

## 우라닐 가수분해물의 용해도 연구

朴勇俊 · 裴炳烈 · 金元浩 · 全寬植

한국원자력연구소

(1996. 5. 10 접수)

## Solubility Studies of Uranyl Hydrolysis Precipitates

Yong-Joon Park, Hyung-Ryul Pyo, Won-Ho Kim, and Kwan-Sik Chun

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received May 10, 1996)

**요 약.** 서로 다른 pH 조건에서 생성한 우라닐 가수분해물의 용해도에 미치는 지하수 성분의 영향을 측정하였다. 우라닐 가수분해 침전물은 pH 6.4 및 9.7에서 제조하였다. 편마암 층에서 채취한 지하수로부터 무기 및 유기콜로이드를 제거한 분리지하수, 채취지하수의 분석성분과 동일한 조성을 가지는 합성지하수, 그리고 0.1 M NaCl 수용액에서의 용해도에 미치는 pH의 영향을 측정하였다. 또한 채취지하수에서 상대적으로 다량 존재하는 음이온 및 양이온의 영향을 측정하였다. 지하수에서의 우라닐 가수분해 침전물의 용해도는 0.1 M NaCl 용액에서보다 약 100배 정도 큰 것으로 나타났다. X-선 회절분석 결과는 높은 pH에서 제조한 우라닐 가수분해 침전물이 낮은 pH에서 제조한 것보다 낮은 결정화도와 높은 용해도를 보였다.

**ABSTRACT.** The effects of chemical species in groundwater on the solubility of the uranyl hydrolysis precipitates formed at pH 6.4 and 9.7 were investigated. Based on the chemical composition of the groundwater, the synthetic groundwater was prepared. The colloid-free (separated) groundwater was also prepared by removal of both organic and inorganic colloids from the sampled groundwater. Solubilities of precipitates formed in the hydrolysis of uranyl ion in groundwater, separated groundwater, synthetic groundwater and 0.1 M NaCl solution were measured over neutral to alkaline pH range, and especially, the effect of the anions and cations found in groundwater on the solubility was investigated. Solubility in groundwater was approximately two orders of magnitude greater than that in 0.1 M NaCl solution. Solubilities of uranyl hydrolysis precipitates formed at pH 9.7 and 6.4 were compared in groundwater and synthetic groundwater. Solubilities of the precipitates formed at different pH were found to be in the same order of magnitude in groundwater and synthetic groundwater, however the uranyl hydrolysis precipitates formed at higher pH values showed a tendency of higher solubility.

### 서 론

지하수나 지표수 내에서의 핵종들의 용해도는 흡착이나 확산을 통한 핵종의 이동에 매우 큰 영향을 미친다. 또한 산화·환원 반응을 포함한 가수분해 반응, 착물화 반응과 콜로이드 형성 등도 이러한 용해도와 밀접한 관계를 갖고 있다. 사용 후 핵연료의 구성물질인 핵분열생성물과 악티늄계열의 방사성핵종들은 일차적으로 지하수나 지표수를 경유하여 환경을 오염시키는 것으로 믿어지기 때문에 처분장의

지하수에서 핵연료의 집합체에 대한 용해도 실험에 관한 사항은 매우 중요하다. 그러나 이와 관련된 문헌들에서는 우라늄 산화물의 용해도에 대한 실험적 자료들은 매우 단편적이며 특히 방사성폐기물 처분장 주변의 지하수 매질에서 우라늄산화물에 대한 용해도 측정 결과는 얼마되지 않아 더 많은 실험자료가 필요하다.

우라닐 가수분해물은 여러 지질환경에서 발견되었으며, 산화조건에서 uraninite의 풍화작용에 의해

서 생성된다고 믿고 있다.<sup>1</sup> 국내에서의 방사성폐기물 처분 부지는 화성암 지대를 고려하고 있으나 아직 부지가 확정되지 않은 상황이다. 따라서 본 연구에서는 지하수체계 특성연구를 위하여 편마암 지역인 충남 청양군에 설치한 지하수 채취공으로부터 채취한 지하수를 실험용액으로 사용하였다. 채취한 지하수의 분석결과를 토대로하여 합성지하수를 제조하였으며, 채취지하수나 합성지하수 매질에서의 우라닐 가수분해물에 대한 증성에서 알칼리쪽의 pH 범위에서의 용해도 변화를 관측하여 우라닐 화학종이 지하수에 존재하는 여러 가지 음이온과 이루는 착물의 형태를 알아보고자 하였다. 또한 용액중의 각 음이온 및 양이온의 농도 혹은 용액의 pH 변화가 우라닐 가수분해물의 용해도에 미치는 영향도 조사하였다.

## 실 험

**시약 및 시료용액.** CO<sub>2</sub> 없는 NaOH 용액과 CO<sub>2</sub> 없는 HCl 용액은 J. T. Baker 사에서 구입하여 CO<sub>2</sub> 없는 증류수로 희석하여 사용하였다. CO<sub>2</sub> 없는 증류수는 이온교환수지를 통과한 탈염수를 100 °C로 끓여서 질소기체로 CO<sub>2</sub>를 제거시키면서 냉각시켜 만든 다음, 공기와 접촉할 수 없도록 밀봉한 후 장갑상자 안에서 사용하였다.

