

Solubilities and Major Species of Selenium and Technetium in the KURT Groundwater Conditions

KURT 지하수 조건에서 셀레늄과 테크네튬의 용해도 및 주요 화학종

Seung Soo Kim¹⁾, Je Ho Min, Min Hoon Baik and Gye Nam Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, 989-111 Daedeok-Daero, Yuseong-Gu, Daejeon

김승수¹⁾, 민제호, 백민훈, 김계남

*한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111

(Received November 21, 2011 / Received February 08, 2012 / Approved February 09, 2012)

Abstract

The long-lived fission products ^{79}Se and ^{99}Tc have been considered as the major concern nuclides for the disposal of radioactive waste because of their high solubilities and the existence of anionic species in natural water. In this study, the solubilities of $\text{FeSe}_2(\text{s})$ and $\text{TcO}_2(\text{s})$, known as respective Solubility Limiting Solid Phase (SLSP) of selenium and technetium, were measured in the KURT (KAERI Underground Research Tunnel) groundwater under various pH and redox conditions. And their solubilities and major species were also calculated using geochemical codes under conditions similar to experimental solutions. Experimental results and calculation for FeSe_2 show that the solubility of selenium was found to be below 1×10^{-6} mol/L under the condition of pH 8~9.5 and $E_h = -0.3 \sim -0.4$ V while the dominant species was identified as HSe^- . For TcO_2 , the solubility of technetium was found to be $5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol/L in the solutions of pH 6~9.5 and $E_h < -0.1$ V, while the dominant species was $\text{TcO}(\text{OH})_2$. However, when the E_h of the solution is -0.35 V, $\text{TcO}(\text{OH})_3^-$ and TcO_4^- are calculated as the dominant species at pH 10.5~12 and pH > 12, respectively.

Key words : Selenium, Technetium, Solubility, Species, Groundwater

요약

장수명 핵분열생성물인 ^{79}Se 와 ^{99}Tc 는 자연수 중에서 용해도가 클 뿐더러 음이온으로 존재하여 방사성폐기물 처분장에서 주요 관심핵종들로 고려되고 있다. 본 연구에서는 KURT 지하수의 다양한 pH와 산화-환원 조건에서 셀레늄과 테크네튬의 Solubility Limiting Solid Phase (SLSP)로 알려진 FeSe_2 와 TcO_2 의 용해도를 측정하였다. 또한, 지화학코드를 이용하여 실험과 유사조건에서 이들의 용해도와 주요 화학종을 계산하였다. 실험 및 계산으로부터 pH 8~9.5와 $E_h = -0.3 \sim -0.4$ V 조건에서 FeSe_2 의 용해도는 1×10^{-6} mol/L 이하이며, 주 용해 화학종은 HSe^- 로 판단된다. TcO_2 의 경우는 pH 6~9.5와 $E_h < -0.1$ V 영역에서 용해도와 주 용해 화학종이 각각 $5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol/L와 $\text{TcO}(\text{OH})_2$ 로 나타났지만, $E_h = -0.35$ V 조건에서는 주 용해

1) Corresponding Author. E-mail : nsskim@kaeri.re.kr

화학종이 pH가 10.5~12와 12이상에서 각각 $TcO(OH)_3^-$ 와 TcO_4^- 로 계산되었다.

중심단어 : 셀레늄, 테크네튬, 용해도, 화학종, 지하수

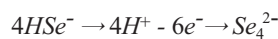
I. 서론

핵분열생성물 중 ^{79}Se 와 ^{99}Tc 는 반감기가 각각 3.6×10^5 , 2.1×10^5 년으로 장수명 핵종이다. 이들 원소는 자연수 중에서 용해도가 클 뿐더러 지하수 환경에서 음이온으로 존재하여 처분장 주변 암석에 잘 흡착하지 않을 것으로 예상되어, 방사성폐기물 처분장에서 주요 관심핵종들로 고려되고 있다[1, 2].

셀레늄은 환원조건에서 $Se(IV)$, $Se(0)$, $Se(-II)$ 로 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러나 일반 화강암심부지하조건 ($pH=8.5 \sim 9.5$, $Eh \leq -0.35$ V)을 고려할 경우, $Se(IV)$ 의 양은 미미할 뿐더러 철 부식물에도 쉽게 흡착하는 것으로 알려져 있다[3, 4]. 한편, $Se(cr)$ 는 환원조건에서의 증류수에 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mol/L 정도 용해되는 것으로 발표되었다[5]. $Se(cr)$ 이 환원조건에서 지하수를 만나면 아래 반응식과 같이 hydrogen selenide (HSe^-)로 용해된다[6].



생성된 HSe^- 는 염기성 용액에서 아래 식과 같이 polyselenide (Se_4^{2-})를 형성할 수 있는데, 이 Se_4^{2-} 는 음이온으로 처분장의 암반이나 벤토나이트에 흡착되기 어렵다[5].



