

악티나이드 이온의 환경 내 거동 - 휴믹(Humic) 물질의 영향 모델링 -

Ken Czerwinski

Massachusetts Institute of Technology

지 하수에 존재하는 중요 리간드는 **흡산과 펠빅산**으로 구성된 휴믹 물질이다.

대수층에서 휴믹 물질의 농도 범위는 0.03mg/l ~ 100mg/l 이고 양성자 교환능(proton exchange capacity)은 1.2~11.2meq/g이며 작용기는 카르복실기와 페놀기가 주종이다. 이 휴믹 물질들은 착물 형성에 강한 친화력을 가진 고분자 전해질이다. 흡산은 다른 리간드가 존재할 때에도 금속 이온과 착물을 형성한다.

이 연구에서, 흡산의 착물 형성은 금속 이온 전하중화 모델을 이용하여 묘사하였으며, 초우란 금속 이온의 거동에 미치는 휴믹 물질의 영향을 관찰하였다.

또한 3가 악티나이드 이온과 휴믹 물질에 대한 착물 형성 연구와 결과물인 안정화 상수가 제시되었으며, ORNL에서의 Am과 Cm이 존재하는 환경 물질 내에서 펠빅산의 역할을 연구하였다.

그리고 ORNL을 참고로 삼아 탄산염, 유기 리간드, 수지는 이용한 서로 다른 토양 복구 방법이 연구되었다.

착물 형성 모델

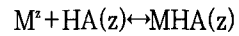
이 연구에서 휴믹 물질 모델링은 흡산 작용기에 착물 형성시의 금속 이온 전하 중화 개념을 이용하였다. 사용하는 흡산의 농도와 부하능(loading capacity)을 도입하여 착물 형성 상수를 구하였다.

pH, 이온 세기, 흡산과 금속 이온의 근원에 의해 변하는 부하능은 흡산이 최대 착물 형성할 수 있는 부분의 몰분율이다. 금속 이온 전하 중화에 의한 착물 형성 상수는 실험 조건에 따라 변하지 않는다.

휴믹 물질의 착물 형성시, 금속 이온은 자신의 전하에 해당하는 양성자 교환 반응 자리를 점유한다.

한 개의 금속 이온을 중화시키기 위해 필요한 착물 형성 반응 자리를

1 흡산 착물 형성 유니트(humic acid complexation unit)라 하면 반응은 다음과 같다.



착물 형성 상수는 다음과 같다.

$$\beta = \frac{[MHA(z)]}{[M^{z+}] f [HA(z)] f}$$

여기서 [MHA(z)]는 금속 이온과 흡산 착물의 농도이며, [Mz+]f는 자유 금속 이온의 농도이고 [HA(z)]f는 자유 흡산의 농도이다. 상기 농도의 단위는 mol/l 로 정의한다.

금속 이온 전하 중화 모델을 위해 [HA(z)]f는 부하능을 이용해 실험으로 계산한다. [HA(z)]f의 값은 실험의 [HA(z)]t과 다르며 아래에 정의되어 있다.

흡산 농도

흡산의 농도는 분자량을 이용해 구할 수 없다. 그러나 양성자 교환능(PEC)을 사용 흡산 농도를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$[HA(z)]_t = \frac{(HA)(PEC)}{Z}$$

여기서 (HA)는 흡산 농도(g/l)이고 PEC는 eq/z로 나타내며 z는 착물 형성 금속이온의 전하이다.

PEC는 양을 아는 흡산을 pH 3에서 pH 11로 pH 적정(titration)을 수행하여 구할 수 있다.

3가 악티나이드 이온에의 착물 형성에 대해 흡산은 HA(III)로 쓰여진다. 혼합물 또한 고려될 수 있다.

이 경우, z는 악티나이드 이온과 2차 착물 형성 리간드의 전체 전하를 취한다.

