaki (1985); Iwatsuki <i>et al.</i> (2004)
Osamu Utsumi, Brazil	~100 (open pit mine)	+191 ~+627	1~24	The bedrock is composed of alkaline igneous complex, and hydrothermal fluids enriched the bedrock in uranium.	The transition zone between the near-surface zone of active circulation and the deeper zone of chemical reduction is located between 12 and 50 m.	Geochemical processes involving water-rock interactions can be inferred from groundwater compositions, mineralogical data, and computations of speciation and mass transfer.	Lichtner and Weber (1992); Nordstrom <i>et al.</i> (1992)
Koongarra, Australia	30~100	+45 ~+310	0.2~200	The ore body was formed when uranium originating from the basement granitoids.	The downward movement of the weathering zone is a critical factor for the uranium mobilization.	Adsorption of U(VI) to iron oxides and clays is an important mechanism to reduce uranium mobility.	Payne <i>et al.</i> (2001); Payne and Airey (2006)
Ruprechtov, Czech Republic	5~58	-280 ~160	1.8~12	The Tertiary sedimentary basin is surrounded and underlain by Carboniferous granitic rocks and uranium enrichment occurred below the clay/lignite layer.	Uranium was mobilized from the granite, transported through the sediments and accumulated in the clay/lignite layers under the reducing conditions.	Uranium was efficiently immobilized in a reducing environment over millions of years, although the U-bearing horizon is in the direct vicinity of water flowing layers.	Noseck <i>et al.</i> (2009a, 2009b, 2012)

는 위에서 설명된 7개의 해외 자연유사 연구지역들에서의 우라늄 광체의 깊이, 산화-환원 전위, 지하수 내 우라늄 함량, 지질 및 수리지질/지구화학적 핵심 내용, 그리고 각 연구들을 통해 얻은 의미를 정리한 것이다.

캐나다 Cigar Lake에서 우라늄 광체를 감싸고 있는 점토 덮개암은 지하수의 흐름을 제어할 뿐만 아니라 우라늄 이동을 방해하는 일라이트와 우라늄을 흡착하는 코피나이트로 이뤄져 있어 우라늄의 이동을 화학적으로 제한하였다. 또한, 지하수와 황화철의 반응은 산화-환원 완충 역할을 하고 이는 환원 환경을 유지할 수 있도록 하는 역할을 하였다. 가봉 Oklo의 지하수의 환원 환경은 Fe(II)/Fe(III)의 평형으로 조절되며, 지하수는 유기물을 함유한 이질암 내 공극수로 유기물로 인해 우라늄이 침전되어 이동이 제한되었다. 핀란드 Palmottu 부지는 깊이가 깊어질수록 더욱 환원된 환경의 지하수를 나타내었다. 지하수 내 우라늄의 함량이 매우 적는데 이는 환원된 환경에서 용해도가 낮은 U(IV) 형태로 존재하기 때문이다. 일본 Tono 광상의 지하수 또한 우라늄의 거동이 거의 없는 환원 환경으로 우라늄은 피치블렌드로의 침전이나 방해석과 함께 공침하여 지하수 내 낮은 농도를 유지하였다. 브라질 Osamu Utsumi 광상의 지하수는 산화-환원 경계를 기준으로 상부는 산화 환경, 하부는 환원 환경이며, 이에 따른 각기 다른 산화-환원 조건에서의 우라늄의 화학적 특성을 보여주었다. 환원 환경인 하부 지하수의 경우 pH와 알칼리도는 높은 값을 보였으며 철과 우라늄의 농도는 상부보다 감소함을 보였다. 오스트레일리아 Koongarra 광상에서는 풍화대의 하향이동이 발생하였고 이는 1차 우라니나이트를 산화 및 용해시키고 우라닐 탄산염 착물을 형성하여 U(VI)을 이동시켰다. 그 후, 철 광물인 페리하이드라이트는 착물 형태의 U(VI)을 흡착하여 우라늄의 이동을 감소시켰다. 체코의 Ruprechtov의 점토/갈탄층 지하수는 환원 환경으로서 우라늄의 용해가 잘 일어나지 않고 침전이 발생하여 우라늄이 농축되었으며 이로 인해 지하수 내 우라늄의 농도가 낮았다. 또한, 점토/갈탄층의 지하수 환경에서 우라늄은 우라니나이트와 같은 우라늄 광물로 존재함으로써 우라늄의 이동을 제한하였다.