우라늄(VI) 표준용액은 다음과 같이 제조하였다. 이산화우라늄 분말을 6 M HClO<sub>4</sub>에 녹인 후 진한 암모니아수를 가하여 pH 2로 유지하면서 더 이상의 침전물이 생성되지 않을 때까지 30%의 과산화수소수를 서서히 가하여 uranyl peroxide 침전물을 얻었다. 여과지(Whatman paper No. 42)를 사용하여 침전물을 분리하고 세척한 후 1.0 M HCl 용액에 녹인 다음 가열하여 남아있던 과산화수소를 날려보내고 증류수로 희석하여 uranyl chloride의 표준용액을 얻었다. 표준용액의 적당량을 취하여 표준 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 용액으로 정량한 결과 우라늄(VI) 이온의 농도는 0.7264 M이었다.

**지하수 채취 및 분리지하수와 합성지하수 제조.**

지하수 채취는 150미터의 파이프관을 통해 이동식 모터를 사용하여 지하 80미터에서 지하수를 끌어올려 0.45 μm의 필터로 걸러서 채취하였다. 채취용기는

Nalgene사의 HDPE용기(10 L Carboy)를 사용하였으며 pH, Eh, 전기전도도, 용존산소 및 온도는 현장에서 직접 측정하였다. 나머지의 양이온과 음이온의 분석은 유도쌍플라스마 원자방출분광법과 이온 크로마토그래피를 이용하여 분석하였으며, 분석 후에 양이온과 음이온의 비를 계산하였다. 이와 같이 얻은 지하수를 다시 한외여과지(Amicon, YM1)로 걸러 용액 중의 콜로이드를 제거하고 얻은 용액을 분리지하수로 사용하였다.

채취한 지하수의 성분 분석결과를 근거로하여 농도 1 ppm 이상의 성분들을 조성으로 하는 합성지하수를 만들기 위하여 Merck사의 두 분자의 결정수를 포함하는 염화칼슘 0.32972 g, Aldrich 사의 황산나트륨 0.06391 g, Avoldale 사의 중탄산나트륨 0.73061 g을 각각 미량저울로 달아서 증류수에 녹인 후 100 mL되게 한 후 모용액으로 사용했다. 상기의 황산나트륨 저장용액과 염화칼슘 저장용액은 각각 20 mL 그리고 중탄산나트륨 저장용액은 24 mL을 채취하고 전체 부피가 2 L 되게 증류수로 희석하여 합성지하수를 제조하였다.

채취한 지하수와 합성한 지하수의 성분정량분석 결과를 Table 1에 표시하였다. 채취지하수와 합성지하수에 존재하는 양이온 중에서 1 ppm 이상의 성분은 나트륨과 칼슘이고, 음이온 중에서는 황산이온,

Table 1. Analytical results of groundwater and synthetic water

Element	Groundwater	Synthetic water
pH	9.01	8.80
Conductivity (μS)	137.7	116.7
Na <sup>+</sup> , (ppm)	24	21
Ca <sup>2+</sup> , (ppm)	3.2	4.1
K <sup>+</sup> , (ppm)	0.14	—
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ppm)	<0.1	—
Mg <sup>2+</sup> (ppm)	0.4 ± 0.03	<0.1
Fe <sup>2+,3+</sup> (ppm)	<0.1	<0.1
Mn <sup>2+</sup> (ppm)	<0.1	<0.1
Si <sup>4+</sup> (ppm)	5.6	—
F <sup>-</sup> (ppm)	1.1	<1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , (ppm)	5.5	4.2
Cl <sup>-</sup> , (ppm)	3.5	7.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	<1	<1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	66	55
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	1.0	0.8

염소이온 그리고 탄산이온이 1 ppm 이상 존재하였으며, 양이온/음이온 당량비는 1.04로 나타났다.

**반응용기 제작.** 반응용기는 100 mL 이상의 용액을 담을 수 있도록 충분한 크기로 만들었으며 반응 온도를 일정하게 해주기 위해 냉각수가 반응용기 바깥주위를 돌 수 있도록 제작하였다. 또한 3개의 Joint(14/35)를 통하여 pH 전극과 가스 주입관을 설치할 수 있도록 하였으며, 크기가 조금 큰 Joint(24/40) 1개를 더 사용하여 용해도실험 용액 및 침전물의 입출을 용이하게 제작하였다.

**우라닐 가수분해물 제조.** 우라닐 가수분해물 제조시에 이산화탄소의 유입을 최대한 줄이기 위하여 CO<sub>2</sub>없는 증류수 30 mL가 들어있는 100 mL 비이커에 0.7264 M 우라늄 표준용액(pH=2.7) 5.00 mL을 넣고서 지속적인 자기교반을 하면서 1.0 M NaOH 용액을 서서히 첨가하여 침전물을 얻었으며, 용액을 침전물과 함께 원심분리용 시험관에 옮기고 약 3300 rpm으로 30분 동안 원심분리하였다. 원심분리 후에 얻은 우라닐 가수분해물을 CO<sub>2</sub>없는 증류수로 수차례 세척하고 다시 원심분리하여 용해되어 있는 잔류 우라늄에 의한 영향을 최소화하였다.