예를 들어 $CmCO_3^+$ 가 흡산에 착물 형성되었을 때 HA(I)라 쓴다.

부하능과 자유 흡산 농도

pH 7 이하에서, 양성자 교환기는 단지 부분적으로 해리된다.

이 범위에서 $[HA(z)]_t$ 로 쓰여지는 전체 양성자 교환기는 착물 형성이 가능하지 않다.

이는 흡산의 상호 연결 고리의 공간적 배치에 의해 발생하는 입체 장애에 착물 때문에 금속 이온이 작용기에 접근하는 것이 어렵기 때문이다.

따라서 흡산에 대한 각 금속 이온의 착물 형성 세기가 다르다.

결론적으로, 흡산 내 양성자 교환기에로의 금속 이온의 부하는 pH, 이온 강도, 금속 이온의 전하, 흡산의 근원에 의존한다. 특정 금속 이온에

대한 흡산의 부하능(LC)은 다음과 같이 정의된다.

$$LC = \frac{[MHA(z)]_m}{[HA(z)]_t}$$

여기서 $[MHA(z)]_m$ 은 주어진 흡산의 작용기와의 착물 형성에 대한 최대 $Mz+$ 의 농도를 나타낸다.

$[MHA(z)]_m$ 은 실험 조건에 따라 변한다.

LC를 이용하여 식 (2)의 $[HA(z)]_f$ 는 다음과 같이 계산된다.

$$[HA(z)]_f = [HA(z)]_t LC - [MHA(z)]$$

식(2)와 (5)를 결합하면 다음 식이 된다.

$$\beta = \frac{[MHA(z)]}{[M^{2+}]f([HA(z)]_t LC - [MHA(z)])}$$

$[MHA(z)]$ 와 $[M^{2+}]$ 는 종특성화(speciation) 실험에 의해 결정되고, $[HA(z)]_t$ 는 실험시 주어진다.

LC는 F라는 인자를 도입하여 실험적으로 결정된다.

$$F = \frac{[Mz+]f[HA(z)]_t}{[MHA(z)]}$$

식 (6)과 (7)을 풀면 다음 식이 된다.

$$[Mz+]_f = LCx F - \frac{1}{\beta}$$

일정 조건하에서 $[Mz+]_f$ 를 F에 대해 그래프를 그리면 LC에 해당하는 기울기를 구할 수 있다.

LC의 결과는 <그림 1>에 나타나 있다.

$[HA(z)]_t$ 의 단위는 식 3에 의해

mol/l로 정의된다.

$[HA(z)]_t LC$ 는 착물 형성에 이용되는 흡산의 유효농도이다.

$[HA(z)]_f$ 의 값은 식 (5)에서 구한다.

$[HA(z)]_t(1-LC)$ 로 묘사된 흡산의 양은 주어진 실험 조건하에서 착물 형성에 이용되지는 않는다.

금속 이온 전하 중화 모델은 한자리 결합 모델(monodentate binding model)과는 다르다.

한자리 결합 모델이 채택될 경우, 종종 금속 이온 농도나 pH에 따라 변화하는 값이 얻어진다.

이 모델의 실험 조건에 따른 착물 형성 상수의 변화는 자유 흡산 농도에 의해 알 수 있다.

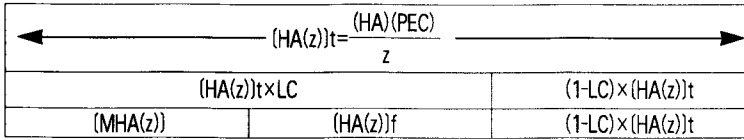
추가로 많은 평가가 수행되었지만 종특성화를 방해하는 방향으로 수행되었다.

종특성화 데이터의 부족은 모델간의 상호 비교를 어렵게 하였다.