종합하면, Osamu Utsumi와 Koongarra를 제외한

나머지 다섯 군데의 연구지역에서 지하수는 대체로 낮은 Eh 값을 보여주었으며 환원된 환경의 지하수임을 지시하였다. 이는 모암의 우라늄 함량과는 무관하게 지하수의 낮은 Eh 조건이 우라늄 농도를 낮게 하여 우라늄의 이동성이 거의 없이 안정하게 지구화학적으로 제어함을 나타낸다. 또한, 캐나다 Cigar Lake의 경우에서처럼 투수성이 낮은 덮개암의 존재는 지하수의 흐름을 수리지질학적으로 제어하여 우라늄을 포함한 지하수의 유동을 억제시키는 역할을 할 수 있음을 보여 준다. 비교적 산화된 환경이면서 주변 풍화된 암석에서 유래한 우라늄 및 방사성 핵종의 이동을 보이는 반면 이와는 반대로 철산화물, 점토광물, 그리고 인산염의 우라늄 흡착을 통해 방사성 원소의 이동이 지연되는 것을 보여주는 Koongarra 광상에서의 예처럼, 물-암석 상호작용과 관련한 우라늄의 지하수내 거동은 산화-환원 환경, 모암 내 우라늄의 함량 및 풍화상태, 그리고 우라늄의 흡착에 의해 조절됨을 알 수 있다. 해외 자연유사 연구 부지의 지질은 화강암 등의 화성기원의 기반암과 주변의 퇴적층으로 이루어진 경우가 많아 국내 지질 조건과도 부합되는 측면이 많다. 따라서 해외 연구부지에서의 선행 연구로부터 얻어진 수리지질학적 및 지구화학적 특성과 이와 연관된 우라늄 등의 방사성 핵종의 거동 특성은 국내 자연유사 연구 및 고준위 방사성 폐기물 부지 선정에 있어서도 관련성이 클 것으로 생각된다.

4. 옥천대 우라늄 광상의 수리지구화학적 특성

국내에서 우라늄 광상과 관련하여 비교적 연구가 많이 된 지역은 옥천대이다. 옥천대는 충청북도 충주 부근에서 남서 방향으로 옥천을 지나 전라북도 익산 북쪽 15 km까지 분포되어 있는 변성퇴적암 지대로 화강암 저반으로 둘러싸여 있어 우라늄과 토륨의 함량이 높은 곳이다(그림 4). 옥천대의 탄질점판암 내 우라늄 광체들은 비교적 높은 농도인 300~400 ppm (U₃O₈)으로 분포하고 있다(Jo *et al.*, 2013).

Shin and Kim (2011)은 옥천대 탄질점판암에서 우라니나이트가 가장 흔하게 산출되며, 우라노토라이트(uranthorite), 브래너라이트(brannerite), 에카나이트(ekanite), 토루타이트(thorutite) 등이 소량 산출됨을 보였다. 우라늄 농도의 경우 다른 점판암

에서는 평균 3~4 ppm을 보이지만 탄질점판암에서는 평균 360 ppm으로 높은 양을 보여주었다. 또한 Jo *et al.* (2013)은 국내 옥천대 함우라늄 탄질점판암이 석영, 방해석, 녹니석, 황화 광물 및 우라늄 광물을 수반함을 보여주었다.

Hwang (2010)은 옥천대 우라늄 광화대와 대전지역 우라늄 지하수와의 성인적 관련성을 고찰하기 위해 옥천대 우라늄 광체 부근 퇴적암 지하수에 대한 수리화학적 연구를 수행하였다. 우라늄 이외의 주요 양이온들과 전기전도도의 비례적인 상관성을 고찰하였으며 양이온의 함량 증가는 방해석과 백운석의 용해에 따른 결과임을 보였다. 옥천변성대 우라늄 광화대에서 다양한 우라늄 광물이 산출됨에도 불구하고 지하수 내 우라늄의 함량은 매우 낮다는 것을 보여주었는데, 이는 환원성 지하수 환경의 특성 때문이며 수리화학적 요소와 탄소 유기물에 의한 우라늄 흡착이 주요인인 것으로 판단하였다.

