

Influence of Dissolved Ions on Geochemical Dissolution of Uranium in KURT Granite

KURT 화강암 내 우라늄의 지화학적 용출특성에 미치는 용존이온의 영향

Wan Hyoung Cho, Min Hoon Baik*, Ji-Hun Ryu, and Jae Kwang Lee

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

조완형, 백민훈*, 류지훈, 이재광

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111

(Received April 12, 2018 / Revised June 11, 2018 / Approved July 26, 2018)

In order to understand the long-term behavior of radionuclides in granite environments, geochemical behavior characteristics of uranium in granitic host rock of KURT (KAERI Underground Research Tunnel) were investigated by dissolution experiment with different reaction time and solutions. In the dissolution experiment, significantly increased dissolution levels of uranium from granite powder samples were identified during the reaction time of 0~10 days for reaction solutions (UD-CO₃ and UD-Bg) containing a large amount of CO₃²⁻. On the other hand, significantly increased dissolution levels of uranium were also identified for reaction solutions containing Na and Ca after 60 days. Dissolution of uranium continuously increased in reaction solutions of UD-CO₃ (44.61 μg·L⁻¹), UD-Bg (41.01 μg·L⁻¹), UD-Na (26.87 μg·L⁻¹), UD-Ca (20.26 μg·L⁻¹), UD-CaSi (17.03 μg·L⁻¹), and UD-Si (10.47 μg·L⁻¹) in the experimental period of ~270 days. However, after day 270, dissolution of uranium showed a decreasing tendency. This is thought to have occurred because existing uranium in granite samples reached the limit of dissolution by interaction with reaction solutions. Concentrations of dissolved uranium and points of maximum concentration value were found to differ depending on the CO₃²⁻ presence in the mixed reaction solution and on the geochemical type of the water. It is estimated that differences in the reaction rate between the granite sample and the reaction solution are due to the influence of dissolved ions in the reaction solution.

Keywords: High-level radioactive waste, KURT, Granite, Uranium, Dissolution, Uranyl-carbonate complex

*Corresponding Author.

Min Hoon Baik, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: mhbaik@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-2089

ORCID

Wan Hyoung Cho <http://orcid.org/0000-0002-2733-6175>
Ji-Hun Ryu <http://orcid.org/0000-0002-2398-8520>

Min Hoon Baik <http://orcid.org/0000-0003-0104-9183>
Jae Kwang Lee <http://orcid.org/0000-0003-3903-0904>

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 the original work is properly cited

고준위방사성폐기물 심지층 처분 대상 암종으로 고려되는 화강암에서 방사성핵종의 장기 거동특성을 이해하기 위한 연구의 일환으로 KURT (KAERI Underground Research Tunnel) 화강암에 존재하는 우라늄의 용출특성에 대한 연구를 수행하였다. 반응 시작 후부터 10일 동안의 반응기간 중 다른 반응용액에 비해 CO_3^{2-} 농도가 높은 UD- CO_3 및 UD-Bg 반응용액에서 우라늄의 용출량이 다소 급격하게 증가하였다. 또한 Na 또는 Ca가 다량 함유된 반응용액에서 반응 60일 이후 우라늄 용출량이 다소 급격히 증가하였다. 각 반응용액에 의한 반응 270일까지의 우라늄의 용출량은 UD- CO_3 ($44.61 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), UD-Bg ($41.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), UD-Na ($26.87 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), UD-Ca ($20.26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), UD-CaSi ($17.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), UD-Si ($10.47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)으로 지속적으로 증가 하였으나, 반응 270일 이후 우라늄 용출량은 점차 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 화강암 시료 내에 존재하는 우라늄이 반응용액과 상호반응에 의해 최대 용출될 수 있는 한계에 도달하였기 때문으로 판단된다. 우라늄 용출은 혼합된 반응용액 내의 CO_3^{2-} 존재와 수질의 지화학적 유형에 따라 우라늄의 용출 농도 및 용출 최대치가 나타나는 시점이 다르게 확인되었다. 이는 시료와 반응용액의 상호반응 과정에서 용존이온의 영향에 의해 화강암시료와 반응용액 사이에 반응속도의 차이가 발생하는 것으로 판단된다.

중심단어: 고준위방사성폐기물, KURT, 화강암, 우라늄, 용출, 우라닐 탄산염 복합체

1. 서론

현재 국내에서는 사용후핵연료를 포함하는 고준위방사성폐기물의 최종 처분방법으로 지하 약 500 m 깊이의 심지층에 처분하는 방식을 고려하고 있다. 국내 지질환경에서 처분시설의 대상 모암으로는 화강암과 같은 결정질암이 유력하다. 화강암은 지하 깊은 곳에서 고온의 마그마가 서서히 냉각되어 생성된 결정질 암으로 열과 압력, 물리화학적 풍화에 강한 특성을 갖는다. 특히 화강암과 같은 결정질 암반은 강도와 역학적 안정성이 높고, 암반이 균질하며 투수성이 낮기 때문에 스웨덴 및 핀란드 등의 국가들에서 화강암을 방사성폐기물 처분시설의 모암으로 고려하고 있다[1].

고준위방사성폐기물의 안전한 심층처분을 위해 스웨덴과 핀란드 등 선진국들은 관련 기술을 수십 년간 개발해 오고 있다. 최근 스웨덴과 핀란드 등에서 처분시스템 개발과 관련한 안전성 평가를 완료하여 핀란드는 처분장을 건설 중에 있으며, 스웨덴은 방사성폐기물처분장 건설을 위한 인허가를 진행 중에 있다[2]. 국내에서는 한국원자력연구원을 중심으로 고준위방사성폐기물의 심층처분과 관련하여 안전성 및 신뢰도 확보를 위한 safety case 개발 연구를 진행 중에 있으며, 다양한 증거 자료를 제시하여 대중의 수용성을 증대시키기 위해 노력하고 있다[3].

