

## 지하수 용존 우라늄의 수착 및 침전 거동에서 수소 가스의 생지화학적 영향

이승엽\* · 이재광 · 서효진 · 백민훈

한국원자력연구원 방사성폐기물처분연구부

### Biogeochemical Effects of Hydrogen Gas on the Behaviors of Adsorption and Precipitation of Groundwater-Dissolved Uranium

Seung Yeop Lee\*, Jae Kwang Lee, Hyo-Jin Seo and Min Hoon Baik

Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon

(Received: 26 March 2018 / Revised: 4 April 2018 / Accepted: 5 April 2018)

There would be a possibility of uranium contamination around the nuclear power plants and the underground waste disposal sites, where the uranium could further migrate and diffuse to some distant places by groundwater. It is necessary to understand the biogeochemical behaviors of uranium in underground environments to effectively control the migration and diffusion of uranium. In general, various kinds of microbes are living in soils and geological media where the activity of microbes may be closely connected with the redox reaction of nuclides resulting in the changes of their solubility. We investigated the adsorption and precipitation behaviors of dissolved uranium on some solid materials using hydrogen gas as an electron donor instead of organic matters. Although the effect of hydrogen gas did not appear in a batch experiment that used granite as a solid material, there occurred a reduction of uranium concentration by 5~8% due to hydrogen in an experiment using bentonite. This result indicates that some indigenous bacteria in the bentonite that have utilized hydrogen as the electron donor affected the behavior (reduction) of uranium. In addition, the bentonite bacteria have showed their strong tolerance against a given high temperature and radioactivity of a specific waste environment, suggesting that the nuclear-biogeochemical reaction may be one of main mechanisms if the natural bentonite is used as a buffer material for the disposal site in the future.

**Key words** : uranium, biogeochemical, microbes, hydrogen gas, bentonite

원전 시설 주변 및 심지층 폐기물 처분장 인근 환경은 우라늄으로 오염될 가능성이 높으며, 오염된 우라늄은 지하수를 따라 먼 곳까지 이동 및 확산될 수 있다. 이러한 오염 우라늄의 이동 및 확산을 효과적으로 제어하기 위해서는 지하 환경에서 우라늄의 생지화학적 거동을 이해할 필요가 있다. 일반적으로 토양 및 지질 매체 내에 다양한 종류의 미생물이 생존하고 있으며, 이들의 활동은 핵종들의 산화-환원 반응 및 그에 따른 용해도 변화와 밀접히 연관되어 있다. 우리는 유기물 대신 수소 가스를 전자공여체로 사용하여 고체 매질에 대한 용존 우라늄의 수착 및 침전 거동을 살펴보았다. 화강암을 고체 매질로 사용한 회분식 실험에서는 수소의 영향이 관찰되지 않았으나, 벤토나이트를 사용한 조건에서는 수소의 영향으로 5~8% 우라늄 농도 감소가 관찰되었다. 이러한 결과는 벤토나이트 토착미생물이 수소를 전자공여체로 활용하여 우라늄 거동(감소)에 영향을 준 것으로 보인다. 또한, 폐기물 처분환경의 고열 및 고방사선 조건에서도 벤토나이트 토착미생물은 강한 내성을 보였으며, 이는 향후 자연산 벤토나이트가 처분장 완충재로 사용될 경우 핵종-생지화학 반응이 주요 기작 중의 하나가 될 것으로 예상된다.

**주요어** : 우라늄, 생지화학, 미생물, 수소 가스, 벤토나이트

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

\*Corresponding author: seungylee@kaeri.re.kr

## 1. 서 론

우리나라는 전기 에너지를 원자력 발전으로부터 약 30% 이상 얻고 있으며, 원자력 발전 공정에서 핵연료가 이용되는데 주 구성 성분은 우라늄이다. 원전에서는 우라늄의 붕괴로부터 발생 되는 열을 이용하여 원전 터빈을 돌리고 전기를 생산한다. 우라늄이 계속적으로 붕괴되면 다른 물질들이 생성되는데 우라늄보다 무거운 플루토늄 외에 핵분열성 물질, 그리고 고열을 발생시키는 세슘, 스트론튬 등의 다양한 핵종들이 붕괴 산물로 나온다(Cho *et al.*, 2008). 하지만 이들은 채 8%가 되지 않으며 약 92% 이상의 우라늄이 붕괴되지 않고 그대로 남는다. 따라서 사용후 핵연료를 임시저장하거나 땅속에 처분할 경우, 장기간에 걸친 부식 등 여러 요인에 의해 밖으로 빠져나오는 방사성 물질은 주로 우라늄이다. 이렇게 빠져나온 우라늄은 주변 토양 및 암석 등을 오염시킬 뿐만 아니라, 지하수를 따라 먼 곳까지 이동 및 확산될 수 있다.