Ji *et al.* (2005)은 고품위 우라늄을 함유한 탄질점판암 내 지하수의 우라늄 실태를 파악하고자 지표수, 지하수 및 광산 갱내수에 대한 우라늄 농도 및 물암석 상호 반응의 지화학적 특성을 살펴보았다. 옥천대 괴산, 보은, 금산지역 기반암의 우라늄을 함유한 탄질층을 중심으로 지표수, 지하수, 광산 갱내수의 수질유형을 비교하였다. 지표수는 $Ca^{2+}-HCO_3^- -SO_4^{2-}$ 와 $Ca^{2+}-Mg^{2+}-SO_4^{2-}-HCO_3^-$ 로 변화된 양상을 보여주었으며, 지하수는 $Ca^{2+}-Na^{2+}-HCO_3^-$ 에서 $Ca^{2+}-Mg^{2+}-HCO_3^-$ 으로의 수질변화가 나타났다. 광산 갱내수는 $Mg^{2+}-Ca^{2+}-SO_4^{2-}$ 수질유형을 보여주었다. 지표수, 지하수, 광산 갱내수 모두 우라늄의 농도가 높아질수록 $Ca^{2+}-(Mg^{2+},Na^+)-HCO_3^-$ 와 $Ca^{2+}-HCO_3^- -SO_4^{2-}$ 의 수질유형을 보여주었다. 표 3은 Ji *et al.* (2005)에서의 지표수, 지하수, 광산 갱내수에 대한 현장측정 결과 및 주요 이온과 우라늄의 농도를 보여준다. 옥천대 지표수와 광산 갱내수는 산화 환경의 특성을 보이고,