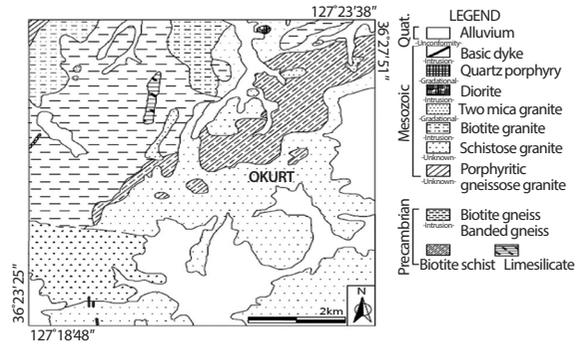
심부 암반층에 처분된 고준위방사성폐기물들은 수만

년에서 수십만 년 동안 환경과 인간으로부터 완전히 격리되어 그 안전성이 보장되어야 한다. 그러나 이렇게 안전하게 처분된 폐기물이라 해도 매우 장시간이 흐른 뒤에는 결국 지하 심부 환경에 노출될 수 있다. 이에 따라, 심부 지하수와 접촉하게 되고, 폐기물에 존재하는 방사성핵종이 지하수에 용해되어, 용해된 핵종을 함유한 지하수가 암반 균열을 따라 이동하여 생태계로 유출될 가능성이 있다[4]. 따라서 지하 암반 균열을 따라 흐르는 지하수와 방사성핵종의 장기 상호작용을 이해하는 것이 중요하다. 이에 관련된 자료를 획득하고 모델을 개발하여 핵종의 지화학적 거동을 예측하는 것은 처분안전성 평가를 위해 필수적이다. 아울러 천연 암반에 자연적으로 존재하는 우라늄(U)이나 토륨(Th)과 같은 장반감기의 천연 핵종들의 거동(지하수 및 암반과의 장기 상호작용 등)을 이해하는 것은 심층 처분장에서 방사성핵종의 장기거동을 이해하는데 중요한 정보를 제공한다. 따라서 KURT (KAERI Underground Research Tunnel)의 화강암반 내에 자연적으로 존재하는 우라늄과 관련하여 심부 환경에서 지하수와의 반응에 의한 용출특성을 확인하는 것은 고준위방사성폐기물의 심층처분 시 화강암반에서 방사성핵종의 장기거동 특성을 이해하고 예측하는데 필수적인 선행 연구라고 할 수 있다.

본 연구의 목적은 한국원자력연구원 내 위치하는 지하처분연구시설인 KURT의 화강암에 존재하는 천연 우라늄이 반응



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Portal of the KURT facility, (b) Geologic map of the study area (Modified from [6]).

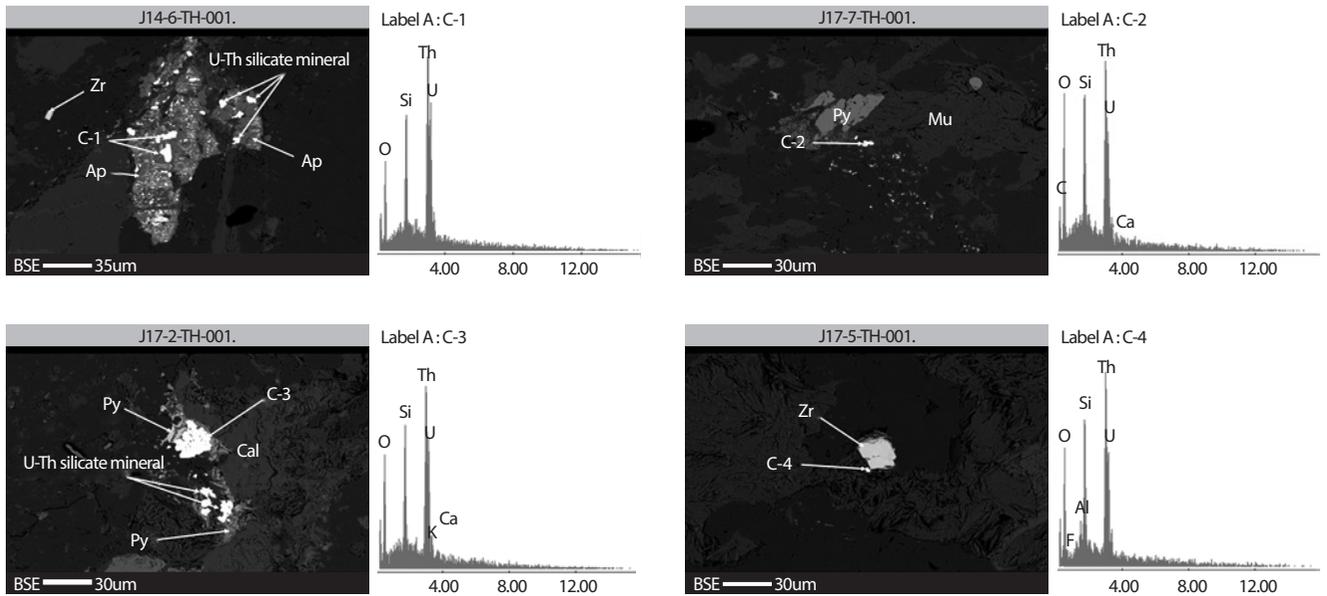


Fig. 2. BSE (Back-Scattering Electron) image and EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) peak of U-Th silicate minerals in the KURT granite (Ap: apatite; Cal: calcite; Mu: muscovite; Py: pyrite; Zr: zircon; C-1: Uranothorite, C-2, 3, 4: Thorite).

