

3차원 지하수 유동과 반응성용질이동 모델을 활용한 우라늄 흡착 및 이동에 관한 개념 모델링

최병영¹ · 고용권¹ · 윤성택^{2*} · 김건영¹

¹한국원자력연구원, 대전직할시 유성구 덕진동 150번지

²고려대학교 지구환경과학과, 서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지

Conceptual Modeling on the Adsorption and Transport of Uranium Using 3-D Groundwater Flow and Reactive Transport Models

Byoung-Young Choi¹, Yong-Kwon Koh¹, Seong-Taek Yun^{2*} and Geon-Young Kim¹

¹Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

²Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea

In this study, the speciation, adsorption, and transport of uranium in groundwater environments were simulated using geochemical models. The retarded transport of uranium by adsorption was effectively simulated using 3-D groundwater flow and reactive transport models. The results showed that most uranium was adsorbed (up to 99.5%) in a neutral pH (5.5 < pH < 8) under low pCO₂ (10^{-3.6} atm) condition. Under the higher pCO₂ (10^{-2.5} atm) condition, however, the pH range where most uranium was adsorbed was narrow from 6 to 7. Under very low pCO₂ (10^{-4.5} atm) condition, uranium was mostly adsorbed in the relatively wide pH range between 5.5 and 8.5. In the model including anion complexes, the uranium adsorption decreased by fluoride complex below the pH of 6. The results of this study showed that uranium transport is strongly affected by hydrochemical conditions such as pH, pCO₂, and the kinds and concentrations of anions (Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻). Therefore, geochemical models should be used as an important tool to predict the environmental impacts of uranium and other hazardous compounds in many site investigations.

Key words : transport and adsorption of uranium, groundwater environment, geochemical models, reactive transport models

본 연구에서는 지구화학 모델을 활용하여 지하수 환경에서의 우라늄의 존재 형태, 흡착 및 이동 특성을 조사해 보았다. 흡착에 의한 우라늄의 지연 이동을 효과적으로 묘사하기 위하여 3차원 지하수 유동 모델과 반응성 용질 이동 모델을 활용하였다. 조사 결과, pCO₂ = 10^{-3.6} 조건에서 대부분의 우라늄 흡착(최대 99.5%)은 pH 5.5와 8사이에서 발생하였다. pCO₂가 10^{-2.5}인 경우 우라늄이 대부분 흡착되는 pH 범위는 6에서 7사이로 매우 좁았으며, 반면 pCO₂=10^{-4.5}인 경우에는 흡착되는 pH가 범위가 상대적으로 넓어 pH 5.5에서 8.5사이에서 대부분 흡착되었다. 음이온 화합물을 고려한 경우에는 pH 6 이하에서는 불소착물의 형성에 의해 우라늄 흡착이 감소하였다. 본 연구를 통하여, 우라늄 이동이 pH, pCO₂ 및 음이온의 종류와 농도 등 지하수의 지화학적 조건에 의해 상당히 영향을 받을 수 있었다. 향후 여러 부지 조사 및 평가와 관련하여 우라늄 및 기타 유해성 화합물의 환경 영향을 예측하는데 있어 지구화학 모델이 중요한 도구로 활용되어야 할 것이다.

주요어 : 우라늄 이동 및 흡착, 지하수 환경, 지화학 모델, 반응성 용질 이동 모델링

1. 서 언

우라늄은 인간 및 생태계에 유해한 영향을 미치는

독성 원소로 널리 알려져 있으며, 채광, 제련, 방사성 폐기물, 핵연료 가공 등 다양한 기원에 의해 생태계로 유입되고 지하수의 유동경로를 따라 이동한다(Morrison

*Corresponding author: styun@korea.ac.kr

and Cahn, 1991; Riely *et al.*, 1992; Abdelouas *et al.*, 1999). 따라서 지하수계 내에서의 우라늄의 이동과 운명을 예측하는 것은 인간의 건강과 생태계 위해성의 평가는 물론 핵폐기물 매립지의 안전성을 평가 및 관리하는 측면에서 매우 중요한 일이다. 우라늄의 용질 이동은 지하수의 화학 조건과 함께 착화합물 형성, 흡착, 침전, 산화/환원 반응 등에 의해 큰 영향을 받는다. 환원환경에서 우라늄은 U(IV) 형태로 존재하며 이동성이 적은 불용성 고체상으로 침전한다(Langmuir, 1997). 반면, 산화환경에서는 U(VI) 형태로 존재하며, 주로 용해성이 큰 수산화 착화합물(hydroxide complex) 및 탄산염 착화합물(carbonate complex)을 형성함으로써 우라늄의 용해도(solubility)와 이동도(mobility)를 증가시킨다(Waite *et al.*, 1994; Langmuir, 1997). 하지만 U(VI)의 운송은 광물 표면에서의 흡착에 의해 제한되는 것으로 알려져 있다(Waite *et al.*, 1994; Turner *et al.*, 1996; Prikryl *et al.*, 2001; Barnett *et al.*, 2002; Davis *et al.*, 2004; Katsoyiannis *et al.*, 2006). U(VI) 흡착은 지하수의 지구화학적 특성, 특히 pH에 대하여 매우 의존적이며 아울러 다양한 이산화탄소 분압, 우라늄 농도, 착물을 형성하는 리간드 등에 의해서도 민감한 것으로 알려져 있다(Grambow *et al.*, 1996; Pabalan and Turner, 1997; Davis *et al.*, 2006; Katsoyiannis *et al.*, 2006).

우라늄 흡착에 의해 발생하는 우라늄의 이동 지연(retardation)을 설명하기 위해 최근까지 분배계수(constant K_d)를 사용하여 왔다(Brady and Bethke, 2000; Agüero, 2005; Payne and Airely, 2006). 하지만 분배계수에 기반한 우라늄의 용질이동 모델의 문제점이 지적되고 있는데, 그 이유는 분배계수를 활용하는 경우 흡착에 가장 큰 영향을 주는 흡착제의 조성과 시간적/공간적으로 변화하는 지하수의 지구화학 조건을 반영하지 못하기 때문이다(Kohler *et al.*, 1996; Davis *et al.*, 1998; Zachara *et al.*, 2007). 이에 반하여, 열역학 자료를 바탕으로 하는 표면 흡착 모델(surface adsorption model)에서는 분배계수 모델과는 대조적으로 다양한 지하수의 화학조건 변화를 반영하여 흡착 반응을 설명할 수 있다.

