

# Study on the Interaction of U(VI) Species With Natural Organic Matters in KURT Groundwater

## KURT 지하수의 천연 유기물질과 6가 우라늄 화학종의 상호작용에 관한 연구

Euo Chang Jung\*, Min Hoon Baik, Hye-Ryun Cho, Hee-Kyung Kim, and Wansik Cha

*Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea*

정의창\*, 백민훈, 조혜륜, 김희경, 차완식

*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111*

(Received January 26, 2017 / Revised March 3, 2017 / Approved April 21, 2017)

The interaction of U(VI) (hexavalent uranium) species with natural organic matter (NOM) in KURT (KAERI Underground Research Tunnel) groundwater is investigated using a laser spectroscopic technique. The luminescence spectra of the NOM are observed in the ultraviolet and blue wavelength regions by irradiating a laser beam at 266 nm in groundwater. The luminescence spectra of U(VI) species in groundwater containing uranium concentrations of 0.034-0.788 mg·L<sup>-1</sup> are measured in the green-colored wavelength region. The luminescence characteristics (peak wavelengths and lifetime) of U(VI) in the groundwater agree well with those of Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq) in a standard solution prepared in a laboratory. The luminescence intensities of U(VI) in the groundwater are weaker than those of Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq) in the standard solution at the same uranium concentrations. The luminescence intensities of Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq) in the standard solution mixed with the groundwater are also weaker than those of Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq) in the standard solution at the same uranium concentrations. These results can be ascribed to calcium-U(VI)-carbonate species interacting with NOM and forming non-radiative U(VI) complexes in groundwater.

**Keywords:** Groundwater, Natural organic matter, Uranium-carbonate species, Laser spectroscopy, Luminescence

\*Corresponding Author.

Euo Chang Jung, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: [ecjung@kaeri.re.kr](mailto:ecjung@kaeri.re.kr), Tel: +82-42-868-4737

### ORCID

Euo Chang Jung <http://orcid.org/0000-0002-6442-5791>  
Hye-Ryun Cho <http://orcid.org/0000-0002-1293-6653>  
Wansik Cha <http://orcid.org/0000-0001-6153-1647>

Min Hoon Baik <http://orcid.org/0000-0003-0104-9183>  
Hee-Kyung Kim <http://orcid.org/0000-0001-5840-7194>

KURT(KAERI Underground Research Tunnel) 지하수에 존재하는 천연 유기물질과 6가 우라늄(U(VI))화합종의 상호작용을 레이저 분광학 기술을 이용하여 조사하였다. 지하수 시료에 266 nm 파장의 레이저 빛을 입사시켜 자외선 및 파란색 파장 영역에서 방출되는 천연 유기물질의 발광 스펙트럼을 관측하였다. 0.034-0.788 mg·L<sup>-1</sup> 농도 범위의 우라늄이 함유된 지하수에서는 녹색 파장 영역에서 방출되는 U(VI) 화합종의 발광 스펙트럼을 측정하였다. 지하수에 함유된 U(VI) 화합종의 발광 특성(피크 파장 및 발광 수명)이 실험실에서 제조한 표준용액에 함유된 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq)의 발광 특성과 매우 유사하다는 것을 확인하였다. 지하수에 존재하는 U(VI) 화합종의 발광 세기는 표준용액에 함유된 같은 농도의 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq)의 발광 세기에 비해 약하다. 표준용액의 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq)를 천연 유기물질이 함유된 지하수에 섞었을 때에도 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq)의 발광 세기가 감소한다. 이러한 현상의 원인을 지하수의 천연 유기물질과 Ca-U(VI)-탄산염 화합종의 상호작용으로 인해 비발광성 U(VI) 착물이 형성되기 때문인 것으로 설명하였다.

중심단어: 지하수, 천연 유기물질, 우라늄-탄산염 화합종, 레이저 분광학, 발광

## 1. 서론

지하수에서 착물(complex) 형성 반응은 지하수 흐름을 따라 퍼져나가는 방사성 원소의 이동 특성에 영향을 미치기 때문에 고준위방사성폐기물 처분장의 안전성을 예측하기 위해 관심을 가져야 하는 연구 분야이다[1,2]. 악티나이드를 비롯한 방사성 원소는 지하수에 존재하는 천연 유기물질(natural organic matter, NOM)과 상호작용하여 착물을 형성할 수 있다[3,4]. 단백질, 지질(lipid), 탄수화물, 아미노산, 지방산, humic acid, HA) 등이 대표적인 천연 유기물질이다[3]. 중성 pH 조건의 지하수 환경에서는 미세입자 상태로 부유물을 이루는 humic acid에 방사성 원소가 흡착될 수도 있다[5-11]. 이러한 착물 형성 반응은 천연 유기물질을 이루고 있는 작용기의 종류와 농도, 지하수의 산화환원전위와 pH에 영향을 받는 복잡한 화학 반응이다. 오랜 기간 동안 고준위 방사성폐기물 처분장의 안전성에 관한 연구를 수행해 온 연구기관에서도 천연 유기물질과 악티나이드의 착물 형성 반응을 조사하는 연구를 어렵게 여기고 있다. 그 이유는 조사 대상 지역 및 깊이에 따라 지하수에 함유된 천연 유기물질의 종류가 다양할 뿐만 아니라, 그것의 종류를 구분할 수 있는 화학종 규명(chemical speciation) 기술도 체계적으로 확립되지 않았기 때문이다.

천연 유기물질은 지하수를 비롯한 거의 모든 자연수에서 관측된다. 천연 유기물질의 농도를 측정하기 위해서는 자외선-가시광선 파장 영역의 흡수 분광학 및 총 유기 탄소

(total organic carbon) 분석법이 주로 이용되고 있다[12]. 천연 유기물질의 종류를 구분하기 위해서는 수지 흡착, 크기 배제 크로마토그래피, 핵자기공명 분광학, 형광(fluorescence) 분광학 등의 기술이 이용되고 있다[12]. 특히 형광 분광학 기술은 화학종의 종류에 따라 차이가 나는 들뜸(excitation) 및 방출(emission) 파장, 형광 수명(lifetime)을 측정하기 때문에 미량의 천연 유기물질을 고감도로 구분하는데 유리하다[13-17]. 제논(Xe) 램프 등의 일반 광원을 사용하는 전통적인 형광분광계(spectrofluorometer)를 이용할 경우에는 일정한 파장 차이를 유지한 조건에서 들뜸 및 방출 파장을 동기 스캔(synchronous scan)하여 형광 스펙트럼의 분해능을 높임으로써 여러 종류의 천연 유기물질을 동시에 구분할 수도 있다[18-24]. 형광 분광학 기술 중에서도 펄스 레이저를 광원으로 사용하는 시간 분해 레이저 형광 분광학(time-resolved laser fluorescence spectroscopy, 이하 TRLFS)은 천연 유기물질뿐만 아니라, 6가 우라늄(U(VI)) 화합종 규명에도 널리 이용되고 있다[25-29].

지하수에 함유된 대표적인 천연 유기물질로 humic acid를 꼽고 있는 독일의 연구기관에서는 U(VI)와 humic acid가 결합한 UO<sub>2</sub>HA(II), UO<sub>2</sub>(OH)HA(I) 착물 형성 반응을 TRLFS 기술을 이용하여 조사하였다[7,10]. 최근 들어 낮은 온도로 액체 시료를 열린 조건에서 TRLFS 기술을 이용하여 U(VI)-탄산염과 humic acid가 결합한 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HA(II)<sup>+</sup> 착물 형성 반응을 조사한 결과가 보고되었다[11]. 그러나 현재까지도 지하수에 존재하고 있는 천연 유기물질과 U(VI)-탄산염 화합종의 상호작용으로

Table 1. Physicochemical parameters and concentrations of major components of KURT groundwater samples [35]

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Depth (m)	41.7-59.7	91.7-114.7	115.7-198.7	199.7-228.7	229.7-245.7	246.7-299.7
pH	8.4	8.8	8.5	8.3	8.3	8.5
Eh (mV)	495	511	111	108	69	11
DOC <sup>a</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	0.386	0.360	0.521	1.130	1.743	0.384
Na <sup>+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	11.5	14.1	16.9	17.1	20.9	26.3
Ca <sup>2+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	19.7	14.5	14.5	6.2	15.0	11.7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	79.1	53.5	70.3	49.6	86.9	79.5
U (mg·L <sup>-1</sup> )	0.034	0.788	0.151	0	0.005	0.002

<sup>a</sup>DOC was analyzed by LC-OCD (Liquid Chromatography-Organic Carbon Detector, DOC-Labor Dr. Huber, Germany) method

인한 착물 형성 반응을 조사한 사례는 많지 않다. 그 이유 중 한 가지는 TRLFS 기술을 이용하기에는 U(VI)-탄산염 화학종의 발광<sup>1)</sup> 세기가 U(VI)-가수분해 화학종 등의 발광 세기에 비해 매우 약하기 때문이다[30-34].