용액 내 용존이온과 반응기간에 따른 용출특성을 확인하고, 이를 방사성핵종들의 장기거동 측면에서 논의하는 것이다.

2. KURT의 화강암 특성

한국원자력연구원 내 위치하는 지하처분연구시설인 KURT는 단면적이 6×6 m, 총 연장이 550 m인 환형의 터널로

6개소의 연구모듈로 구성되고 지표로부터 심도는 약 120 m 이다(Fig. 1(a)). 이 지하연구시설을 이용하여 고준위방사성 폐기물 처분시스템의 공학적방벽 및 천연방벽의 성능을 실제 처분환경과 유사한 조건에서 실증하기 위한 연구들이 진행 중에 있다[5].

KURT가 위치하는 대전광역시 유성지역은 경기변성암 복합체에 해당하는 선캄브리아기의 편마암류와 중생대 심성암 및 암맥들로 구성되며, KURT를 구성하는 지질은 중생대

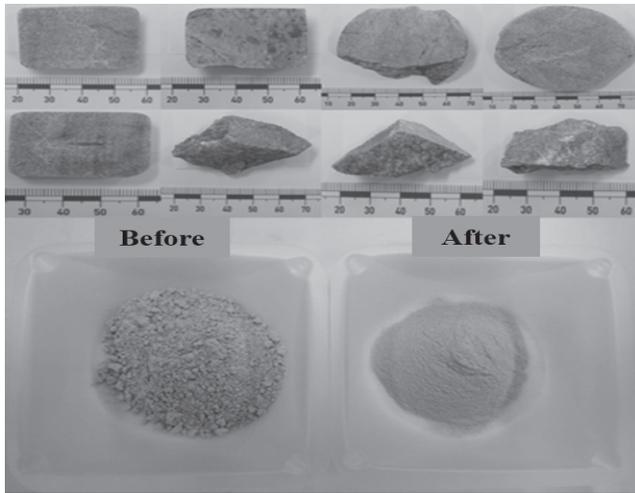


Fig. 3. Granite fragment samples (up) and powder samples (down) collected from a deep borehole DB-1 (108~109 m) in KURT.

복운모 화강암이 가장 넓게 분포하고 있다(Fig. 1(b))[6]. KURT 지역 화강암을 구성하는 주요 광물들은 주로 석영 및 알칼리 장석류인 정장석과 미사장석, 백운모 및 사장석의 일종인 조장석, 흑운모 등으로 구성된다. 저어콘은 석영 및 장석의 내부 및 경계에서 자형으로 확인되며, 그 외에 황철석,

인회석과 이차광물인 녹니석과 견운모 등이 확인된다[7]. 또한 열수에 의한 견운모화 작용(sericitization) 및 칼륨 변질작용(potassic alteration)이 수반되었을 것으로 추정되며, 희토류원소를 함유하는 모나자이트(monazite) 및 바스트네사이트(bastnaesite)가 확인된다[7]. Fig. 2에 제시된 EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer) 분석결과에 따르면, KURT 화강암에 존재하는 U-Th 함유광물은 독립사면체형 규산염광물인 토라이트(thorite) 또는 토라이트 보다 우라늄의 함량이 다소 높은 우라노토라이트(uranothorite)로 판단하였으며, U-Th 함유 규산염광물은 석영 및 운모(Mu), 장석, 황철석(Py), 방해석(Cal)의 경계와 인회석(Ap)의 내부에서 약 30 μm 이하의 크기로 확인되었다[7].

3. 용출실험

3.1 시료

용출실험에 사용된 시료는 KURT 내 시추공인 DB-1의 시추코어에서 채취하였다. DB-1 시추공은 KURT 내 지하수의 주요 흐름경로 특성 및 구조해석과 심부 수리지질 및

Table 1. Scheme and conditions of the dissolution experiments

	Solution	Parameter	What to see
UD-BI (pH 1)	0.1 M HNO ₃	Time	Effects of Blank Solution on U dissolution
UD-Bg (pH 8.8)	0.6 mM NaHCO ₃ + 0.4 mM CaCO ₃ + 0.3 mM Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	Time	Effects of Background Solution on U dissolution
UD-Ca (pH 8.8)	1 mM Ca(ClO ₄) ₂	Time, [Ca ²⁺]	Effects of Ca ²⁺ on U dissolution
UD-Na (pH 8.8)	1 mM NaClO ₄	Time, [Na ⁺]	Effects of Na ⁺ on U dissolution
UD-Si (pH 8.8)	1 mM NaSiO ₃	Time, [SiO ₂]	Effects of SiO ₂ on U dissolution
UD-CO ₃ (pH 8.8)	0.5 mM NaHCO ₃ + 0.5 mM CaCO ₃	Time, [CO ₃ ²⁻]	Effects of Carbonate on U dissolution
UD-CaSi (pH 8.8)	0.5 mM CaCO ₃ + 0.5 mM NaSiO ₃	Time, [Ca ²⁺ +SiO ₂]	Effects of (Ca+SiO ₂) on U dissolution