전하 중화 모델이 이용되지 않으면, 데이터의 비교는 조건에 따라 변하는 각 화학종의 양을 계산하는 것이 되며 따라서 단지 일정 조건에 따른 결과만 얻을 뿐이다. 전하 중화 모델이 사용되면 서로 다른 조건이 비교된다.

환경 관찰

환경 내에서 휴믹 물질은 토양과 대수층의 플루토늄, 3가 초우란 이온



〈그림 1〉 부하능의 다이어그램

ORNL에서의 펠릭산과 3가 악티나이드 이온의 착물 형성

ORNL의 지하수에 존재하는 초우란 방사성 핵종은 80m 이상의 거리를 빠르게 이주한다.

White Oak Creek의 천층 처분장으로 부터의 ²⁴⁴Cm과 ²⁴¹Am의 방출은 여러 과정이 관련되어 있다. 주요 방출은 계절 변화에 따른 지하수면의 변동시 지하수가 악티나이드에 오염된 폐기물과 반응하여 일어난다.

예상되는 악티나이드의 무기 핵종은 지층의 규산염과 shale saprolite의 산화 광물에 강하게 흡착되지만 관찰되지는 않는다.

지하수의 음이온 교환 크로마토그래피에 의하면, 악티나이드 이온의 유동과 수송은 휴믹 물질에 의한 악티나이드의 착물 형성의 증거가 된다.

〈표 1〉 Gohy-573 흡산에 대한 Cm의 안정화 상수

Species	β
CmHA(III)	6.23 ± 0.11
CmOHHA(II)	12.9 ± 0.2
Cm(OH) ₂ HA(I)	16.8 ± 0.3
CmCO ₃ HA(I)	12.3 ± 0.3

(Am³⁺, Cm³⁺)(2, 10-12, 15, 18), 넵투늄(10, 15)과 착물을 형성할 수 있다.

가끔 착물은 유동적이며, 중요한 이동 벡터를 대표한다.

초우란 이온과 생물권과의 반응은 휴믹 착물을 통해 일어날 수 있다.

환경을 관찰함으로써 많은 경향을 볼 수 있다.

악티나이드 이온은 주로 1,000~3,000 분자량 범위에 있는 휴믹 물질의 일부에 착물 형성이 이루어진다.

플루토늄이 다소 높은 비율로 묶여 있기 때문에 플루토늄과 3가 악티나이드 이온의 착물 형성간의 변동은 작다. 혼합 착물이 관찰되며 많이 존재할 수 있다.

환경에서는 플루토늄, 휴믹 물질, 무기 콜로이드의 3성분 체계가 존재할 수 있다.

넵투늄의 거동에 대해서는 더 조금 알려져 있다.

환경 조건이 악티나이드 이온의 산화 상태에 영향을 주는 것을 제시하면 플루토늄 결합과 넵투늄 결합의 비는 변할 수 있다는 것이 관찰에 의해 보여진다.

실험실에서의 착물 형성 연구

3가 악티나이드 이온과 흡산의 착물 형성에 관한 대부분의 실험은 탄산염 착물 형성과 가수분해를 배제한 상태에서 수행되었다.

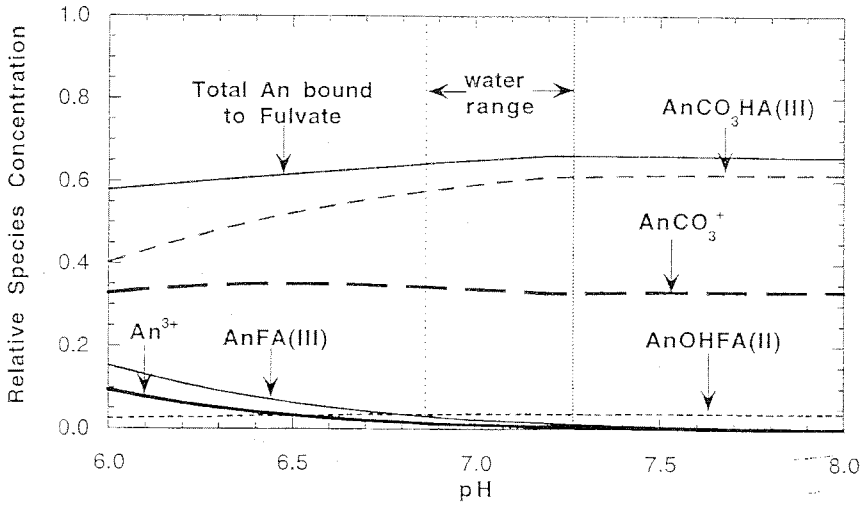
UV-Visible spectroscopy, time resolved laser fluorescence spectroscopy, laser induced photoacoustic spectroscopy, ultrafiltration같은 포괄적인 범위의 실험 방법이 사용되었다.

