Proceedings of the Annual Joint Conference,
Mineralogical Society of Korea and Petrological Society of Korea
June 1, 2001, Pusan, Korea

토양에서 우라늄의 거동에 관한 광물학적 연구

이석훈,[1] 현성필,[2] 조영환,[2] 한필수[2]
[1]한국기초과학지원연구원 전자현미경팀
대전광역시 유성구 어은동 52 (shlee@comp.kbsi.re.kr)
[2]한국원자력연구소 방사성폐기물처분연구팀
대전광역시 유성구 덕진동 150

1. 서론

지하매질에서 중금속의 이동을 억제하거나 지연시키고, 수중에서 중금속을 제거하기 위해 주로 점토광물을 이용한 흡착실험을 해왔지만, 실험실적 방법으로 장기간에 걸친 중금속의 이동 및 지연 현상을 규명하기에는 시간적인 제약이 따른다. 따라서 자연상태의 토양 중에서 중금속의 거동 메카니즘을 규명하는 것이 선행되어야한다. 이 연구는 우라늄 광화대 주변 토양의 우라늄 분포에 대한 광물학적 연구를 통해 장기간에 걸친 우라늄의 지하 매질에서의 거동을 밝히고자 한다.

쿵가라 우라늄광산은 호주의 북부지역 Darwin시의 동쪽 약 225km, Javiru읍의 남쪽 25km 지점에 위치하고있다. 일차광체는 석영-녹니석-편암 내에서 우라니나이트 (uraninite, UO_2)의 침전으로 약 16억년 전에 형성되었으며, 일차 광화대에서는 산화작용 및 변질작용에 의해 우라닐규산염 [sklodowiskite, $(H_3O)_2Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)]이 생성되어왔다. 일차광체의 용탈과 지하수에 의한 이동으로 타원모양의 이차광체가 1~3백만년 전에 형성되었으며, 일차광체 위쪽으로 이차 광화작용에 의해 우라닐인산염 [saléeite, $Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$)])이 생성되었다. 우라니나이트의 이차 함우라늄 광물로의 변질작용은 녹니석의 점토광물 및 철산화물로의 풍화작용과 수반되어 일어났다 (Snelling, 1992). 우라늄 광체를 배태하고 있는 모암인 석영-녹니석-편암은 심한 풍화작용을 받아 광물학적 변화를 초래하였지만 모암의 조직은 보존되어있다. 풍화작용에 의해 녹니석은 질석을 거쳐 캐올리나이트화 하였으며, 석영은 작은 입자로 균열되어있다. 녹니석의 풍화과정에서 용탈된 철 성분이 산화철 광물을 형성하고있다 (Murakami, 1992). 쿵가라 지역의 우라늄은 광체 내에서는 4가의 우라늄으로서 우라니나이트 형태로 존재한다 (Duerden *et al.*, 1992). 그러나 광체가 지표에 노출되면서 물 및 공기와 접촉하게 되었고 이에 따라 우라늄은 산화되고 용해되어 이동성이 높은 우라닐 (uranyl, UO_2^{2+}) 이온 및 이들의 착이온 형태로 지하수 중에 존재하게 되고, 지하수를 따라 이동하거나 지하수가 접촉하는 고체 상과 결합하게 되었다. 본 연구에서는 주로 고체 상에 결합된 우라늄의 존재 상태를 현미경적 스케일에서 분석하여 자연 토양 중의 산화 환경 하에서 우라늄의 분포를 확인하고 우라늄의 이동을 지연시키는 데 중요하게 기여하는 반응 메커니즘을 광물학적인 측

면에서 규명하고자 한다.

2. 연구 및 실험방법

시료는 호주 쿵가라 우라늄 광화대 주변의 석영-녹니석 편암을 대상으로 시추한 코어로부터 부식암 (saprolite)을 선정하였다. 수집된 시료는 M1a (지표로부터 5.2m), M1b (12.2m)와 M1c(19.2m); W4a(6.1m), W4b(12.1m)와 W4c(18.0m)이다.

시료에 점도가 낮은 에폭시 수지를 침투시킨 후 연마편을 만들어 편광현미경 관찰, 주사전자현미경관찰 및 전자현미분석을 실시하였다. 산화철 광물은 먼저 중액을 이용하여 분리한 후 자력 분리하여 정제하였다.