고준위폐기물 처분장에서 셀레늄의 용해도를 좌우하는 고체상 (Solubility Limiting Solid Phase, SLSP)으로는 $Se(cr)$, $FeSe_2$, $FeSe$ 등이 예상되는데, 특히 $FeSe_2$ 가 많이 고려되고 있다[7, 8]. 이 경우 셀레늄과 철의 화합물은 지하수 중의 철이나 처분용기로부터 유출된 철 이온과의 반응을 고려한 것이다.

테크네튬은 자연수 중에서 TcO_4^- 로 존재하는데, 이 TcO_4^- 는 환원성 지하수에서 $Tc(IV)$ 로 환원될 수 있다. $Tc(IV)$ 는 용해도가 낮고, 주변 매질과 흡착되기 쉬워 처분장에서 이동성이 낮을 수도 있다. 심부지하 처분조건에서 테크네튬의 SLSP로는 TcO_2 가 알려져 있다[9, 10].

본 연구에서는 KAERI Underground Research Tunnel (KURT) 지하수에 환원제를 첨가하여 산화환원 전위를 조절한 상태에서 $FeSe_2$, TcO_2 의 용해도를 각각 측정하였다. 또한,

실험과 유사한 조건에서 지화학코드를 이용하여 용해도를 계산하였으며, 문헌값과도 상호 비교하였다. 또한, 이 지화학코드를 이용하여 셀레늄과 테크네튬의 용해되어 있는 화학종도 계산하였다.

II. 실험 및 계산

가. 시약 및 장비

셀레늄의 용해도 측정을 위하여 $FeSe_2$ 를 다음과 같이 합성하였다[11].

① $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Na_2SeO_3 , hydrazine hydrate ($N_2H_4 \cdot H_2O$)의 농도가 각각 0.075, 0.075, 1.5 mol/L이 되도록 혼합하여 증류수 40 mL에 교반하면서 녹인다.

② 이 혼합액을 100 mL 테프론 코팅된 스테인리스 autoclave 병에 넣고, 140°C에서 12시간동안 반응시킨다.

③ 용기를 식혀 생성된 검정색 생성물 $FeSe_2$ 를 증류수와 에탄올로 서너 차례 세척한 후, 50°C 진공오븐에서 6시간 이상 건조시킨다.

④ 건조된 $FeSe_2$ 의 일부를 X-ray Diffractometer (XRD, Bruker, D5000)로 확인하였으며 (Fig. 1), 글러브박스(M.O. Tech, 국산)에 보관하였다.

TcO_2 의 용해도를 측정하기 위하여 Eckert & Ziegler Isotope Products로부터 구매한 ammonium pertechnetate를 아래 순서와 같이 아연분말로 환원시켜 TcO_2 를 제조하였다[12].

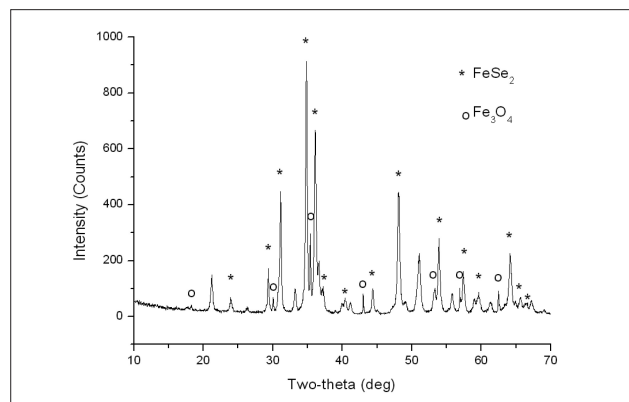


Fig. 1. XRD pattern of synthesized $FeSe_2$.

① 유리병에 증류수 15 mL와 고순도 염산 2~3 mL를 넣고 용액을 40℃로 유지한다.

② 용액에 약 8 mg의 테크네튬에 해당하는 ammonium pertechnetate를 넣는다.

③ 용액온도를 40℃로 유지한 상태에서 아연분말을 수 mg 첨가한다.

④ 모든 아연이 반응한 다음, 진한 암모니아수를 가하여 용액의 pH를 5.5~6.0으로 조절한다. 만약, pH가 6.0보다 높으면 아연수산화물 침전이 형성된다.

⑤ 검정색의 수화된 TcO₂가 생성된다.

⑥ 40℃로 용액을 20분간 유지시켜 검정색 분말을 충분히 생성시킨다.

⑦ 3000 rpm으로 5분간 원심분리한 다음, 상등액을 버린다.

⑧ 검정색 분말을 글러브박스에서 건조시킨다.

실험에 사용한 지하수는 KURT DB-1 시추공에서 지하 약 200 m 깊이의 지하수를 패커시스템을 사용하여 채취하였다. 지하수 보관용기로는 20 L 테프론 코팅된 스테인리스 용기를 사용하였으며, 지하수 채취 전에 용기 내부를 고순도 (>99.999%) 질소로 10분 이상 흘려주었고, 질소로 충전된 상태에서 지하수를 포집하였다. 사용한 KURT 지하수의 조성을 Table 1에 나타내었는데, 주로 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS, Perkin-Elmer, Elan 6100)와 Ion Chromatography (IC, Dionex사 DX-500)를 사용하여 분석하였다. 채취한 지하수는 냉장보관하였다.