지하수 용존 우라늄을 이용한 광물 수착 및 침전 등의 실험은 그동안 국내외적으로 많이 수행되어 왔다(Wersin *et al.*, 1994; Liger *et al.*, 1999; Ilton *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2009a,b; Baik *et al.*, 2009). 일반적으로 지하수 용존 우라늄은 토양 및 지질 구성매질과 반응하면서 수착 혹은 침전하는데, 이는 수용액의 화학적 특성 및 반응하는 광물 중에 따라 조금씩 달라진다(Um *et al.*, 2007). 그리고 우라늄이 고체 매질에 수착 되거나 침전되는 또 하나의 원인으로 산화-환원(redox) 반응 기작이 있다. 물에 녹아있는 우라늄은 대체로 용해도가 높은 U(VI) 형태로 존재하며, 침전 혹은 광물에 수착 되는 과정에서 용해도가 매우 낮은 U(IV) 형태로 바뀌기도 한다(Ulrich *et al.*, 2008). 일반적으로 지하 환원환경에서 U(IV) 형태(예:  $UO_2$ , uraninite)는 U(VI) 화학종보다 안정한 수착 혹은 침전물을 구성할 수 있기 때문에 장기적(long-term)으로 핵종 확산 억제 측면에서 중요하다. 따라서 우라늄의 거동을 제어하기 위해 산화-환원 반응 기작을 이용하여 우라늄의 화학종을 안정한 U(IV) 형태로 바꾸려는 연구들이 많이 수행되어 왔다(Lovley *et al.*, 1991; Fredrickson *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2010). 그 예로 자연에 존재하는 금속환원미생물을 채취, 배양 및 이용하여 우라늄의 산화수를 바꾸거나(Wielinga *et al.*, 2000), 우라늄으로 오염된 토양 현장에서 땅속 in-situ 토착미생물(indigenous microbes)을 활용하여 U(IV) 형태로 변환시키는 연구가 많이 수행되었다(Anderson *et al.*,

2003; Barton and Hamilton, 2007).

본 연구에서는 고체 매질과 우라늄이 있는 조건에서, 수소 가스 영향에 의한 우라늄의 광물 수착 및 침전 등의 변화를 알아보고자 하였다. 기존에는 전자공여체로 유기물(예: lactate)을 사용하고 생물 분해를 통해 생성되는 전자(electrons)를 이용하여 우라늄을 환원시키는 생지화학적 반응 기작을 주로 연구하였다(Fredrickson *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2010). 하지만 본 실험에서는 유기물 대신 전자공여체로 수소( $H_2$ )를 사용하여 우라늄의 생지화학적 거동 특성을 알아보고자 하였다. 일반적으로 지표 부근에서는 유기물이 풍부하여 전자공급원으로 이용될 수 있지만 지하 심부는 그렇지 않다. 그럼에도 지하 환경에서는 생지화학적 산화-환원 기작이 여전히 활발하며 이러한 원인 중의 하나는 지하 환경에 다양한 가스류(예: 수소 가스)가 전자공여체로 활용되는 점 때문이다(Lovley and Phillips, 1992; Lee *et al.*, 2016a). 보통 수소 가스는 지각 맨틀로부터 기원하거나 금속 재질의 부식 등 여러 과정을 통해 발생 된다. 그 외에도 황화수소( $H_2S$ ) 및 메탄( $CH_4$ ) 등의 가스가 지하에 존재하지만 금속환원미생물(metal-reducing bacteria)과의 상호반응관계는 아직 명확히 밝혀져 있지 않다. 최근 황화수소에 의한 생지화학적 우라늄 환원이 가능하다는 사실을 본 연구실에서 밝힌 바 있다(Lee *et al.*, 2016a).

우리는 우라늄으로 오염된 환경(예: 지하 심부)에서 유기물이 충분치 않은 경우, 수소 가스의 공급만으로도 우라늄의 생지화학적 반응이 활성화되는지 알고자 하였다. 이런 연구 결과는 우라늄으로 오염된 환경에서 가스에 의한 우라늄의 생지화학적 거동을 보다 깊이 있게 이해할 수 있고 향후 우라늄 오염을 효과적으로 제어하는데 매우 중요한 기초 자료가 될 수 있다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 생지화학적 용존 우라늄의 저감 실험

고체 매질(화강암, 벤토나이트)이 존재하는 조건에서, 산화형태인 우라늄 U(IV)의 농도를 생지화학적으로 저감 시키는 실험을 수행하였다. 화강암은 우리나라 방사성폐기물 처분장 후보부지 암석 중의 하나이며(Choi *et al.*, 2013), 벤토나이트는 방사성 우라늄의 완충재로 많이 사용되고 있다. 일반 토양 시료는 복잡하고 다양한 미생물종을 가지고 있어서 우라늄 거동을 해석하는데 어려움이 많아 본 실험에서 제외하였다. 화강암 시료는 한국원자력연구원 지하처분연구시설(KURT) 시추

공(KP 2-20)에서 취하였으며 균열(crack)이 발달한 암석이다. 시추공 암석을 파쇄하여 건조시키고 난 후 막자사발로 곱게 갈아 체로 쳐서 입자들을 분리하였으며, 실험에 사용된 크기는 0.075 ~ 0.150 mm이다. 화강암 파쇄 시료 중에서 입도가 가장 작은 것을 선별하였으며, 점토 혹은 실트 보다는 크지만 모래에서는 가장 작은 구간이다. 벤토나이트 시료는 과거 다른 실험에 사용되었던 동일한 경주벤토나이트(Lee *et al.*, 2013a; Lee *et al.*, 2014a)로써 특별한 전처리 없이 사용하였다.