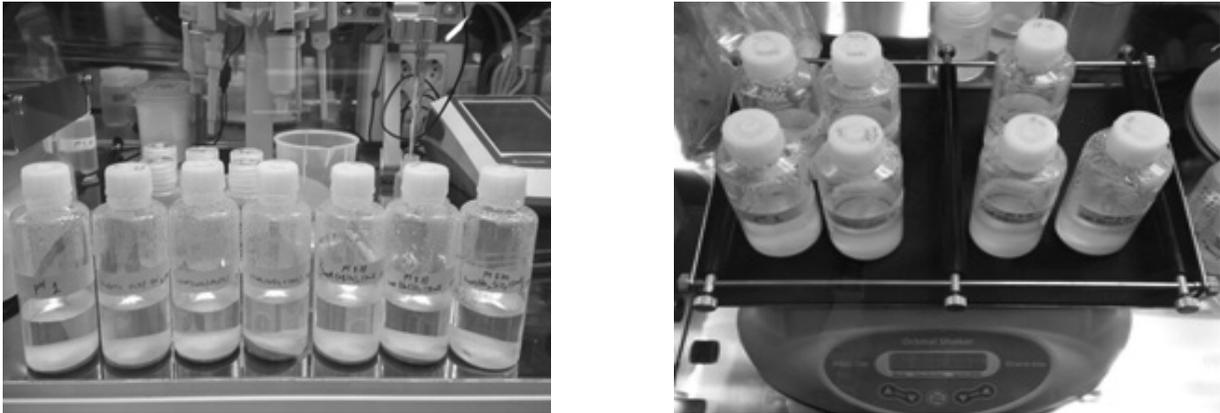


Fig. 4. Mixed solution (Left) and stirring of samples (Right) in the glove box.

지하수 화학특성 조사와 체계 변화에 대한 장기 모니터링 목적으로 굴착되었고, 시추심도가 약 500 m로 8개의 다중패커가 설치되어 있다[8]. DB-1 시추공의 92~116 m 구간은 파쇄대 및 다수의 단열대가 존재한다[8]. 또한 지하수 분석결과 가장 높은 용존 우라늄 농도를 나타내는 구간이었기 때문에 심도 108~109 m 구간의 코어 파편들을 채취하였다[9].

시추코어의 파편들은 한국지질자원연구원 지질자원분석센터에 의뢰하여 직경 $74\ \mu\text{m}$ (200 mesh) 이하의 입자들로 미분쇄 하였으며, 분쇄된 시료는 균질하게 혼합한 후 탈이온수를 이용하여 세척하였다(Fig. 3). 시료는 탈이온수와 1:20 (20 g: 400 mL)의 비율로 혼합하여 10분간 침전시킨 후, 혼탁한 탈이온수를 제거하였다. 다시 깨끗한 탈이온수를 시료와 혼합 후 10분간 침전 시켰으며, 전술한 바와 같이 동일한 방법을 5차례에 걸쳐 반복하여 부유물 및 혼탁한 탈이온수를 제거하고 최종적으로 침전된 시료를 채취하였다. 세척이 완료된 시료는 60°C 건조기에서 48시간동안 완전건조 후 용출실험에 사용하였다.

3.2 실험방법 및 분석

용출실험은 용존이온의 영향에 따른 우라늄 용출량을 비교, 확인하기 위해 일반적으로 KURT 지하수 내에 존재하는 주요 용존이온 및 지하수의 지화학적 요인을 가정하여 7개의 반응용액을 제조하여 실험을 수행하였다. 각각의 반응용액 제조를 위해 탈이온수 제조기(Milli-Q Millipore system)를

이용하여 탈이온수를 제조하였다. 탈이온수는 반응용액에서 산소(O_2)와 이산화탄소(CO_2) 등의 기체를 제거하기 위하여 다시 증류장치를 이용하여 200°C 이상으로 가열하여 기화시키고, 기화된 수증기를 다시 냉각 시키면서 질소 퍼징(purging)하여 증류수를 제조하였다.

반응용액 제작을 위해 시약 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (ALDRICH), NaClO_4 (ALDRICH), Na_2SiO_3 (JUNSEI), NaHCO_3 (SIGMA-ALDRICH), CaCO_3 (SIGMA-ALDRICH), $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH)을 증류수와 혼합하여 각각 1.0 M과 10 mM의 모액(stock solution)을 제조하였다. 제조된 모액을 다시 증류수로 희석하여 Table 1에 제시된 적정농도로 7개의 반응용액을 제조하였다. 반응용액의 pH는 KURT에 존재하는 지하수의 pH와 유사한 측정치인 8.8로 제조하기 위해 1.0 M NaOH 또는 0.1 M HClO_4 로 조정하여 최종적으로 용출실험에 사용 될 7개의 반응용액을 제조하였다.

전술한 바와 같이 세척을 완료한 $74\ \mu\text{m}$ 이하의 화강암 시료는 각각 제조된 7개의 반응용액과 혼합비를 1:10 (5 g: 50 mL)으로 F.E.P 재질의 125 mL 시료병에서 혼합 하였으며, 교반기(PSU-10i multi function orbital platform shaker, Grant Instruments)에서 100 rpm으로 지속적으로 교반 시켰다. 이 반응을 총 약 420일(1년 2개월) 동안 지속하였다(Fig. 4). 용출 시료는 각각의 반응용액에서 10단계 기간 (0 day(30 min), 1, 2, 5, 10, 14, 30, 60, 270, 420 days)으로 나누어 반응기간에 따라 각각 계획된 용출용액 시료를 채취하였다. 또한 용출시료 채취 시 반응용액의 pH 변화를 측정하였으며, 모든