이에 본 연구에서는 다양한 지구화학 조건에서의 지하수계 내에서의 우라늄 흡착을 모사하는데 있어 표면 흡착 모델의 유용성을 검토하고자, 지구화학 모델인 PHREEQC(Parkhurst and Appelo, 2001)를 이용하여 우라늄의 이동과 운명에 관한 모사(simulation)를 수행하였다. 또한 위의 결과를 바탕으로 3차원 지하수 유

동과 반응성용질이동 모델이 조합된 PHAST(PHREEQC And HST3D; Parkhurst *et al.*, 2004)를 활용하여 가상 대수층 조건에서의 흡착에 의한 우라늄의 농도 변화를 시공간적으로 예측하였다. 본 연구 결과는 다양한 지하수의 지구화학 조건에서 우라늄의 농도 변화를 정밀하게 예측하는데 있어 지구화학 모델링 기법이 매우 유용하게 활용될 수 있음을 보여준다. 나아가 지구화학 모델링 기법을 통하여 독성 금속원소의 이동과 거동에 관한 예측이 가능하므로, 위해성 평가, 오염 정화 평가, 폐기물 매립지의 안전성 평가 등에 핵심적으로 사용될 수 있음을 제시하고 있다.

2. 연구 방법

2.1. 모델 코드

본 연구에 사용된 지구화학 모델은 잘 알려진 PHREEQC와 PHAST이다. PHREEQC(Parkhurst and Appelo, 2001)는 다성분 지구화학 모델로서 이온종, 이온 교환, 반응 속도, 표면 흡착, 일차원 반응성 용질 이동 등을 모사하는데 폭넓게 활용된다. PHAST는 3차원의 포화대에서 지하수 유동과 다성분 반응성 용질 이동을 모사할 수 있는 코드로서, 지구화학 반응은 PHREEQC를 이용하여 계산하며 지하수 이동 및 용질 이동은 HST3D(Kipp, 1997)를 이용하여 계산한다. 따라서 본 연구에서의 입력 자료는 PHREEQC를 이용해 작성되었으며, 지하수 유동 모델은 PHAST의 그래픽 사용자 인터페이스 버전인 GoPhast(Winston, 2006)를 사용하여 작성되었다.

2.2. PHREEQC를 이용한 우라늄의 흡착 모델링

본 연구에서는 U(VI)의 흡착과 이동을 조절하는 중요한 광물로서 철산화물(iron oxides) 중 페리하이드라이트(ferrihydrite)를 선택하였다. 지하수 환경에서 우라늄의 이동은 철산화물에 의한 U(VI)의 흡착 모델로 잘 설명되는 것으로 알려져 있다(Waite *et al.*, 1994; Wazne *et al.*, 2003; Katsoyiannis *et al.*, 2006). 페리하이드라이트의 분자량과 표면적은 각각 잘 알려진 값인 89 g/mol 와 600 m²/g을 사용하였다(Dzombak and Morel, 1990). 표면 흡착 반응을 모사하기 위하여 확산 이중층 모델(diffuse double layer model)을 사용하였으며, 흡착 사이트는 일반적으로 사용되는 “강한 흡착 사이트”와 “약한 흡착 사이트”로 나누어 표현하였다(Dzombak and Morel, 1990; Waite *et al.*, 1994). 이들 흡착 사이트의 농도는 Waite *et al.*(1990)에 의해 제시된 값,

Table 1. Thermodynamic database used for calculation of chemical species and surface complexation

Reactions changing the speciation of U(VI)	log K	Source
$H_2O + UO_2^{2+} = UO_2OH^+ + H^+$	5.25	1
$2H_2O + UO_2^{2+} = UO_2(OH)_2 + 2H^+$	-12.15	1
$3H_2O + UO_2^{2+} = UO_2(OH)_3^- + 3H^+$	-20.25	1
$4H_2O + UO_2^{2+} = UO_2(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-32.40	1
$5H_2O + 3UO_2^{2+} = (UO_2)_3(OH)_5^+ + 5H^+$	-15.55	1
$7H_2O + 4UO_2^{2+} = (UO_2)_4(OH)_7^+ + 7H^+$	-21.9	1
$H_2O + 2UO_2^{2+} = (UO_2)_2OH^{3+} + H^+$	-2.7	1
$4H_2O + 3UO_2^{2+} = (UO_2)_3(OH)_4^{2+} + 4H^+$	-11.9	1
$CO_3^{2-} + UO_2^{2+} = UO_2CO_3$	9.94	1
$2CO_3^{2-} + UO_2^{2+} = UO_2(CO_3)_2^{2-}$	16.61	1
$3CO_3^{2-} + UO_2^{2+} = UO_2(CO_3)_3^4$	21.84	1
$CO_3^{2-} + 3H_2O + 2UO_2^{2+} = (UO_2)_2CO_3(OH)_3^- + 3H^+$	-0.86	1
$6CO_3^{2-} + 3UO_2^{2+} = (UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$	54	1
$CO_3^{2-} + 3H_2O + 3UO_2^{2+} = (UO_2)_3O(OH)_2(HCO_3)^+ + 3H^+$	0.66	1
$6CO_3^{2-} + 12H_2O + 11UO_2^{2+} = (UO_2)_{11}(CO_3)_6(OH)_{12}^{2-} + 12H^+$	36.43	1
$3CO_3^{2-} + 2Ca^{2+} + UO_2^{2+} = Ca_2UO_2(CO_3)_3$	30.7	1
$Ca^{2+} + UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} = CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$	27.18	2
$Mg^{2+} + UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} = MgUO_2(CO_3)_3^{2-}$	26.11	2
$SO_4^{2-} + UO_2^{2+} = UO_2SO_4$	3.15	3
$2SO_4^{2-} + UO_2^{2+} = UO_2(SO_4)_2^{2-}$	4.14	3
$UO_2^{2+} + Cl^- = UO_2Cl^+$	0.22	3
$UO_2^{2+} + F^- = UO_2F^+$	5.105	3
$UO_2^{2+} + 2F^- = UO_2F_2$	8.92	3
$UO_2^{2+} + 3F^- = UO_2F_3^-$	11.364	3
$UO_2^{2+} + 4F^- = UO_2F_4^{2-}$	12.607	3
Reactions of the surface complexation of U(VI)	log K	Source
$2>Fe_wOH + UO_2^{2+} = (>Fe_wO)_2UO_2^0 + 2H^+$	-6.28	4
$2>Fe_sOH + UO_2^{2+} = (>Fe_sO)_2UO_2^0 + 2H^+$	-2.57	4
$2>Fe_wOH + UO_2^{2+} = (>Fe_wO)_2UO_2CO_3^{2-} + 4H^+$	-16.43	4
$2>Fe_sOH + UO_2^{2+} = (>Fe_sO)_2UO_2CO_3^{2-} + 4H^+$	-12.34	4