**용해도 측정 실험.** 용해도 실험은 0.1 N NaCl 용액, 채취지하수, 분리지하수, 그리고 합성지하수에 대하여 pH를 변화시키면서 우라닐 가수분해물의 용해도를 측정하였으며, 각 반응용액의 pH를 변화시키기 위하여 산/염기 첨가에 따른 제 1차 정류상태에 도달하도록 72시간 동안 자기교반을 시켰다. 다음, 용액내의 침전물이 가라앉도록 72시간 동안 방치하고 용해도 분석을 위하여 각각의 반응용기 윗부분으로부터 3 mL의 용액을 채취하였다. 또한 지하수내의 각 음이온과 양이온의 영향을 알아보기 위하여 20 mL 유리병을 이용하여 따로 실험하였다.

앞서 준비된 0.1 N NaCl 용액, 채취지하수, 분리지하수, 그리고 합성지하수에서 우라닐 가수분해물의 용해도 실험은 공기중의 이산화탄소의 영향을 차단하기 위하여 질소 분위기의 장갑상자안에서 수행되었으며 용액의 pH 변화에 따른 용해도변화를 측정하였다. 제조한 우라닐 가수분해물을 반응용기에 옮기기 위해 0.1 N NaCl 용액, 채취지하수, 분리지하수, 그리고 합성지하수의 각 용액을 사용하여 반응용기로 옮겼으며 4개의 각 반응용기에 해당용

액을 가하여 용액의 부피를 각각 150 mL가 되게 하였다.

반응용액의 온도는 25.0±0.1 °C로 유지하였고 실험시 질소기체로 장갑상자내에 순환시켜 이산화탄소에 의한 영향을 배제하였다. 반응용액은 pH 조정 후 72시간 동안 자기교반시키고 나서 72시간 동안 방치하여 용액내의 침전물이 가라앉기를 기다렸으며 용액의 pH 측정전에 각 반응용기에서 3 mL의 용액을 채취하여 0.22 µL 필터로 여과한 후 우라늄 분석을 하고 자외선/가시광선 흡수분광 스펙트럼을 얻었다. 반응용액은 다시 자기교반을 시키면서 pH를 측정하고 소량의 CO<sub>2</sub>없는 0.1 M HCl을 첨가하여 용액의 pH를 변화시키면서 같은 실험을 반복하였다.

용액중의 각 음이온이나 양이온들이 우라닐 가수분해물의 용해도에 미치는 영향을 알아보기 위해 각 이온들의 농도를 변화시키고 또한 일정한 농도에서 pH를 변화시켰을 때의 우라닐 가수분해물의 용해도를 측정하였다. 우라닐 가수분해물은 앞에서 언급한 바와 동일하게 제조하여 원심분리를 하고 수차례 걸쳐 우라닐 가수분해물의 표면을 세척하고 다시 적당량의 CO<sub>2</sub>없는 증류수를 넣고 잘 섞이도록 저으면서 침전물질을 포함한 용액 1 mL(약 28 mg U)씩 8개의 20 mL 유리병에 옮겼다. 준비된 여러 농도의 이온용액 15 mL를 각 유리병에 채우고 지하수에서의 실험과 동일하게 72시간 동안 자기교반시키고 나서 72시간 동안 방치하였다. 각 유리병의 용액은 원심분리를 하여 상등액을 0.22 µL 필터로 부유물질을 여과한 후 pH를 측정하고 용액중의 우라늄 이온의 농도를 Jovin Yvon사의 J.Y 50P 유도 쌍플라스마원자방출분광기를 이용하여 측정하였다. 상등액을 제거하고 남은 침전고형물질은 장갑상자내에서 건조시킨 후 X-선 회절분석 및 적외선분광 분석을 위해 보관하였다.

## 결과 및 고찰

**지하수 매질에서의 우라닐 가수분해물의 용해도.** 용해도는 고체상의 결정화도, 결정격자의 결함, 불순물 등에 의하여 크게 영향을 받기 때문에 용해도 실험에 있어서 용해도를 결정하는 고체의 성질과 화학적 조성, 용액내에 존재하는 여러 화학종의 농도

등을 고려해야 한다. 특히, 측정된 용해도 값이 열역학적으로 유효하기 위해서는 용액이 화학적 평형을 이루어야 하며, 용액에 함유되어 있는 용질의 농도를 정확히 측정하여야 하고, 고체상의 이화학적 성질이 밝혀져야 한다.

이미 보고된 결과에 의하면 제 1차 정류상태의 의미를 갖는 용액내의 화학평형은 약 3일이 경과한 후 용액내 화학평형에 도달한다.<sup>3</sup> 따라서 본 실험에서는 각 pH에서 3일 동안 반응을 시킨 후 우라닐 가수분해물의 용해도를 측정하였다.