이 연구의 주목적은 KURT (KAERI Underground Research Tunnel) 부지에서 채취한 지하수(이하 KURT 지하수)에 존재하는 천연 유기물질이 U(VI) 화학종의 착물 형성 반응에 미치는 영향을 조사하는 것이다. 일반적으로 지하수에 함유된 천연 유기물질의 양은 용존 유기 탄소(dissolved organic carbon, 이하 DOC) 농도에 비례한다. Table 1에서 보인 것과 같이 KURT 지하수에도 다양한 농도의 DOC가 함유되어 있다. 이들 지하수에 함유된 천연 유기물질 및 U(VI) 화학종의 흡수 및 발광 스펙트럼을 측정하였다. 동기 스캔 방법을 이용하여 지하수 시료 S4와 S5에 함유된 천연 유기물질의 발광 특성 및 광화학 반응(photochemical reaction)을 비교하였다. 수에서 수집 mg·L<sup>-1</sup> 농도 범위의 Ca<sup>2+</sup> 이온과 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 공존하고 있는 KURT 지하수 환경에서 U(VI) 화학종은 Ca<sup>2+</sup> 이온과 탄산염이 결합한 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq) 형태라고 보고되었다[35]. 이를 보다 정확하게 확인하기 위해 Table 1의 지하수 시료 S1-S3에 함유된 U(VI) 화학종을

대상으로 시료의 온도를 1℃로 낮춘 조건에서 TRLFS 실험을 수행하였다. 시료의 온도를 1℃로 낮춘 조건에서는 지하수 시료에 함유된 U(VI) 화학종의 발광 세기가 천연 유기물질의 발광 세기에 비해 급격히 증가하기 때문에 U(VI) 화학종 규명에 유리하다는 것을 알았다. 지하수 시료에서 관측된 U(VI) 화학종의 발광 특성(피크 파장 및 발광 수명)을 실험실에서 제조한 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq)의 발광 특성과 비교하였다. KURT 지하수 시료 S4 및 S5에 실험실에서 제조한 Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(aq)를 섞어 TRLFS 실험을 수행함으로써 Ca-U(VI)-탄산염 화학종과 천연 유기물질의 상호작용으로 인해 발생하는 비발광성 U(VI) 착물 형성 반응을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 분광실험 장치

분광광도계(Varian, CARY 3E)를 이용하여 지하수의 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 중수소 및 텅스텐 램프를 이용하여 190-900 nm 파장 영역의 흡수 스펙트럼(밴드 폭 0.2-4 nm)을

<sup>1)</sup> 현재까지 출판된 여러 논문에서 U(VI) 화학종에서 방출되는 빛을 형광이라고 표현하였다. 그러나 최근에는 U(VI) 화학종의 들뜬 에너지 상태(excited energy state)가 삼중항(triplet state)에 해당하므로 형광 대신 인광(phosphorescence)으로 표현해야 한다는 의견도 제기되고 있다. 이 논문에서는 널리 알려진 약어인 TRLFS와 함께 U(VI) 화학종에서 방출되는 빛을 발광(luminescence)이라고 표현한다. 발광은 형광과 인광을 모두 포함하는 학술용어이다.

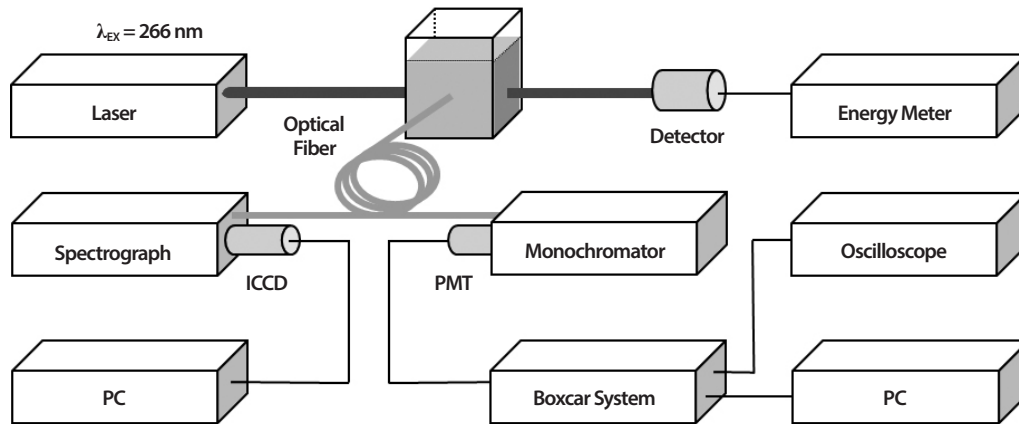


Fig. 1. Experimental setup for TRLFS.

Table 2. Standard solutions of  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$

U stock solution (pH 8.83)	Background solution (pH 8.62)	Standard solutions containing $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$
$[\text{U}] = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Ca}^{2+}] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{NaHCO}_3] = 1 \text{ mM}$	$[\text{Ca}^{2+}] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{NaHCO}_3] = 1 \text{ mM}$	$[\text{U}] = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

측정할 수 있다. 3 mL의 시료를 담을 수 있는 10 mm 길이의 흡수 셀을 투과한 광을 검출하기 위해 광증배관(photomultiplier tube, 이하 PMT)을 이용하였다.

천연 유기물질과 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼을 측정하기 위해 동기 스캔 기능을 가진 전통적인 형광분광계(Spectronic Instruments, SLM-AMINCO series2)와 실험실에서 구성한 TRLFS 장치를 이용하였다. TRLFS 장치의 구성은 Fig. 1에 보인 것과 같다. Nd:YAG 레이저(Continuum, Mini-lite)에서 발생시킨 266 nm 파장의 레이저 빛(펄스 에너지 1.0 또는 2.3 mJ, 펄스 폭 6 ns, 펄스 반복률 10 Hz)을 시료에 입사시켰다. 광섬유 다발(광섬유 345개, 단면적  $2 \times 8 \text{ mm}^2$ )을 이용하여 레이저 빛 진행 방향에서 수직 방향으로 방출되는 발광 신호를 모았다. 광섬유 다발의 출구는 두 갈래로 갈라진다. 한 가닥은 ICCD(intensified charge-coupled device, Andor, DH-720/18U-03 iStar 720D)가 장착된 분광기(Andor, SR-303i-A)의 입구 슬릿 slit)에, 다른 한 가닥은 PMT가 장착된 다른 분광기(Horiba Jobin Yvon, iHR 320)의 입구 슬릿에 각각 연결시켰다. PMT에서 검출된 발광 신호를 기록하기 위해 게이트 적분기(gated integrator, SRS, SR250)와

박스카 평균기(boxcar averager, SRS, SR280) 시스템을 이용하였다. TRLFS 장치에 대한 상세한 설명은 참고문헌[34,36]에서 읽을 수 있다. 시료의 온도를 1°C로 낮춘 상태에서 TRLFS 실험을 수행하기 위해 시료 셀 온도 조절 기능을 가진 형광 측정 시스템(Quantum Northwest, TC425)을 이용하였다.

## 2.2 시료 제조

KURT 부지에서 지하수를 채취한 방법 및 지하수의 특성은 참고문헌 [35]에 상세하게 정리되어 있으므로 이 논문에서는 지하수 시료에 관한 설명을 생략한다.  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  화학종을 함유한 표준시료(이하 표준용액)를 제조하기 위해 Milli-Q 장치(Element, Millipore)로 정제한 초순수(deionized water)를 사용하였다. 우라늄 정제를 제외한 모든 시료 제조 작업을 아르곤(Ar) 가스를 채운 글로브 박스에서 수행하였다.  $\text{UO}_2$  분말을 용해하여 바탕 매질이 0.14 M  $\text{HClO}_4$  인 초기 우라늄 용액(0.2 M  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ )을 준비하였고, 적정 방법으로 우라늄 농도를 결정하였다. 초기 우라늄 용액, 0.1 M  $\text{NaHCO}_3$  및 0.1 M  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  용액을 적절한 비율로 혼합한

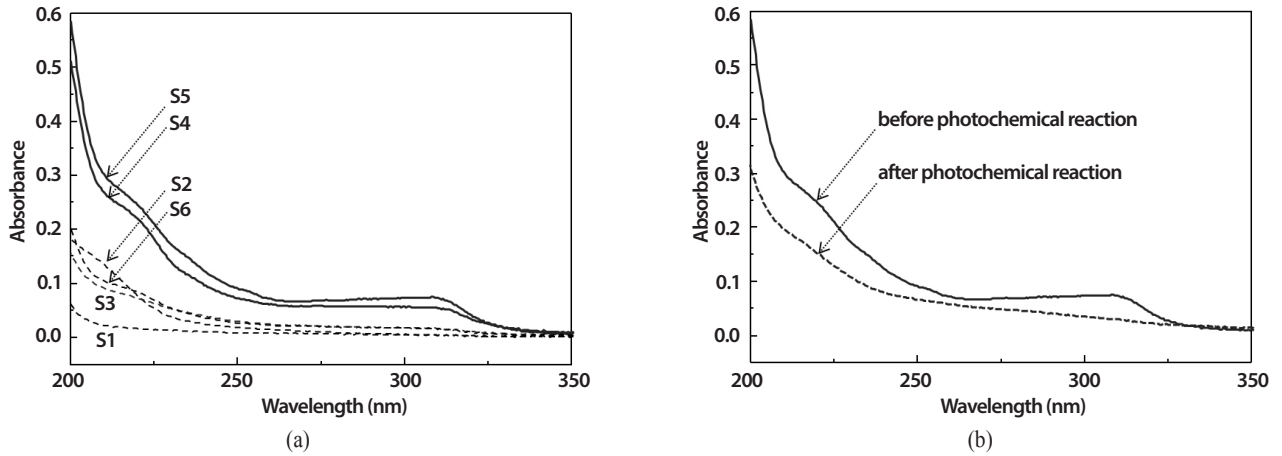


Fig. 2. (a) Absorption spectra of KURT groundwater samples listed in Table 1. (b) Absorbance of sample S5 decreased with the irradiation of laser beam at 266 nm owing to the photochemical effect of natural organic matters in groundwater.

후에 초순수로 희석하여 Table 2의 첫 번째 열에 정리한 모용액(우라늄 농도  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )을 준비하였다. 지하수 시료의 pH와 비슷한 값(pH 8-9)을 가지는 우라늄 모용액을 만들기 위해 0.01 M 농도의 NaOH 용액을 첨가하였다. 우라늄 모용액의 탄산 및 칼슘 이온 농도를 조절하기 위해 일정량의 시약급  $\text{NaHCO}_3$  ( $\geq 99.7\%$ ),  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99%) 분말을 초순수에 용해시켜 0.1 M 농도의 용액을 각각 준비하였다. 우라늄 모용액과 Table 2의 두 번째 열에 정리한 바탕용액을 혼합하여 표준용액을 제조하였다. 표준용액에 함유된 우라늄 농도 범위는 Table 2의 세 번째 열에 정리한 것과 같이  $0.2\text{-}2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 이다.