>Fe_s and Fe_w denote the strong sites and the weak sites of Fe, respectively.

Source: 1 = Guillaumont and Mompean(2003), 2 = Dong and Brooks(2006), 3 = Allison *et al.*(1991), 4 = Barnett *et al.*(2002)

즉 “강한 흡착 사이트”는 0.00184 moles/Fe, “약한 흡착 사이트”는 0.875 moles/Fe로 사용하였다. 대수층 내 페리하이드라이트의 양은 0.1 g/L로 가정하였다.

우라늄과 관련된 이온종과 흡착에 관한 열역학 자료는 기존 문헌들과 MINTEQA2(Allison *et al.*, 1991)의 자료를 활용하였는데, 본 모델에 사용된 우라늄 관련 열역학 자료는 Table 1에 정리하였다. 한편, 본 모델에 사용된 지하수 성분은 실제 한국원자력연구원의 지하연구시설인 KURT(KAERI Underground Research Tunnel) 내에서 채취 분석된 것으로서 Table 2에 제시한 바와 같다. KURT의 지하 지질은 주로 중생대 화강암으로 구성되어 있으며, 지하수의 pH는 8.49로 알칼리성을, pe는 5.3, pCO₂는 10^{-3.6}atm으로 대기 조건과 유사하였다. 용존 우라늄의 농도는 임의로 10⁻⁶ mol/L로 하였다.

흡착 모델링에서는 pH 변화, pCO₂ 변화, 음이온(Cl⁻, SO₄²⁻, F⁻)에 의한 흡착 변화를 조사하였고, 동시

Table 2. Initial groundwater composition used in this study

pH	8.49
pe	5.3
Temperature (°C)	25
pCO ₂	10 ^{-3.6}
Component	mol/L
Ca	5.2×10 ⁻⁴
C	1.3×10 ⁻³
Si	3.7×10 ⁻⁴
K	1.4×10 ⁻⁵
Mg	9.9×10 ⁻⁵
Na	3.9×10 ⁻⁴
Cl	7.4×10 ⁻⁵
SO ₄	7.2×10 ⁻⁵
NO ₃	1.8×10 ⁻⁴
F	1.3×10 ⁻⁴
U	1.0×10 ⁻⁶

에 우라늄 이온종의 분포(speciation)를 고찰하였다. 모델링 순서는 다음과 같다.

우선 Table 2의 지하수 성분에서 pCO₂는 고정하고

pH만 3에서 10까지 변화시키면서 pH 변화에 따른 흡착 변화를 모사하였다. 이때는 우라늄 착물을 형성하는 음이온에 관한 열역학 자료(Table 1)를 사용하지 않아 음이온 영향은 배제하였다.

위의 모델을 기본으로 pCO_2 를 $10^{-4.5}$ atm에서 $10^{-2.5}$ atm까지 변화시키면서 pCO_2 변화에 따른 흡착 변화를 모사하였다. 에서와 마찬가지로 음이온에 의한 착물 형성은 배제하였다.

마지막으로 위 모델에 음이온 형성과 관련된 열역학 자료를 추가하여 음이온이 우라늄 흡착에 미치는 영향을 모사하였다.

2.3. PHAST를 활용한 우라늄의 반응성 용질 이동 모델링

지하수 유동을 모사하기 위한 가상의 대수층은 GoPhast(Winston, 2006)에 제시되어 있는 해안에 인접한 대수층(Biscayne Bay Aquifer) 예제를 기반으로 설정하였다. PHAST는 유한 차분(finite difference) 방식으로서 대수층의 공간 분포를 나타내기 위하여 격자

(grid)를 사용한다. 본 연구에서 설정한 대수층 특성과 모델 영역은 각각 Fig. 1 및 Fig. 2와 같은바, 모델 우측은 해수와 인접하고 있다. 모델의 크기는 지리정보시스템의 좌표를 사용하여 나타내었으며, 모델 격자의 수는 가로와 세로 30×33 개로 설정하였다(Fig. 2). 대수층의 최하부 심도는 해수면에서 최소 -78 m에서 최대 -42 m로 분포하였으며(Fig. 1), 대수층의 초기 지하수위 분포는 해발 0~2.7 m의 범위로 설정하였다(Fig. 1). 대수층의 투수량계수(transmissivity)는 Fig. 1과 같이 $0.1 \sim 79.6 \text{ m}^2/\text{day}$ 의 범위 내에서 해안과 인접한 지역이 내륙보다 높은 경향을 갖도록 분포시켰다. 대수층의 수평 수리전도도(m/day)는 수식 $T = bK$ (T: 투수량 계수, b: 대수층 두께, K: 수리전도도)를 이용하여 계산하였으며, 대수층의 두께는 초기 지하수위에서 대수층의 최하부 심도를 빼어 구하였다. 수직 수리전도도는 수평 수리전도도의 1/10로 하여 이방성 대수층으로 설정하였다.