용액중 셀레늄의 농도는 ICP-MS로, 테크네튬의 선량은 Liquid Scintillation Counter (LSC, Packard, Tri-Carb 2770TR/SL)로 측정하였다.

나. 용해도 측정 실험

KURT 지하수의 산화환원 전위를 조절하기 위하여 KURT 지하수 30 mL에 환원제인 hydrazine의 농도가 10, 1.0, 0.1

Table 1. Composition of KURT groundwater.

Element	Concentration (mg/L)	Element	Concentration (mg/L)
Na	19.9	Sr	5.8x10 ⁻⁴
K	0.6	Al	3.7x10 ⁻²
Ca	13.9	W	8.6x10 ⁻³
Mg	1.5	Fe	2.0x10 ⁻²
CO ₃ + HCO ₃	83	Ba	8.0x10 ⁻²
Cl	2.1	Mo	6.0x10 ⁻²
SO ₄	18.8	B	7.0x10 ⁻⁴
NO ₃	0.2	Zn	1.5x10 ⁻²
F	3.8	Li	2.4x10 ⁻²
Si	18.8	Cu	3.0x10 ⁻³
Mn	1.3x10 ⁻²		
pH	8.1	Eh	-200 mV

mmol/L 되도록 1 mol/L hydrazine 용액을 첨가한 후, 이들 용액 각각에 0.2 g의 FeSe₂를 넣고 상온(약 20℃)에서 용해도 실험을 실시하였다. 12, 26, 35일 경과한 다음, 상등액을 채취하여 공극크기 0.22 μm polyethersulfone (PES) 필터로 여과하였으며, 이들 중 몇 용액은 NMWL (Nominal Molecular Weight Unit) 1000의 ultrafiltration membrane (Millipore, PES)로 여과하였다. 처분조건에서 테크네튬 농도 예측을 위해서는 FeSe₂ 대신에 0.015 g의 TcO₂를 넣고 동일한 방법으로 시도하였다. 여과된 시료용액은 시료용기벽에 테크네튬의 흡착을 막기 위하여 고순도 질산 20 μL를 적가한 후 분석하였다.

다. 지화학코드를 이용한 용해도 및 화학종 계산

실험과 유사한 pH와 Eh값을 갖는 KURT 지하수 조건에서 PHREEQC와 MINTEQA 지화학코드를 사용하여 셀레늄과 테크네튬의 용해도와 주요 용해 화학종을 계산하였다. 또한, 심부지하수의 산화환원 전위를 Eh=-0.35 V로 고정시킨 상태에서 pH 및 핵종 농도에 따른 주요 화학종의 분포를 Visual MINTEQA 코드로 계산하였다. 계산에 사용된 셀레늄과 테크네튬의 반응식 및 평형상수를 각각 Table 2와 Table 3에 나타내

Table 2. Reactions and equilibrium constants of selenium used for the calculation of solubility and major species.

Reaction	log Ka
Se ²⁺ + H ⁺ = HSe ⁻	14.9
2Se ²⁺ = Se ₂ ²⁺ + 2e ⁻	25.32
3Se ²⁺ = Se ₃ ²⁺ + 4e ⁻	49.966
HSe ⁻ + 4H ₂ O = SeO ₄ ²⁻ + 9H ⁺ + 8e ⁻	-81.13
HSe ⁻ + H ⁺ = H ₂ Se(aq)	3.8
4HSe ⁻ = Se ₄ ²⁺ + 4H ⁺ + 6e ⁻	14.4
HSe ⁻ + 3H ₂ O = SeO ₃ ²⁻ + 7H ⁺ + 6e ⁻	-45.64
H ₂ Se + 3H ₂ O = H ₂ SeO ₃ + 6H ⁺ + 6e ⁻	-46.2
SeO ₃ ²⁻ + H ⁺ = HSeO ₃ ⁻	8.36
SeO ₃ ²⁻ + H ₂ O = SeO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻	-27.49
SeO ₃ ²⁻ + 2H ⁺ = H ₂ SeO ₃	11.24
SeO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ = H ₂ SeO ₄	-0.21
HSeO ₄ ⁻ = SeO ₄ ²⁻ + H ⁺	-1.75
H ₂ SeO ₃ = HSeO ₃ ⁻ + H ⁺	-2.64
H ₂ SeO ₃ + H ₂ O = HSeO ₄ ⁻ + 3H ⁺ + 2e ⁻	-37.3
2HSe ⁻ + Fe ²⁺ = FeSe ₂ (s) + 2H ⁺ + 2e ⁻	16.8

^aAll data refer to a standard state (298, 15 K, 0.1 MPa and ionic strength= 0).