우라닐 가수분해물은 우라늄용액의 pH를 상향조절할 때 침전물 형태로 생성되는데 어느 pH에서 생성되었는지에 따라 침전물의 결정구조, 결정도 및 용해도에 미치는 영향이 달라진다. 우라닐 가수분해물의 제조과정에서 NaOH용액을 첨가한 양에 따른 우라늄용액의 pH 변화를 Fig. 1에 나타냈다. 우라늄용액에 NaOH용액을 서서히 가함에 따라 용액의 pH가 4.5 부근에서 침전물이 생기기 시작하였으며, 이때 생성된 침전물은 연노랑색을 띠고 있었다. 계속하여 pH가 7 부근에 이를 때부터 침전물은 점차적으로 짙은 노랑색을 띠기 시작하였으며 pH가 10.5 이상에서는 침전물의 색이 더 짙어져 주황색에 가깝게 되었다. X-선 회절분석 결과에 의하면, 낮은 pH에서 생성된 침전물은 결정구조를 갖고 있지만, 용액의 pH가 높아짐에 따라 생성되는 침전물 결정

구조의 변화가 일어나며 용액의 pH가 10.5 이상이 되어 생성된 주황색의 침전물은 그의 결정구조가 파괴되어 무정형구조임을 알 수 있었다.

본 실험에서는 먼저 높은 pH에서 제조한 우라닐 가수분해물의 용해도를 지하수 매질에서 측정하였다. 실험방법에서 언급한 대로 pH 9.7에서 제조한 우라닐 가수분해물을 0.1 M NaCl용액, 채취지하수, 분리지하수, 그리고 합성지하수와 함께 4개의 반응 용기에 옮기고 각 용액의 pH를 9.5에서 7까지 변화시키면서 약 4개월에 걸쳐 용해도를 측정하고 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에 나타난 바와 같이, 지하수에서의 용해도는 0.1 M NaCl 용액에서 보다 100배 이상의 높은 값들을 보여주었고(약  $10^{-3}$  M), 채취지하수, 분리지하수 그리고 합성지하수에서의 용해도는 큰 차이를 보이지 않았으나 그 중 합성지하수에서의 용해도가 다소 낮은 값으로 나타났다.

반면에, Fig. 3에 표시한 pH 6.4에서 제조한 우라닐 가수분해물의 용해도는 pH 9.7에서 제조한 우라닐 가수분해물의 용해도와 비교하여 비슷하거나 다소 낮은 값을 보여주었다. 이와 같은 사실로부터 높은 pH에서 우라닐 가수분해물을 제조할 경우에 더 낮은 pH에서 제조하였을 때보다 지하수매질에서의 용해도가 높아지는 경향이 있음을 알 수 있다. 이는 일반적으로 불안정한 결정구조를 가진 고체물질의 경우 완전한 결정구조를 가졌을 때보다 더 높은 용해

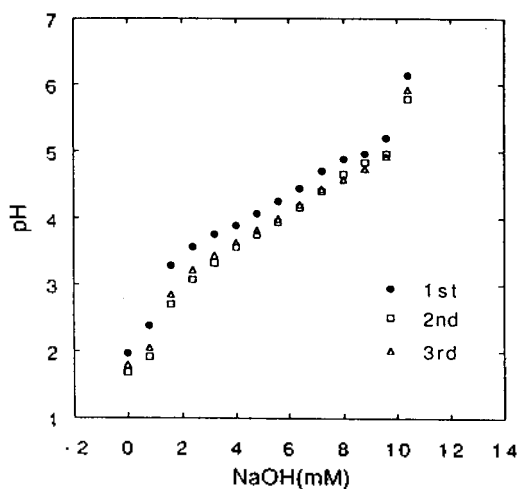


Fig. 1. Plot of pH variation of uranium solution against the volume of 8M NaOH solution added.

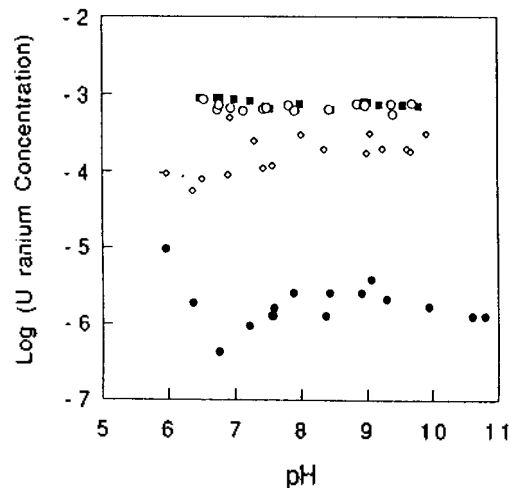


Fig. 2. Solubility curves of uranyl hydroxides synthesized at pH 9.7 in groundwater (O), separated water (■), synthetic water (◇) and 0.1M NaCl solution (●).

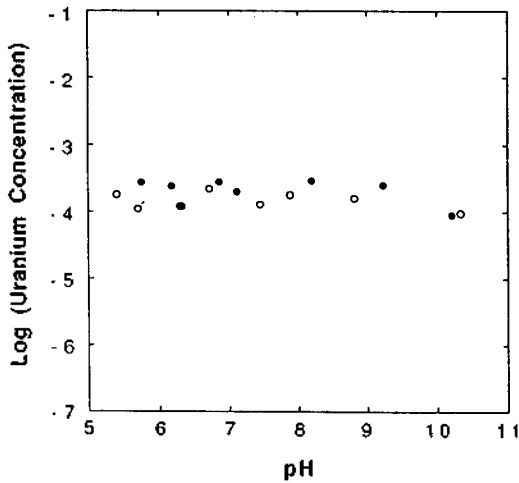


Fig. 3. Solubility curves of uranyl hydroxides synthesized at pH 6.4 in groundwater (○) and synthetic water (●).