모델 경계 조건과 관련하여, 모델 우측의 해수와 인접하는 영역에서는 수두(specific head)는 해수면과 같

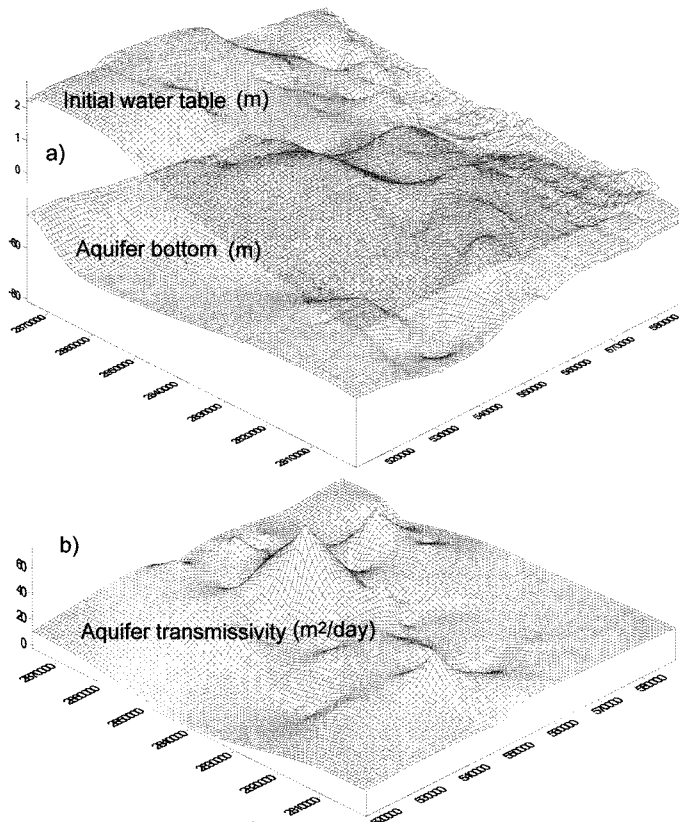


Fig. 1. Aquifer characteristics and modeled area in this study.

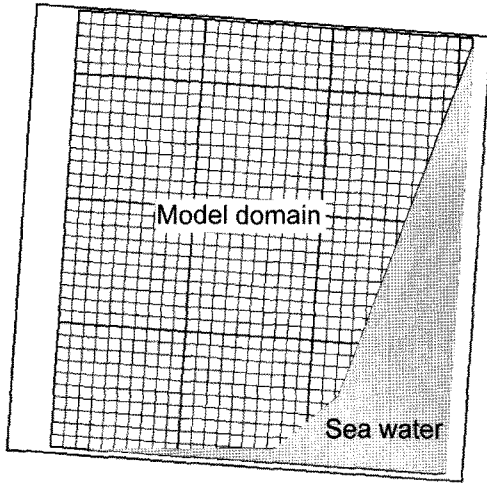


Fig. 2. Model domains in this study.

Table 3. Physicochemical composition of recharging water used in this study

pH	4.6
pe	4
Temperature (°C)	25
Equilibrium pCO ₂	10 ^{-1.5}

은 0 m로 설정하였으며, 그 외의 모델 외곽은 무흐름 경계(no flow boundary)로 설정하였다. 모델 최상부 층은 지하수 충진을 고려하여 유동 경계 (flux boundary)로 설정하였는데 0.1 m/year의 일괄적인 충진률을 부여하였다.

대수층의 초기 지하수 화학 조건(성분)은 Table 2에 제시된 것과 같으며, Table 1에 제시된 표면 흡착 반응과 평형을 이루고 있는 것으로 설정하였다. 대수층 유입수는 강우 형태로 유동 경계를 통해 유입되는 것으로 하였으며, 토양층의 pCO₂ 값(10^{-1.5}atm)과 평형을 이루도록 하였다(Table 3). 본 모델의 총 모사 시간은 1년이었다.

3. 결과 및 토의

3.1. 표면 흡착 모델링

3.1.1. pH 변화에 따른 흡착 변화

연구 방법에서 언급한 모사 순서에 따라 초기 지하수 조건(pCO₂ = 10^{-3.6} atm)에서 pH만 변화시키면서 우라늄의 흡착 변화를 모사하였다. 자연 상태에서 지하수의 pH 범위는 매우 다양하기 때문에 pH는 3에서 10까지 변화시키며 모사하였다. 우라늄의 흡착과 주요 화학종에 대한 모사 결과는 Fig. 3에 제시하였다. 그림

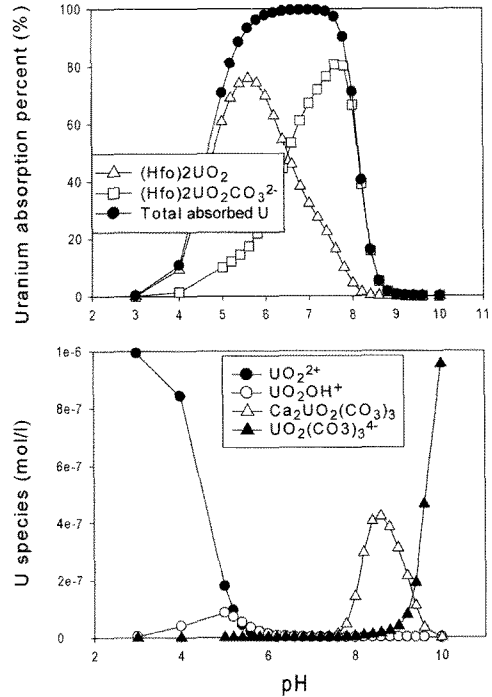


Fig. 3. (a) Adsorption of uranium in groundwater as a function of pH under pCO₂ = 10^{-3.6} atm, and (b) major chemical species of uranium.

에서 보는 것과 같이, 우라늄의 흡착은 pH 5.5에서 8 사이에서 대부분이 발생하고 있으며, 최고 99.5%의 우라늄이 흡착에 의해 제거됨을 알 수 있다. pH 5.5 이하와 pH 8 이상에서는 우라늄의 흡착은 급격히 감소한다. 이는 철산화물(페리히드라이트)의 영점전하(point of zero charge)인 pH 7.6(Wazne *et al.*, 2003)에 비하여 낮은 pH에서는 철산화물은 양(+)의 표면 전하를, 높은 pH에서는 음(-)의 표면 전하를 갖기 때문이다. 이러한 결과는 우라늄의 주요 화학종의 분포(변화)에서도 확인할 수 있다. 즉, pH 5.8 이하에서 대부분의 우라늄은 양이온인 우라닐 이온(UO₂²⁺)으로 존재하며, pH 8 이상에서는 주로 음이온인 UO₂(CO₃)₃⁴⁻의 형태로 존재한다.