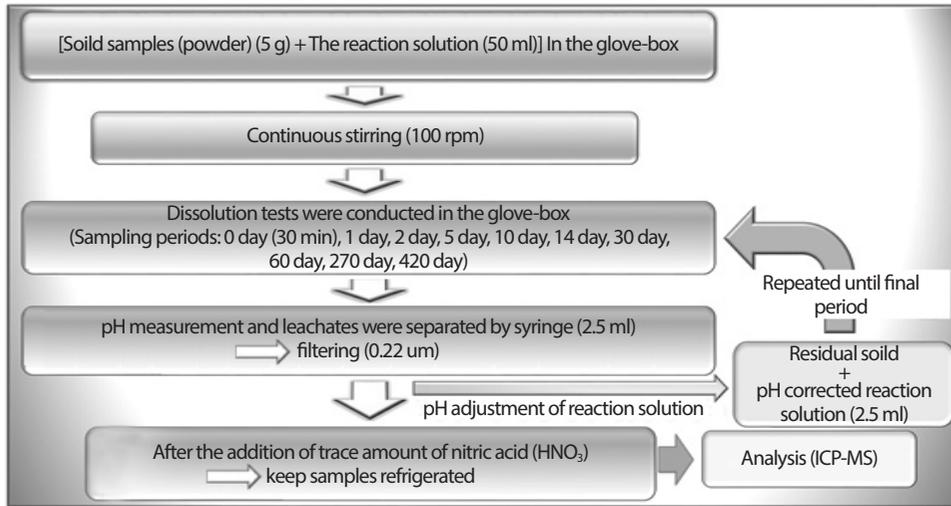


Fig. 5. The dissolution experiment procedure.

실험은 글로브박스 내에서 수행되었다.

KURT 화강암과 반응한 용액의 용출시료 채취는 3 mL 주사기를 이용하여 약 2.5 mL 채취 하였으며, 즉시 0.2 μm의 필터(PTFE syringe filter, Whatman)로 여과 후, 용출된 우라늄의 농도분석을 위해 미량의 질산을 넣어 냉장보관 하였다. 지속적인 용출실험을 위해 채취한 용출시료와 동일한 반응용액 2.5 mL를 투입하여 교반기에서 교반 시켰으며, 추가로 투입된 반응용액은 잔여 반응용액의 변화된 pH와 동일한 pH로 조정하여 투입하였다. 용출실험은 10단계가 완료될 때까지 지속하였으며(Fig. 5), 모든 과정이 완료된 후, 냉장 보관된 시료는 상지대학교 산학협력단 산하 자연과학연구지원센터에서 ICP-MS (Bruker의 820)로 분석하였다.

4. 결과 및 토의

7개의 반응용액에 대한 KURT 화강암 시료와의 반응에서, 각 단계별 채취한 우라늄 용출량 결과를 Table 2에 정리하였다. UD-BI (pH 1)에서의 반응은 KURT 지하수의 pH 8.8에 가까운 반응용액과 비교하여 낮은 pH를 갖는 반응용액에서 우라늄의 용출량을 상대적으로 관찰하기 위해 수행되었다. 우라늄은 UD-BI 반응용액에서 반응 10일 후 최대 용출량(298.71 μg·L⁻¹)을 나타낸다. 우라늄은 일반적으로 300°C

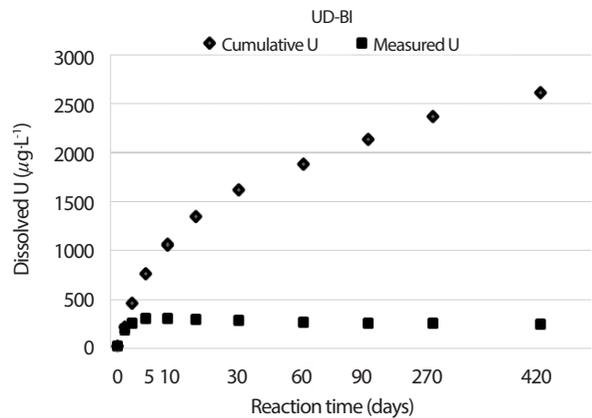


Fig. 6. Measured and cumulative concentration (μg·L⁻¹) of dissolved uranium in the dissolution experiment using UD-BI solution with reaction time.

이하의 물이나 HCl이 혼합된 용액에는 잘 용해되지 않지만, HNO₃가 혼합된 용액에서는 잘 용해된다[10]. 따라서 HNO₃에 의해 낮은 pH를 나타내는 UD-BI 반응용액에서는 pH가 높은 다른 6개의 반응용액들에 비해 수십에서 수백 배 이상의 우라늄이 용출되는 것으로 판단된다.

UD-BI 반응용액에서 측정된 우라늄(measured U)의 용출량은 반응 시작 후 5일까지 급격히 증가하였으며, 반응 10일 이후 점차 용출량이 감소함을 확인하였다(Fig. 6). 이는 KURT 화강암과 UD-BI 반응용액에서 일정 반응시간 이후 상호

Table 2. Results of uranium dissolution experiments in different reaction solutions (Uranium concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) are analyzed by ICP-MS)

	UD-BI	UD-CO ₃	UD-Bg	UD-Na	UD-Ca	UD-CaSi	UD-Si
0 Day	20.53	0.68	0.78	0.35	0.09	0.44	0.73
1 Day	188.46	2.68	2.80	0.82	0.38	0.71	0.81
2 Day	251.73	4.20	3.73	1.03	0.50	0.85	0.72
5 Day	298.11	4.60	4.30	1.37	0.81	0.81	0.60
10 Day	298.71	5.13	4.58	1.84	1.03	0.86	0.54
14 Day	287.79	5.01	4.52	2.42	1.52	0.99	0.50
30 Day	277.66	5.96	5.31	3.63	2.36	1.66	0.57
60 Day	262.84	6.29	5.74	5.26	3.62	3.11	0.75
270 Day	247.95	10.06	9.25	10.15	9.95	7.60	5.25
420 Day	239.20	8.62	9.45	9.07	7.28	8.18	5.84
Total	2620.27	53.23	50.46	35.94	27.54	25.21	16.31

반응이 점차 용출한계에 도달하게 되어 용출량이 감소하지만 미소량을 유지하는 경향성을 나타내는 것으로 판단된다.