Table 3. Reactions and equilibrium constants of technetium used for the calculation of solubility and major species.

Reaction	log Ka
TcO(OH) ₂ + H ⁺ = H ₂ O + TcO(OH) ⁺	2.5
TcO(OH) ₂ + 2H ⁺ = TcO ₂ ⁺ + 2H ₂ O	3.87
TcO ₂ ⁺ + 3H ₂ O = 3H ⁺ + TcO(OH) ₃ ⁻	-14.9
TcO ₂ ⁺ + CO ₃ ²⁻ + H ₂ O = TcCO ₃ (OH) ₂	15.25
TcO ₂ ⁺ + CO ₃ ²⁻ + 2H ₂ O = TcCO ₃ (OH) ₂ ⁻ + H ⁺	6.95
TcO ₂ ⁺ + 3H ₂ O = TcO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 3e ⁻	-33.43
TcO ₂ · 1,6H ₂ O(s) + 2H ⁺ = TcO ₂ ⁺ + 2,6H ₂ O	4.4

^aAll data refer to a standard state (298, 15 K, 0.1 MPa and ionic strength= 0).

었는데, 이 데이터는 OECD/NEA[9, 13], Nagra/PSI[14], JAEA[15], 그리고 SKB[6] 보고서들에서 수집하였다. 모든 용해도 및 화학종은 25°C 조건에서 계산하였다.

III. 결과 및 토의

가. 셀레늄

Hydrazine을 이용하여 KURT 지하수의 산화환원 전위를 조절한 용액에 FeSe₂를 넣고 실험한 용해도 실험결과를 Table 4에 수록하였다. 또한, 실험과 유사한 pH, Eh 조건에서 PHREEQC와 MINTEQ 지화학코드를 사용하여 계산한 용해도 및 주 용해 화학종, 그리고 문헌에 발표된 셀레늄의 용해도 자료도 이 표에 추가하였다. 예상대로 두 코드로 계산한 용해도와 화학종은 매우 유사하게 나타났다.

당 실험실에서 -0.3 V 용액에 FeSe₂를 넣고 12, 26, 35일 경과한 후 공극크기 0.22 μm 필터로 여과한 셀레늄의 농도는 각각 6x10⁻⁸, 1x10⁻⁷, 1.1x10⁻⁷ mol/L로 측정되었다. 이 값들은 지화학코드로 계산한 값에 비하여 100~1000배 더 높게 나타났다. 그러나 이러한 용해도 차이는 Table 4에서 보는 바와 같이 외국의 유사한 조성을 갖는 지하수에서도 발견되었다. 이러한 현상은 셀레늄의 용해도가 산화환원전위에 매우 민감하므로 실험조건에 따라 큰 값 차이를 나타내는 것으로 생각된다. SKB-CEN에서는 FeSe가 산화

에 매우 민감하므로 정밀한 세척이 필요하다고 주장하였다 [16]. 실제로 산화분위기, 즉 대기중에서 측정된 셀레늄의 농도를 외국의 경우 'high'로 표시하였다. 당 실험실에서 대기와 접한 KURT지하수에 7일간 FeSe₂ 분말을 넣고 여과하여 얻은 결과는 1.5x10⁻³ mol/L로 높게 나타났다. 따라서 실측값, 계산값과 문헌값을 비교해 볼 때, pH가 7~10이고, Eh값이 -0.3 V 부근의 환원 지하수에서 FeSe₂의 용해도는 대체로 1x10⁻⁷ mol/L (보수적으로는 1x10⁻⁶ mol/L) 이하의 값을 갖는 반면, 산화조건에서는 1x10⁻³ mol/L 이상의 값을 갖는 것으로 판단된다. 지화학코드로 계산한 값에서 pH 9.9와 9.5의 경우, Eh의 값이 -0.28~-0.4 V 영역에서 Eh의 값이 소량 감소함에 따라 용해도가 증가하였다. 이러한 현상은 이 Eh 영역에서 용해도를 좌우하는 주 용해 화학종인 HSe⁻가 되기 위해서는 전자를 받아들여 Se(-II)를 형성해야 하므로, Eh의 값이 소량 낮은 용액에서 HSe⁻의 농도가 증가하기도 하는 것으로 생각된다. 또한, pH가 12 이상의 강염기 용액에서는 1x10⁻⁶ mol/L 이상으로 용해도가 증가하는 것으로 보고되고 있다[17]. 철이 없는 증류수에서 검정색 Se(cr)을 이용하여 용해도를 측정한 결과는 pH 8.7, Eh=-0.43 V에서 1.5x10⁻⁷ mol/L의 셀레늄 농도를 얻었다.