실험 용액 준비는 125 mL 세럼병에 멸균 증류수 100 ml를 채우고 NaHCO<sub>3</sub> 시약을 1 mM로 녹인 후, N<sub>2</sub> 가스로 퍼징하여 사용하였다. 공기 유입을 막기 위해 세럼병 입구를 butyl rubber septa로 밀폐하고 aluminum seal로 고정시켰다. 우라늄 초기 농도는 5×10<sup>-5</sup> M로 준비하였으며, 초기 산화상태의 U(VI)를 사용하였다. 우라늄 저장 실험에 사용될 고체 분말인 화강암과 벤토나이트는 각각 50 mg과 10 mg씩 세럼병에 넣어 주었다. 시료 양을 다르게 한 이유는 화강암 분말 입도가 벤토나이트에 비해 훨씬 크기 때문에(비표면적이 상대적으로 작음) 화강암 시료를 조금 더 넣어 주었다. 몇몇 세럼병에 소량의 미생물이 주입되었는데, SRB(황산염 환원 박테리아)의 일종인 *Desulfotribrio desulfuricans*(ATCC 29577)를 미리 배양하여 주사기로 약 0.5 ml씩 넣어주었다. 수소 가스의 영향을 알아보기 위해 약 10 ml의 H<sub>2</sub> 가스를 주사기로 뽑아 각각의 세럼병에 주입하였다. 이와 같이 준비된 세럼병들을 120 rpm, 30°C 조건으로 4일 이상 교반 하였다. 실험 시작 후 우라늄의 농도 변화를 추적하기 위해, 일정 시간 간격으로 주사기를 이용하여 2 ml씩 채수하였고 0.2 µm 주사기필터로 여과한 후 ICP-MS로 분석하였다.

## 2.2. 벤토나이트 토착미생물 특성 분석

실험에 사용된 벤토나이트가 극한조건(고열 혹은 고방사선)에서 생존할 수 있는 미생물들을 가지고 있는지 알고자 하였다. 이를 위해 순수벤토나이트를 100°C, 24 시간 가열처리한 시료와, Co-60 고방사선(1~100 Gy)으로 조사(irradiation)한 시료 각각에 대해 미생물 배양 테스트를 실시하였다. 과거 동일한 벤토나이트 시료를 실온(30°C) 조건에서 배양, 성공하여 혐기성 미생물종들을 확인한 바 있다(Lee *et al.*, 2013a). 실험 준비 절차는 가열 혹은 고방사선 처리된 벤토나이트 시료를 멸균 3차 증류수와 섞어 24시간 교반시킨 후 세럼병으로 옮겼다. 그리고 세럼병 현탁액의 용존 산소

를 제거할 목적으로 질소가스를 용액 안으로 퍼징하였다. 실험 과정에서 다른 미생물에 의한 오염을 막기 위해 무균실험대(clean bench)에서 모든 작업을 수행하였다. 가열 혹은 고방사선 처리된 벤토나이트 시료가 생물학적 활성을 가지고 있는지 알아보기 위해 영양배지(nutrient media)를 미리 만들어 벤토나이트 현탁액과 반응시켰다. 영양배지의 구체적인 조성은 Oh *et al.*(2010)의 논문에 자세히 기술되어 있다. 벤토나이트의 생물학적 활성도를 높이기 위해 기본 영양배지 성분 외에 5% Fe(II) ammonium sulfate 6 ml를 추가로 넣어주었다.

영양배지가 담긴 세럼병에 준비된 벤토나이트 현탁액을 10 ml씩 넣고 항온기에서 30°C 조건으로 교반하였다. 대략 일주일이 경과한 후 1차 배양된 현탁액을 주사기를 이용하여 일정량 추출하고 다시 새로 농화(enrichment) 배양하는 과정을 5번 이상 반복하였다(수개월 소요). 모든 실험은 무균실험대에서 수행되었고 실험에 사용된 세럼병은 사전에 압열멸균기(JISICO)로 121°C, 15분 멸균 처리하였으며, 각종 시약 주입 시 0.2 µm 필터를 사용함으로써 외부미생물에 의한 오염을 차단하였다. 마지막으로 100°C 가열 처리된 벤토나이트 토착미생물에 대해서 유전자 분석이 수행되었는데, 절차 및 분석 방법은 Lee *et al.*(2013a)의 논문에 기술되어 있다. 고열 처리된 벤토나이트에서 생지화학적으로 만들어진 이차생성물을 확인하기 위해 주사전 자현미경(SEM; Hitach S-4700)과 부속장비인 EDS를 사용하였다. SEM 관찰을 위해 시료를 원심분리하고 침전물을 -70°C에서 24시간 냉동시킨 후 동결 건조(freeze drying)하였다. 이차적으로 생성된 환원 시료의 산화를 방지하고자 N<sub>2</sub> 가스로 충전된 이중팩으로 밀폐하여 보관한 후 SEM 분석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1. 생지화학적 용존 우라늄의 감소

고체 매질이 있는 조건에서의 용존 우라늄의 감소 실험은 그동안 수용액 화학 조건(예: pH)의 변화를 중심으로 수행해 왔다. 특별히 수용액의 pH, 용존 양이온/음이온들의 종류 및 농도, 그리고 산화/환원 조건 등 다양한 수용액상의 조건에서 우라늄의 농도 변화를 연구하였다(Wersin *et al.*, 1994; Liger *et al.*, 1999; Ilton *et al.*, 2004; Um *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2009a,b; Baik *et al.*, 2009). 본 실험에서는 이러한 수용액 우라늄의 화학적 거동 이외에 생지화학적 가스