3.1.2. pCO₂ 변화에 따른 흡착 변화

pH 변화에 따른 흡착 특성 변화를 바탕으로 지하수 내의 탄산염 화학종이 우라늄 흡착에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 지하수의 pCO₂ 값도 대기압 조건에 비하여 높거나 낮은 매우 다양한 값들을 보여준다. 이에, 본 모델에서는 초기 지하수의 pCO₂ 값인 10^{-3.6} atm에 비해 높은 값으로 10^{-2.5} atm을, 낮은 값으로 10^{-4.5} atm을 설정하여 모사하였다. 모델 결과(Fig. 4)를 보면, 우

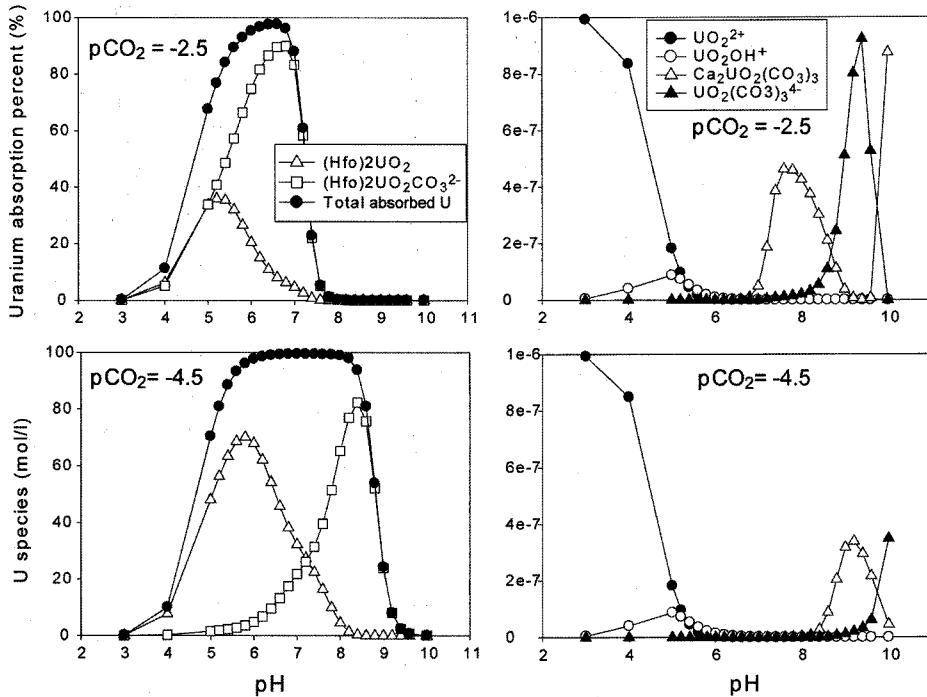


Fig. 4. Adsorption of different uranium species in groundwater under different pCO_2 and pH.

라늄의 흡착은 지하수의 pCO_2 에 의해 크게 영향을 받을 수 있다. pCO_2 가 $10^{-2.5}$ atm인 경우, 우라늄이 대부분 흡착되는 pH 범위는 6에서 7사이로 매우 좁으며 pH 7 이상에서는 우라늄 흡착이 급격히 감소한다. pCO_2 가 상대적으로 낮은 $10^{-4.5}$ atm인 경우에는 우라늄 흡착이 발생하는 pH 범위는 상대적으로 넓어져 pH 5.5로부터 8.5 사이에서 대부분이 흡착되고 있다. 따라서 pCO_2 변화에 따라 우라늄 흡착은 pH가 높은 영역에서 더 크게 영향을 받을 수 있음을 보여주고 있다. 이는 pCO_2 가 높을수록 높은 pH 환경에서 우라늄이 탄산염 종과 매우 강한 착화합물(complex)을 형성하기 때문이다. 이러한 경향은 우라늄 이온종의 존재 형태 변화에서도 잘 보여지는데, pCO_2 가 $10^{-2.5}$ atm인 경우 pH가 높은 영역에서는 우라늄-탄산염 착화합물의 농도가 대부분을 차지하는 반면, pCO_2 가 $10^{-4.5}$ atm인 경우 이들 탄산염 착화합물의 농도는 상대적으로 낮음을 볼 수 있다. pCO_2 는 우라늄 흡착에 영향을 미치는 주요 인자 중 하나로서 우라늄-탄산염 착화합물의 형성은 우라늄 흡착을 감소시키는 것으로 잘 알려져 있다(Hsi and Langmuir, 1985; Waite *et al.*, 1994).

3.1.3. 음이온에 의한 흡착 변화

음이온이 우라늄 흡착에 미치는 영향을 모사하기 위

하여, 우라늄과 착화합물을 형성하는 음이온들(Cl, SO_4^{2-} , F)과의 반응에 관한 열역학 자료를 초기 지하수 조건에 추가하고 모델링을 수행하였다. 모델링 결과, pH 6 이상에서 우라늄 흡착은 음이온 화합물을 고려하지 않은 초기 지하수 조건에서와 동일한 결과를 보여주었다(Fig. 5). 하지만 pH 6 이하에서는 음이온 화합물을 고려하는 경우에 우라늄 흡착은 초기 지하수 조건의 결과에 비해 감소함을 알 수 있다. 이는 음이온을 고려하였을 때는 초기 지하수 조건의 경우와는 다르게 UO_2OH^+ 가 형성되지 않고 주로 불소와의 착화합물인 UO_2F^+ 를 고농도로 형성하기 때문인 것으로 보인다.

3.2. 반응성 물질 이동 모델링

흡착과 관련된 운송 모델링에서 분배 계수는 시간적/공간적으로 변화하는 지하수 지구화학 조건에서는 적용에 한계가 있음을 앞서 언급하였다. 아울러, 위의 표면 흡착 모델 결과는 다양한 지구화학 조건에 따라 우라늄의 흡착이 강하게 영향을 받을 수 있음을 보여주었다. 따라서 본 모델에서는 우라늄의 표면 흡착 모델과 지하수 유동 모델을 이용하여 우라늄의 시간적/공간적 거동을 예측하는데 있어 지구화학 모델의 적용성을 제시하고자 하였다. 모델링의 결과들은 Fig. 6으로부터 Fig.