pH, 금속 이온 농도, 구조가 서로 다른 흡산, 이온 강도, 혼합 착물의 형성 등에 관한 연구도 실험에 포함되었다.

0.1M의 이온 강도에서, Gohy-573 흡산에 대한 Cm의 착물 형성 상수는 〈표 1〉에 나타나 있다.

〈표 2〉 3가 악티나이드 펠릭산 착물 형성 데이터

Species	Step-wise reaction	Step-wise constant logK	log β
AnFA(III)	-	-	6.09±0.12
An(OH)FA(II)	AnFA(III)+OH	6.95	13.04±0.20
An(OH) ₂ FA(I)	An(OH)FA(II)+OH	4.20	17.24±0.30
An(CO ₃)FA(I)	AnFA(III)+CO ₃	6.65	12.74±0.30



〈그림 2〉 3가 악티나이드 이온과 펠빅산의 종특성화 계산

이것을 모델링하기 위해, 금속 이온 전하 중화 모델이 사용된다.

ORNL에서 펠빅산은 휴믹 물질의 주요 성분이다.

이 연구에서 FA(III)에 대한 LC의 평가는 다음과 같다.

$$LC = 0.279pH - 1.01 \dots (9)$$

LC의 범위는 0에서 1까지이기 때문에 0 이하는 0으로, 1이상은 1로 하였다. 혼합종의 경우 식 9로부터의 LC는 유효하다고 가정한다.

이 가정이 전적으로 옳지는 않지만, 악티나이드 이온의 양이 상대적으로 작기 때문에 오차는 제한된다.

계산에 이용된 화학에서 사용되는 매개 변수는 pH 범위 5~9인 지하수를 분석하여 구하였다.

중요 매개 변수는 3가 악티나이드 이온의 농도, 이온 강도, 물속의 리간

드(탄산염·수산화물·펠빅산)에 관한 정보를 포함한다.

전체 펠빅산의 농도(FA(III))는 $2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 이고 전체 악티나이드 이온의 농도($[Cm^{3+}] + [Am^{3+}]$)는 $2 \times 10^{-13} \text{ mol/l}$ 이다.

전체 수용성 탄산염의 농도는 알칼리도로부터 구해진다.

물의 이온 강도는 0.002 M이다.

전체 펠빅산의 농도는 TOC, TOC의 펠빅산 상대 농도(≈75%), 펠빅산의 C의 양(≈50%), 양성자 교환능(7.2meq/g), 전하(Z=3) 등으로 부터 알 수 있다.

혼합종을 포함한 다른 많은 3가 악티나이드-휴믹물질의 화학종이 고려되었다.

금속 이온과 2차 리간드가 존재하는 곳에서 화학종들은 휴믹 물질에

결합될 수 있다.

이 고려에 의하면 An^{3+} , $AnOH^{2+}$, $An(OH)^{2+}$, $AnCO_3^{+}$ 는 휴믹 콜로이드에 흡착할 수 있다.

생성된 화학종의 안정화 상수는 문헌에서 취하였으며, ORNL 지하수의 주요 성분인 펠빅산의 착물 형성에 초점을 두었다.