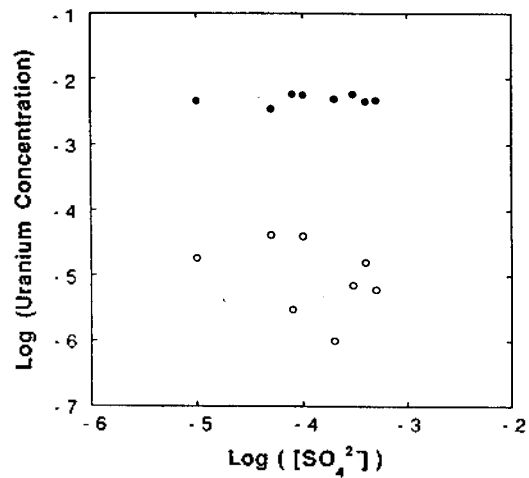


Fig. 4. Solubility variation of uranyl hydroxides synthesized at pH 6.4 (○) and 9.4 (●) in various concentration of sulfate solution.

도를 나타내는 점에 기인한다. 또한 pH 6.4에서 제조한 우라닐 가수분해물의 경우 채취지하수와 합성 지하수에서 거의 비슷한 용해도를 나타내고 있지만, pH 9.7에서 제조한 우라닐 가수분해물의 용해도가 위의 두 가지 지하수에 대해 약간의 차이를 나타낸 것은 우라닐 가수분해물을 침전물이 무정형으로 변하는 한계 pH에 가까운 pH 9.7에서 제조시 용액의 작은 pH변화가 침전물의 결정화도에 큰 영향을 끼치므로 우라닐 가수분해물을 제조시 용액의 pH를 맞출 때의 실험오차에 의해 발생된 것으로 볼 수 있다.

지하수용액의 pH를 변화시킴에 따라 용액내 침전물의 색은 우라닐 가수분해물을 제조할 때와 마찬가지로 용액의 pH가 높아짐에 따라 더 짙은 노랑색을 띄고 pH가 낮아짐에 따라 색이 점점 얼어져서 레몬색을 띄는 것을 관찰할 수 있었다 그러나 pH 9.7에서 제조한 우라닐 가수분해물은 용액의 pH가 변할 때 이러한 색의 변화가 현저하게 나타나지 않았다. 이러한 사실은 높은 pH에서 우라닐 가수분해물이 생성되었을 때 용액과 평형을 이루는 시간이 길어져서 용액의 pH를 변화시키더라도 우라닐 가수분해물의 결정구조 변화가 빨리 일어나지 않기 때문이라고 생각된다. 따라서, 높은 pH에서 제조한 우라닐 가수분해물의 용해도가 더 낮은 pH에서 제조하였을 때보다 상대적으로 크게 나타나는

것도 일반적으로 용해도는 침전물의 결정도가 커짐에 따라 작아지므로 높은 pH에서 제조한 우라닐 가수분해물이 더 낮은 pH에서 제조하였을 때보다 결정화도의 증가속도가 더 늦기 때문이라고 판단된다.

**우라닐 가수분해물의 용해도에 미치는 이온의 영향.** 지하수에 존재하는 여러 가지 음이온 또는 양이온들이 우라닐 가수분해물의 용해도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 음이온 매질과 Ca<sup>2+</sup>과 K<sup>+</sup>의 양이온 매질에서 각 이온의 농도에 따른 용해도의 변화와 일정 농도에서 용액의 pH를 변화시켰을 때의 용해도 변화를 측정하였다. 이 때 우라닐 가수분해물은 pH 6.4와 9.4에서 각각 따로 제조하고 그들의 용해도를 측정하여 비교하였다.

용액중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도를 0 M에서 5×10<sup>-4</sup> M까지 변화시킴에 따른 우라닐 가수분해물의 용해도는 Fig. 4에 나타난 바와 같이, 거의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도에 영향을 받지 않았으며, pH 9.4에서 제조한 우라닐 가수분해물의 용해도가 pH 6.4에서보다 용액중의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도에 상관없이 약 100배 정도 크게 나타났다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 우라닐 가수분해물의 결정도 차이에 의한 것이라 생각된다. 용액중의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 1.0×10<sup>-4</sup> M로 고정시키고 용액의 pH를 변화시켰을 때의 우라닐 가수분해물의 용해도

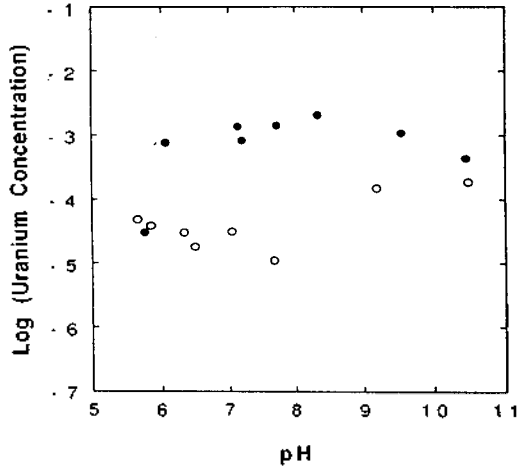


Fig. 5. Solubility curves of uranyl hydroxides synthesized at pH 6.4 (○) and 9.4 (●) in  $1.00 \times 10^{-4}$  M sulfate solution.