반응용액 UD-BI를 제외한 반응용액 UD-CO₃, UD-Bg, UD-Na, UD-Ca, UD-CaSi, UD-Si (pH 약 8.8)에서 우라늄의 총 용출량은 각각 $53.23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $50.46 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $35.94 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $27.54 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $25.21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $16.31 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 확인되었다(Table 2).

반응 시작 후 10일까지는 반응용액 UD-Na, UD-Ca, UD-CaSi, UD-Si에서 측정된 우라늄(measured U)의 용출량은 소폭 증가하는 반면, 반응용액 UD-CO₃와 UD-Bg에서는 다소 급격히 증가된 것이 확인되었다(Fig. 7).

+4가의 우라늄은 용해도가 낮고 콜로이드 및 광물을 형성하는 반면, +6가의 우라늄은 용해도가 높다[10, 11]. 또한 암석 내의 존재하는 우라늄은 오랜 시간에 걸쳐 다양한 외부 요인들에 의해 +4가의 우라늄이 +6가의 우라늄으로 산화되어 지하수에 용출되는 것으로 추정된다. 일반적으로 +6가 형태의 우라늄은 탄산염을 함유하는 pH 7~9의 수용액 내에서 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 와 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 의 복합체를 형성하는데, 수용액 내에 CO₃²⁻가 다량 존재할 경우 주로 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 복합체가 형성된다[12, 13]. 또한 KURT의 DB-1 시추공 91.7~228.7 m 구간에서 채취한 지하수의 특성 및 조성 분석에 따르면, 심도에 따라 약간의 차이는 있지만 대략 pH = 8.3~8.8, HCO₃⁻ = 49.6~70.3 mg·L⁻¹, Na⁺ = 14.1~17.1 mg·L⁻¹, Ca²⁺ = 6.2~14.5 mg·L⁻¹, K⁺ = 0.3~5.0 mg·L⁻¹로 확인되었다.

이러한 KURT의 지하수에 존재하는 우라늄의 주요 화학종은 Ca₂UO₂(CO₃)₃(aq)으로 확인되었다[9]. 따라서 반응용액 UD-CO₃ (0.5 mM의 NaHCO₃와 0.5 mM CaCO₃의 혼합) 및 반응용액 UD-Bg (0.6 mM의 NaHCO₃와 0.4 mM CaCO₃의 혼합)의 pH가 8.3~9.3(Table 3)일 때 용출된 우라늄이 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 또는 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 를 형성한 것으로 예측된다(Fig. 8). 이러한 이유로 반응 시작 후 10일까지 급격히 증가하였으며, 다른 반응용액(UD-Na, UD-Ca, UD-CaSi, UD-Si)에 비해 반응초기 우라늄의 용출량이 급격히 증가된 것으로 판단된다. 반응시간이 장기적으로 지속됨에 따라 UD-Na, UD-Ca, UD-CaSi, UD-Si 반응용액에 의한 우라늄의 용출량이 증가되는데, 이는 화강암 시료 내에 존재하는 CaCO₃가 반응용액에 용해되어 용출에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

기존 연구에 따르면 옥천대 유라기 화강암, 백악기 화강암의 지하수 중 (Ca, Na)-HCO₃(Cl)형인 백악기 화강암의 지하수에서 다른 지질의 지하수 보다 우라늄 함량이 높게 확인되었고[14], pH가 7~9일 때 우라늄 탄산염 복합체의 존재 하에서 우라늄의 함량이 높게 나타났다[15]. 반응용액 UD-Na, UD-Ca 및 UD-CaSi에서 60일 이후 pH가 대략 8.3~9.6으로 확인되었다. 따라서 점차 반응시간이 지속되면서 반응용액의 특성이 Na이온 및 Ca이온과 화강암 시료에서 용해된 CO₃²⁻ 등의 용존이온에 의해 (Ca, Na)-HCO₃형의 용액이 형성되어 이후 반응기간이 경과될 수록 우라늄의 용출량에 영향을 미친