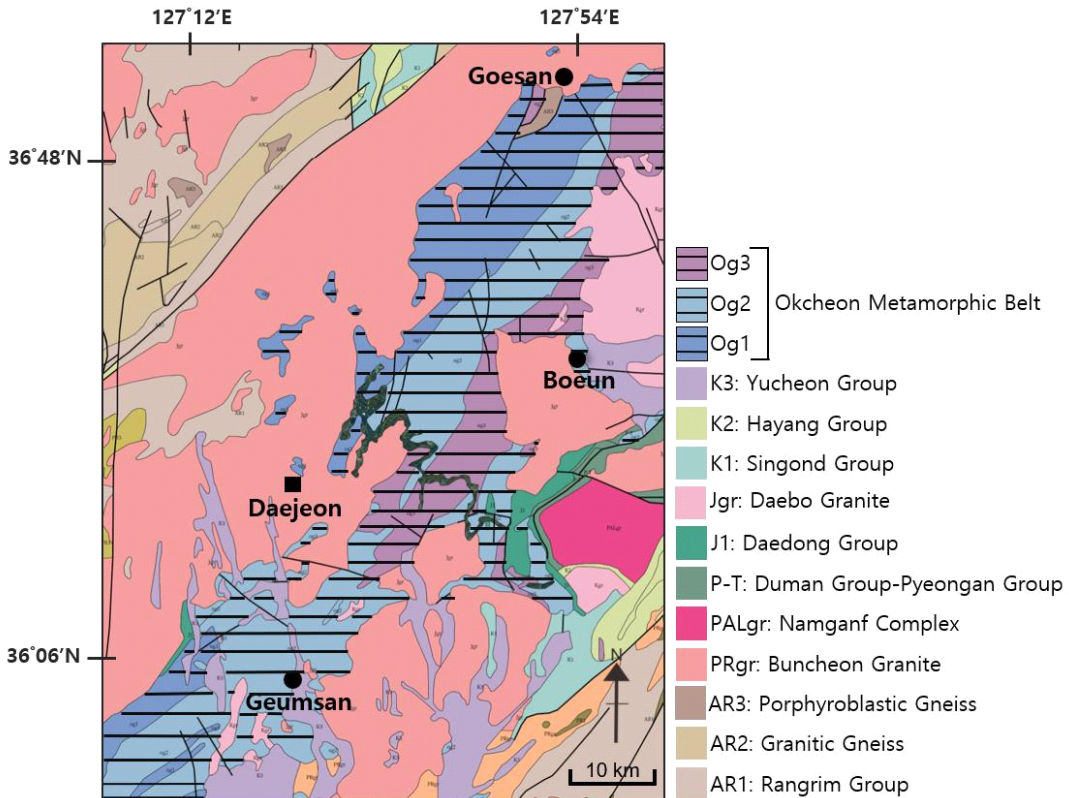


Fig. 4. Geological map of the Okcheon metamorphic belt from Goesan to Geumsan. The Okcheon metamorphic belt is represented by the striped area. Scale is 1:1,000,000 (from the Geo Big Data Open Platform of KIGAM (July 1, 2022): <https://data.kigam.re.kr/mgeo/sub01/page02.do>).

Table 3. Geochemical parameters and concentrations of uranium and major constituents in surface water, ground-water, and mine water in the Okcheon belt (adopted from Ji *et al.*, 2005).

Elements	Surface water (n=52)		Groundwater (n=36)		Mine water (n=3)	
	Range	Average	Range	Average	Range	Average
pH	3.7~7.8	7.0	5.8~8.2	6.9	3.1~8.1	6.3
EC (μS/cm)	39~959	147.3	58~630	180.2	546~2860	1,542.3
Eh (mV)	154~404	213.7	-109~273	204.5	201~425	284.0
U (μg/L)	0~371.0	9.4	0~98.0	4.0	51.2~3,334	1,249.7
K ⁺ (mg/L)	0.2~2.5	0.9	0.4~10.5	1.7	0.9~2.7	1.8
Na ⁺ (mg/L)	1.6~9.5	4.0	2.4~17.8	6.6	3.9~9.1	6.4
Ca ²⁺ (mg/L)	1.7~76.9	14.6	2.7~109.0	21.6	86.5~345.0	173.5
Mg ²⁺ (mg/L)	0.2~63.1	4.2	0.5~17.4	4.0	9.5~321.0	140.2
SiO ₂ (mg/L)	5.8~27.4	15.1	8.4~44.5	20.7	11.1~29.9	20.0
Cl ⁻ (mg/L)	1.7~11.9	3.5	2.3~20.0	6.2	2.3~3.1	2.6
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1.7~600.0	32.5	0.7~204.0	21.0	163.0~1,920.0	949.3
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0.3~18.2	4.7	0.1~74.8	10.1	0.1~0.5	0.3
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	1.8~152.9	36.2	9.4~235.2	62.2	123.5~222.3	170.6

지하수의 Eh 값은 -109에서 +273 mV로 환원~약간 산화된 지하수임을 보였다. 지하수 내 우라늄의 평균 함량은 4.0 μg/L로 지표수(9.4 μg/L)와 광산 갱내수(1,249.7 μg/L)보다 낮은 농도를 보여주었다.

Ji *et al.* (2005)은 또한 지표수, 지하수, 광산 갱내수의 주요 이온들과 우라늄 농도와의 상관관계를 살펴보았는데, 지표수, 지하수, 광산 갱내수의 우라늄의 농도가 2 μg/L 이상인 시료들과 주요 이온들 Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻ 농도의 상관성이 0.88 이상임을 보여주었다. 이는 주요 이온들의 농도가 증가할수록 우라늄의 농도가 증가함을 나타내며, 탄질점판암내의 우라늄 나이트와 같은 우라늄 광물과 방해석, 백운석과 같은 탄산염광물로부터 우라닐 탄산염과 우라닐 산화물(uranyl oxides)의 착물이 형성되었음을 지시하였다.

옥천대 우라늄 광물을 함유한 탄질점판암층 내 공극수의 물-암석 상호반응을 살펴보기 위해 Ji *et al.* (2005)의 지표수, 지하수, 광산 갱내수의 평균적인 지화학 데이터를 pH-Eh 다이어그램에 도시하였다(그림 5). 평균적인 지표수와 지하수는 우라닐 탄산염 착물인 UO₂(CO₃)₂²⁻이 상대적으로 더 안정한 상태에 있으며, 광산 갱내수는 UO₂(CO₃)₂²⁻과 UO₂CO₃ 영역 모두에서 안정할 수 있음을 나타낸다.