KURT 지하수 조성 및 Eh=-0.35 V 조건에서 pH에 따라 셀레늄의 화학종을 계산한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 지하수에는 철이 약 4x10⁻⁷ mol/L 용해되어 있는데, Eh=-0.35 V 조건에서는 철이온이 Fe(II)로 존재할 것이다. 이 Fe(II)은 셀레늄 이온과 만나면 난용성 FeSe₂를 형성한다. Fig. 2(a)에서 Se₄²⁻는 철 농도가 셀레늄 농도에 비해 낮아 FeSe₂를 형성하고 남은 셀레늄으로 인해 계산된 것이다. 하지만 Fig. 2(b)와 Fig. 2(c)와 같이 4x10⁻⁷ mol/L 이하의 셀레늄 농도에서는 모든 셀레늄이 알칼리 영역에서 Se₄²⁻가 형성되지 않고 FeSe₂를 형성하였다. 실제 자연수나 지하수 중 셀레늄의 농도가 10⁻⁸ mol/L 이하로 매우 낮을뿐더러[18], 처분장에서도 셀레늄의 농도가 낮을 것으로 예상된다. 또한, 방사성폐기물 처분장에서 처분용기의 부식에 의해 철의 농도는 매우 높을 것이다. 따라서 용해도 실험 및 화학종 계산에 사용한 Fe-Se 화합물이 처분장에서 셀레늄 농도를 좌우할 것으로 판단된다.

나. 테크네튬

당 실험실에서 hydrazine을 첨가한 지하수에 TcO₂를 넣고 12, 26, 35일 경과한 후, 0.22 μm 필터로 여과한 테크네튬의 농도는 12일 이후 2.5x10⁻⁸~5.0x10⁻⁸ mol/L 영역에서

Table 4. The solubilities of selenium in this study and literatures.

Eh (V)	pH	Solubility (mol/L)	Dominant species	Remarks
-0.28	9.9	1.0x10 ⁻⁷		Experimentally measured values in this study
-0	7.37	1.7x10 ⁻⁴		
+0.4	7.1	1.5x10 ⁻³		
-0.28	9.9	1.7x10 ⁻¹⁰	HSe ⁻	Calculated results by PHREEQC and MINTEQ in this study
-0.34	9.9	1.6x10 ⁻⁹	HSe ⁻	
-0.3	9.5	6.5x10 ⁻¹⁰	HSe ⁻	
-0.4	9.5	3.0x10 ⁻⁸	HSe ⁻	
-0	7.37	4.5x10 ⁻⁷	Se(0)	
Oxidizing		High	SeO ₃ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻	References [7, 17, 19]
-0.28	8	1x10 ⁻¹⁶	HSe ⁻	Reference [19]
-0.28	8.5	5x10 ⁻⁹	HSe ⁻	Reference [17], SLSP ^b = FeSe ₂
-0.3	11.4	1x10 ⁻⁷	HSe ⁻	Reference [17], SLSP ^b = FeSe ₂
-0.18	7.66	1.0x10 ⁻⁸ (6.0x10 ⁻⁷) ^a	HSe ⁻	Reference [8], SLSP ^b = FeSe ₂
-0.23~-0.06	7~8.5	1.0x10 ⁻⁸		Reference [8] (High-salinity groundwater)
-0.35	7.8	4x10 ⁻⁶	HSe ⁻	Reference [8], SLSP ^b = Se(s)
-0.28	8.74	(8.0x10 ⁻⁷) ^a	HSe ⁻	Reference [8], SLSP ^b = FeSe ₂
-0.2	6.9	1.0x10 ⁻⁹	HSe ⁻	Reference [8], SLSP ^b = Fe ₃ Se ₄
-0.3	8.2	3.0x10 ⁻⁸	HSe ⁻	Reference [8], SLSP ^b = Se(s)
-0.25		5x10 ⁻⁸	HSe ⁻	Reference [16], SLSP ^b = FeSe (Boom clay water)