측정결과를 Fig. 5에 나타내었다. pH 9.4에서 제조한 우라닐 가수분해물의 용해도도 용액중의  $\text{SO}_4^{2-}$  농도를 변화시킨 실험결과와 마찬가지로 pH 6.4에서 제조한 우라닐 가수분해물보다 약 100배 정도 크게 나타났다. 용액의 pH에 따른 우라닐 가수분해물의 용해도는 이미 보고된 다른 문헌에 나타난 바와 같이 pH 7 부근을 중심으로 더 낮아지거나 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보여준다.<sup>6</sup>

용액중  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도를 0 M에서  $2.2 \times 10^{-3}$  M까지 변화시키기에 따른 우라닐 가수분해물의 용해도는 Fig. 6과 Table 2에 나타내었다. Fig. 6은  $\text{HCO}_3^-$  매질에서도 pH 9.4에서 제조한 우라닐 가수분해물의 용해도가 pH 6.4에서 제조한 우라닐 가수분해물보다 약 100배 정도 크다는 것을 보여준다. 용액 중  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도를 변화시켰을 경우는 용액의 pH가 일정하게 유지되었으나,  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도를 변화시키면 용액의 pH가 Table 2에 나타난 바와 같이 변한다. pH 6.4에서 제조한 우라닐 가수분해물은 용액중  $\text{HCO}_3^-$  농도가 커짐에 따라 용액의 pH가 증가하였으며, pH 9.4에서 제조한 우라닐 가수분해물의 경우는 용액의 pH가  $\text{HCO}_3^-$  농도에 그다지 큰 영향을 받지 않았다. 따라서  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도가 증가함에 따라 pH 6.4에서 제조한 우라닐 가수분해물의 용해도가 증가하는 현상을 설명하기 위해서는 용액의 pH의 영향도 고려되어야 한다. Table 2에 나타난 바와

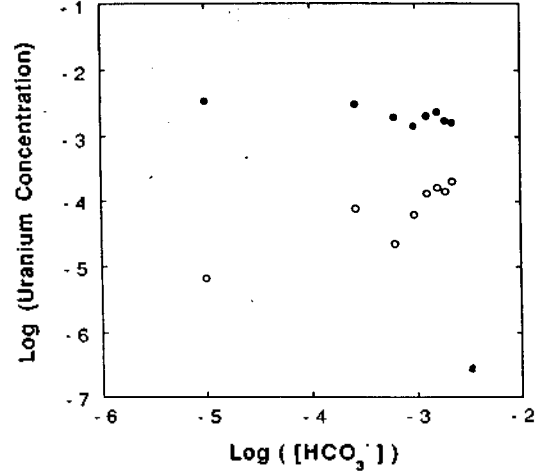


Fig. 6. Solubility variation of uranyl hydroxides synthesized at pH 6.4 (○) and 9.4 (●) in various concentration of carbonate solution.

Table 2. Solubility data in various concentration of bicarbonate solution for uranyl hydroxide synthesized at pH 9.4 and pH 6.4

[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (M)	Synthesized at pH 9.4		Synthesized at pH 6.4	
	pH	[U], (M)	pH	[U], (M)
0.00	8.88	$3.40 \times 10^{-3}$	6.67	$6.62 \times 10^{-6}$
$2.70 \times 10^{-4}$	8.35	$3.01 \times 10^{-3}$	6.65	$7.63 \times 10^{-5}$
$6.27 \times 10^{-4}$	8.29	$1.90 \times 10^{-3}$	7.23	$2.22 \times 10^{-5}$
$9.45 \times 10^{-4}$	8.07	$1.44 \times 10^{-3}$	7.90	$6.14 \times 10^{-5}$
$1.27 \times 10^{-3}$	8.25	$2.02 \times 10^{-3}$	8.24	$1.31 \times 10^{-4}$
$1.60 \times 10^{-3}$	8.10	$2.28 \times 10^{-3}$	8.88	$1.60 \times 10^{-4}$
$1.90 \times 10^{-3}$	8.20	$1.77 \times 10^{-3}$	8.83	$1.40 \times 10^{-4}$
$2.22 \times 10^{-3}$	8.15	$1.65 \times 10^{-3}$	8.81	$2.02 \times 10^{-4}$

같이, 용액중  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도가 증가함에 따라 용액의 pH는 비례적으로 증가하다가 pH 8.8 부근에서 멈추었으며, 그 때 용해도곡선도 완만해지는 것으로 보아 우라닐 가수분해물의 용해도는 용액 중의  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도뿐만 아니라 용액의 pH도 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

지하수에 존재하는 양이온중  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{K}^+$  이온이 우라닐 가수분해물의 용해도에 미치는 영향을 알아보기 위해  $\text{Ca}^{2+}$ 이나  $\text{K}^+$  이온의 농도를 변화시키면서 우라닐 가수분해물의 용해도를 측정하였다. 그 결과, Fig. 7와 8에 나타난 용해도 곡선에 보인 바와

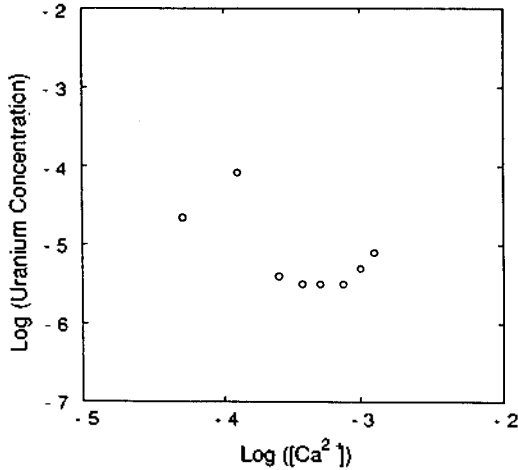


Fig. 7. Solubility variation of uranyl hydroxides synthesized at pH 6.4 in various concentration of calcium solution.