문헌의 데이터에 의하면, 0.02M $NaClO_4$ 의 $\log \beta AnHA(III)$ 는 6.39 이다.

$\log \beta AnHA(III)$ 와 $\log \beta AnFA(III)$ 의 차는 0.3이고 따라서 $\log \beta AnFA(III)$ 는 6.09이다.

혼합 펠빅종에 대한 단계적 형성 상수는 휴믹종과 같다고 가정하였으며 문헌에서 취하였고 〈표 2〉에 나타내었다.

펠빅산에 흡착되지 않는 화학종은 3가 악티나이드 수산화물, 탄산염, 자유 이온이다.

3가 악티나이드 수산화물[3], 탄산염[32]의 이온 강도가 0.1M인 경우의 안정화 상수는 염화물에 대한 고유 이온 반응 이론(specific ion interaction theory)으로 이온 강도 0.02M에서 구해지며 다음과 같다.

$$\log \beta AnOH^{2+} = 6.03 \pm 0.09$$

$$\log \beta An(OH)^{2+} = 11.72 \pm 0.2$$

$$\log \beta AnCO_3^{+} = 7.25 \pm 0.7$$

$$\log \beta An(CO)_{32} = 10.38 \pm 0.24$$

〈그림 2〉의 종특성화 계산의 결과는 펠빅산의 중요성을 보여준다.

환경의 범위에서 계산을 수행하면

약 70%의 3가 악티나이드 이온이 펄빅산과 결합됨을 보여주는데 이는 환경 내에서의 관찰과도 일치한다.

토양 복구 전략 분석

ORNL에서의 3가 악티나이드 이온과 펄빅산의 반응에 대한 열역학적 묘사는 반응 결과 나타난 화학종과 여러 착물 형성 작용제를 이용한 토양 복구 계획의 분석을 가능케 한다.

토양 복구의 목표는 수용액 내 3가 악티나이드 이온의 농도를 10CFR20에서 규정한 방출 한도(^{241}Am)limit = 2.42×10^{-14} mol/l, ^{244}Cm limit = 1.52×10^{-15} mol/l 이하로 만드는 것이다.

각각의 토양 복구 계획에서 토양 복구 리간드에 의해 착물 형성된 양은 제외된 것으로 가정하였다.

따라서, 토양 복구 목표는 화학종의 농도를 제한치 이하로 감소시키는 데 필요한 토양 복구 리간드에 결합되지 않은 리간드의 농도를 결정하는 것이다.

연구된 토양 복구 전략은 펄빅산에 결합된 3가 악티나이드 이온의 분리, 탄산염에 의한 착물 형성, EDTA에 의한 착물 형성, catechol based ion specific resin에 의한 흡착, desferrioxamine B에 의한 착물 형성 등이 있다.

우선 결과로 나타난 화학종을 관찰해보면, 물에서 펄빅산을 제거하면 3

가 악티나이드 이온의 약 70%가 제거됨을 알 수 있다.

이는 3가 악티나이드와 펄빅산의 착물이 음이온임과 복합물의 크기가 큼을 이용하여 수행될 수 있었다.

그러나 잔류 3가 악티나이드 이온의 농도는 6×10^{-14} mol/l이며 이는 제한치 이상이다.

평형 상태를 펄빅종으로 옮기고 추출량을 증가시키기 위해 휴믹 물질이 도입될 수도 있다.

적절한 토양 복구 결과를 얻는 데 필요한 펄빅산의 농도는 $(\text{FA(III)}) = 2 \times 10^{-4}$ mol/l로 계산되는데 이는 실제 농도의 100배이다.

그러나, 만약 리간드가 도입되면, 더 큰 안정화 상수 또는 용통성 때문에 효과를 거둘 것이다.