종합적으로 옥천대의 지표수, 지하수, 광산 갱내수의 수질유형 파악 및 지화학적 특성에 대한 연구 결과, 지표수와 광산 갱내수는 산화 환경의 특성을 보였고 지하수는 환원~약간 산화된 환경의 특성을 보였다. 우라늄의 농도는 지하수가 지표수, 광산 갱

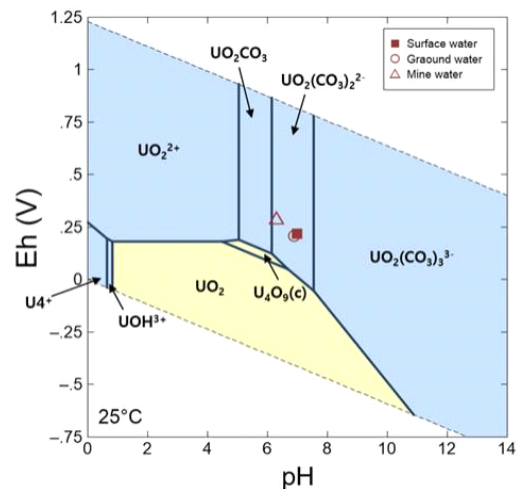


Fig. 5. pH-Eh diagram showing the chemical species of uranium in surface water, groundwater, and mine water of the coaly slate of the Okcheon belt (25°C, 1 atm, U concentration=4.0 μg/L) (reproduced from the data of Ji *et al.*, 2005).

내수보다 낮음을 보였으며 일부 탄질층의 지하수는 용해도가 낮은 U(IV)의 우라니나이트로 침전됨을 시사하였다. 즉, 옥천대의 우라늄 함유 탄질층의 환원된 지하수는 우라늄의 거동을 제한하는 것을 알 수 있다.

해외 연구에 비해 국내에서는 자연유사 관점에서의 우라늄 광상의 수리지질학적 및 지화학적 특성, 그리고 우라늄의 자연조건에서의 거동에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 향후 고준위 방사성 폐기물 처분장의 부지선정 및 심부 처분과 관련된 일련의 연구 및 관리를 위해서 자연유사 연구가 시급히 진행되어야 한다. 이 논평에서 살펴본 바와 같이 옥천대는 우라늄 광상의 형성과 광물화학적 특성과 관련하여 국내에서 다른 지역보다 상대적으로 연구가 많이 된 지역으로 자연유사 연구부지로 가장 적합한 지역으로 생각되며, 향후 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

5. 결론

수리지구화학적 환경에 지배되는 우라늄의 물-암석 상호작용에 따른 거동을 정량적으로 해석하는 것은 고준위 방사성 폐기물 처분장의 안전성을 확보하기 위해 필수적이다. 특히, 우라늄의 장기 거동 특성을 이해하기 위해서는 지질학적 시간동안 변화한 우라늄 광상 내 지하수의 지구화학적 특성을 이해하는 것이 중요하다. 이 논평에서는 해외 주요 자연유사 연구의 대표적인 지역으로서 캐나다 Cigar Lake, 가봉 Oklo, 핀란드 Palmott, 일본 Tono, 브라질 Osamu Utsumi, 오스트레일리아 Koongarra, 그리고 체코 Ruprechtov에서의 우라늄의 지화학적 특성 및 거동에 대한 연구결과를 살펴보았다. 해외 여러 자연유사 부지에서의 우라늄 광체는 대개의 경우 낮은 Eh 값으로 지시되는 환원 지하수 환경을 보여주었으며 점토광물에 둘러싸여 있는 경우도 있었다. 지하수 내 우라늄은 비교적 용해도가 낮은 U(IV)로 존재하거나 우라니나이트와 코피나이트 등의 광물로 침전되고 산화철과 점토에 흡착되어 이동없이 오랜 시간 동안 안정성을 유지함을 보여주었다.