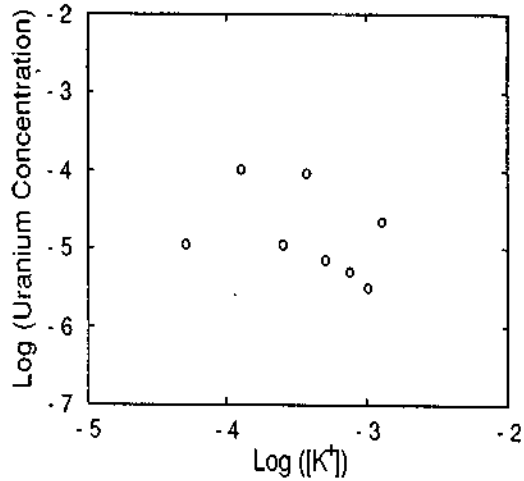


Fig. 8. Solubility variation of uranyl hydroxides synthesized at pH 6.4 in various concentration of potassium solution.

같이, 우라닐 가수분해물의 용해도는 용액중 Ca<sup>2+</sup> 과 K<sup>+</sup> 이온의 농도에 영향을 받지 않으며 평균 10<sup>-5</sup> M의 낮은 값을 나타냈다.

결론적으로 우라닐 가수분해물의 용해도는 우라닐 가수분해물의 결정도 변화에 큰 영향을 받는다. 우라닐 가수분해물의 결정도는 침전물을 제조할 때의 pH가 가장 큰 요인이 되며, 어느 pH에서 제조되었느냐에 따라서 용액의 pH를 바꿔주더라도 결정도가 변화하는 정도나 속도가 달라진다. 이와 같이 우라닐 가수분해물의 복잡한 결정도변화를 정확히 밝혀서 용해도와의 상관관계를 파악하기 위해서는 좀더 장기적인 실험에 의해서 침전물의 변화를 관찰하여야 할 것이다.

**용해도 실험용액에서의 우라닐이온의 착물 형성.** 우라닐 이온(UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)의 가수분해반응 및 착물형성반응에 대한 연구는 이미 많이 수행되었다.<sup>3,7-9</sup> 특히, 우라닐 이온의 탄산염 착물형성반응, 아염소산염 착물형성반응과 흡산 착물형성반응에 대한 연구가 수행되었다.

우라닐이온의 가수분해반응의 대표적인 생성물로는 (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>와 (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>가 있다. (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>는 pH 4 부근에서 다량으로 생성되며, 400~430 nm의 파장영역에서 비교적 완만한 경사를 갖는 자외선 가시광선 스펙트럼을 보인다. (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>은 pH 5 부근에서 생성되며, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>의 분

우리 위치보다 장파장쪽에서 자외선 가시광선 스펙트럼이 나타난다. 일반적으로 우라닐 이온의 가수분해물은 (UO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>·(OH)<sub>n(2i-n)+</sub>의 형태로 표시할 수 있으며, (OH)의 수가 증가할수록 물 흡광계수가 증가하며 최대 흡수 봉우리의 위치도 장파장쪽으로 이동한다.<sup>7</sup> 우라닐 이온의 탄산염 착물은 UO<sub>2</sub>·CO<sub>3</sub>(aq), UO<sub>2</sub>·(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, UO<sub>2</sub>·(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>3</sub>·(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·CO<sub>3</sub>·(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>가 알려져 있으며, pH 7.7 부근에서는 dicarbonate 착물 그리고 pH 9.3 이상에서는 tricarbonat 착물의 스펙트럼을 얻을 수 있다.<sup>2,10</sup> 본 용해도 실험에 사용된 pH 6~9의 영역에서는 용액중에 탄산염이 없는 조건에서 (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>가 주종일 것으로 예상되며, 탄산염 매질에서는 (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>, UO<sub>2</sub>·CO<sub>3</sub>(aq), UO<sub>2</sub>·(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, UO<sub>2</sub>·(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>3</sub>·(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> 그리고 (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·CO<sub>3</sub>·(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> 등이 예상된다.