**Table 1.** Modal analysis for the rock-forming minerals of KURT granite (KP 2-20)

|                 | Quartz | Plagioclase | K-feldspar | Microcline | Chlorite | Biotite | Muscovite |
|-----------------|--------|-------------|------------|------------|----------|---------|-----------|
| Contents (vol%) | 12.36  | 38.4        | 18.44      | 22.28      | 4.92     | 3.12    | 0.48      |

의 영향이 있는지 알아보려고 하였다. 일반적인 생지화학적 실험의 전제조건은 유기물을 전자공여체로 공급하고 미생물의 대사(metabolism) 활동에 따른 우라늄의 redox(산화-환원) 반응 및 거동 등을 관찰하는 것이다(Lovley *et al.*, 1991; Fredrickson *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2013b; Lee *et al.*, 2014b). 하지만 산소 및 유기물이 부족한 지하 환경에서 기존의 방법으로 미생물의 핵종-생지화학 반응을 이해하는 데는 한계가 있다. 따라서 유기물 외에 수소( $H_2$ )와 같은 지하 환원 가스들이 우라늄의 생물학적 redox 반응 및 거동에 얼마나 영향을 주는지 파악할 필요가 있다. 이전에 KURT 단열충전물과 우라늄과의 상호 반응실험에서 생지화학적 가스의 영향을 살펴 본 바 있으나(Lee *et al.*, 2016a), 화강암 및 벤토나이트 고체 시료에 대한 연구는 이번이 처음이다.

실험에 사용된 화강암은 한국원자력연구원 KURT 암반 시추 시료이며 구성 광물들은 Table 1과 같다. 본 시료는 석영보다 장석류의 함량이 매우 높은 광물학적 특징을 가지고 있다. 벤토나이트는 과거 실험에 사용된 적이 있었던 시료이며(Lee *et al.*, 2013a; Lee *et al.*, 2014a), 화강암과의 상호 비교를 위해 선택되었다. 화강암과 벤토나이트 시료들은 100 ml 용액 세럼

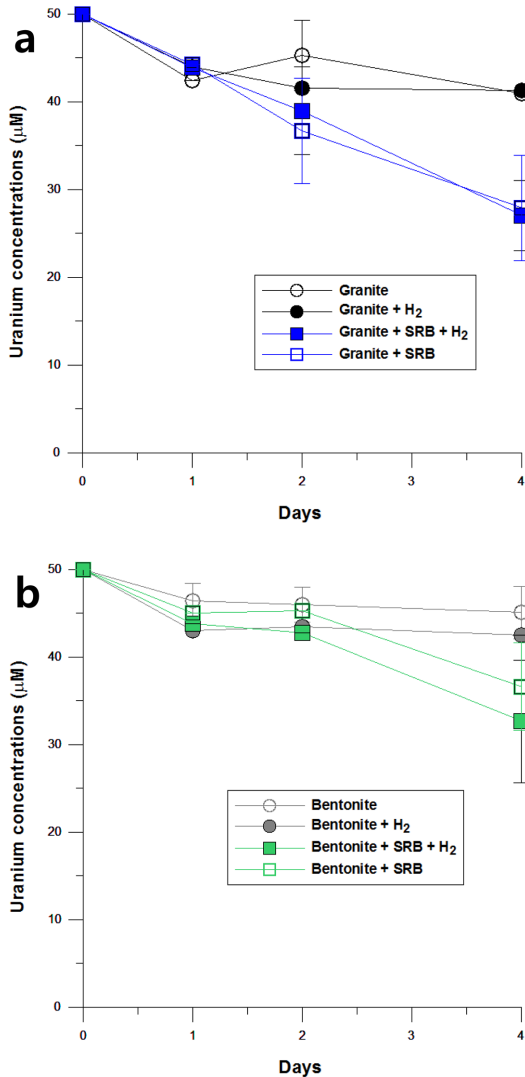
병에서 우라늄과 4일 이상 반응되었고, 벤토나이트 시료의 경우 입자가 부유하였으나 화강암 입자들은 상대적으로 잘 가라앉는 편이었다(Fig. 1). 따라서 실험 기간 동안 교반을 가끔씩 멈추고 손으로 세럼병을 상하로 흔들어 주었다.

화강암과 반응한 용존 우라늄의 농도 변화를 살펴보면, 1 day 내에 용존 우라늄의 화학거동(대부분 수착반응)이 거의 평형상태에 도달하였고 그 이후에는 큰 변화가 없었다(Fig. 2a). 그리고 물속에 수소가 용존된 조건에서도 우라늄의 농도 감소는 큰 차이가 없었다. 하지만 SRB가 인위적으로 주입된 조건에서는 4일간의 실험기간 동안 용존 우라늄이 지속적으로 감소하였다. 이는 SRB에 의한 redox 반응을 통해 용존 U(VI)이 U(IV)로 환원 및 침전(Lovley *et al.*, 1991)되고 화강암과 미생물에 대한 우라늄의 수착이 증가하면서 우라늄의 감소가 이뤄진 것으로 보인다. 이 과정에서 용존 수소의 영향은 매우 미미하였다(Fig. 2a). 반면 벤토나이트에서는 우라늄에 대한 수소의 영향이 표준편차 내의 변화이지만 수소 주입에 의한 용존 우라늄 감소의 경향이 관찰되었다(Fig. 2b). SRB 주입 유무에 상관없이 모든 경우에서 수소 가스의 영향이 관찰되었으며, 4일이 경과했을 때 수소가 있는 경우에서 용존 우라늄의 농도 감소가 5~8% 정도 더 많았다. 비록 표준편차 범위이지만 시간 증가에 따른 용존 우라늄의 감소폭이 증가하는 경향으로 판단할 때, 일주일 이상의 반응시간에서 더 큰 용존 우라늄의 감소폭을 기대할 수 있을 것으로 예상된다.

