

화강암의 U(VI) 수착에 대한 열역학적 수착모델의 적용

이재광, 백민훈, 이승엽, 김승수, 박정균
한국원자력연구원, 대전 유성구 덕진동 150
jklee1@kaeri.re.kr

1. 서론

지하 환경에서 지하매질을 통한 핵종의 이동은 핵종과 이를 둘러싸고 있는 광물의 반응에 의해 많은 영향을 받는다. 특히 핵종의 광물 표면에 대한 수착은 광물-지하수 계에서 핵종의 이동을 지연시키는 역할을 담당한다. 본 연구에서는 광물과 핵종의 반응, 즉 화강암과 우라늄의 수착반응에 열역학적 수착 모델의 하나인 non-electrostatic surface complexation model (NЕСSM)을 적용하여 실험결과를 해석하고자 한다.

2. 핵종 수착에 대한 열역학적 수착모델의 적용

화강암의 경우, 매질 표면의 특성이 매우 복잡하여 화강암 표면의 전기적 특성을 고려하는 것이 어렵다. 따라서, 화강암의 우라늄 수착특성을 이해하기 위하여 매질 표면의 정전기적 항을 배제한 NЕСSM을 적용하였다. NESEM은 표면 특성이 잘 알려진 표면에 적합하지 않으나, 조성이 복잡하고 표면 특성 분석이 어려운 복합광물의 경우에 유용한 방법이다.

수착평가 모델을 단순화하기 위하여 적용한 NESEM에서는 다음과 같은 사항을 가정하였다. 첫째, 표면 수착점 농도는 Davis와 Kent가 제안한 $3.84 \mu\text{moles/m}^2$ 을 적용하였다. 둘째, 화강암의 우라늄 수착은 일부 구성광물의 수착기여도가 큰 점을 감안하여 표면 수착점은 강한 결합을 하는 수착점과 약한 결합을 하는 수착점의 두 가지로 가정하여 탄산이온의 영향을 평가하였다. 셋째로 모델 모사를 단순화하기 위하여 화강암 표면의 반응은 3개 또는 그 이하의 화학종이 반응하는 것으로 가정하였다. Bargar 등 및 Ulrich 등의 연구결과에 의하면 우라늄은 산화철광물과 강한 결합을 하며, 탄산이온이 있을 때 <표면 반응기-U(VI)-CO₃²⁻>의 ternary surface complex를 형성한다. 한편, 화강암의 제타전위는 전 pH 영역에서 (-)를 나타내므로, 양으로 하전된 화강암 표면 작용기(SOH₂⁺)와 우라늄과의 반응은 고려하지 않았다.

두 자리 수착점을 가정하여 NESEM을 적용하는 것은 계산해야 할 변수가 증가하여 불확실도가 증가하게 된다. 따라서, 한 자리 수착점을 가정하여 화강암에 대한 우라늄의 반응 중에서 최적의 조합을 구한 후, 두 자리 수착점 모델에 적용하였다. 한 자리 수착점 NESEM에서는 SOUO₂⁺와 SOUO₂CO₃⁻의 두가지 표면화학종을 가정하였을 때 실험결과 모델 모사결과가 가장 잘 일치하였다. 한 자리 수착점 모델을 통하여 얻은 표면화학종을 대상으로 하여 강한 수착점(SsOH)와 약한 수착점(SwOH)의 두가지 표면 수착점을 가정하여 모델 평가를 수행하였다. 녹니석은 화강암에 1% 미만으로 미량 포함되어 있으나 우라늄 수착기여도는 전체 화강암 구성광물 중 20% 정도로 높게 평가되었다. 따라서, 화강암의 강한 수착점을 녹니석으로 가정하였다. 한편, 전체 수착점 농도에 대한 강한 수착점 농도를 정하기 위하여 강한 수착점을 전체 수착점 농도의 0.1, 0.2, 0.5, 1, 10, 20%로 가정하여 모사결과의 양호도를 평가하였으며, 강한 수착점은 전체 수착점의 1%로 가정하였을 때 모사결과의 양호도가 가장 좋게 평가되었다.

Table 1에 U(VI) 농도가 10^{-6}M , 탄산이온의 농도가 0.01M 일 때, 고려한 우라늄과 화강암의 표면 반응 및 모델을 적용하여 구한 surface complexes 형성상수를 나타내었다. Table 1에 고려한 반응 외에 SOUO₂OH, SOUO₂(CO₃)₂³⁻, SO(UO₂)₂CO₃(OH₃) 등의 여러 가지 반응들도 모델에 고려하였으나, 더 좋은 결과를 얻을 수 없었다. Fig. 1에는 화강암에 대한 우라늄 수착실험결과와

NESCM 평가 결과를 나타내었으며, 실험결과와 모델 결과는 비교적 잘 일치하였다. 높은 pH 영역에서 모델 결과는 실험결과를 약간 낮게 평가하였는데, 이는 화강암의 구성광물 중 약 44%를 차지하고 있는 석영이나 장석류 등의 광물들이 알칼리 영역에서 일부 용해되었기 때문일 것으로 생각된다.