^a Conservative values in parentheses
^b Solubility Limiting Solid Phase

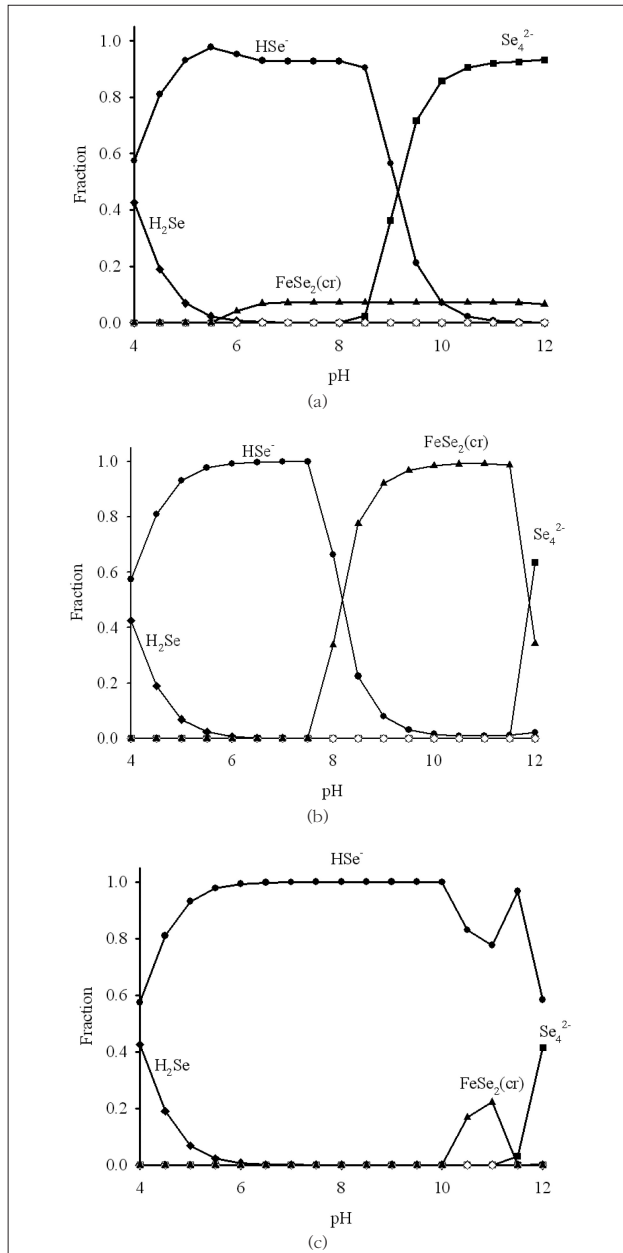


Fig. 2 Major species of selenium in KURT groundwater at Eh = -0.35 V. The species were calculated with a Visual MINTEQ code: (a) $[Se]_{total} = 10^{-5}$ mol/L, (b) $[Se]_{total} = 10^{-7}$ mol/L and (c) $[Se]_{total} = 10^{-9}$ mol/L.

매우 안정된 값을 나타내었다. 환원전위가 Eh = -0.2 ~ -0.4 V 조건에서 얻은 본 실험결과를 Fig. 3에 타문헌값들과 같이 비교하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 중성 및 약염기 영역 (pH 6~9)에서 Eh가 -0.1 V 이하인 용액에서 TcO₂의 용해도는 $5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol/L로 나타났다. TcO₂는 수용액 중에서 TcO₂ · xH₂O로 수화되는데, 최근연구는 x의 값이 약 1.6을 갖는다[6, 9]. 한편, 테크네튬의 용해도는 중성 및 약염기 조건에서 산화환원전위가 Tc(IV)를 유지할 경우, 지하

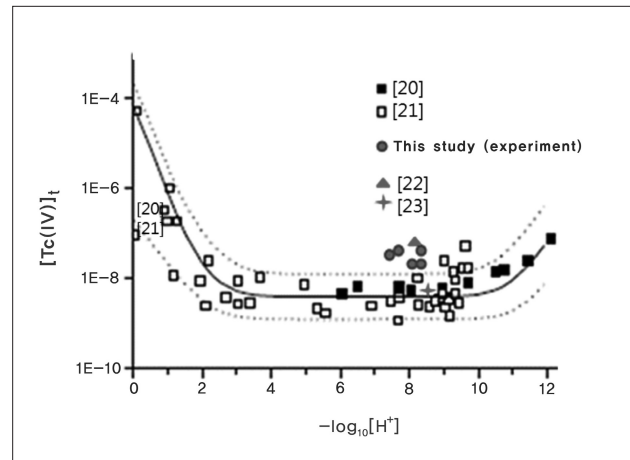


Fig. 3. Solubilities of technetium in the reducing groundwaters.

수의 조성 및 pH의 영향을 크게 받지 않는 것으로 알려져 있다[6].

Visual MINTEQ 코드를 이용하여 Eh = -0.35 V 조건에서 테크네튬의 농도에 따른 용액중 화학종들의 분포와 TcO₂ · 1.6H₂O(s)의 데이터를 이용하여 용해도를 계산한 결과를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림들로부터 KURT와 같이 중성 및 약염기 영역의 pH를 갖는 화강암 지하수의 경우, 주 용해 화학종이 TcO(OH)₂로 예상되며, pH 10.5 이상에서는 TcO(OH)₃로 나타났다. 그러나 용액중 pH가 12 이상의 강염기 용액에서는 TcO₄⁻가 주 용해 화학종으로 나타났는데, 이는 TcO₄⁻가 Tc(IV)로 환원되는 전위가 매우 낮아서 테크네튬이 Tc(VII)로 존재하여 용해도가 증가하는 것으로 알려져 있다[6]. Fig. 5에 나타낸 KURT 지하수에서 계산한 테크네튬의 용해도는 실험치보다 약간 낮았으나, 1 승수 이내에서 일치하였다.