### 3. 결과 및 논의

#### 3.1 KURT 지하수의 흡수 스펙트럼

Table 1에 정리한 6개의 지하수 시료(S1-S6)에서 측정된 흡수 스펙트럼을 Fig. 2(a)에 보였다. 가시광선 파장 영역에서는 주목할 만한 흡수 신호가 관측되지 않았으므로 자외선 파장 영역의 스펙트럼만을 나타내었다. 지하수 시료 S4와 S5에서 측정된 흡수 스펙트럼을 Fig. 2(a)에서 실선으로, 그 외의 시료에서 측정된 흡수 스펙트럼을 점선으로 나타내었다. 시료 S4와 S5에는 다른 시료들에 비해 상대적으로 높은

농도의 DOC가 함유되어 있다. 천연 유기물질의 양은 DOC 농도에 비례하므로 시료 S4와 S5에서 관측되는 높은 흡광도(absorbance)는 지하수에 존재하는 천연 유기물질의 영향 때문인 것으로 짐작할 수 있다. S2 시료에는 상대적으로 높은 농도의 우라늄이 함유되어 있으므로 200-215 nm 파장 영역에서 시료 S1, S3, S6에 비해 약간 높은 흡광도가 관측된다.

지하수 시료의 천연 유기물질은 광화학 반응에 민감하다. TRLFS 실험을 수행할 때 지하수 시료에 펄스 에너지가 높은 266 nm 파장의 레이저 빛이 입사되면 천연 유기물질의 광화학 반응이 발생한다. Fig. 2(b)에 시료 S5를 대상으로 광화학 반응이 발생하기 전후에 측정된 흡수 스펙트럼을 각각 실선과 점선으로 비교하였다. 레이저 빛에 의해 광화학 반응이 발생하면 지하수 시료의 흡광도가 현저히 감소하며, 이 결과는 지하수에 천연 유기물질이 존재한다는 것을 정성적으로 뒷받침한다.

#### 3.2 KURT 지하수에 함유된 천연 유기물질의 발광 스펙트럼

Fig. 3(a)는 지하수 시료 S5에 266 nm 파장의 레이저 빛이 입사될 때 방출되는 발광을 찍은 사진이다. 사진의 왼쪽에 위치한 지하수 시료에서는 레이저 빛이 지나가는 경로를 따라 방출되는 파란색의 발광이 보인다. 사진의 오른쪽에 위치한 시료는 pH 1인  $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  농도의 U(VI) 용액이며,

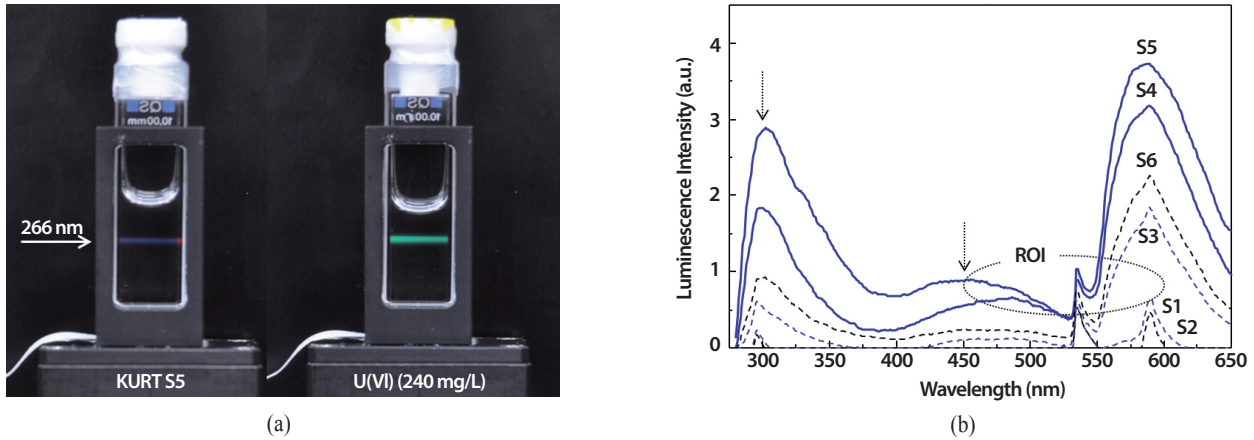


Fig. 3. (a) Photographs of luminescence of groundwater S5 and U(VI) standard solution (uranium 240 mg·L<sup>-1</sup>, pH 1). (b) Luminescence spectra of groundwater samples listed in Table 1. ROI (region of interest) means the wavelength region where the luminescence spectrum of U(VI) appears.

UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온에서 방출되는 녹색의 발광이 보인다.

Fig. 3(b)는 TRLFS 장치의 게이트 적분기를 이용하여 측정된 지하수 시료의 발광 스펙트럼이다. 게이트 적분기의 게이트가 열리는 시간(이하 게이트 지연 시간<sup>2)</sup>)과 게이트 폭(width)을 각각 30, 10 ns로 맞춘 조건에서 측정하였다. 266 nm 파장의 레이저 빛이 입사되면 화살표로 표시한 발광의 첫 번째와 두 번째 피크가 각각 300 nm와 450 nm 파장 근처에서 나타난다. DOC 농도가 높은 지하수 시료 S4와 S5에서 상대적으로 강한 세기의 발광 스펙트럼(Fig. 3(b)의 실선)을 볼 수 있다. 시료를 채취한 시점(2013-2016년 총 4회)에 따라 각 시료의 발광 세기가 약간씩 차이가 나지만 S4와 S5 시료에서는 항상 다른 시료들에 비해서 강한 발광 세기가 관측되었다.

Fig. 3(b)에 보인 스펙트럼에서 525 nm 보다 긴 파장 영역의 피크(532, 594, 600 nm)들은 레이저 입사파장(266 nm), 물의 라만 산란(297 nm), 천연 유기물질에서 방출되는 발광(300 nm)의 2차 회절 신호에 해당된다. Fig. 3(b)에 타원으로 표시한 파장 영역은 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼이 관측되는 관심 영역(region of interest, ROI)이므로 2차 회절 신호와 중첩되지 않아야 한다. 이를 위해 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼을 측정할 때에는 400 nm 보다 짧은 파장의

빛을 차단하는 광 필터를 ICCD와 PMT 앞에 설치함으로써 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼과 2차 회절 신호가 중첩되지 않도록 하였다.

Fig. 3(b)의 S4와 S5에서 측정된 발광 스펙트럼에서는 피크 파장의 차이(S4와 S5 시료에서 관측되는 두 번째 발광 피크의 위치, 485와 450 nm)가 관측된다. 이 현상은 두 시료에 함유된 천연 유기물질의 특성이 다르기 때문이며, Fig. 4에 보인 것과 같이 동기 스캔을 이용하여 측정된 발광 스펙트럼에서 그 차이를 더욱 분명하게 확인할 수 있다. 들뜸 및 방출 파장의 차이( $\Delta\lambda$ )가 20 nm인 동기 스캔 조건에서 측정된 S4, S5의 발광 스펙트럼을 Fig. 4(a)에서 비교하였다. 300 nm 근처에서 세기가 매우 강한 발광 피크가 두 시료에서 공통적으로 관측되며, 스펙트럼의 전체적인 모양은 비슷하다. 그러나 Fig. 4(a)에서 별표 부호로 표시한 것과 같이 시료 S4에서는 S5에서는 나타나지 않는 발광 피크가 관측되며, 이는 두 시료에 함유된 천연 유기물질의 종류가 다르다는 것을 의미한다. 동일한 조건에서 측정된 물의 라만 스펙트럼을 Fig. 4에서 점선으로 나타내었다. 지하수 시료에서 측정된 발광 스펙트럼에는 물의 라만 산란 성분이 섞여 있다.

시료 S4를 대상으로 광화학 반응이 발생하기 전후에

<sup>2)</sup> 게이트 적분기나 ICCD를 이용해 발광 신호를 측정할 때 레이저 펄스가 입사된 시간을 기준으로 어느 정도 시간 차이가 나는 시점에서 신호를 처리할 수 있도록 게이트가 열리는 시간을 조정할 수 있다. 이 시간 차이를 게이트 지연 시간(gate delay time)으로 정의한다. 레이저 펄스가 입사되는 즉시 발광 신호가 발생하므로 게이트 지연 시간을 늦추는 것은 발광 신호 파형의 후반부에서 신호를 측정하는 효과를 준다. 그러므로 발광 수명이 짧은 성분과 긴 성분을 구분하기 위해 이용하는 실험 변수이다.

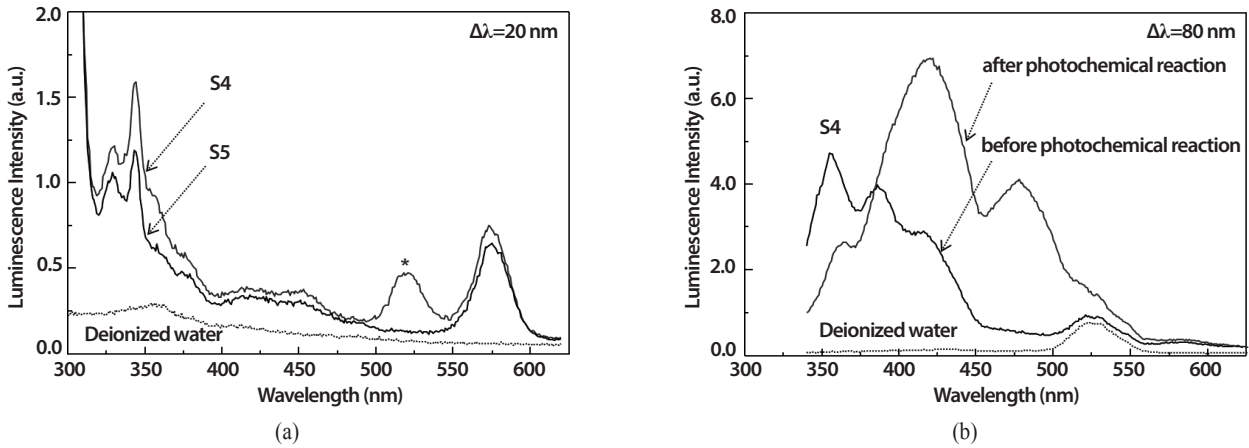


Fig. 4. (a) Luminescence spectra of groundwater samples S4 and S5 measured by using the synchronous scan technique. The peak in S4 designated as the asterisk means that the natural organic matters in S4 are different from those in S5. (b) Natural organic matters in groundwater show very sensitive photochemical reactions. The new luminescence peak appears as a result of the photochemical reactions.