국내 이전 연구에서는 옥천대의 탄질점판암에 우라니나이트, 우라노토라이트, 브레너라이트, 에카나이트, 토루타이트 등의 우라늄 광물이 산출됨을 보

였다. 우라늄 농도의 경우 다른 점판암에서는 평균 3~4 ppm을 보이지만 탄질점판암에서는 평균 360 ppm으로 높은 함량을 보여주었다. 탄질점판암층의 지하수는 우라늄의 농도가 낮고 환원된 환경의 지화학적 특성을 보여 우라니나이트 광물로 침전되는 우라늄의 거동을 보였다. 보은, 금산, 괴산의 지하수에서는 약간 산화~환원된 환경을 보였으며 지표수, 광산 갱내수보다 낮은 우라늄 농도를 보였다. 이러한 결과로 볼 때, 옥천대의 일부 지하수 내 우라늄은 농도가 낮고 용해도가 낮은 U(IV)로 존재하여 거동이 제한됨을 알 수 있었다. 해외 연구에 비해 국내에서는 자연조건에서의 우라늄 등의 방사성 핵종의 거동에 관한 자연유사 연구는 거의 이루어지지 않았다. 선행연구에서는 주로 광물의 지구화학적 특성과 지하수의 수리지구화학적 특성에 대한 제한적인 연구가 이루어졌으며 지화학 개념 모델 수립과 같은 연구는 없었다. 따라서, 향후 고준위 방사성 폐기물 처분장의 장기 안전성에 대한 함의를 도출하기 위해, 우라늄 광체를 포함한 대수층 지하수에서 우라늄의 장기 화학적 상태 변화 및 거동을 평가할 수 있는 적절한 자연유사 부지를 선정하고 이에 대한 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 사용후핵연료관리핵심기술개발사업단 및 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구사업입니다(NRF-2021M2E1A1099413).

REFERENCES

- Alexander, W.R., Reijonen, H.M. and McKinley, I.G., 2015, Natural analogues: studies of geological processes relevant to radioactive waste disposal in deep geological repositories. *Swiss Journal of Geosciences*, 108, 75-100.
- Allison, J.D., Brown, D.S. and Novo-Gradac, K.J., 1991, MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 106 p.
- Bain, J.G., Mayer, K.U., Blowes, D.W., Frind, E.O., Molson,