IV. 결론

Eh의 값이 낮은 심부 지하수에서 셀레늄의 주요 거동은 철의 농도에 좌우될 것이며, KURT 지하수 성분에서 FeSe₂의 용해도는 Eh값이 -0.3 V 이하에서 1×10^{-6} mol/L 이하의 값을 갖는 반면, 산화조건에서는 1.0×10^{-3} mol/L 이상으로 판단된다. 환원 조건에서 주 용해 화학종은 HSe⁻로 계산되었다.

pH가 6~9.5 영역인 환원성 화강암지하수에서 TcO₂의 용해도는 $5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-9}$ mol/L로 나타났으며, 이 pH 영역에서 주 용해 화학종이 TcO(OH)₂로 예상되지만, pH 10.5~12와 pH 12 이상에서는 TcO(OH)₃⁻와 TcO₄⁻가 각각 주 용해 화학종으로 나타났다.

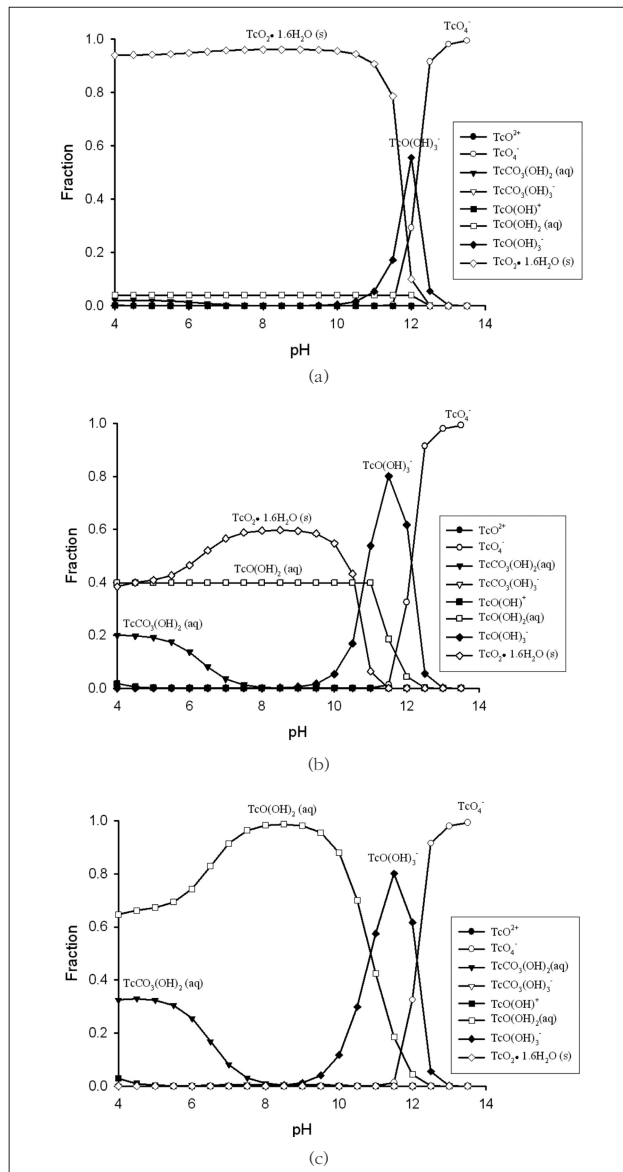


Fig. 4. Major technetium species in the KURT groundwater at Eh=-0.35V. The species were calculated with a Visual MINTEQ code: (a) [Tc]total=10⁻⁷ mol/L, (b) [Tc]total=10⁻⁸ mol/L and (c) [Tc]total=10⁻⁹ mol.