실험 결과를 정리하면, 화강암 회분식 실험에서 용존 우라늄 감소의 절대량은 벤토나이트 사용 실험에서 보다 조금 더 좋게(높게) 나왔다. 이는 고체 매질의 특성에 기인된 것으로, 벤토나이트 입자보다는 화강암 입자들이 미생물 성장 및 증식에 방해가 되지 않은 것으로 보인다. 즉, 벤토나이트 주 구성 광물은 몬모릴로나이트(montmorillonite)라는 점토광물인데, 이 광물은 대부분  $\sim \mu m$  이하의 미세한 콜로이드 크기여서 물속에 오랫동안 부유하며 이보다 큰 미생물 표면을 피복하거나 대사작용을 방해할 수 있다. 하지만 화강암의 경우 입도가 실트보다도 큰 작은 모래 크기 수준으로 물속 미생물의 대사활동에 지장을 주지 않은 것으로 보인다.



**Fig. 1.** A serum bottle that contains uranium(VI), solid particles, and hydrogen gas in anaerobic water.



**Fig. 2.** Decreases of aqueous uranium(VI) concentrations by (a) granite and (b) bentonite with or without SRB and hydrogen gas as a function of time under anaerobic condition.

하지만 화강암에서는 수소의 존재 유무에 상관없이 용존 우라늄이 서로 비슷한 패턴으로 감소된 반면, 벤토나이트의 경우 수소의 영향으로 우라늄의 감소 경향이 표준편차 내에서 관찰되었다. 이러한 결과의 차이는 매질의 종류에 따른 수소의 생지화학적 이용가능 여부 때문인 것으로 보인다. 즉 화강암의 경우 공극이 거의 없는 매질로써 토착미생물의 생존이 매우 힘든 반면, 벤토나이트 물질은 다양한 크기의 수많은 공극들을 가지고 있어서 토착미생물의 생존이 훨씬 유리하며 이들 중 일부가 수소를 전자공여체로 활용했을 가능성이 높

다. 이전 실험에서도 KURT 암반 단열층전물 내 토착 미생물이 수소를 효과적으로 활용하여 우라늄의 농도를 저감시킨 사례가 있다(Lee *et al.*, 2016a).

### 3.2. 처분환경조건 생지화학 반응

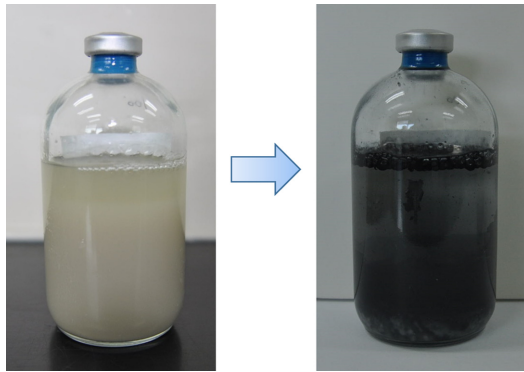
우라늄과 같은 핵연료 물질이 원전에서 사용되고 난 이후 땅속에 처분되었을 때, 장기간의 지하수 침투와 금속용기 부식(Wu *et al.*, 2012)으로 등으로 인해 우라늄이 밖으로 서서히 용출될 수 있다. 이러한 과정에서 용출 우라늄이 주변 미생물과 접촉하여 생물학적 반응이 이뤄지겠지만, 처분환경을 고려하면 우라늄의 생지화학 반응을 기대하기는 쉽지 않다. 왜냐하면 핵연료 완충재로 사용되는 벤토나이트의 내부 토착미생물이 핵연료로부터 나오는 고열 및 고방사선을 충분히 견딜 수 있느냐 하는 점 때문이다. 우리는 처분환경과 유사한 극한조건에서 벤토나이트 토착미생물의 활동이 가능한지 확인하고 핵종 거동에 미칠 수 있는 영향을 평가하고자 하였다.

이를 위해 분말 형태의 벤토나이트를 용기에 담아 오븐에 넣고 24시간 동안 100°C 조건으로 고열 처리하였다. 고열 처리된 벤토나이트를 무균실험대에서 배양액이 있는 세럼병에 넣은 후, 항온기(30°C)에서 일정 온도를 유지하며 벤토나이트의 색 및 침전물 등의 변화를 관찰하였다. 고열 처리된 벤토나이트는 초기 얼은 회색이었지만 색이 점차 어두워지면서 나중에는 검은색으로 변하였다(Fig. 3). 바닥에 가라앉은 침전물은 환원 과정에서 색이 변하여 명암이 혼재된 색으로 바뀌었으며, 상등액은 기포가 형성되고 검은색으로 차츰 바뀌었다.