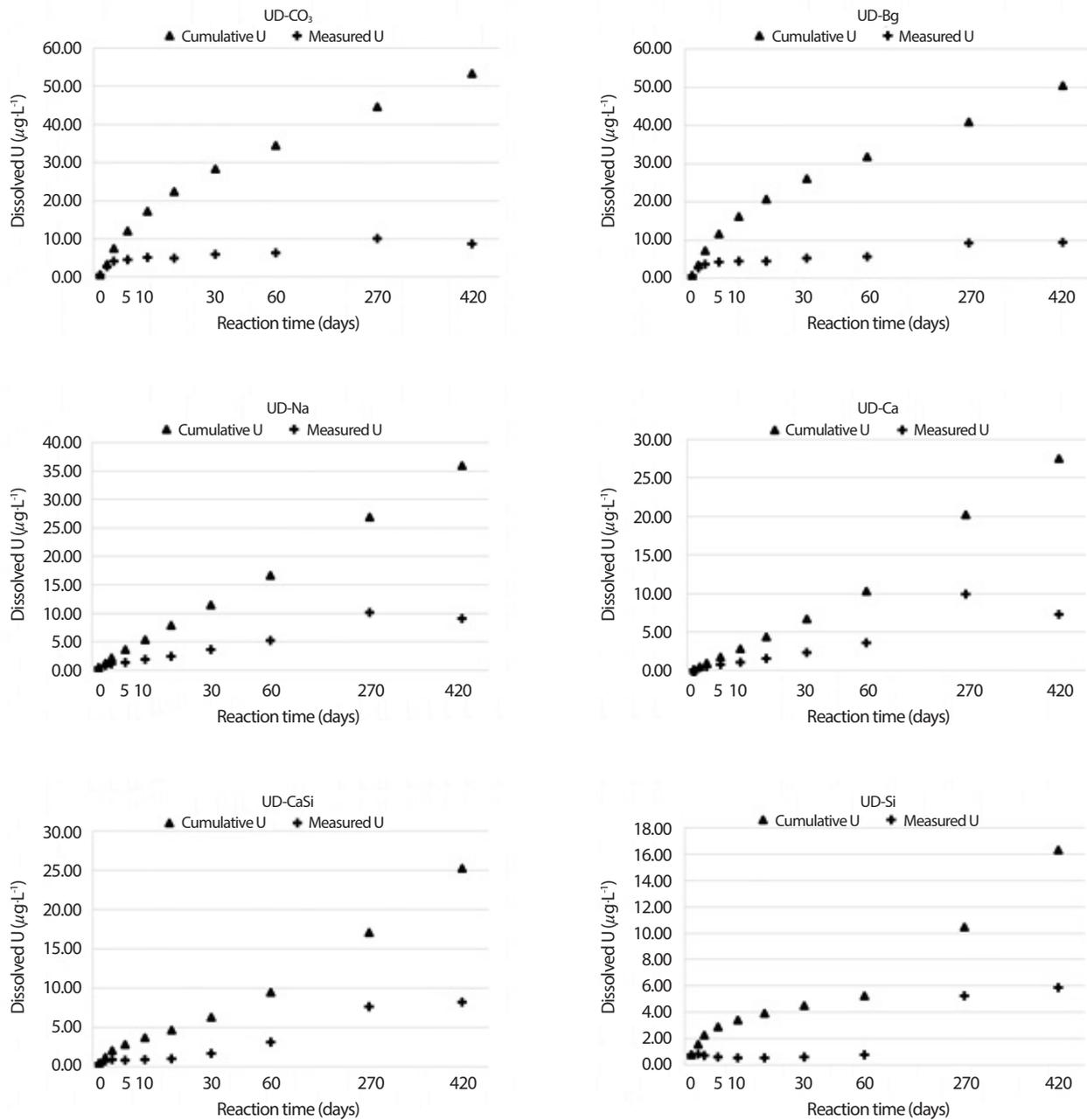


Fig. 7. Measured and cumulative concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) of dissolved uranium in the dissolution experiments using UD-CO₃, UD-Bg, UD-Na, UD-Ca, UD-CaSi, UD-Si reaction solutions with reaction time.

것으로 추정된다.

각 반응용액에 의한 반응 270일까지의 우라늄의 용출량은 UD-CO₃ ($44.61 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), UD-Bg ($41.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), UD-Na ($26.87 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), UD-Ca ($20.26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), UD-CaSi ($17.03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),

UD-Si ($10.47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)으로 지속적으로 증가 하였으나, 반응 270일 이후 우라늄 용출량은 점차 감소하는 경향을 나타낸다(Fig. 7). 이는 화강암 시료 내에 존재하는 우라늄이 반응 용액과 상호반응에 의해 최대 용출될 수 있는 한계에 도달

Table 3. Variations of pH in each reaction solutions according to reaction time

	UD-Bg	UD-CO ₃	UD-Ca	UD-Na	UD-CaSi	UD-Si
0 Day	8.8	8.8	9.2	9.6	8.7	9.1
1 Day	8.8	9.0	9.1	9.6	8.8	9.2
2 Day	8.9	8.9	9.0	9.5	9.0	9.2
5 Day	8.9	8.9	8.9	9.3	9.0	9.2
10 Day	8.8	8.9	8.9	9.3	8.9	9.3
14 Day	8.7	8.6	8.7	9.1	8.8	9.3
30 Day	8.5	8.3	8.4	8.8	8.6	9.2
60 Day	8.4	8.4	8.3	8.4	8.3	9.1
270 Day	8.9	8.9	8.8	8.9	8.8	8.7
420 Day	9.3	9.3	9.3	9.4	9.0	9.0

하였기때문으로 판단된다.

본 결과로부터 우라늄 용출은 혼합된 반응용액 내의 CO₃²⁻ 존재와 수질의 지화학적 유형에 따라 우라늄의 용출 농도 및 용출 최대치가 나타나는 시점이 다르게 나타났다. 이는 시료와 반응용액의 상호반응 과정에서 용존이온의 영향에 의해 화강암시료와 반응용액 사이에 반응속도의 차이가 발생하는 것으로 판단된다.

5. 결론

용출실험 결과 반응 시작 후 10일까지의 반응기간 중 반응용액 UD-CO₃와 UD-Bg에서는 우라늄의 용출량이 급격히 증가하고, 반응용액 UD-Na, UD-Ca, UD-CaSi, UD-Si에서는 용출량이 상대적으로 소폭 증가하는 것이 확인되었다. 각 반응용액에서 우라늄의 총 용출량은 53.23 μg·L⁻¹ (UD-CO₃), 50.46 μg·L⁻¹ (UD-Bg), 35.94 μg·L⁻¹ (UD-Na), 27.54 μg·L⁻¹ (UD-Ca), 25.21 μg·L⁻¹ (UD-CaSi), 16.31 μg·L⁻¹ (UD-Si)로 반응용액 내 존재하는 용존이온에 따라 우라늄 용출량의 차이가 확인되었다. 또한 반응 270일 이후 대부분의 반응용액에서 측정된 우라늄의 용출량은 점차 감소하였다. 이는 장기간 반응시간이 지속됨에 따라 우라늄의 용출한계에 도달하게 되면, 모암이 가지고 있는 미소량의 우라늄이 용출되는 것