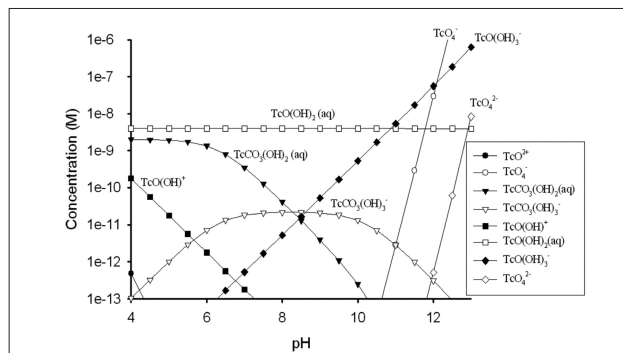


Fig. 5. Major technetium species and solubilities of TeO₂ · 1.6H₂O in KURT groundwater at Eh=-0.35 V.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 원자력중장기 연구의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Min-Hoon Baik, Jae-kwang Lee and Jong-Won Choi, "Research Status on the Radionuclide and Colloid Migration in Underground," Journal of the Korean Radioactive Waste Society, 7(4), pp. 243-253 (2009).
- [2] Y. S. Hwang and C. H. Kang, "The Development of a Safety Assessment Approach and Its Implication on the Advanced Nuclear Fuel Cycle," Nucl. Eng. Technol., 42(1), pp. 37-46 (2010).
- [3] A.C. Scheinost, R. Kirsch, D. Banerjee, A. Fernandez-Martinez, H. Zaenker, H. Funke and L. Charlet, "X-ray Absorption and Photoelectron Spectroscopy Investigation of Selenite Reduction by Fe(II)-bearing Minerals," Contaminant Hydrology, 102, pp. 228-245 (2008).
- [4] M. Rovira, J. Gimenez, M. Martinez, X. Martinez-Llado, J. de Pablo and V. Marti, "Sorption of Selenium(IV) and Selenium(VI) onto Natural Iron Oxides: Goethite and Hematite," J. Hazardous Materials, 150, pp. 279-284 (2007).
- [5] Y. Iida, T. Yamaguchi, T. Tanaka and S. Nakayama, "Solubility of Selenium at High Ionic Strength under Anoxic Conditions," J. Nucl. Sci. Tech., 47(5), pp. 431-438 (2010).
- [6] L. Duro, M. Grivé, E. Cera, C. Domènech and J. Bruno, Update of a Thermodynamic Database for Radionuclides to Assist Solubility Limits Calculation for Performance Assessment, SKB-TR-06-17 (2006).
- [7] P. Toulhoat, "Confinement and Migration of Radionuclides in a Nuclear Waste Deep Repository," Applied Physics, C. R. Physique, 3, pp. 975-986 (2002).
- [8] I. G. McKinley and D. Savage, "Comparison of Solubility Databases Used for HLW Performance

- Assessment," *J. Contaminant Hydrology*, 21, pp. 335–350 (1996).
- [9] J. A. Rard, M. H. Rand, G. Anderegg and H. Wanner, *Chemical Thermodynamics of Technetium*, NEA/OECD, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1999).
- [10] Chang–Woo Lee, Kun–Ho Chung, Young–Hyun Cho, Mun–Ja Kang, Wannoo Lee, Hee–Reyoung Kim and Geun Sik Choi, "Analysis of ^{99}Tc and Its Activity Level in the Korean Soil," *Journal of the Korean Radioactive Waste Society*, 7(1), pp. 25–31 (2009).
- [11] A. Liu, X. Chen, Z. Zhang, Y. Jiang and C. Shi, "Selective Synthesis and Magnetic Properties of FeSe_2 and FeTe_2 Nanocrystallites Obtained Through a Hydrothermal Co–reduction Route," *Solid State Communications*, 138, pp. 538–541 (2006).
- [12] N. J. Pilkington, "The Solubility of Technetium in the Near–Field Environmental of Radioactive Waste Repository," *J. Less–Common Met.*, 161, pp. 203–212 (1990).
- [13] A. Olin, B. Nolang, E. G. Osadchii, L. O. Ohman and E. Rosen, *Chemical Thermodynamics of Selenium*, NEA–TDB, OECD, North Holland Elsevier Science Publishers (2005).
- [14] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F. J. Pearson and T. Thoenen, *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*, Universal Publishers, Florida, USA (2002).
- [15] JAEA tdb, Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC), Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Copyright 2003–2004, DATABASE Version : 011213c2.tdb.
- [16] P. D. Cannière, A. Maes, S. Williams, C. Bruggeman, T. Beauwens, N. Maes and M. Cowper, *Behaviour of Selenium in Boom Clay*, SCK–CEN, Belgium, SCK–CEN–ER–120 (2010).
- [17] M. Mihara, *Radio–Nuclide Migration Databases (RAMDA) for the Safety Assessment of TRU Waste Repositories in Japan*, Japan Atomic Energy Agency, JAEA–review 2006–011 (2006).
- [18] V. Chand and S. Prasad, "Trace Determination and Chemical Speciation of Selenium in Environmental Water Samples Using Catalytic Kinetic Spectrophotometric Method," *J. Hazardous Materials*, 165, pp. 780–788 (2009).
- [19] J. H. Rees, "The Theoretical Derivation of Solubilities of Long–Lived Radionuclides in Disposal," *J. Nucl. Mater.* 130, pp. 336–345 (1985).
- [20] T. E. Eriksen, P. Ndalamba, J. Bruno and M. Caceci, "The Solubility of $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in Neutral to Alkaline Solutions under Constant pCO_2 ," *Radiochim. Acta*, 58/59, pp. 67–70 (1992).
- [21] R. E. Meyer, W. D. Arnold, F. I. Case and G. D. O'Kelley, "Solubilities of Technetium(IV) Oxides," *Radiochimica Acta*, 55, pp. 19–22 (1991).
- [22] T. Vieno and H. Nordman, *Safety Assessment of Spent Fuel Disposal in Hastholmen, Kivetty, Olkiluoto and Romuvaara*, TILA–99, Helsinki, Finland: POSIVA OY, POSIVA 99–07 (1999).
- [23] R. T. Pabalan, D. R. Turner and M. P. Miklas, "Technetium–99 Chemistry in Reducing Groundwaters: Implications for the Performance of a Proposed High–Level Nuclear Waste Repository at Yucca Mountain, Nevada," *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII*, pp. 231–236. Warrendale, Pennsylvania: Materials Research Society (1999).