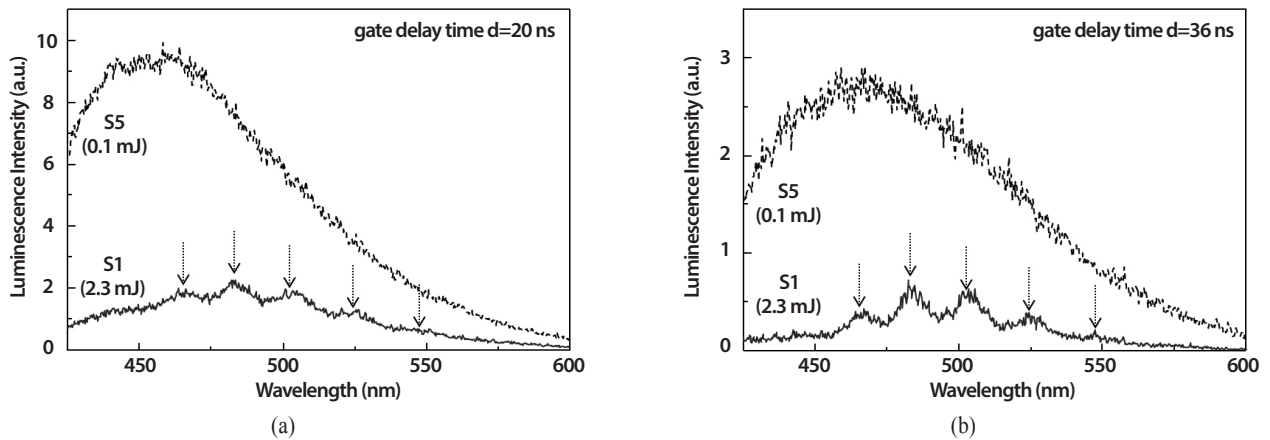


Fig. 5. Luminescence spectra measured at 23°C and the laser pulse energy of 2.3 mJ for S1 and 0.1 mJ for S5. TRLFS were performed at the gate delay time of 20 ns and 36 ns for Fig. 5(a) and (b), respectively, with the same gate width of 200 ns. Luminescence peaks of U(VI) species indicated by the arrows appear more distinctively in Fig. (b).

관측되는 발광 스펙트럼의 차이를 Fig. 4(b)에 비교하였다. 들뜸 및 방출 파장의 차이가 80 nm인 동기 스캔 조건에서 측정된 발광 스펙트럼을 대표적으로 나타내었다. 300 W 출력의 Xe 램프를 1시간 동안 시료에 쬐어줌으로써 광화학 반응을 유발시켰다. 광화학 반응이 발생하면 300 nm 근처의 파장 영역에서 관측되는 매우 센 발광 피크의 크기가 현저하게 감소함과 동시에 광화학 반응이 발생하기 전에는 관측되지 않던 발광 피크들이 가시광선 파장 영역에서 새롭게 나타난다. 이 현상은 광화학 반응으로 인해 천연 유기물질을 구성하는 성분에 변화가 생겼다는 것을 시사한다.

### 3.3 KURT 지하수에 함유된 U(VI) 화학종의 발광 특성

TRLFS를 이용하여 상온(room temperature, 23°C) 조건에서 측정된 지하수 시료 S1 및 S5의 발광 스펙트럼을 Fig. 5에 실선과 점선으로 각각 나타내었다. 시료 S1에서는 U(VI) 화학종에서, S5에서는 천연 유기물질에서 발생한 발광 스펙트럼을 볼 수 있다. 시료 S5의 발광 스펙트럼(Fig. 5(a)의 점선)은 0.1 mJ의 낮은 레이저 펄스 에너지 입사 조건에서도 발광 세기가 매우 강하다. 시료 S5에 비해 DOC 농도가 낮은

Table 3. Peak wavelengths and lifetimes of U(VI) species in groundwater S2 and standard solutions

	Wavelength (nm)	Lifetime (ns)
KURT groundwater	466.8-485.2-504.5-525.4-547.3 <sup>a</sup>	37.5 at 23°C <sup>a</sup>
	466.2-484.5-504.6-525.6-548.8 <sup>a</sup>	123.6 ± 8.8 at 1°C <sup>a</sup>
Ca <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (aq) in standard solutions	466.7-485.1-504.5-525.4-549.5 <sup>a</sup>	42.4 ± 2.8 at 23°C <sup>a</sup>
	466.2-484.5-504.6-525.6-548.8 <sup>a</sup>	139.7 ± 8.2 at 1°C <sup>a</sup>
	465-484-504-524 <sup>b</sup>	43 ± 12 at room temperature <sup>b</sup>
	466-485-505-527-551 <sup>d</sup>	29.2 ± 0.4 at room temperature <sup>d</sup>
CaUO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	466-485-505-527-550 <sup>d</sup>	12.7 ± 0.2 at room temperature <sup>d</sup>
UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>	468.0-486.3-505.7-527.0-550.7 <sup>c</sup>	6-12 at room temperature <sup>c</sup>
	466-485-505-526-549 <sup>d</sup>	11.6 ± 0.1 at room temperature <sup>d</sup>
	467.6-485.4-505.7-526.7-551.0 <sup>c</sup>	8.9 ± 0.8 at room temperature <sup>c</sup>
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	488.5-509.8-533.6-559.9 <sup>f</sup>	

<sup>a</sup>Data obtained from the present work

<sup>b</sup>Reference [31]

<sup>c</sup>Reference [32]

<sup>d</sup>Reference [33]

<sup>e</sup>Reference [34]

<sup>f</sup>Peak wavelengths of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> were used for the wavelength calibration of spectrograph.

시료 S1에서는 2.3 mJ의 레이저 펄스 에너지 입사 조건에서도 천연 유기물질의 발광 세기(Fig. 5(a)의 실선)가 약하다. 시료 S1에서는 Fig. 5에서 화살표로 표시한 것과 같이 천연 유기물질에서 방출되는 넓은 발광 스펙트럼 위에 중첩된 좁은 발광 피크들을 관측할 수 있다. 좁은 발광 피크들은 지하수에 함유된 미량(0.034 mg·L<sup>-1</sup>)의 U(VI) 화학종에서 발생한 것이다.

Fig. 5(a)에 보인 발광 스펙트럼에 비해 ICCD의 게이트 지연 시간을 16 ns 늦춘 조건(d=20 ns → d=36 ns)에서 측정된 스펙트럼을 Fig. 5(b)에 보였다. 천연 유기물질의 발광 수명은 U(VI) 화학종의 발광 수명에 비해 매우 짧다[10,25,26]. 그러므로 ICCD의 게이트 지연 시간을 늦추면 천연 유기물질의 발광 세기가 U(VI) 화학종의 발광 세기에 비해 급격히 감소한다. 결과적으로 게이트 지연 시간이 늦추어진 조건에서 측정된 Fig. 5(b)의 실선 스펙트럼에서는 시료 S1에 함유된 U(VI) 화학종에서 방출되는 좁은 발광 봉우리들이 더욱 명확하게 나타난다. Table 3의 두 번째 열에 KURT 지하수에 함유된 U(VI) 화학종의 발광 피크 파장 측정값과 Bernhard 등[31]과 Lee 등[33]이 보고한 값을 비교하였다. 측정값과 참고문헌에서 보고한 값이 거의 같다는 것을 알 수 있다.

Table 3의 맨 아래 행에는 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 이온의 발광 스펙트럼에서 측정된 피크 파장을 나타내었다. 이 파장 값들을 이용하여 분광기의 파장을 교정하였다.

23°C에서 측정된 지하수 시료 S2와 표준용액(우라늄 농도 0.8 mg·L<sup>-1</sup>)의 발광 스펙트럼을 Fig. 6(a)에 실선과 점선으로 각각 나타내었다. 발광 세기의 최대값을 1로 정규화(normalization)하여 스펙트럼의 모양을 비교하였다. 두 시료의 발광 스펙트럼을 측정할 때의 실험 조건(게이트 지연 시간 d = 60 ns, 게이트 폭 600 ns, 레이저 펄스 에너지 1 mJ)은 같다. 실선과 점선 스펙트럼에서 발광 피크의 위치는 거의 일치하지만 스펙트럼의 모양은 약간 차이가 난다. 지하수 시료의 발광 스펙트럼은 500 nm 보다 긴 파장 영역에서 표준용액에 비해 조금 더 센 발광 세기를 보인다.