Table 1. Surface Reactions and their formation constants from 2-site, non-electrostatic surface complexation model

No.	Surface Reactions	LogK (I = 0.01M)
1	$SsOH + UO_2^{2+} = SsOUO_2^+ + H^+$	3.24
2	$SwOH + UO_2^{2+} = SwOUO_2^+ + H^+$	0.39
3	$SsOH + UO_2^{2+} + CO_3^{2-} = SsOUO_2CO_3^- + H^+$	12.32
4	$SwOH + UO_2^{2+} + CO_3^{2-} = SwOUO_2CO_3^- + H^+$	9.58

*SsOH and SwOH denotes strong and weak binding sites.

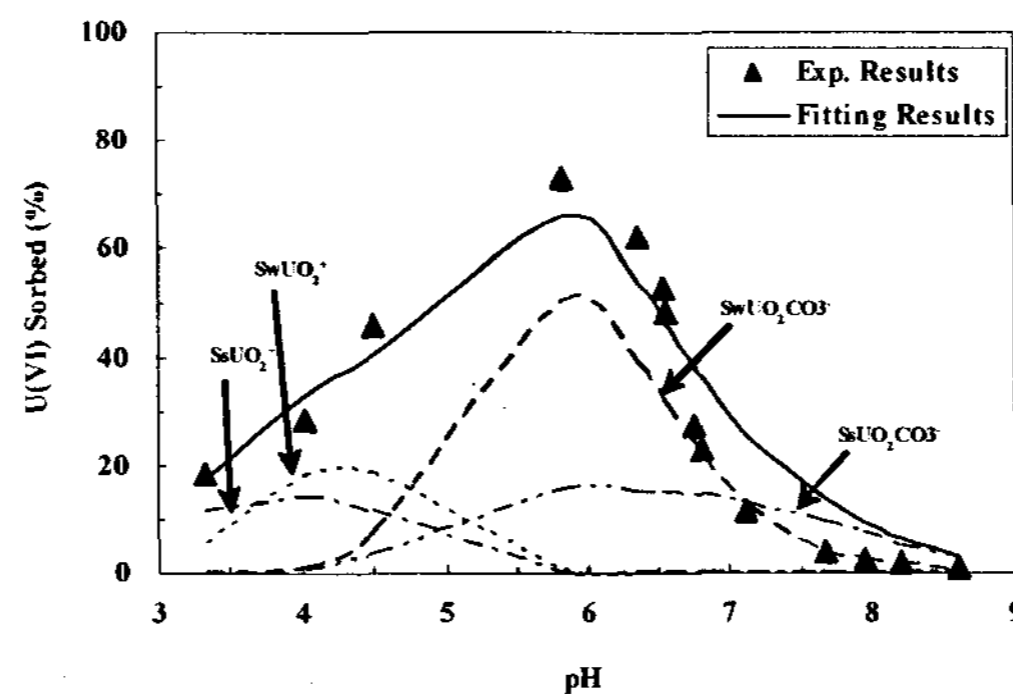


Fig. 1. Model prediction for U(VI) sorption onto crushed granite particles

3. 결론

현장에서 광물-지하수 계는 복잡한 화학적 조성을 가지므로 비정전기적 모델 현장에 직접적으로 적용하기는 어렵다. 그러나, 비정전기적 모델은 핵종의 화학종 분포 특성과 수착 실험결과를 연계하여 복잡한 수착 시스템을 단순화 하는 것이 그 특징이므로 수착에 주도적으로 영향을 주는 인자(예: pH, 탄산이온 농도, 핵종 농도 등)에 대한 모델 평가 자료를 활용하면 현장조건에 부합하도록 복합광물에 대한 우라늄 수착을 예측할 수 있을 것으로 기대한다.

참고문헌

- [1] Davis, J.A., Kent, D.B., "Mineral-Water Interface Geochemistry, Vol. 23, Mineralogical Society of America, 1990
- [2] Bargar, J.R., Reitmeyer, R., Lenhart, J.J., Davis, J.A., "Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 2737-2749, 2000
- [3] Ulrich, K-U., Rossberg, A., Foerstendorf, H., Zanker, H., and Scheinost, A.C., "Molecular characterization of uranium(VI) sorption complexes on iron(III)-rich acid mine water colloids", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 5469-5487, 2006