탄산염은 CO₂의 부분 압력이나 알칼리도를 증가시킴으로써 도입할 수 있기 때문에 토양 복구에 유용하게 쓸 수 있는 착물 형성 반응제이다.

탄산염의 장점은 특성을 잘 규명지을 수 있는 안정한 복합물을 만드는 것이다.

탄산염 화학종은 흡착이나 침전에 의해 수용액 상태에서 제거될 수 있다.

탄산염이 3가 악티나이드 이온을 착물 형성시키는 능력은 <그림 3>에 있다.

^{244}Cm 제한치에 만족하는 값을 얻기 위해 0.2 M 부근에서의 탄산염 농도가 필요하다.

필요한 탄산염의 농도를 얻기 위해서는 극히 높은 CO₂의 부분압력 (100 atmospheres 이상)이 필요하다.

EDTA는 금속 이온 착물 형성시 아주 유용한 리간드이다.

일반적으로 리간드는 금속 이온의 착물 형성, 분리, 제거에 이용된다.

EDTA의 금속 이온에 대한 착물 형성과 거동에 관련된 많은 자료가 있다.

계산을 위한 양성자 첨가 상수는 $\text{p}K_{a1}=2.17$, $\text{p}K_{a2}=2.75$, $\text{p}K_{a3}=6.17$, $\text{p}K_{a4}=10.25$ 이고, $\log \beta=17.3 \pm 0.5$ 이다.

<그림 4>에 보여진 것과 같이, 단지 초미세 몰랄 농도가 필요하기 때문에 EDTA는 잠재적으로 유용한 토양 복구 반응제이다.

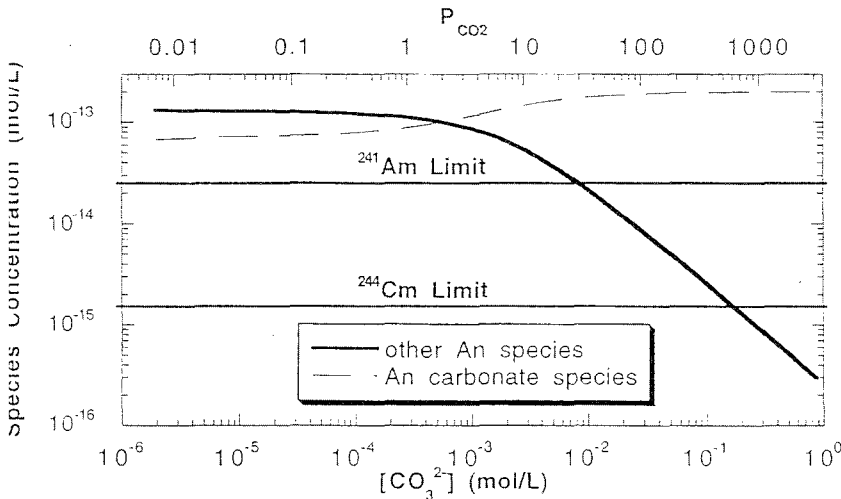
수용액 상태에서 착물을 분리하는 것의 어려움은 EDTA를 토양 복구에 적용할 시 고려해야 한다.

추가로, EDTA는 어떤 화학종에만 국한된 것이 아니고 많은 금속 이온이 착물 형성될 것이다.