발광 스펙트럼의 모양이 차이가 나는 원인을 살펴보기 위해 S2 시료를 대상으로 ICCD의 게이트 지연 시간을 변화시키면서 측정된 발광 스펙트럼을 Fig. 6(b)에 보였다. 게이트 지연 시간에 따라서 발광 스펙트럼의 모양이 변하는 양상을 관측할 수 있다. 이 결과는 지하수 시료에 존재하는 U(VI) 화학종이 최소한 두 종류 이상임을 시사하고



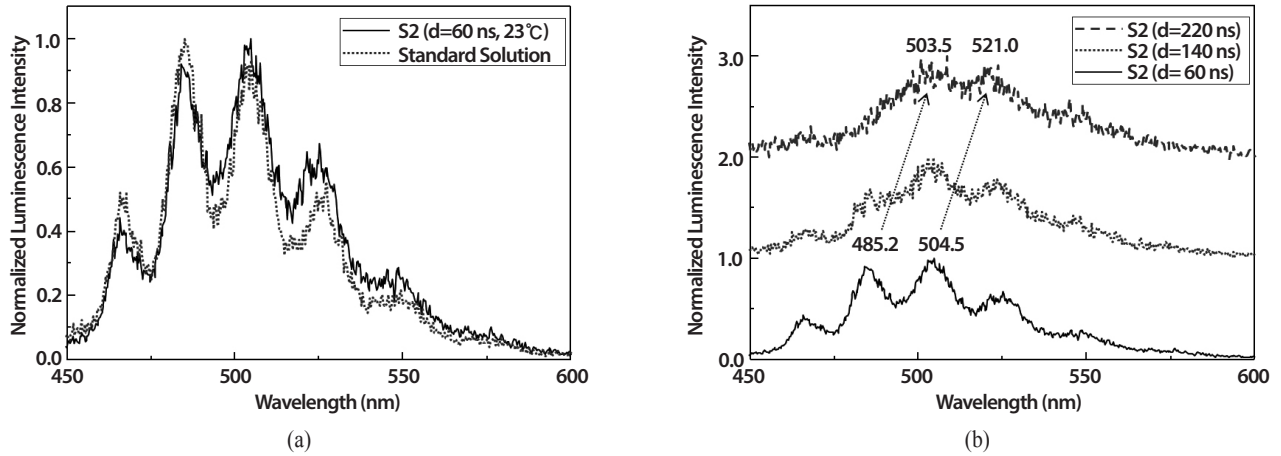


Fig. 6. (a) Solid and dotted lines represent the normalized luminescence spectra of the S2 sample and the standard solution ( $[U] = 0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) containing  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  at  $23^\circ\text{C}$ . (b) Spectra of the S2 sample were measured at the different gate delay times by the ICCD. Peak shifts are observed due to the appearance of different U(VI) species such as U(VI) hydrolysis compounds.

있다. 게이트 지연 시간을 늦춘 조건에서 측정된 스펙트럼 (Fig. 6(b)의 맨 위)에서는  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 에서 발생한 스펙트럼 (Fig. 6(b)의 맨 아래)의 피크 파장(485.2, 504.5 nm)에 비해 장파장 방향으로 이동한 발광 피크(503.5, 521.0 nm)를 볼 수 있다. 또한 이 화학종의 발광 수명은  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 의 발광 수명에 비해 매우 길다는 것을 확인하였다. Moulin 등은 Fig. 6(b)의 맨 위 스펙트럼과 유사한 모양의 스펙트럼을 U(VI) 가수분해물의 일종인  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ , 또는  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  화학종의 발광 스펙트럼이라고 보고하였다[28]. Fig. 6에서 보인 결과는 KURT 지하수에는 주성분인  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  이외에도 U(VI) 가수분해물로 짐작되는 화학종(이하 U(VI) 가수분해물)이 미량 성분으로 공존한다는 것을 의미한다.

Fig. 6의 설명에서 U(VI) 가수분해물이 미량이라고 분석한 이유는  $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ , 또는  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  화학종의 발광 수명이  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 의 발광 수명에 비해 수십-수백 배 이상 길기 때문이다[28-33]. 이 논문에서는 데이터를 보이지 않았지만 U(VI) 화학종의 경우에는 발광 수명이 증가할수록 발광 세기가 거의 선형적으로 비례한다는 사실을 실험적으로 확인하였다. 발광 수명이 상대적으로 긴 가수분해물이 섞여있음에도 불구하고 그 성분의 발광 세기가  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 의 발광 세기에 비해 매우 약하게 나타나는 현상은 지하수에 함유된 가수분해물이 미량이라는 분석의 근거가 된다. Baik 등은 KURT 지하수의 우라늄 화학종 분포를 계산하였고 분

포의 80% 이상을 차지하고 있는 주성분이  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  화학종이라고 보고하였다[35].

상온 조건에서는 발광 세기가 약하기 때문에 지하수 시료에서 측정된 발광 스펙트럼의 신호-대-잡음 비(signal-to-noise ratio)가 좋지 않다. 시료의 온도를 낮추면 소광(quenching) 효과가 줄어들기 때문에 발광 세기가 증가하므로 신호-대-잡음 비가 좋은 발광 스펙트럼을 얻을 수 있다. Fig. 7(a)에 저온( $1^\circ\text{C}$ ) 조건에서 측정된 발광 스펙트럼을 보였다. 지하수 시료와 표준용액(우라늄 농도  $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )에서 측정된 발광 세기를 1로 정규화한 스펙트럼을 각각 실선과 점선으로 나타내었다. Fig. 7(a)에 삽입한 데이터는 정규화하지 않은 발광 세기를 비교한 결과이며, 시료의 온도에 따라 최대 발광 세기가 약 9배 정도 차이가 난다는 것을 알 수 있다. 저온 조건에서 측정된 지하수 시료와 표준용액의 발광 스펙트럼은 피크 파장뿐만 아니라 스펙트럼의 모양 또한 거의 일치한다는 것을 Fig. 7(a)에서 확인하였다. 이 결과는 지하수 시료에 미량 함유된 U(VI) 가수분해물의 농도가 저온에서 상대적으로 감소하므로 가수분해물의 발광 스펙트럼이  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 의 발광 스펙트럼과 중첩되는 정도 또한 줄어들기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

게이트 지연 시간을 60 ns로 고정시킨 조건에서 지하수 시료의 온도를 변화시키면서 측정된 발광 스펙트럼을 Fig. 7(b)에 보였다. 시료의 온도가 증가할수록 스펙트럼의 피크 분해 특성이 나빠지는데, 이 현상은 온도가 증가할수록 U(VI)

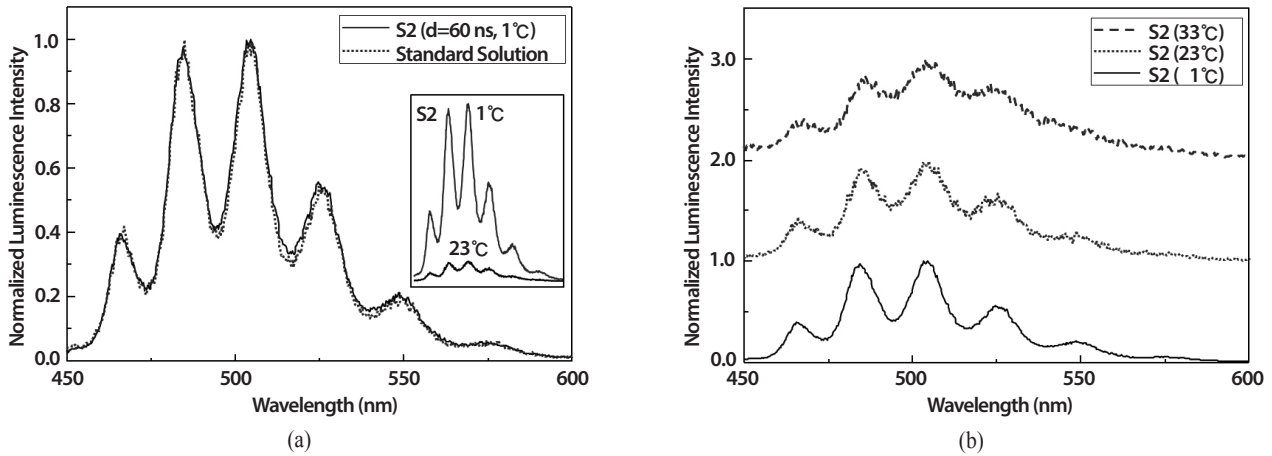


Fig. 7. (a) Solid and dotted lines represent the normalized luminescence spectra of the S2 sample and the standard solution ( $[U] = 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) containing  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  at  $1^\circ\text{C}$ . The inset shows the enhanced luminescence intensity at  $1^\circ\text{C}$  compared with that measured at  $23^\circ\text{C}$ . (b) Spectra of the S2 sample were measured at the different temperatures and the same gate delay time ( $d = 60 \text{ ns}$ ). Good spectral resolution at  $1^\circ\text{C}$  indicates the disappearance of other U(VI) species such as U(VI) hydrolysis compounds.

가수분해물의 농도가 상대적으로 증가하므로 가수분해물의 발광 스펙트럼이  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  화학종의 발광 스펙트럼과 중첩되는 정도가 심해지기 때문이다.

지하수 시료 S2와 표준용액(우라늄 농도  $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )에 함유된 U(VI) 화학종의 발광 세기를 게이트 지연 시간의 함수로 측정된 결과를 Fig. 8에 보였다. 게이트 지연 시간이 41 ns (이 시간은 천연 유기물질의 발광이 U(VI) 화학종의 발광과 중첩되는 현상을 피하기 위해 정한 실험 조건)일 때 측정된 발광 스펙트럼의 면적을 발광 세기의 최댓값으로 정의하고, 이 값을 1로 정규화한 후에 자연로그로 환산한 값을 Fig. 8의 Y-축에 나타내었다. Fig. 8의 원 부호는 표준용액에서 측정된 결과이며, 게이트 지연 시간의 함수로 측정된 발광 세기가 선형적으로 감소한다. 이 결과는 표준용액에 함유된  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 의 발광 수명을 하나의 값으로 결정할 수 있다는 것을 의미한다. Origin 9.0 프로그램을 이용해 데이터의 직선 기울기를 구한 결과를 그림에서 직선으로 나타내었고 직선 기울기 값의 역수를 취함으로써 발광 수명을 계산하였다. 우라늄 농도가 다른 6개의 표준용액들( $[U(\text{VI})] = 0.2\text{--}2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )에서 측정된 35개 측정값의 평균값과 표준편차를 취하여 결정한  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 의 발광 수명은 상온 조건에서  $42.4 \pm 2.8 \text{ ns}$ 이다. 이 값은 Bernhard 등[31]이 보고한 값( $43 \pm 12 \text{ ns}$ )과는 일치하며, Lee 등[33]이 보고한 값( $29.2 \pm 0.4 \text{ ns}$ ) 보다는 약간 길다.