이러한 실험 결과는 벤토나이트의 토착미생물이 고온 환경에서도 충분히 생존 가능함을 보여준다. 대부분의 일반 미생물들은 100°C 부근의 고온 조건에서 수초 ~ 수분 이내에 사멸되지만, 자연산 벤토나이트의 경우 흥미롭게도 고온에 강한 ‘호열성 미생물(thermophillic microorganism)’이 생존하고 있는 것으로 보인다. 그래서 우리는 고온 처리된 벤토나이트로부터 미생물을 배양하고 분석하였으며, 과거 상온에서 배양된 미생물 종과 비교 하였다(Lee *et al.*, 2013a). 비교 결과, 지난번 상온에서 배양된 미생물종은 이번 고온 처리 시료에서는 전혀 관찰되지 않았고 새로운 호열성 미생물종들만이 확인되었다(Table 2). 즉 동일 벤토나이트라 할지라도 각 온도 구간별 우점종들(dominant species)이 달라지며, 흥미로운 사실은 호열성 미생물종들이 벤토나이트 토착미생물들 중에 일부 있다는 점이다.

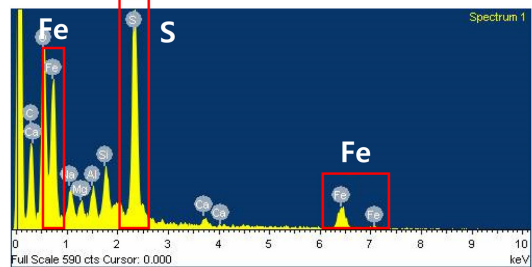
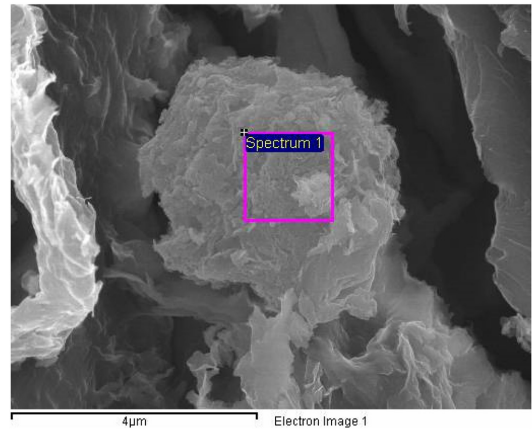
**Table 2.** Sequencing results for the bacteria of Kyongju bentonite that has been heated at 100°C for 24 h

| Identified bacteria                               | GenBank No. | Similarity |
|---|-------------|------------|
| <i>Clostridium amylolyticum</i> SW408(T)          | EU037903    | 93.676     |
| <i>Desulfotomaculum aeronauticum</i> DSM 10349(T) | X98407      | 96.047     |
| <i>Bacillus azotoformans</i> NBRC 15712(T)        | AB363732    | 97.638     |

**Fig. 3.** A color change of the bentonite that was treated with heat (100°C) for 24 h from faint gray to deep dark after 6 days of incubation under anaerobic condition.

고온 처리된 벤토나이트로부터 생지화학적으로 생성된 물질이 무엇인지 확인하기 위해, 배양 후 세럼병 바닥에 가라앉은 침전물들을 동결건조하여 주사전자현미경으로 조사하였다. 조사 결과 벤토나이트 주변부에 ~ $\mu\text{m}$  크기의 검은색 입자들이 관찰되었으며, EDS 분석결과 Fe와 S를 주성분으로 하는 ‘FeS 황화철’ 물질들로 확인되었다(Fig. 4). 이러한 황화물질들이 생성되기 위해서는 물속의 ‘황산염(sulfate)’이 ‘황화물(sulfide)’로 변환되는 황산염환원 기작이 반드시 필요하다(Lee *et al.*, 2013b; Lee *et al.*, 2014b). 이는 본 실험에서 고온 처리된 벤토나이트에서 호열성미생물들이 활동하면서 황화물을 부산물로 생성시키는 반응이 있었음을 지시한다. 황화물은 환원환경에서 핵종들의 수착 및 공침(incorporation) 거동에 중요하게 참여하는 물질로 알려져 있다(Hyun *et al.*, 2012).

사용후 핵연료에서는 매우 강한 방사선이 지속적으로 나온다. 방사성폐기물 처분 시, 일반적으로 사용후 핵연료 금속용기 표면으로부터 방사선이 ~1 Gy/h가 넘지 않도록 관리한다(Choi *et al.*, 2013). 그리고 이러한 처분환경 방사선 조건으로 실내에서 장기간 실험하는 것이 어렵기 때문에 대부분의 연구자들은 높은 방사선 조건으로 단기간 실험하고 있다(Allard and Calas, 2009; Abedini *et al.*, 2014). 우리는 처분환경

**Fig. 4.** SEM image and EDS analysis for the heat-treated sample that was incubated in anaerobic water for several days.

과 유사한 고방사선 조건에서 벤토나이트 토착미생물의 생존 가능 여부를 알아보려고 하였다. 처분환경과 유사한 조건의 강한 방사선(1~100 Gy)이 조사(irradiation)된 벤토나이트를 대상으로 생물학적 활성을 테스트하였다. 참고로 사람에 대한 방사선 치사량은 ~6 Gy(그레이) 정도로 알려져 있다. 압축 벤토나이트를 유리병에 담아 Co-60 고방사선에 며칠간 노출시킨 후, 분쇄하고 배양액에 담아 이후 생물학적 활성을 조사하였다(Fig. 5). 1, 10, 그리고 100 Gy로 각각 조사(irradiation)된 시료로부터 생물학적 활성화가 진행되면서 벤토나이트가 점차 검은색으로 변하기 시작하였다. 방사선 조사량이 많았던 100 Gy 시료의 경우 약 10일이 지나서야 토착미생물의 활성이 높아지기 시작하



**Fig. 5.** Color changes of the bentonite samples that were treated with different intensities of  $\gamma$ -irradiation have occurred during their anaerobic incubation for several days.