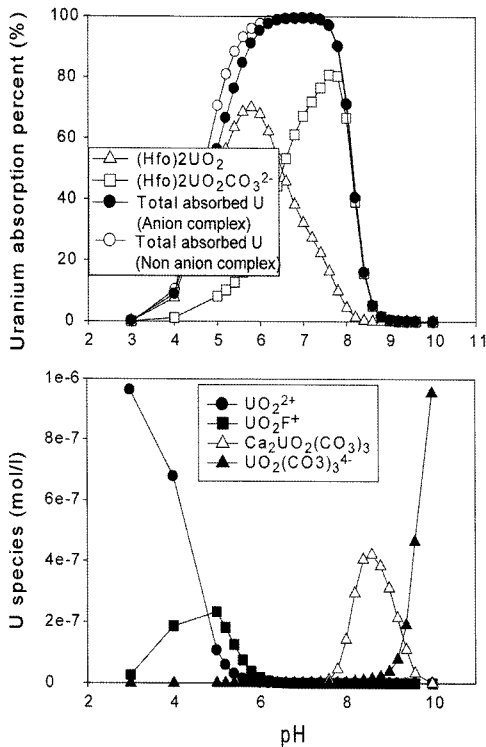


Fig. 5. Adsorption and speciation of uranium in groundwater as a function of pH. The effects of anions in groundwater are shown.

9에 걸쳐 2차원 평면의 그림으로 제시되어 있다. 실제 본 연구에서 수행된 모델 도메인 및 모사 결과는 모두 3차원이지만, 강우 충진에 의해 수반되는 pH와 pCO₂의 변화는 평면에 가까운 지하수면을 따라 발생하며 또한 이들 변화에 의한 용존 우라늄의 농도 변화 역시 지하수면 근처에서 뚜렷하게 발생하기 때문에 모사 결과는 공간적인 변화를 가장 잘 표현할 수 있도록 2차원 평면으로 나타내었음을 명기한다.

모델링 결과 중 Fig. 6은 시간에 따른 지하수 수위의 변화를 나타낸다. 전 대수층 지역에 걸쳐 -0.1m/day의 강우 충진이 발생하기 때문에 시간이 지남에 따라 지하수 수위는 점차 증가하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 7은 시간에 따른 지하수의 pH 변화를 보여주고 있다. 유입수의 pCO₂는 10^{-1.5}atm으로 높기 때문에 pH는 약 4.6으로서 매우 낮으며, 따라서 이러한 강우의 유입이 발생하면서 전체 대수층의 pH는 점차 감소하고 있음을 볼 수 있다. 특히 대수층의 pH 감소는 해안에 인접한 곳에서부터 내륙 쪽으로 갈수록 큰데, 이는 Fig. 8에서 보이는 것과 같이 해안과 인접한 곳에서 수직 흐름 속도가 빠르기 때문에 유입수 영향이 크기 때문이다. Fig. 9는 대수층 지하수의 pCO₂의 변화를 보여주고 있다. 약 200일이 경과한 후 pCO₂의 변화가 뚜렷이 나타나게 된다. 또한, 유입수의 pCO₂ 값이 높기 때문에 시간이 지남에 따라 전체 대수층에

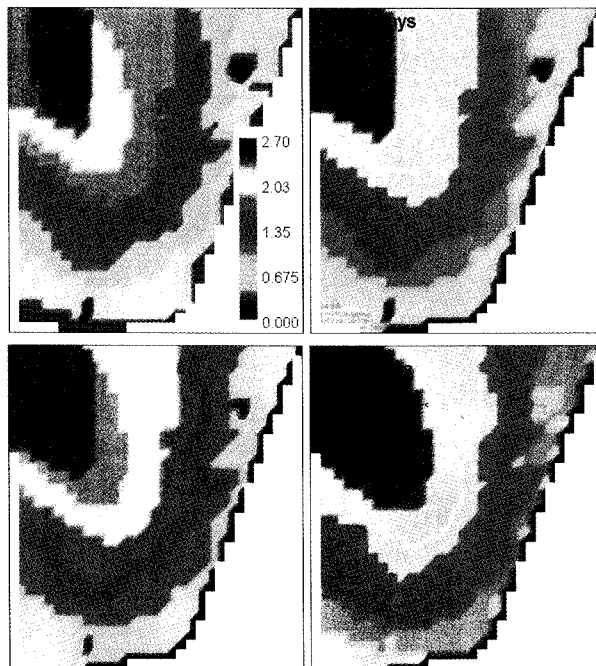


Fig. 6. The variation of water table (m) as a function of simulated time.

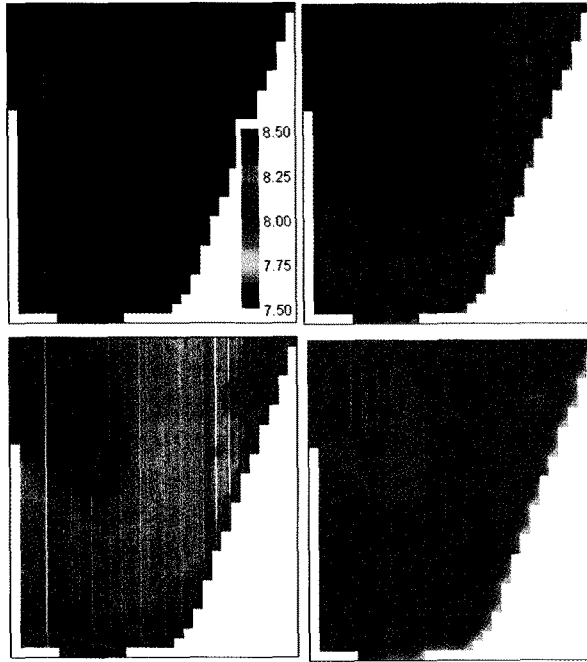


Fig. 7. The variation of groundwater pH as a function of simulated time.