Fig. 8(a)의 별표 부호는 상온 조건의 지하수 시료에서 측정된 결과이다. 표준용액의 경우와는 달리 게이트 지연 시간의 함수로 측정된 발광 세기가 비선형적으로 감소한다. 이 현상은 발광 세기의 감소에 기여하는 발광 수명의 값이 최소한 두 개 이상이라는 것을 의미하는 것으로서 Fig. 6에서 관측한 현상과 부합한다. 즉, 지하수의 발광 스펙트럼에는 주성분인  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 에서 발생한 매우 짧은 수명을 가진 발광 성분과 U(VI) 가수분해물로 짐작되는 상대적으로 긴 발광 수명을 가진 미량의 발광 성분이 섞여 있다는 것이다. Fig. 8(a)의 별표 부호 데이터에서 41-101 ns 범위의 값만 취한 직선 기울기를 이용해 결정한  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 의 발광 수명은 38.1 ns이며, 표준용액에서 결정한 발광 수명에 비해 약간 짧은 값을 보인다. 그 이유는 지하수에 포함된 다른 금속 이온들이 U(VI) 화학종과 충돌함으로써 야기되는 동적 소광 효과(dynamic quenching effect) 때문인 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 8(b)에서 원 부호로 보인 것과 같이 저온 조건에서는 발광 수명이 증가한다.  $1^\circ\text{C}$ 에서 측정된  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 의 발광 수명은  $139.7 \pm 8.2 \text{ ns}$ 이다. 이 값은 우라늄 농도가 다른 표준용액들에서 측정된 14개 측정값의 평균값과 표준편차를 취한 결과이며, 상온에서 측정된 발광 수명에 비해 약 3.3배 증가하였다. Fig. 8(b)의 별표 부호 직선 기울기에서 결정한 지하수 시료의 발광 수명은 약  $123.6 \pm 8.8 \text{ ns}$  (지하수

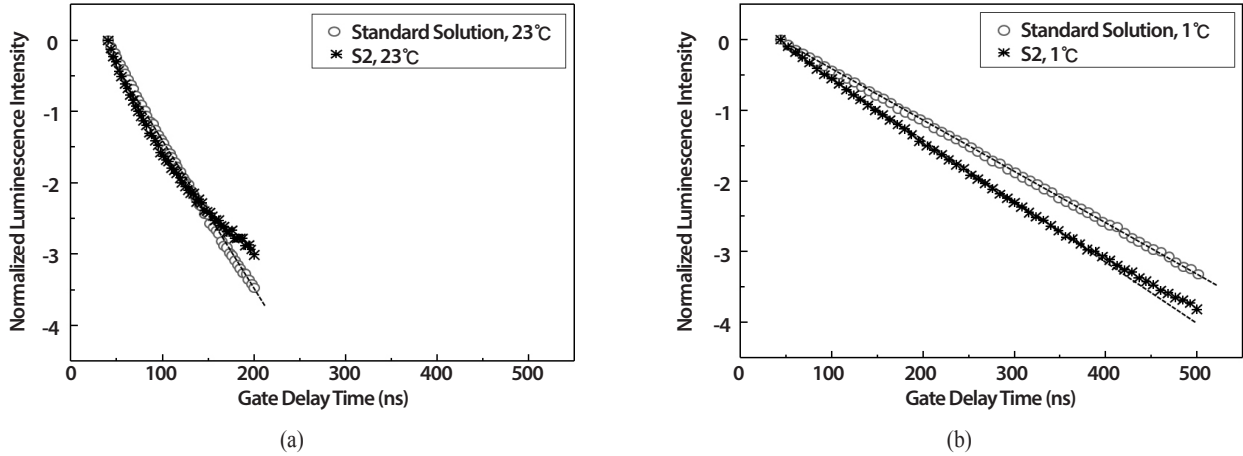


Fig. 8. Circle and asterisk symbols represent the normalized luminescence signal intensity in the Napierian logarithm unit measured from the standard solution ( $[U] = 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) and S2, respectively. The dotted lines represent the fitting data calculated to the linear regression. The luminescence lifetimes measured at  $1^\circ\text{C}$  (b) are longer than those measured at  $23^\circ\text{C}$  (a).

시료 S2에서 측정된 6개 측정값의 평균값과 표준편차)이며,  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 의 발광 수명에 비해 약간 짧다. 저온 조건인 표준용액과 지하수 시료에서 측정된 발광 수명의 비를 상온에서 측정된 발광 수명에 적용하면 상온에서 지하수에 함유된  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 의 발광 수명은 약 37.5 ns로 추정된다. 이 값은 Fig. 8(a)에서 선형적 특성을 보이는 일부 구간(41-101 ns)의 데이터만 이용해 결정된 값(38.1 ns)과 거의 일치한다.

Table 3에 지하수 시료 및 표준용액에서 결정된 피크 파장과 발광 수명의 값을 정리하였고 그 값을 다른 U(VI)-탄산염 화학종들의 값들과 비교하였다. Table 3에서 정리한 발광 특성은 KURT 지하수에 함유된 U(VI) 화학종의 주성분이 Ca-U(VI)-탄산염 형태인  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 이라는 것을 시사한다. 피크 파장만으로는  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 와  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ,  $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$  화학종을 구분할 수가 없지만 KURT 지하수에서 측정된 발광 수명은  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ ,  $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$  화학종의 발광 수명과는 명확한 차이를 보이고 있다.

KURT 지하수에는  $\text{Mg}^{2+}$  등의 금속 이온도 존재하며, 이러한 금속 이온들도 U(VI)-탄산염과 착물을 형성한다. 그러나 착물 형성상수가  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 에 비해 매우 낮고 지하수에 함유된 농도도  $\text{Ca}^{2+}$  이온에 비해 10배 정도 낮기 때문에  $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$  등의 U(VI)-탄산염 화학종이  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 와 함께 지하수에 공존할 가능성을 배제할 수 있다[35,37].

### 3.4 KURT 지하수의 천연 유기물질과 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 화학종의 착물 형성

지하수 시료 S2와 S3에 함유된 U(VI) 화학종의 발광 세기가 같은 농도의 우라늄을 함유한 표준용액의 발광 세기에 비해 약하게 나타나는 현상을 관측하였다. 이 현상의 원인을 이해하기 위해 표준용액을 지하수 시료 S5와 섞은 용액(이하 혼합용액)에서 측정된 발광 스펙트럼을 Fig. 9에 보였다. 지하수 시료 S5에 함유된 우라늄 농도는 무시할 수 있을 정도로 낮고 DOC 농도는 상대적으로 높기 때문에 표준용액에 함유된  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$  화학종이 지하수의 천연 유기물질과 반응을 한다면 혼합용액과 표준용액의 발광 스펙트럼에서 차이를 관측할 수 있을 것으로 예상하였다.

표준용액(우라늄 농도  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )과 혼합용액(우라늄 농도  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 지하수 S5의 DOC 농도 약  $1.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )에서 측정된 발광 스펙트럼을 각각 Fig. 9(a)에 실선과 점선으로 나타내었다. 발광 스펙트럼의 신호-대-잡음 비를 높이기 위해 용액의 온도가  $1^\circ\text{C}$ 인 조건에서 Fig. 9의 실험을 수행하였다. 두 용액의 우라늄 농도가 같음에도 불구하고 혼합용액의 발광 세기가 표준용액의 발광 세기에 비해 약하다는 것을 확인하였다. 우라늄 농도가 다른 혼합용액에서도 비슷한 현상을 관측하였고 그 결과를 Fig. 9(b)에 보였다. Fig. 9(b)의 원과 사각형 부호는 각각 다른 시기에 같은 조건으로 제조한 두 표준용액과 채취한 시기가 다른 세 개의 지하수 시료 S5를

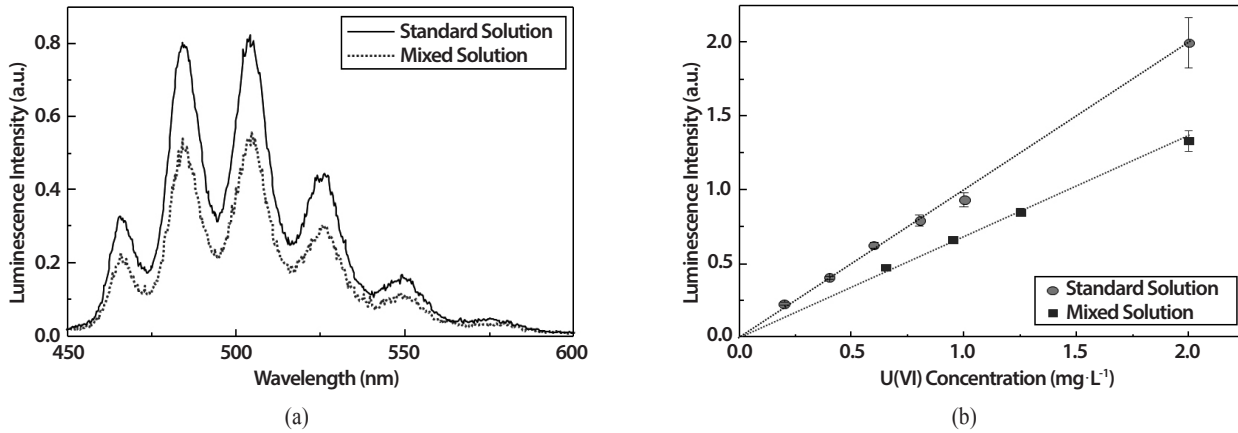


Fig. 9. (a) Luminescence spectra of the standard solution ( $[U] = 2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and the mixed solution (standard solution mixed with the groundwater S5) measured at the gate delay time of 220 ns. Both solutions contain the same uranium concentration of  $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . The spectra were measured at  $1^\circ\text{C}$ . (b) Luminescence intensity changes as a function of U(VI) concentration. The difference in luminescence intensities between two solutions suggests the interaction of U(VI) species with the natural organic matters in groundwater.