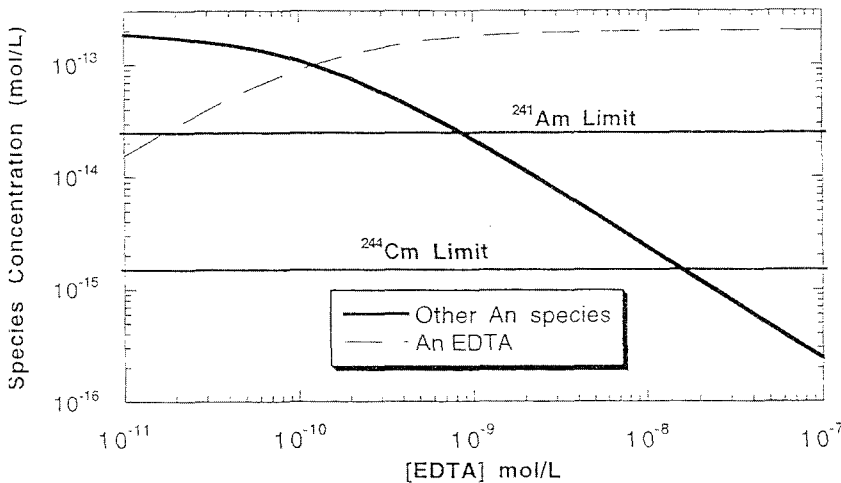
다른 가능한 토양 복구 방법은 ion specific resin과 관련되어 있다.

이온을 선택하는 수지는 일반적으로 쉬운 합성법, 악티나이드 이온의 착물 형성, 다른 조건에서 사용할 때의 용통성 등의 특징을 가진다.

Ion specific resin의 고분자 구조를 보면 특정 금속 이온으로 형성되어 있다.



〈그림 3〉 탄산염 첨가에 의한 3가 악티나이드 이온의 종특성화



〈그림 4〉 EDTA 첨가에 의한 3가 악티나이드 이온의 종특성화

Molecular imprinting 기술은 이 이온을 선택하는 수지를 준비하는 데 유용한 기술이다. 금속 이온 구조 수지는 페놀 작용

기와 특정 형상에 대한 공동을 포함 한다. 분석된 8-hydroxyquinoline catechol resin의 안정화 상수는 초

기 평가를 $\log \beta \approx 1.5$ 로 하고 금속이온 중화 모델 데이터를 이용하여 구하였다.

이 낮은 상수는 수지의 선택성, 환경에 대한 고려로 보상된다.

〈그림 5〉의 계산 결과로부터 용인할 수 있는 토양복구 효과를 얻기 위해서는 상당한 수치층이 필요함을 알 수 있다.

더 높은 착물 형성 상수를 갖는 특정 수지의 개발을 위해서는 더 많은 연구가 필요하다.

Siderophore desferrioxamine(DFO) B는 환경에서 사용 가능한 수용성 금속이 적기 때문에 미생물로 합성한 착물 형성 반응제이다.

Siderophore DFO는 세 개의 hydroxamic acid 작용기를 가지고 있다.

이 작용기는 강한 산소이온을 포함하고 있어 악티나이드 이온 같은 Lewis acid와 강한 결합을 하여 상당히 높은 안정화 상수를 가진다.

DFO를 분석하면 이 리간드의 유용성을 알 수 있을 뿐 아니라, DFO가 siderophore이기 때문에 생물학적 토양 복구의 가능성을 볼 수 있다.

〈그림 6〉의 speciation 결과는 DFO가 목표지역에서 상당한 양의 3가 악티나이드 이온을 착물 형성할 수 있음을 보여준다.

Siderophore desferrioxamine(DFO) B는 환경에서 사용 가능한 수용성 금속이 적기 때문에 미생

물로 합성한 착물 형성 반응제이다.

Siderophore DFO는 세 개의 hydroxamic acid 작용기를 가지고 있다.

이 작용기는 강한 산소 이온을 포함하고 있어 악티나이드 이온같은 Lewis acid와 강한 결합을 하여 상당히 높은 안정화 상수를 가진다.

DFO를 분석하면 이 리간드의 유용성을 알 수 있을 뿐 아니라, DFO가 siderophore이기 때문에 생물학적 토양 복구의 가능성을 볼 수 있다.

〈그림 6〉의 종특성화 결과는 DFO가 목표 지역에서 상당한 양의 3가 악티나이드 이온을 착물 형성할 수 있음을 보여준다.