본 연구에서는 우라닐 가수분해물의 0.1 M NaCl 용액, 채취지하수, 분리지하수, 그리고 합성지하수에서의 용해도 실험으로부터 얻은 침전물의 적외선 흡수 스펙트럼과 용액의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼으로부터 용액내의 음이온과의 착물에 대한 정보를 얻고자 하였다. 지하수 매질에서의 우라닐 가수분해물의 용해도는 0.1 M NaCl 용액에서보다 약 100배 정도 높은 값을 보여준다. 이와 같은 사실로부터 우라닐 이온이 지하수 내에 존재하는 다

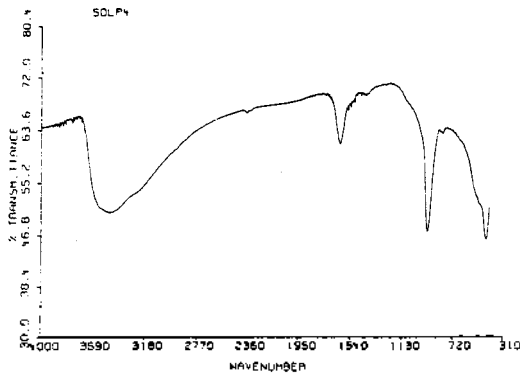


Fig. 9. Typical IR spectrum of uranyl hydrolysis precipitate.

양한 음이온과 전하를 갖는 착물을 형성할 것이라 예측된다.

우라닐 가수분해물의 대표적인 적외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 O-H 신축운동에 의한  $3300\text{ cm}^{-1}$  부근의 완만한 경사의 봉우리와 U=O 이중결합의 비대칭 신축운동에 기인하는  $910\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 의 봉우리를 나타낸다. 여러 가지 조건에서의 용해도 실험 후 얻은 침전물의 모든 적외선 분광스펙트럼은 Fig. 9와 같이 적외선 흡수 봉우리가 모두 같은 위치에 나타났다. 이와 같은 사실은 지하수중의 여러 가지 이온들은 우라닐 가수분해물의 화학조성에 영향을 미치지 않는 것을 의미한다.

Fig. 10에 보이는 0.1 M NaCl 용액에서의 자외선-가시광선 스펙트럼은  $300\sim 500\text{ nm}$  파장영역에서 거의 흡수를 보이지 않고 있다. 이것은 Fig. 2에 보이는 바와 같이, 용액중 총 우라늄 농도값이 매우 낮기 때문이다. 지하수 용액에서의 스펙트럼은 완만한 경사의 흡수 봉우리를  $400\sim 450\text{ nm}$  파장영역에서 보여주고 있다. Fig. 10은 최고 흡수 봉우리의 위치가 용액의 pH가 높아짐에 따라 장파장쪽으로 이동하는 것을 보여주는데 이것은  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2-}$ 의 형태에서 (OH)의 수가 많아지는 것을 의미한다. Blake 등에 의하면, pH 7 이상에서 uranyl carbonate 착물의 스펙트럼은 424, 435, 449, 463 nm에서 4개의 대표적인 흡수봉우리를 보이며, 이들의 몰 흡광계수는 약 20 정도임을 나타냈다.<sup>11</sup> 그러나 Fig. 10에는

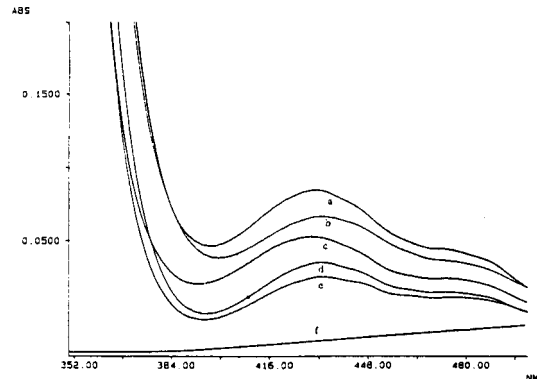


Fig. 10. UV/Vis spectra of uranyl hydrolytic species obtained from solubility experiment in groundwater (a) pH 6.78 (b) 9.79 (c) 7.23 (d) 7.52 (e) 8.45 and in 0.1 M NaCl solution (f) pH 7.21.

이와 같은 봉우리가 뚜렷하게 나타나지 않았기 때문에 어떠한 형태의 가수분해물이 용액중에 존재하는지 알 수가 없었다. 따라서 우라닐 착물형성에 관한 정보를 좀더 확실하게 얻기 위해서는 추후로 라만 분광법이나 형광분광법 등에 의한 연구가 수행되어야 할 것이다.

## 인 용 문 헌

1. Wang, R. *PNL Report No. 3566*; Pacific Northwest Laboratory, Richland, 1981.
2. Kato, Y.; Meinrath, G.; Kimura, T.; Yoshida, Z. *Radiochimica Acta* **1994**, *64*, 107.
3. 한필수 외, *KAERI-NEMAC/RR-63/92*; 1992.
4. Torrero, M. E.; Casas, I.; de Pablo, J.; Sandino, M. C. A.; Grambow, B. *Radiochimica Acta* **1994**, *66/67*, 29.
5. Christ, C. L.; Clark, J. R. *Am. Mineral.* **1960**, *45*, 1026.
6. Amaia Sandino, M. C.; Grambow, B. *Radiochimica Acta* **1994**, *66/67*, 37.
7. 임태윤 외, *KAERI/RR-896/89*; 1989.
8. 임태윤 외, *KAERI II/RR-12/90*; 1990.
9. 임태윤 외, *KAERI-NEMAC/RR-77/93*; 1993.
10. Scanlan, J. P. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 635.
11. Blake, C. A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5978.