- J.W.H., Kahnt, R. and Jenk, U., 2001, Modelling the closure-related geochemical evolution of groundwater at a former uranium mine. *Journal of Contaminant Hydrology*, 52, 109-135.
- Ball, J.W. and Nordstrom, D.K., 1991, User's Manual For WATEQ4F, Wtth Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Major, Trace, and Redox Elements in Natural waters. U.S. Geological Survey, 187 p.
- Beaucaire, C. and Toulhoat, P., 1987, Redox chemistry of uranium and iron, radium geochemistry, and uranium isotopes in the groundwaters of the Lodeve Basin, Massif Central, France. *Applied Geochemistry*, 2, 417-426.
- Buddemeier, R.W. and Hunt, J.R., 1988, Transport of colloidal contamination groundwater: radionuclide migration at the Nevada Test Site. *Applied Geochemistry*, 3, 535-548.
- Cowart, J.B., 1980, The relationship of uranium isotopes to oxidation/reduction in the Edwards carbonate aquifer of Texas. *Earth and Planetary Science Letters*, 48, 277-283
- Cramer, J.J., 1995, The Cigar Lake Uranium Deposit: Analog Information for Canada's Nuclear Fuel Waste Disposal Concept.
- Cramer, J.J. and Nesbitt, H.W., 1994, Groundwater Evolution And Redox Geochemistry. In: Cramer, J.J. and Smellie, J.A.T. (eds.), Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-10851, COG-93-147, SKB TR 94-04, 191-207.
- Cumming, G.L. and Krstic, D., 1992, The age of unconformity-related uranium mineralization in the Athabasca Basin, northern Saskatchewan. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 29, 1623-1639.
- Cuttell, J.C., Ivanovich, M., Tellam, J.H. and Lloyd, J.W., 1988, Uranium series isotopes in the groundwater of the Permo-Triassic sandstone aquifer, Lower-Mersey Basin, UK. *Applied Geochemistry*, 3, 255-271.
- Economides, V., Dawes, A. and Read, D., 1989, Chemical Modelling Studies in Support of HMIP Probabilistic Risk Assessment. Department of the Environment.
- Gauthier-Lafaye, F., 1986, Les Gisements d'uranium du Gabon et Les Réacteurs d'Oklo. *Modèle Métallogénique de Gites à Fortes Teneurs du Protérozoïque Inférieur*, 78, 206 p.
- Giblin, A.M., 1980, The role of clay adsorption in genesis of uranium ores. In: Ferguson, J., Goleby, A.B. (eds.), Uranium in the Pine Creek Geosyncline. IAEA, Vienna, 521-529.
- Geo Big Data Open Platform, 2022, <https://data.kigam.re.kr/mgeo/sub01/page02.do> (July 1, 2022).
- Grenthe, I., Stumm, W., Laaksoharju, M., Nilsson, A.C. and Wikberg, P., 1992, Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chemical Geology*, 98, 131-150.
- Greskowiak, J., Gwo, J., Jacques, D., Yin, J. and Mayer, K.U., 2014, A benchmark for multi-rate surface complexation and 1D dual-domain multi-component reactive transport of U(VI). *Computational Geosciences*, 19, 585-597.
- Guillaumont, R. and Mompean, F.J., 2003, Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. Amsterdam: Elsevier, 5, 64-70.
- Gurban, I., Laaksoharju, M., Madé, B. and Ledoux, E., 2003, Uranium transport around the reactor zone at Bangombé and Okélobondo (Oklo): examples of hydrogeological and geochemical model integration and data evaluation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 61, 247-264.
- Hidaka, H. and Kikuchi, M., 2010, SHRIMP in situ isotopic analyses of REE, Pb and U in micro-minerals bearing fission products in the Oklo and Bangombe natural reactors: A review of a natural analogue study for the migration of fission products. *Precambrian Research*, 183, 158-165.
- Hwang, J., 2010, Hydrochemistry of groundwater in the uraniumiferous sedimentary rocks of the Ogcheon belt, Republic of Korea. *Journal of the Korean Earth Science Society*, 31, 205-213 (in Korean with English abstract).
- Holmes, D.C., Pitty, A.E. and Noy, D.J., 1992, Geomorphological and hydrogeological features of the Poços de Caldas caldera analogue study sites. In: Chapman, N.A., McKinley, I.G., Shea, M.E. and Smellie, J.A.T. (eds.), *Journal of Geochemical Exploration*, 45, 215-247.
- Hussain, N. and Krishnaswami, S., 1980, U-238 series radioactive disequilibrium in groundwaters: implications to the origin of excess U-234 and fate of reactive pollutants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1287.
- Iwatsuki, T., Arthur, R., Ota, K. and Metcalfe, R., 2004, Solubility constraints on uranium concentrations in groundwaters of the Tono uranium deposit, Japan. *Radiochimica Acta*, 92, 789-796.
- Ji, S.J., Yun, O., Hong, Y.G., Kim, T.G. and Kim, G.H., 2005, Geochemical characteristics of uranium in surface water and groundwater of the uranium-containing black slate layer in the Okcheon belt. In *Proceedings of the Korean Society of Economic and Environmental Geology Conference*, Seoul, April 21-22, 222-227 (in Korean).
- Jo, N., Shin, D., Kim, C. and Yi, M., 2013, Geology and geochemical characteristics of uranium mineralized zone in Suyoung area, Geumsan. *Journal of the Geological Society of Korea*, 49, 231-244 (in Korean with English abstract).

