

화강암에서 핵종 관통확산 메카니즘 해석

박정균, 백민훈

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

ckpark@kaeri.re.kr

1. 서론

방사성폐기물을 지하 결정질 암반에 처분한 후 장기간이 경과하면서 핵종들이 지하수에 용해되어 암반균열을 따라 이동하게 될 것이다. 특히, 고준위폐기물을 국내 지하 결정질 암반에 처분할 때 가장 먼저 고려할 수 있는 암석이 화강암이다. 그래서 국내에서 널리 분포하는 황등화강암을 대상으로 확산실험을 수행하였다. 화강암같은 결정질 암반이라도 미세하게 공극들이 발달해 있으므로 다공성매질로 간주할 수 있으며, 이 암반세공을 통해 핵종들이 암반내로 확산해 들어갈 수 있다. 방사성핵종이 매질을 통해 확산할 때, 확산속도는 세공의 크기와 모양뿐만 아니라 암석세공표면의 물리화학적 특성에 민감하게 반응한다. 즉, 핵종이 암석세공표면에 수착하거나, 화학결합하고, 용액의 지화학적 조건에 따라 민감하게 화학종이 바뀌면서 확산특성도 다른 양태를 보이는 핵종들도 있다. 본 실험에서는 다양한 물성을 가지는 핵종들을 화학적 성질에 따라 분류하여 화강암에서 관통확산실험을 수행하여, 그 화학적 물성에 따라 어떤 확산특성을 가지는지 평가해보고, 확산메카니즘을 구별해 보고자 한다.

2. 실험 및 결과

그림 1과 같은 개념의 관통확산 (through-diffusion) 실험장치를 제작하여, 실험장치 가운데에 암석박편을 끼우고 silicon 수지로 밀봉, 경화시킨 후, 양쪽에 지하수를 넣고 3주일 정도 유지시켜 화강암세공이 물로 포화되게 한다. 그 후, 한쪽에 확산시킬 화학종을 첨가하고 교반시킨 후 시간에 따라 추적자가 화강암박편을 관통해 반대편으로 확산되어 나온 농도를 측정한다. 실험핵종으로 유기염료, THO, Cl^- , Co, Sr, Cs, U, Eu, Th를 사용하였다. 화강암에서 확산계수는 핵종이 관통확산된 부분인 C_2 에서의 농도증가를 측정하여 식을 사용해 구하였다. 음이온인 Cl^- 의 확산계수는 유기염료인 에오신보다 두 배 이상 큰 값이다. 이는 암석표면이 전기적으로 음성을 띠므로, Cl^- 는 음이온배제효과 (anion exclusion effect)로 인해 암석과 상호작용없이 암석을 관통확산하고, 에오신은 큰 분자량으로 인해 암석세공을 통과하는데 저항이 더 크게 받았음을 알 수 있다. THO의 유효확산계수는 음이온보다 큰 값인데 이는 수소양이온이 암반표면과 일정한 상호작용이 있음을 의미한다. 수착성 핵종으로서 +1, +2 원자가를 가지는 단순양이온인 Sr^{+2} , Co^{+2} , Cs^+ 의 확산메카니즘을 규명하기위해 먼저 실험으로 이들의 겔보기확산계수를 구하였다. 그리고, 비수착성핵종인 트리튬 확산실험결과로부터 암석의 기하학적인자(δ/τ^2)값을 계산한 다음 이를 근거로 공극확산만 일어난다고 가정하여 세 핵종의 겔보기확산계수를 계산하여 실험치와 비교하였다. 그 결과 Co^{+2} , Cs^+ 는 상당히 접근한 값을 보여주었고, Sr^{+2} 의 경우는 실험치보다 상당히 작은 값이었다. 이는 Sr^{+2} 의 경우 공극확산의 다른 확산메카니즘이 존재함을 의미하고 겔보기확산계수는 주로 표면확산에 의해 결정됨을 알 수 있다. 표면확산이 일어나는 정도는 암석과 핵종의 상호작용의 가역성의 정도, 즉 수착가역성으로 평가할수 있었다. 세 핵종의 경우, Sr^{+2} 는 약 50%의 수착가역성을 가지고 Co^{+2} , Cs^+ 는 75%이상 비가역성 수착이다.