이용해 제조한 혼합용액에서 측정된 결과의 평균값과 표준편차를 나타낸 것이다.

지하수 시료 및 혼합용액에서 측정된 U(VI) 화학종의 발광 세기가 같은 농도의 우라늄을 함유한 표준용액에서 측정된 발광 세기에 비해 약하게 나타나는 현상의 원인으로 다음의 세 가지 가능성을 꼽을 수 있다. 첫째, 지하수에 존재하는 다른 금속 이온들의 영향으로 발생하는 동적 소광 효과로 인해 U(VI) 화학종의 발광 수명 및 세기가 감소한다. 동적 소광 효과가 발광 세기에 미치는 영향은 Table 3에 정리한 표준용액 및 지하수 시료의 발광 수명 차이를 고려하여 발광 세기를 보정함으로써 확인할 수 있다. 혼합용액의 U(VI) 화학종 발광 수명은 지하수 시료에서 측정된 발광 수명( $123.6 \pm 8.8 \text{ ns}$ )과 거의 같다. ICCD의 게이트 지연 시간이 220 ns인 조건에서 측정된 Fig. 9의 경우, 보정된 혼합용액의 발광 세기<sup>3)</sup>는 측정된 발광 세기보다 약 1.2배 강할 것으로 예상할 수 있다. 그러나 Fig. 9에서 두 용액의 발광 세기는 약 1.5배 이상 차이가 나므로 동적 소광 효과가 발광 세기에 영향을 주는 것 이외의 다른 효과를 고려해야 한다.

둘째, 발광을 방출하지 않는 U(IV) 화학종과 U(VI)

화학종이 지하수에 공존한다면 지하수에서 측정된 발광 세기가 U(VI)만 존재하는 표준용액의 발광 세기에 비해 약하게 나타날 수도 있다. 그러나 KURT 지하수의 산화환원전위와 우라늄 분포 계산 결과는 U(IV) 형태의 화학종이 존재할 가능성이 높지 않다는 것을 알려준다[35].

셋째, 지하수에 존재하는 천연 유기물질과 U(VI) 화학종의 상호작용으로 인해 새로운 U(VI) 착물이 형성될 수 있으며, 이 착물은 발광을 방출하지 않는 경우이다. Steudtner 등[11]이 보고한 것과 같이 U(VI)-탄산염과 흡산이 결합한  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{HA}(\text{II})^{4-}$  착물이 발광을 방출하지 않는다는 결과와 동적 소광 효과를 고려하여도 두 용액의 발광 세기에 차이가 나는 Fig. 9의 결과는 세 번째 가정을 뒷받침한다.

세 번째 가정을 실험적으로 확인하기 위해 광화학 반응을 통해 천연 유기물질에 변화를 준 조건에서 측정된 혼합용액의 발광 스펙트럼을 Fig. 10에 보였다. Fig. 10(a)는 Fig. 4(b)에 보인 두 시료(광화학 반응 전의 시료 S4와 광화학 반응 후의 시료 S4')의 발광 스펙트럼을  $1^\circ\text{C}$  조건에서 TRFLS를 이용해 측정된 결과이다. 광화학 반응이 발생한 시료에서는

<sup>3)</sup> 발광 세기는 게이트 지연 시간을 변화시키에 따라 지수함수 모양으로 감소한다. 게이트 지연 시간이 220 ns인 조건에서 123.6 ns의 발광 수명을 가진 화학종의 정규화된 발광 세기는  $I = e^{-\frac{220}{123.6}} = 0.16865$ 이고 139.7 ns의 발광 수명을 가진 화학종의 정규화된 발광 세기는  $I = e^{-\frac{220}{139.7}} = 0.20705$ 이다. 따라서 동적 소광 효과로 인해 약해진 발광 세기를 발광 수명 차이에 의한 발광 세기 변화량( $0.20705/0.16865$ )으로 보정하면 동적 소광 효과를 배제했을 경우에 발광 세기는 약 1.23배 증가한다.

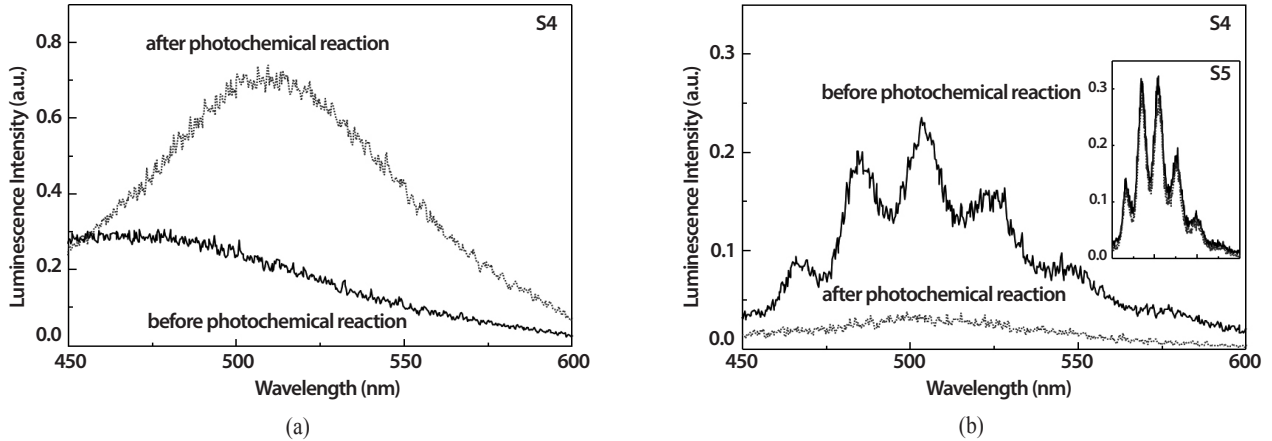


Fig. 10. (a) Luminescence spectra of the groundwater S4 without (solid line) and with photochemical reaction (dotted line) measured at the gate delay time of 100 ns. (b) Luminescence spectra of the mixed solutions (standard solution mixed with the groundwater S4) without and with photochemical reaction measured at the gate delay time of 220 ns. Both solutions contain the same uranium concentration of  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The difference in luminescence intensities between two solutions suggests the interaction of U(VI) with the natural organic matters in groundwater. The inset shows the results measured from the mixed solution using groundwater S5. All spectra were measured at  $1^\circ\text{C}$ .

510 nm 근처에서 새로운 발광 피크가 나타나며, 이는 광화학 반응의 결과로 천연 유기물질에 변화가 생겼기 때문이다. 광화학 반응이 발생하기 전후의 지하수 시료 각각에 같은 농도의 표준용액을 섞어 혼합용액을 제조하였고 혼합용액에서 측정된 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼을 Fig. 10(b)에 나타내었다. 실선과 점선은 각각 광화학 반응이 발생하기 전후의 혼합용액에서 측정된 발광 스펙트럼을 의미한다. Fig. 10(b)에 삽입한 실선과 점선 스펙트럼은 각각 광화학 반응 전후의 지하수 시료 S5에 표준용액을 섞어 제조한 혼합용액의 발광 스펙트럼이다.

같은 농도의 우라늄이 섞였음에도 불구하고 S4 혼합용액의 발광 세기가 S5 혼합용액의 발광 세기에 비해 약하다. 이는 시료 S4와 S5에 함유된 천연 유기물질의 종류가 다르기 때문이다. 더구나 광화학 반응이 발생한 후의 S4 시료로 제조한 혼합용액에서는 같은 양의 우라늄이 있음에도 불구하고 U(VI) 화학종의 발광 피크가 사라져 거의 관측되지 않는다. 지하수 시료 S4로 제조한 혼합용액과는 달리 시료 S5로 제조한 혼합용액의 경우에는 광화학 반응 전후의 U(VI) 화학종 발광 세기 차이가 심하지 않다(Fig. 10(b)에 삽입한 실선과 점선 스펙트럼). Fig. 10에서 보인 결과는 지하수에 함유된 천연 유기물질이 U(VI) 화학종과 상호작용하고 그 결과로 비발광성 U(VI) 착물이 형성될 수 있다는 설명의 타당성을 뒷받침한다.

#### 4. 결론

KURT 지하수에 존재하는 천연 유기물질의 흡수 및 발광 스펙트럼을 측정하였다. 천연 유기물질은 자외선 파장 영역에서 흡광도가 높고 자외선 및 파란색 파장 영역에서 발광 세기가 강하다는 것을 확인하였다. 또한 천연 유기물질의 흡수 및 발광 특성이 광화학 반응에 의해 심하게 변하는 현상을 관측하였다. 이러한 현상들은 천연 유기물질 화학종 규명에 광화학 반응을 이용할 수 있다는 것을 시사한다.

TRLFS 기술을 이용하여 KURT 지하수에 존재하는 U(VI) 화학종의 발광 특성을 조사하였다. 지하수에 존재하는 U(VI) 화학종의 발광 피크 파장과 발광 수명을 Table 3에 정리하였고 이 값들은 지하수에 함유된 U(VI) 화학종의 주성분이  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 라는 것을 의미한다.