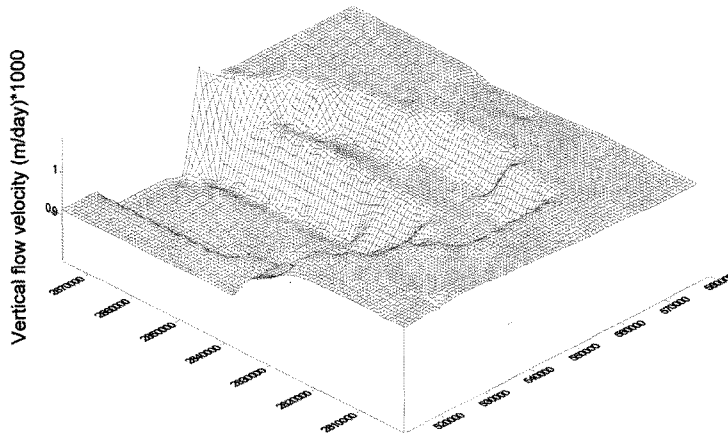


Fig. 8. Distribution of the vertical flow velocity of groundwater at the model surface in this study.

걸쳐 pCO_2 값이 서서히 증가하게 된다.

Fig. 10은 지하수 중의 우라늄의 농도 변화를 보여 준다. 우라늄 농도는 흡착 반응에 의하여 대수층에서 감소하게 됨을 보여준다. 우라늄의 농도 변화는 200일이 경과한 이후에는 지하수의 pH가 8 이하로 감소하는 부분에서 약간 감소하기 시작하며, 365일이 경과해야만 흡착에 의하여 뚜렷이 감소하게 된다. 하지만 우라늄의 농도 감소분은 약 $3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 로서 매우 적다. 앞서 기술한 흡착 모델링의 결과와 결부지어 이 경향

을 해석해 보면, 지하수의 pH는 지속적으로 감소하여 우라늄 흡착을 유도할 것으로 예상할 수 있지만, 충전과 더불어 증가한 pCO_2 가 작물 형성을 유도함으로써 오히려 흡착을 감소시키는 효과가 일어나기 때문이다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 3차원 지하수 유동 모델과 반응성 용질 이동 모델을 이용하여 다양한 지하수의 지구화학

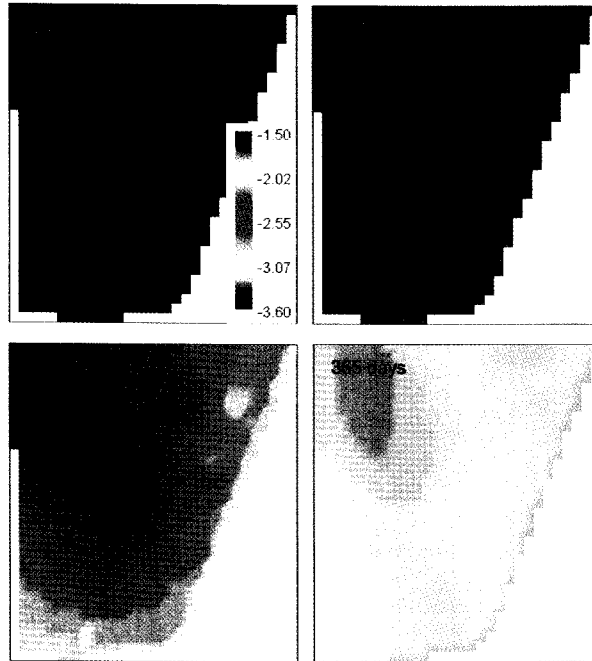


Fig. 9. The variation of groundwater pCO_2 as a function of simulated time.

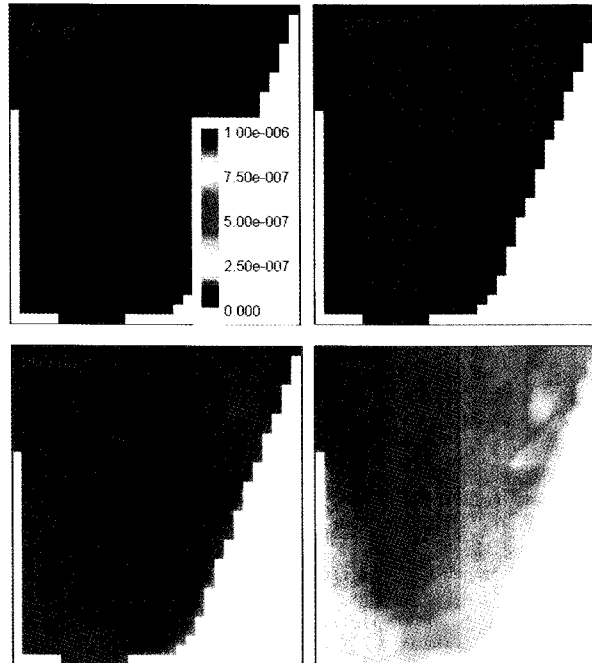


Fig. 10. The variation of dissolved uranium concentrations in groundwater as a function of simulated time.

조건에서의 우라늄의 흡착 거동 특성을 모사해 보았다. 본 모델링 결과, 지하수의 다양한 pH 및 pCO_2 , 그리고 음이온의 존재(종류와 농도)가 우라늄 흡착에 큰 영

향을 줌을 확인하였다. 대기압과 유사한 pCO_2 조건에서는 우라늄의 흡착은 대부분 pH 5.5에서 8 사이에서 일어난다. 대기압 조건에 비해 pCO_2 가 점차 증가하게

되면 우라늄이 흡착되는 pH 범위는 감소하며, 반대로 pCO_2 가 감소하게 되면 흡착 pH 범위는 증가한다. 음이온의 존재는 지하수의 pH가 중성 이하인 경우 우라늄의 흡착에 영향을 미치게 되며, 특히 불소는 우라늄과 안정한 착화합물을 형성함으로써 우라늄의 흡착을 감소시키는 역할을 한다. 결국, 본 연구 결과는 지하수의 다양한 지구화학 조건이 우라늄 흡착에 지대한 영향을 미침을 보여 준다.