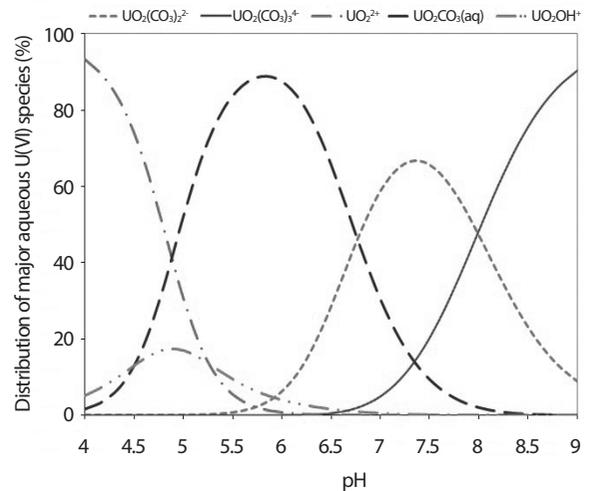


Fig. 8. Distribution of major aqueous uranium (VI) species at [Uranium(VI)] = 5 × 10⁻⁶ M, [CO₃²⁻] = 1 × 10⁻³ M.

으로 판단된다.

기존 연구결과와 본 연구결과로부터 우라늄 용출은 혼합된 반응용액 내 용존이온의 지화학적 유형에 따라 우라늄의 용출량에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 용존이온 차이는 반응시간에 따른 용출량의 차이에 영향을 미치고, 이에 따라서 우라늄 탄산염 복합체를 형성하는 것으로 판단된다.

본 연구의 결과들은 향후 결정질 화강암반 내에서 방사성

핵종들의 장기거동을 예측하고 평가하기 위한 기초 자료로 활용될 것이다. 하지만 본 결과는 실내 실험의 결과이므로, 실제 심부 환경에서는 더 다양한 지화학적 변수가 우라늄 용출에 영향을 미칠 것으로 판단된다. 추후 이러한 다양한 조건에서의 실험 등을 통해 반응용액 특성에 따라 용출되는 우라늄 화학종의 거동관련 연구를 수행할 예정이다.

감사의 글

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

REFERENCES

- [1] P.E. Mariner, J.H. Lee, E.L. Hardin, F.D. Hansen, G.A. Freeze, A.S. Lord, B. Goldstein, and R.H. Price, "Granite disposal of U.S. high-level radioactive waste", SAND2011-6203, Sandia, California (2011).
- [2] J.K. LEE, S.Y. Lee, J.W. Kim, M.H. Baik, and T.J. Park, "Complex behavior of radionuclides in a deep geological environment", KAERI/TR-6547 (2016).
- [3] K.S. Kim, C.H. Kang, N.Y. Ko, Y.K. Koh, J.S. Kwan et al., "A safety case of the conceptual disposal system for Pyro-processing high-level waste based on the KURT site (AKRS-16): Safety case synthesis report", KAERI/TR-6726 (2016).
- [4] J.K. Lee, M.H. Baik, T.Y. Lee, K.W. Park, and J.T. Jeong, "In situ solute migration experiments in fractured rock at KURT: Installation of experimental system and in situ solute migration experiments", J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol., 11(3), 229-243 (2013).
- [5] S.Y. Lee, M.H. Baik, and W.J. Cho, "Mineralogical characteristics of calcite observed in the KAERI Underground Research Tunnel", J. Miner. Soc. Korea, 19, 239-246 (2006).
- [6] G.Y. Kim, Y.K. Koh, D.S. Bae, and C.S. Kim, "Mineralogical characteristics of fracture-filling minerals from the deep borehole in the Yuseong area for the radioactive waste disposal project", J. Miner. Soc. Korea, 17(1), 99-144 (2004).
- [7] W.H. Cho, M.H. Baik, and T.J. Park, "Occurrence characteristics and existing forms of U-Th containing minerals in KAERI Underground Research Tunnel (KURT) granite", Econ. Environ. Geol., 50(2), 117-128 (2017).
- [8] K.W. Park, Y.K. Koh, K.S. Kim, and G.Y. Kim, "Fracture zones in deep borehole (DB-1) in KURT", KAERI/TR-4010/2010.
- [9] M.H. Baik, M.J. Kang, S.Y. Cho, and J.T. Jeong, "A comparative study for the determination of uranium and uranium isotope in granitic groundwater", J. Radioanal. Nucl. Chem., 304(1), 9-14 (2015).
- [10] J.K. Fredrickson, J.M. Zachara, D.W. Kennedy, M.C. Duff, Y.A. Gorby, S.M.W. Li, and K.M. Krypka, "Reduction of U(VI) in goethite(alpha-FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium", Geochemica et Cosmochimica Acta, 64(18), 3085-3098 (2000).
- [11] Y. Suzuki, S.D. Kelly, K.M. Kemner, and J.F. Banfield, "Nanometre-size products of uranium bioreduction", Nature, 419, 134 (2002).
- [12] N.A. Titayeva, "Nuclear geochemistry" CRC Press, Moscow, 296 (1994).
- [13] G.B. Naumov, "The fundamentals of physicochemical model of uranium ore formation", Atomizdat, Moscow (1978).
- [14] B.W. Cho, "Uranium concentrations in groundwater of Goesan area, Korea", Econ. Environ. Geol., 50(5), 356-361 (2017).
- [15] O. Prat, T. Vercoenter, E. Ansoborlo, P. Fichet, P. perret, P. Kurttio, and L. Salonen, "Uranium speciation in drinking water from drilled wells in Southern Finland and its potential links to health effects", Environ. Sci. Technol., 43(10), 3941-3946 (2009).