였다. 이러한 결과는 방사선의 강도(intensity)가 토착 미생물의 생장에 어느 정도 영향을 주지만, 방사선에 의해 생지화학 반응이 완전히 억제되기 힘들다는 사실을 말해준다. 또한 Lee *et al.* (2016b)에 따르면 gamma irradiation을 조사받지 않은 시료에서보다  $\sim 2$  Gy/h 정도의 방사선 조사를 받은 시료에서 오히려 미생물의 활성도가 증가했다는 흥미로운 보고도 있다.

### 3.3. 지하 핵종 거동에서 가스의 중요성

우리는 과거 KURT 처분환경 조건의 우라늄 반용 실험에서 암반 단열층전물이 수소 가스에 의해 생물학적으로 활성화되고 우라늄의 수착 및 침전 거동에 상당한 영향을 받는다는 사실을 알게 되었다(Lee *et al.*, 2016a). 또한 수소 혹은 황화수소 가스에 의해 우라늄의 생지화학적 환원이 가능함을 UV-Vis 분광분석을 통

해서도 확인하였다(Lee *et al.*, 2016a). 이러한 실험 결과는 지하 환경에 존재하는 핵종들이 가스류의 지속적인 공급으로 다양한 생지화학 반응에 참여할 수 있음을 의미한다.

본 실험에 사용된 벤토나이트와 같은 완충재 물질들은 근본적으로 자연에서 유래되었고 대부분 토착미생물들을 가지고 있다(Masurat *et al.*, 2010). 이러한 벤토나이트 토착미생물들 중에는 고열 및 고방사선 조건에서 생존 가능한 극한미생물 종들(species)이 일부 있으며, 이들은 다양한 가스를 전자공여체로 활용하여 처분환경 조건에서 생지화학 반응에 참여할 수 있다. 따라서 우라늄처럼 redox 반응에 민감한 핵종들은 처분 환경에 생존 가능한 극한미생물들에 의해 산화수(oxidation state) 및 용해도(solubility) 등이 변화 가능하다. 과거에는 지표 환경의 유기물을 생지화학 반응

의 중요 전자공여체로 여겨 왔지만, 유기물이 부족한 환경(예: 심부 우라늄 오염지역)에서는 가스의 종류와 분포에 따라 핵종들이 상당한 영향을 받게 될 것이다.

#### 4. 결 론

원자력 발전에 사용된 핵연료가 발전소 주변을 오염 시키거나 땅속에 처분되어 핵종들이 용출되면 향후 많은 환경 문제를 야기할 수 있다. 특히 오염지역의 깊은 곳은 핵종들의 거동을 예측하기 쉽지 않다. 본 실험에서 유기물 대신 수소 가스를 전자공여체로 사용하여 심부 환경에서 우라늄의 생지화학적 거동을 이해하고자 하였으며, 화강암보다는 벤토나이트 물질이 수소 공급에 의한 생물학적 민감도가 훨씬 크고 결과적으로 용존 우라늄의 농도 변화(감소)도 5~8% 더 많았다. 이는 벤토나이트 내에 존재하는 토착미생물의 대사활동이 우라늄 거동에 영향을 주었음을 의미한다. 또한, 처분환경 조건에서 벤토나이트의 생물학적 활성이 가능한지 알아보았고 실험 결과 자연산 벤토나이트 토착 미생물은 처분환경의 열과 방사선에 대해서 상당한 내성을 보여 주었다. 이는 향후 처분장 완충재로 자연산 벤토나이트가 사용되면, 인공방벽(engineering barrier) 내에서도 핵종들의 생지화학 반응이 주요 기작(principal mechanism)으로 작용할 수 있음을 의미한다.

#### 사 사

본 연구는 과학기술정보통신부(한국연구재단)의 원자력연구개발사업(2017M2A8A5014859)의 지원으로 수행되었습니다.