흡착에 의한 핵종의 이동 지연을 설명하는데 흔히 사용되어온 분배계수를 단순 활용한 용질이동모델링은 실제 지하수 환경에서 시공간적으로 변화하는 지구화학 조건을 효과적으로 반영할 수 없다. 이에 반하여, 본 연구 결과는 지구화학 모델이 시/공간적으로 다양한 지구화학 조건에서의 우라늄(및 기타 금속)의 이동 및 거동을 평가하고 예측하는데 있어 보다 훌륭한 도구로 활용될 수 있음을 보여준다. 앞으로 핵폐기물 처분 뿐 아니라 지하수 정화 등의 여러 분야에서 지구화학 모델링 기법이 폭넓게 활용되기를 기대한다.

사 사

본 연구는 고려대학교 천부지권환경연구실 및 제1저자에 대한 원자력연구원의 지원에 의하여 수행되었다. 본 논문에 대하여 유익한 심사 의견을 제시하여준 지질자원연구원 고정석 박사님과 익명의 심사위원께 감사사를 표한다.

참고문헌

- Abdelouas, A., Lutze, W. and Nuttall, H.E. (1999) Uranium contamination in the subsurface: characterization and remediation. In: Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment, Review in Mineralogy Series, Mineralogical Society of America, Vol. 38, p. 433-473.
- Agüero, A. (2005) Performance assessment model development and parameter acquisition for analysis of the transport of natural radionuclides in a Mediterranean watershed. *Sci. Total Environ.*, v. 348, p. 32-50.
- Allison, J.D., Brown, D.S. and Novo-Gradac, K.J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2: A geochemical assessment model for environmental systems, Version 3.0 Manual. US Environmental Protection Agency EPA/600/3-91/021.
- Barnett, M.O., Jardine, P.M. and Brooks, S.C. (2002) U(VI) adsorption to heterogeneous subsurface media: application of a surface complexation model. *Environ. Sci. Technol.*, v. 36, p. 937-942.
- Brady, P.V. and Bethke, C.M. (2000) Beyond the K_d approach. *Ground Water*, v. 38, p. 321-322.
- Davis, J.A., Coston, J.A., Kent, D.B. and Fuller, C.C. (1998) Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 2820-2828.
- Davis, J.A., Meece, D.E., Kohler, M. and Curtis, G.P. (2004) Approaches to surface complexation modeling of uranium(VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 68, p. 3621-3641.
- Davis, J.A., Curtis, G.P., Wilkins, M.J., Kohler, M., Fox, P., Naftz, D.L. and Lloyd, J.R. (2006) Processes affecting transport of uranium in a suboxic aquifer. *Phys. Chem. Earth*, v. 31, p. 548-555.
- Dong, W. and Brooks, S.C. (2006) Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) using anion exchange method. *Environ. Sci. Technol.*, v. 40, p. 4689-4695.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M. (1990) Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxides. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Guillaumont, R. and Mompean, F.J. (2003) Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium, Chemical Thermodynamics 2, Elsevier, Amsterdam.
- Granbow, B., Smailos, E., Geckels, H., Muller, R. and Hentschel, H. (1996) Sorption and reduction of uranium(VI) on iron corrosion products under reducing saline conditions. *Radiochim. Acta*, v. 74, p. 149-154.
- Hsi, C.D. and Langmuir, D. (1985) Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 49, p. 1931-1941.
- Katsoyiannis, I.A., Althoff, H.W., Bartel, H. and Jekel, M. (2006) The effect of groundwater composition on uranium(VI) sorption onto bacteriogenic iron oxides. *Water Res.*, v. 40, p. 3646-3652.
- Kipp, K.L. (1997) Guide to the revised heat and solute transport simulator HST3D - Version 2. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 97-4157.
- Kohler, M., Curtis, G.P., Kent, D.B. and Davis, J.A. (1996) Experimental investigation and modeling of uranium(VI) transport under variable chemical conditions. *Water Resour. Res.*, v. 32, p. 3539-3551.
- Langmuir, D. (1997) Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, NJ.
- Morrison, S.J. and Cahn, L.S. (1991) Mineralogical residence of alpha-emitting contamination and implications for mobilization from uranium mill tailings. *Jour. Contam. Hydrol.*, v. 8, p. 1-21.
- Pabalan, R.T. and Turner, D.R. (1997) Uranium(6+) sorption on montmorillonite: experimental and surface complexation modeling study. *Aquatic Geochem.*, v. 2, p. 203-226.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (2001) User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Water-Resources Investigations Reports, pp. 99-4259.
- Parkhurst, D.L., Kipp, K.L., Engesgaard, P. and Charlton, S.R. (2004) PHAST - A program for simulating

- ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. US Geological Survey Techniques and Methods 6-A8.
- Payne, T.E. and Airey, P.L. (2006) Radionuclide migration at the Koongarra uranium deposit, Northern Australia-Lessons from the Alligator Rivers analogue project. *Phys. Chem. Earth*, v. 31, p. 572-586.
- Prikryl, J.D., Jain, A., Turner, D.R. and Pabalan, R.T. (2001) Uranium sorption behavior on silicate mineral mixtures. *Jour. Contam. Hydrol.*, v. 47, p. 241-253.
- Riley, R.G., Zachara, J.M. and Wobber, F.J. (1992) Chemical contaminants of DOE lands and selection of contaminant mixtures for subsurface science research. Report DOE/ER-0547T. U.S. Department of Energy.
- Turner, G.D., Zachara, J.M., McKinley, J.P. and Smith, S.C. (1996) Surface-charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 60, p. 3399-3414.
- Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A. and Xu, N. (1994) Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 5465-5478.
- Wazne, M., Korfiatis, G.P. and Meng, X. (2003) Carbonate effects on hexavalent uranium adsorption by iron oxyhydroxides. *Environ. Sci. Technol.*, v. 37, p. 3619-3624.
- Winston, R.B. (2006) GoPhast: A graphical user interface for PHAST. US Geological Survey Techniques and Methods 6-A20.
- Zachara, J., Kelly, S., Brown, C., Liu, C., Christensen, J., McKinley, J., Davis, J.A., Serne, J., Dresel, E. and Um, W. (2007) A site-wide perspective on uranium geochemistry at the Hanford site. Pacific Northwest National Laboratory Richland, PNNL-17031.

2008년 9월 1일 원고접수, 2008년 12월 8일 게재승인.