- Leijnse, A., van de Weerd, H. and Hassanizadeh, S.M., 2001, Modeling uranium transport in Koongarra, Australia: the effect of a moving weathering zone. *Mathematical Geosciences*, 33, 1-29.
- Lichtner, P.C. and Waber, N., 1992, Redox front geochemistry and weathering: theory with application to the Osamu Utsumi uranium mine, Pocos de Caldas, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 45, 521-564.
- Mayer, K.U. and MacQuarrie, K.T.B., 2007, Reactive Transport Modelling in Sedimentary Rock: State-of-Science. Nuclear Waste Management Organization Report NWMO TR-2007-12. Toronto, Canada.
- Miller, W.M., Chapman, N., McKinley, I., Alexander, R. and Smellie, J.A.T., 2011, Natural Analogue Studies in the Geological Disposal of Radioactive Wastes.
- Nordstrom, D.K., McNutt, R.H., Puigdomènech, I., Smellie, J.A. and Wolf, M., 1992, Ground water chemistry and geochemical modeling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi mine and the Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 45, 249-287.
- Noseck, U., Rozanski, K., Dulinski, M., Havlova, V., Sracek, O., Brasser, Th., Hercik, M. and Buckau, G., 2009a, Carbon chemistry and groundwater dynamics at natural analogue site Ruprechtov, Czech Republic: insights from environmental isotopes. *Applied Geochemistry*, 24, 1765-1776.
- Noseck, U., Havlova, V., Suksi, J., Brasser, T. and Cervinka, R., 2009b, Geochemical behaviour of uranium in sedimentary formations: insights from a natural analogue study. In *International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*. 44083, 839-844.
- Noseck, U., Tullborg, E.L., Suksi, J., Laaksoharju, M., Havlová, V., Denecke, M.A. and Buckau, G., 2012, Real system analyses/natural analogues. *Applied Geochemistry*, 27, 490-500.
- Payne, T.E. and Airey, P.L., 2006, Radionuclide migration at the Koongarra uranium deposit, Northern Australia - Lessons from the Alligator Rivers analogue project. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 31, 572-586.
- Payne, T.E., Davis, J.A. and Waite, T.D., 1994, Uranium retention by weathered schists - the role of iron minerals. *Radiochimica Acta*, 66, 297-304.
- Payne, T.E., Davis, J.A. and Waite, T.D., 1996, Uranium adsorption on ferrihydrite - effects of phosphate and humic acid. *Radiochimica Acta*, 74, 239-244.
- Payne, T.E., Edis, R., Fenton, B.R. and Waite, T.D., 2001, Comparison of laboratory uranium sorption data with 'in situ distribution coefficients' at the Koongarra uranium deposit, Northern Australia. *Journal of Environmental Radioactivity*, 57, 35-55.
- Payne, T.E., Edis, R., Herczeg, A.L., Seo, T., Waite, T.D. and Yanase, N., 1992, Groundwater Chemistry. Alligator Rivers Analogue Project, Final Report, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, 7.
- Petit, J.-C., Langevin, Y. and Dran, J.-C., 1985, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in nature: theoretical reassessment of the various proposed models. *Bulletin de Minéralogie*, 108, 745-753.
- Sakamaki, Y., 1985, Geologic Environments of Ningyotoge and Tono Uranium Deposits, Japan. International Atomic Energy Agency, Vienna (Austria), 408.
- Shin, D.B. and Kim, S.J., 2011, Geochemical characteristics of black slate and coaly slate from the uranium deposit in Deokpyeong area. *Economic and Environmental Geology*, 44, 373-386 (in Korean with English abstract).
- Smellie, J., 2009, Analogue Evidence From Uranium Orebodies. Nuclear Decommissioning Authority Report. 12.
- Smellie, J.A.T., MacKenzie, A.B. and Scott, R.D., 1986, An analogue validation study of natural radionuclide migration in crystalline rocks using uranium-series disequilibrium studies. *Chemical Geology*, 55, 233-254.
- Suutarinen, R., Blomqvist, R., Halonen, S. and Jaakkola, T., 1991, Uranium in groundwater in Palmottu analogue study site in Finland. *Radiochimica Acta*, 52, 373-380.
- Sverjensky, D.A., 1994, Geochemical Modelling of Present-Day Groundwaters. Alligator Rivers Analogue Project Final Report, 12.
- Toulhoat, P., Gallien, J.P. and l'Henoret, P., 1993, Far Field Hydrogeochemistry in The Oklo Reactor Area (Gabon).
- Toulhoat, P., Gallien, J.P., Louvat, D., Moulin, V., l'Henoret, P., Guérin, R. and Winberg, A., 1996, Preliminary studies of groundwater flow and migration of uranium isotopes around the Oklo natural reactors (Gabon). *Journal of Contaminant Hydrology*, 21, 3-17.
- Yanase, N., Nightingale, T., Payne, T. and Duerden, P., 1991, Uranium distribution in mineral phases of rock by sequential extraction procedure. *Radiochimica Acta*, 52, 387-394.
- Závodská, L., Kosorinova, E., Scerbakova, L. and Lesny, J., 2008, Environmental Chemistry of Uranium, HV ISSN, 1418-7108.

Received : August 8, 2022

Revised : August 21, 2022

Accepted : August 22, 2022