자연 건조시킨 전암 시료와 정제된 산화철 광물을 약 15㎛ 이하의 크기로 분말화하여 X-선 회절분석 (Philips, MPD)을 실시하였다. Cu target와 Ni filter에 의한 CuK α 선을 이용하였으며, 40kV/35mA의 가속전압 및 전류조건 하에서 1mm의 divergent slit과 0.15mm의 receiving slit을 사용하여 전암은 2°/min., 정제시료는 0.5°/min.의 scan speed로 분석하였다.

시료의 조직과 광물의 종류를 규명하기 위해 연마박편에 대한 편광현미경관찰과 전자현미분석 (Cameca, SX-51)을 실시하였다. 각 광물들의 정량 분석은 가속전압 및 전류 15keV/20nA의 조건으로 직경 1㎛의 초점 빔을 사용하여 40초간 측정하였다. 점토 광물에 대해서는 10nA의 전류 조건에서 전자빔의 직경을 5㎛로 하여 분석하였다. 시편의 광물 분포와 광물 상호 관계를 조사하기 위해 후방산란전자영상 (back-scattered electron image) 분석을 실시하였으며, 산화철 광물 및 점토 광물에 대한 U의 분포상태를 규명하기 위해 X-선 영상도 (X-ray map)를 얻었다.

상대적으로 낮은 U를 함유하고있는 산화철광물을 규명하기위해 투과전자현미경 (Carl Zeiss, EM912-Ω) 관찰을 실시하였다. 시편은 정제된 산화철광물의 분말을 수지로 고정시켜 이온 밀링 (VCR Group, XLA2000)을 통해 제작하였다.

3. 결과 및 토의

시편에서 관찰되는 함 우라늄 광물은 살레아이트로 인회석과 수반되어 관찰되는데, 일차광체에 있던 우라니나이트가 지하수와의 반응에 의해 용해되어 광화대로부터 이동되어 온 우라늄이 인회석을 일부 또는 전체를 교대하여 형성된 것으로 보이며, 상대적으로 큰 입자 (수십~수백 ㎛)의 인산염 형태로 존재한다. 살레이아이트는 벽개면을 따라 많은 공극이 발달되어 있으며 이는 생성 후 용해작용에 기인한 것으로 보인다. 즉 광물 생성 후 다른 함 우라늄 광물의 우라늄 공급원으로 작용했던 것으로 해석된다. 연마편을 이용한 전자현미분석과 분리 정제된 중광물에 대한 X-선 회절분석 결과 산화철광물은 주로 침철석 (goethite, FeOOH)이며, 부분적으로 미세한 적철석을 수반한다. 침철석은 광물의 표면을 피복하거나 입자의 열극이나 광물간의 빈 공간을 채우며 산점상 또는 단괴상으로 나타난다. 침철석에서의 우라늄 함

량은 상대적으로 낮지만 (~5% UO_3) 철 함량에 비례한다. 산화철 광물에 결합된 우라늄은 항상 인을 수반하며, 두 원소의 atomic %가 서로 비례관계에 있는 것은 우라늄이 주로 미립 (수십 ㎚)의 인산염 형태로 존재함을 지시한다. 우라늄은 일반적으로 알려진 것과는 달리 흡착 능이 큰 점토 광물에는 거의 결합하고 있지 않았다 (Hyun *et al.*, 2001). 이는 비록 점토 광물의 흡착 능은 크지만 그 흡착 강도가 조건에 따라 매우 약할 수 있다는 이전의 결과와 일치한다 (Jung *et al.*, 2000). 전자현미 분석 결과는 점토 광물에 결합된 것처럼 보이는 우라늄도 실제로는 점토 광물을 피복하고 있는 산화철 광물에 결합되어 있다. 토양 중의 우라늄 분포를 보여주는 X선 영상도에서 우라늄 농도는 항상 철의 농도에 비례해서 분포하지만 Payne 외 (1998)의 결과와는 달리 산화티타늄 광물에는 우라늄이 거의 함유되어 있지 않으며 이 광물 입자의 표면을 피복하는 산화철 광물에 결합되어 있다.