#### References

- Abedini, A., Daud, A.R., Hamid, M.A.A. and Othman, N.K. (2014) Radiolytic formation of  $Fe_3O_4$  nanoparticles: influence of radiation dose on structure and magnetic properties. *Plos One*, v.9, p.90055.
- Allard, Th. and Calas, G. (2009) Radiation effects on clay mineral properties. *Applied Clay Science*, v.43, p.143-149.
- Anderson, R.T., Vronis, H.A., Ortiz-Bernad, I., Resch, C.T., Long, P.E., Dayvault, R., Karp, K., Marutzky, S., Metzler, D.R., Peacock, A., White, D.C., Lowe, M. and Lovley, D.R. (2003) Stimulating the in situ activity of *Geobacter* species to remove uranium from the groundwater of a uranium-contaminated aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, v.69, p.5884-5891.
- Baik, M.H., Lee, S.Y. and Shon, W.J. (2009) Retention of uranium(VI) by laumontite, a fracture-filling material of granite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v.280, p.69-77.
- Barton, L.L. and Hamilton, W.A. (2007) *Sulphate-reducing bacteria*. Cambridge University Press, 533p.
- Cho, D.K., Lee, S.W., Cha, J.H., Choi, J., Lee, Y. and Choi, H.J. (2008) Current status and characterization of CANDU spent fuel for geological disposal system design. *Journal of the Korean Radioactive Waste Society*, v.6, p.155-162.
- Choi, H.J., Lee, J.Y. and Choi, J.W. (2013) Development of geological disposal systems for spent fuels and high-level radioactive wastes in Korea. *Nuclear Engineering and Technology*, v.45, p. 29-40.
- Fredrickson, J.K., Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Liu, C., Duff, M.C., Hunter, D.B. and Dohnalkova, A. (2002) Influence of Mn oxides on the reduction of uranium(VI) by the metal-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.66, p.3247-3262.
- Hyun, S.P., Davis, J.A., Sun, K. and Hayes, K.F. (2012) Uranium(VI) reduction by iron(II) monosulfide mackinawite. *Environmental Science and Technology*, v.46, p.3369-3376.
- Ilton, E.S., Haiduc, A., Moses, C.O., Heald, S.M., Elbert, D.C. and Veblen, D.R. (2004) Heterogeneous reduction of uranyl by micas: crystal chemical and solution controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.68, p.2417-2435.
- Lee, S.Y., Baik, M.H. and Lee, Y.B. (2009a) Adsorption of uranyl ions and microscale distribution on Fe-bearing mica. *Applied Clay Science*, v.44, p.259-264.
- Lee, S.Y., Baik, M.H., Lee, Y.J. and Lee, Y.B. (2009b) Adsorption of U(VI) ions on biotite from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, v.46, p.255-259.
- Lee, S.Y., Baik, M.H. and Choi, J.W. (2010) Biogenic formation and growth of uraninite ( $UO_2$ ). *Environmental Science and Technology*, v.44, p.8409-8414.
- Lee, J.Y., Lee, S.Y., Baik, M.H. and Jeong, J.T. (2013a) Existence and characteristics of microbial cells in the bentonite to be used for a buffer material of high-level wastes. *Journal of the Korean Radioactive Waste Society*, v.11, p.95-102.
- Lee, S.Y., Baik, M.H., Cho, H.R., Jung, E.C., Jeong, J.T., Choi, J.W., Lee, Y.B. and Lee, Y.J. (2013b) Abiotic reduction of uranium by mackinawite (FeS) biogenerated under sulfate-reducing condition. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v.296, p.1311-1319.
- Lee, S.Y., Lee, J.Y., Jeong, J. and Kim, K. (2014a) Characteristics for the copper exchange reaction by bentonite buffer. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, v.27, p.293-299.
- Lee, S.Y., Cha, W.S., Kim, J.G., Baik, M.H., Jung, E.C., Jeong, J.T., Kim, K., Chung, S.Y. and Lee, Y.J. (2014b) Uranium(IV) remobilization under sulfate reducing conditions. *Chemical Geology*, v.370, p.40-48.
- Lee, S.Y., Baik, M.H., Cha, W. and Ryu, J.H. (2016a) Biogeochemical activity of indigenous bacteria in KURT deep-fracture and subsequent change of adsorption behavior characteristics of radioactive uranium. *Journal of the Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, v.53, p.452-462.



- Lee, J.K., Lee, S.Y., Jeong, J. and Baik, M.H. (2016b) Effects of gamma irradiation and *Shewanella putrefaciens* on the sorption of uranium by goethite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v.307, p.2301-2306.
- Liger, E., Charlet, L. and Capellen, P.V. (1999) Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.63, p.2939-2955.
- Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., Gorby, Y.A. and Landa, E.R. (1991) Microbial reduction of uranium. *Nature*, v.350, p.413-416.
- Lovley, D.R. and Phillips, E.J.P. (1992) Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Applied Environmental Microbiology*, v.58, p.850-856.
- Masurat, P., Eriksson, S. and Pedersen, K. (2010) Evidence of indigenous sulphate-reducing bacteria in commercial Wyoming bentonite MX-80. *Applied Clay Science*, v.47, p.51-57.
- Oh, J.M., Lee, S.Y., Baik, M.H. and Roh, Y. (2010) Characterization of uranium removal and mineralization by bacteria in deep underground, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI). *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, v.23, p.107-115.
- Ulrich, K.U., Singh, A., Schofield, E.J., Bargar, J.R., Veeramani, H., Sharp, J.O., Bernier-Latmani, R. and Giammar, D.E. (2008) Dissolution of biogenic and synthetic  $UO_2$  under varied reducing conditions. *Environmental Science and Technology*, v.42, p.5600-5606.
- Um, W., Serne, R.J. and Krupka, K.M. (2007) Surface complexation modeling of U(VI) sorption to Hanford sediment with varying geochemical conditions. *Environmental Science and Technology*, v.41, p.3587-3592.
- Wersin, P., Hochella, M.F., Person, P., Redden, G., Leckie, J.O. and Harris, D.W. (1994) Interaction between aqueous uranium(VI) and sulfide minerals: spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.58, p.2829-2843.
- Wielinga, B., Bostick, B., Hansel, C.M., Rosenzweig, R.F. and Fendorf, S. (2000) Inhibition of bacterially promoted uranium reduction: Ferric (hydr)oxides as competitive electron acceptors. *Environmental Science and Technology*, v.34, p.2190-2195.
- Wu, L., Beauregard, Y., Qin, Z., Rohani, S. and Shoesmith, D.W. (2012) A model for the influence of steel corrosion products on nuclear fuel corrosion under permanent disposal conditions. *Corrosion Science*, v.61, p.83-91.