지하수 시료 S2, S3에 함유된 U(VI) 화학종의 발광 세기는 표준용액에 함유된 같은 농도의  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 의 발광 세기에 비해 약하다. 그 원인을 이해하기 위해 표준용액과 DOC 농도가 높은 지하수(S4, S5)를 섞어 제조한 혼합용액의 발광 특성을 조사하였다. 혼합용액에서 측정된 U(VI) 화학종의 발광 피크와 발광 수명은 지하수에 함유된 U(VI) 화학종에서 결정된 값과 일치한다. 이 현상은 혼합용액에 존재하는 U(VI) 화학종이 지하수에 함유된 화학종과 같은  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 이라는 것을 의미한다. 그러나

혼합용액에서 측정된 발광 세기는 같은 우라늄 농도의 표준 용액에서 측정된 발광 세기에 비해 약하다. 그 원인을 U(VI) 화학종이 천연 유기물질과 상호작용하여 새로운 U(VI) 착물을 형성할 수 있으며, 이러한 착물은 발광을 방출하지 않기 때문이라고 해석하였다.

Ca-U(VI)-탄산염 화학종은 용해도가 높기 때문에 지하수 흐름에 따른 우라늄의 이동에 중요한 역할을 한다. 모든 지하수에는 천연 유기물질이 존재하므로 천연 유기물질과 Ca-U(VI)-탄산염 화학종의 상호작용 또한 우라늄의 이동 특성에 변화를 줄 수 있는 요인이다. 현재까지 정확하게 알려지지 않은 이러한 화학 반응을 정확하게 이해하기 위해서는 지하수에 함유된 천연 유기물질을 구분할 수 있는 화학종 규명 연구가 수행되어야 한다.

## 감사의 글

이 연구는 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단(원자력연구개발사업)의 지원을 받아 수행되었습니다.

## REFERENCES

- [1] J.I. Kim, "Significance of Actinide Chemistry for the Long-Term Safety of Waste Disposal", *Nucl. Eng. Technol.*, 38(6), 459-482 (2006).
- [2] M. Altmaier, X. Gaona, and T. Fanghänel, "Recent advances in aqueous actinide chemistry and thermodynamics", *Chem. Rev.*, 113, 910-943 (2013).
- [3] G.R. Choppin and B. Allard, "Complexes of actinides with naturally occurring organic compounds", in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, A.J. Freeman, C. Keller, eds., vol. 3, 407-429, Elsevier Science Publishers B.V. (1985).
- [4] J.I. Kim, "Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems", in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, A.J. Freeman, C. Keller, eds., vol. 4, 413-455, Elsevier Science Publishers B.V. (1986).
- [5] W.C. Li, D.M. Victor, and C.L. Chakrabarti, "Effect of pH and Uranium Concentration on Interaction of Uranium(VI) and Uranium(IV) with Organic Ligands in Aqueous Solutions", *Anal. Chem.*, 52, 520-523 (1980).
- [6] J.I. Kim and K.R. Czerwinski, "Complexation of Metal Ions with Humic Acid: Metal Ion Charge Neutralization Model", *Radiochim. Acta*, 73, 5-10 (1996).
- [7] P. Zeh, K.R. Czerwinski, and J.I. Kim, "Speciation of Uranium in Gorleben Groundwaters", *Radiochim. Acta*, 76, 37-44 (1997).
- [8] K. Schmeide, S. Sachs, M. Bubner, T. Reich, K.H. Heise, and G. Bernhard, "Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy", *Inorg. Chim. Acta*, 351, 133-140 (2003).
- [9] I. Pashalidis and G. Buckau, "U(VI) mono-hydroxo humate complexation", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 273, 315-322 (2007).
- [10] S. Sachs, V. Brendler, and G. Geipel, "Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy", *Radiochim. Acta*, 95, 103-110 (2007).
- [11] R. Steudtner, S. Sachs, K. Schmeide, V. Brendler, and G. Bernhard, "Ternary uranium(VI) carbonate complex studied by cryo-TRLFS", *Radiochim. Acta*, 99, 687-692 (2011).
- [12] A. Matilainen, E.T. Gjessing, T. Lahtinen, L. Hed, A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, "An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment", *Chemosphere*, 83, 1431-1442 (2011).
- [13] P.G. Coble, S.A. Green, N.V. Blough, and R.B. Gagosian, "Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy", *Nature*, 348, 432-435 (1990).
- [14] M.U. Kumke, H.G. Löhmansröben, and Th. Roch, "Fluorescence Spectroscopy of Polynuclear Aromatic Compounds in Environmental Monitoring", *J. Fluoresc.*, 5, 139-153 (1995).

- [15] N. Her, G. Amy, D. McKnight, J. Sohn, and Y. Yoon, "Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection", *Water Res.*, 37, 4295-4303 (2003).
- [16] A. Baker, E. Tipping, S.A. Thacker, and D. Gondar, "Relating dissolved organic matter fluorescence and functional properties", *Chemosphere*, 73, 1765-1772 (2008).
- [17] K.R. Murphy, K.D. Butler, R.G.M. Spencer, C.A. Stedmon, J.R. Boehme, and G.R. Aiken, "Measurement of Dissolved Organic Matter Fluorescence in Aquatic Environments: An Interlaboratory Comparison", *Environ. Sci. Technol.*, 44, 9405-9412 (2010).
- [18] J.B.F. Lloyd, "Synchronized Excitation of Fluorescence Emission Spectra", *Nature Phys. Sci.*, 231, 64-65 (1971).
- [19] J.B.F. Lloyd, "The Nature and Evidential Value of the Luminescence of Automobile Engine Oils and Related Materials Part I. Synchronous Excitation of Fluorescence Emission", *J. Forensic Sci. Soc.*, 11, 83-94 (1971).
- [20] J.W. Hofstraat and U.P. Wild, "Constant-Energy Synchronous Scan and Excitation Emission Matrix Shpol'skii Spectroscopy for Characterization of PAHs", *J. Fluoresc.*, 8, 319-325 (1998).
- [21] F. Salinas, A.M. de la Peña, L.F. Capitan-Vallvey, and A. Navalon, "Simultaneous Determination of Molybdenum and Tungsten by First-derivative Synchronous Spectrofluorimetry", *Analyst*, 114, 1297-1301 (1989).
- [22] F. Salinas, A.M. de la Peña, I. Durán-Merás, and M.S. Durán, "Determination of Salicylic Acid and its Metabolites in Urine by Derivative Synchronous Spectrofluorimetry", *Analyst*, 115, 1007-1011 (1990)
- [23] C.L. Stevenson and T. Vo-Dinh, "Laser-Excited Synchronous Luminescence Spectroscopy", *Appl. Spectrosc.*, 47, 430-435 (1993).
- [24] C. Horst, V.K. Sharma, J.C. Baum, and M. Sohn, "Organic matter source discrimination by humic acid characterization: Synchronous scan fluorescence spectroscopy and Ferrate(VI)", *Chemosphere*, 90, 2013-2019 (2013).
- [25] M.U. Kumke, C. Tisceanu, G. Abbt-Braun, and F.H. Frimmel, "Fluorescence Decay of Natural Organic Matter (NOM)-Influence of Fractionation, Oxidation, and Metal Ion Complexation", *J. Fluoresc.*, 8, 309-318 (1998).
- [26] M.U. Kumke, C. Zwiener, G. Abbt-Braun, and F.H. Frimmel, "Spectroscopic Characterization of Fulvic Acid Fractions of a Contaminated Groundwater", *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 27, 409-415 (1999).
- [27] C. Moulin, P. Decambox, V. Moulin, and J.G. Decailion, "Uranium Speciation in Solution by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence", *Anal. Chem.*, 67, 348-353 (1995).
- [28] C. Moulin, I. Laszak, V. Moulin, and C. Tondre, "Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence as a Unique Tool for Low-Level Uranium Speciation", *Appl. Spectrosc.*, 52, 528-535 (1998).
- [29] G. Geipel, "Some aspects of actinide speciation by laser-induced spectroscopy", *Coord. Chem. Rev.*, 250, 844-854 (2006).
- [30] G. Bernhard, G. Geipel, V. Brendler, and H. Nitsche, "Speciation of Uranium in Seepage Waters of a Mine Tailing Pile Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS)", *Radiochim. Acta*, 74, 87-91 (1996).
- [31] G. Bernhard, G. Geipel, T. Reich, V. Brendler, S. Amayri, and H. Nitsche, "Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq.})$  species", *Radiochim. Acta*, 89, 511-518 (2001).
- [32] C. Götz, G. Geipel, and G. Bernhard, "The influence of the temperature on the carbonate complexation of uranium(VI): a spectroscopic study", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 287, 961-969 (2011).
- [33] J.Y. Lee and J.I. Yun, "Formation of ternary  $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$  and  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq.})$  complexes under neutral to weakly alkaline conditions", *Dalton*

Trans., 42, 9862-9869 (2013).

- [34] E.C. Jung, H.R. Cho, M.H. Baik, and W. Cha, "Time-resolved laser fluorescence spectroscopy of  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ " Dalton Trans., 44, 18831-18838 (2015).
- [35] M.H. Baik, E.C. Jung, and J. Jeong, "Determination of uranium concentration and speciation in natural granitic groundwater using TRLFS", J. Radioanal. Nucl. Chem., 305, 589-598 (2015).
- [36] E.C. Jung, H.R. Cho, and K.K. Park, "Study on the Chemical Speciation of Hydrolysis Compounds of U(VI) by Using Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy", J. Kor. Rad. Waste Soc., 7, 133-141 (2009).
- [37] W. Dong and S.C. Brooks, "Determination of the Formation Constants of Ternary Complexes of Uranyl and Carbonate with Alkaline Earth Metals ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Ba}^{2+}$ ) Using Anion Exchange Method", Environ. Sci. Technol., 40, 4689-4695 (2006).