4. 결 론

석영-녹니석 편암 풍화토에서 우라늄은 주로 살레아이트라는 인산염광물에 부존되어있으며, 녹니석의 풍화작용의 결과로 생성된 침철석에 미세한 인산염 형태로 공존하고 있다. 토양에서 침철석은 광물입자의 표면을 피복하거나 입자의 열극을 채우며, 기존 광물이 용해된 공간에서 단괴상으로 산출되며 상대적으로 낮은 농도의 우라늄을 함유하고 있다. 풍화토에서 산출되는 점토광물에는 우라늄이 전혀 함유되어있지 않으며, 산화티타늄 역시 우라늄을 흡착하고 있지 않다. 자연 토양에서 우라늄은 인산염광물의 용해작용에 이은 교대작용으로 함 우라늄 인산염 광물을 형성하거나 침철석의 형성과 더불어 공존하는 양상으로 나타나고 있어 장기간에 걸친 우라늄의 이동지연은 점토광물에 비해 인산염광물이나 철산화물이 더 효과적으로 기여함을 알 수 있었다. 따라서 고준위 방사성 폐기물 처분의 장기적 안전성 평가에 있어서 처분장으로부터 잠재적으로 유출 가능한 핵종들의 생태계로의 이동 및 지연 현상을 예측하기 위해서는 자연 방벽 내에서의 광물상 변화와 수반된 핵종 거동 특성 변화에 대한 연구가 선행되어야 할 것이다.

5. 참고 문헌

Duerden, P., Lever, D.A., Sverjensky, D.A., and Townley, L.R. (1992) "Alligator rivers analogue project final report", vol. 1, Australian Nuclear Science and Technology Organization: Sydney.

Hyun, S.P., Cho, Y.H., Hahn, P.S., and Kim, S.J. (2001) Sorption mechanism of U(VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. J. Radioanalytical Nuclear Chemistry (in press).

Jung, J., Hyun, S.P., Lee, J.K., Cho, Y.H., and Hahn, P.S. (1999) Adsorption of UO_2^{2+} on natural composite materials. J. Radioanalytical Nuclear Chemistry, 242, 405-412.

Murakami, T. (1992) "Alligator rivers analogue project final report", vol. 8. Australian Nuclear Science and Technology Organization: Sydney.

Payne, T.E., Lumpkin, G.R., and Waite, T.D. (1998), Uranium^{VI} adsorption on model minerals, *In*: "Adsorption of metals by geomedia" (E. A. Jenne, Ed.) 88-91, Academic Press, San Diego.

Snelling, A. A. (1992) Alligator river analogue project final report, vol. 2, Australian Nuclear Science and Technology Organization: Sydney.

석영에 의한 구리(II) 흡착: 전자상자성공명 연구

Cu(II) Adsorption by Quartz: An EPR Study

현 성 필,[1*] 조 영 환,[1] 한 필 수,[1] 김 수 진[2]

[1]한국원자력연구소 방사성폐기물처분연구팀, 대전광역시 유성구 덕진동150

(hyunsp@kaeri.re.kr)

[2]서울대학교 지구환경과학부, 서울특별시 관악구 신림동 산56-1

구리(II)의 전자상자성공명 흡수선의 모양과 선 폭에 대한 해석을 통해 석영-물 계면에서의 구리(II) 및 흡착수와 석영 표면과의 상호 작용에 대해 연구하였다. 두 가지 흡수선이 중첩하여 흡수선을 구성하며 따라서 석영 표면에 적어도 두 종류의 구리(II)가 존재함을 알 수 있었다. 하나는 g=2.18에 중심을 둔 초미세 갈라짐이 분해되지 않는 등방성 단일 흡수선을 보여 주는 구리(II) 이온이다. 이는 수용액 중에서와 유사한 빠른 자유 회전 운동이 가능한 상태로 표면에 매우 약하게 결합된 구리 이온($Cu(H_2O)_6^{2+}$)인 것으로 해석된다. 다른 하나는 축 대칭 흡수선 ($g_{\parallel}$=2.40, $g_{\perp}$=2.08)을 가지는 구리(II)로서 이는 표면에 강하게 결합된 것으로 해석된다. 본 결과는 흡착 현상에 대한 열역학적 접근법인 표면착물화 모델들이 제시하는 광물 표면에서의 금속 이온 흡착 모델이 거시적 관점에서 흡착 현상을 잘 모사할지라도 분자 수준의 미시적 관점에서 흡착 메커니즘을 규명하기 위해서는 독립적인 분광학적 정보가 제시되어야함을 보여 준다.