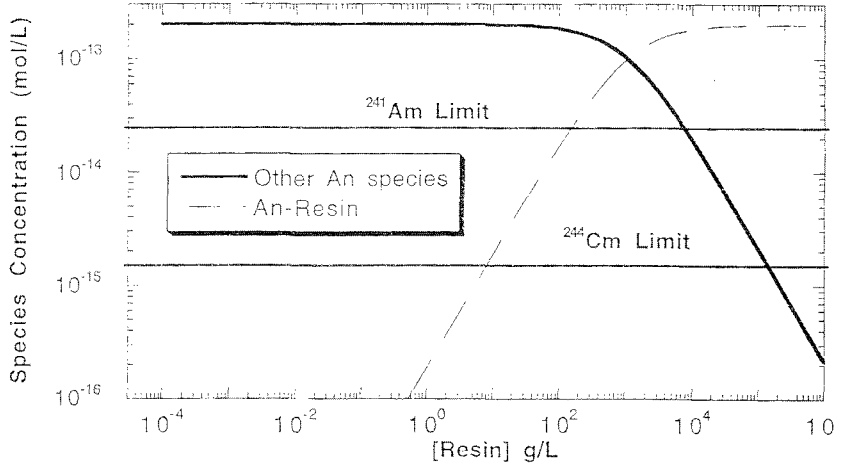
결론

환경 내에서의 3가 악티나이드 이온 거동의 이해, 특히 자연 유기 물질의 역할에 대한 이해는 거동의 모델링과 평가에 필수적이다.

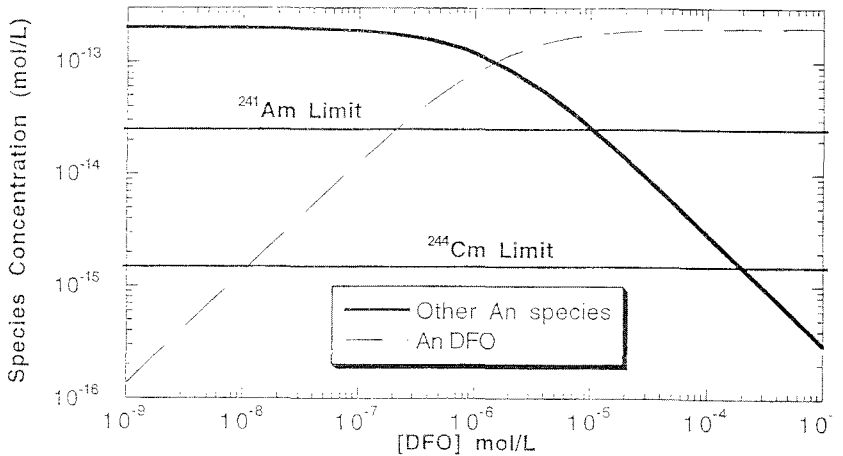
많은 환경 관찰에 의해 휴믹 물질의 중요성을 알 수 있다.

가장 중요한 환경 내의 화학종은 금속 이온, 휴믹 물질과 탄산염 같은 2차 리간드로 구성된 혼합 착물이다. 실험실 내 종특성화 기술은 금속 이온 중화 모델로 휴믹 물질의 안정화 상수 결정에 적합한 데이터를 제공한다.

금속 이온 중화 모델은 3가 악티나이드 이온에 오염된 지역에 잘 적용



〈그림 5〉 8-Hydroxyquinolin Catechol Resin에 의한 3가 악티나이드 이온의 종특성화



〈그림 6〉 DFO 첨가에 의한 3가 악티나이드 이온의 종특성화

되었으며 환경 관찰과 일치하는 종특성화 계산 결과를 얻었다.

이는 악티나이드 오염 지역의 토양 복구 전략을 구하는 데 이용될 수 있

다. ORNL의 부지를 예로 한 계산은 착물 형성 반응물을 이용한 토양 복구 가능성의 분석을 가능케 한다.