U, Th, Eu등 악티나이드계열을 중심으로 수착성 고준위핵종들은 대부분 산화환원조건, pH, Eh, 이온강도 등 지화학조건에 민감하게 물성이 바뀌므로 K_d , D_s 값도 유동적이다. 그래서 확산 실험도 산성영역인 pH4 수준에서 실험과 알카리영역인 pH10수준에서 확산실험, 그리고, 산화환원과 환원환경을 인공적으로 조성해 확산실험을 한 후 상호 결과를 비교해 보았다. 산화환원에서 실험결과를 살펴

보면, 우라늄의 경우 산성 영역과 알카리 영역에서 확산계수 값의 차이가 컸다. 이는 산화환원 상태에 따른 주요 화학종들이 다르고 이들의 화학특성들도 다르기 때문이다. 대기산소조건에서 U(VI)가 가장 안정적이어서 대부분 우라늄은 U(VI)로 존재한다. pH6이상에서 $UO_2(OH)_2 \cdot 2H_2O$ 의 침전에 의해 착물을 형성해 용액중 우라늄농도가 제한된다. 알카리실험조건에서 우라늄의 99%이상이 단일삼탄화합물인 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 로 존재하는 것으로 계산되었다. 알카리영역에서 단일삼탄화합물인 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 가 산성영역에서 주요화학종인 UO_2^{2+} 보다 확산계수가 4배정도 더 크다. 이는 알카리영역에서 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 가 전기적으로 음성을 띄어 암석과 상호작용이 산성영역에서보다 적으며 콜로이드 형태로 암석박편을 관통확산한 것으로 여겨진다. 즉 알카리실험조건에서는 탄산이온농도가 우라늄화합물을 형성하는 결정적인 역할을 함을 알 수 있다. Th의 경우는 산화환경에서 pH조건변화에 따라 확산계수 값이 크게 변하지 않았다. 한편, Eu의 경우 산화환경에서 pH조건변화에 확산계수가 가장 큰 변화를 보였는데, 이는 알카리 영역에서 대부분의 유로피움이온들이 낮은 용해도로 인해 대부분 침전되고 또, 암석표면에 수착하여 확산되는 종들이 지극히 적은 양이라고 해석할 수 있다.

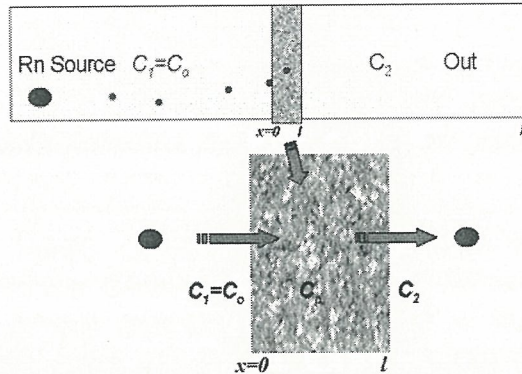


Fig.1 Schematic diagram of the through-diffusion experiment

3. 결론

화강암에서 핵종들의 확산메카니즘은 화학적물성에 따라 상당히 다른 양태를 보여주었다. 비수착성핵종들의 경우, 음이온은 삼중수소수나 유기염료들보다 확산속도가 빨랐는데, 이는 암반공극표면에서 음이온배척효과로 인해 암반표면과 상호작용없이 확산이동했기 때문이다. +1, +2 원자가를 가지는 단순양이온의 경우, 수착가역성으로 표면확산정도를 평가할 수 있었다. 즉, 수착가역성이 큰 Sr에서는 뚜렷한표면확산경향을 보였고, 비가역성이 큰 Co, Cs에서는 표면확산 기여가 미미하였다. 다가핵종인 U, Th, Eu는 지화학조건에 민감하게 화학종과 확산특성이 변하는데, 알칼리조건에서 음이온을 띠는 탄산화합물을 형성하면서 산성조건에서보다 빨리 확산이동하였다.

REFERENCES

- [1] 1. J.Berry, K.Bond, M.Cowper, A.Green, and C.Linklater, *Radiochimica Acta* **66/67**, 447 (1994).
3. Y.Ohlsson and I.Neretnieks, *Diffusion data in granite*, SKB TR 97-20 (1997).
7. K.Skagius, and I. Neretnieks, *Water, Res, Res*,**24**(1),75 (1988).
12. J.Crank, *Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. Press, New York (1956).
13. T.Yamaguchi, Y.Sakamoto, S.Nakayama, and T.Vandergraaf, *J. of Cont.Hydrol.***26**,109, (1997).
15. H.Sato, *Nucl. Tech.* **127**,199 (1999).
17. C.K.Park, and P.S.Hahn, *Kor.J.Chem.Eng.*, **16**(6) 758 (1999).
18. M.H. Baik, W. J. Cho, P.S. Hahn, *J. Korean Radioactive Waste Society*, **2**(2), 135 (2004).