

Study on the Species Distributions of Dissolved U(VI) and Adsorbed U(VI) on Silica Surface

용존 6가 우라늄 및 실리카 표면 흡착 6가 우라늄 화학종 분포 연구

Euo Chang Jung^{1,*}, Tae-Hyeong Kim¹, Yongheum Jo², Hee-Kyung Kim¹, Hye-Ryun Cho¹, Wansik Cha¹,
Min Hoon Baik¹, and Jong-Il Yun²

¹Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989beongil, Yuseong-Gu, Daejeon, Republic of Korea

²KAIST, 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea

정의창^{1,*}, 김태형¹, 조용흠², 김희경¹, 조혜륜¹, 차완식¹, 백민훈¹, 윤종일²

¹한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111

²한국과학기술원, 대전광역시 유성구 대학로 291

(Received October 28, 2019 / Revised January 16, 2020 / Approved March 6, 2020)

Dissolved hexavalent uranium can exist in the form of several different chemical species. Furthermore, species distributions depend on the pH value of the aqueous solution. Representatively, UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, and $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ species coexist in solutions at acidic and circumneutral pH values. When amorphous silica particles are suspended in an aqueous solution, the dissolved chemical species are easily adsorbed onto silica surfaces. In this study, it was examined whether the species distribution of the adsorbed U(VI) on a silica surface followed that of the dissolved U(VI) in an aqueous solution. Time-resolved luminescence spectra of three different dissolved species (UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , and $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$) and two different adsorbed species ($\equiv\text{SiO}_2\text{UO}_2$, $\equiv\text{SiO}_2(\text{UO}_2)\text{OH}^+$, or $\equiv\text{SiO}_2(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$) were measured in the pH range 3.5–7.5. The spectral shapes of these chemical species were compared by changing the pH value; consequently, it was confirmed that the species distribution of the adsorbed U(VI) species was different from that of the dissolved U(VI) species.

Keywords: Luminescence, Hexavalent uranium, Dissolved uranium, Adsorbed uranium, Silica

*Corresponding Author.

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

ORCID

Euo Chang Jung

<http://orcid.org/0000-0002-6442-5791>

Tae-Hyeong Kim

<http://orcid.org/0000-0001-6483-5902>

Yongheum Jo

<http://orcid.org/0000-0003-2425-389X>

Hee-Kyung Kim

<http://orcid.org/0000-0001-5840-7194>

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>

Jong-Il Yun

<http://orcid.org/0000-0001-8629-2259>

용존 6가 우라늄은 다양한 화학종으로 존재하며, 화학종의 분포는 수용액의 pH에 의존한다. 산성 및 중성 근처의 pH 환경에서는 대표적으로 UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 화학종이 공존한다. 수용액 속에 비결정성 실리카가 콜로이드 성질의 부유입자 상태로 존재할 때 용존 화학종은 실리카 표면에 쉽게 흡착된다. 이 연구에서는 표면 흡착 화학종의 분포가 용존 화학종의 분포를 따르는지 조사하였다. 시료의 pH 값이 3.5-7.5인 조건에서 3종의 용존 화학종(UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $(UO_2)_3(OH)_5^+$)과 2종의 표면 흡착 화학종($\equiv SiO_2UO_2$, $\equiv SiO_2(UO_2)OH^-$ 또는 $\equiv SiO_2(UO_2)_3(OH)_5^-$)의 시간 분해 발광(luminescence) 스펙트럼을 측정하였다. pH 변화에 따른 각 화학종의 스펙트럼 변화 양상을 비교한 결과로 표면 흡착 U(VI) 화학종의 분포는 용존 U(VI) 화학종의 분포와 다르다는 것을 확인하였다.

중심단어: 발광, 6가 우라늄, 용존 우라늄, 흡착 우라늄, 실리카

1. 서론

심부 지하에 처분된 방사성폐기물이 오랜 시간이 경과한 후에 유입된 지하수와 접촉하게 되면 폐기물에 포함되어 있던 방사성 핵종들이 용해되어 지하수 흐름을 따라 생태계로 유출될 수 있다[1]. 유출된 핵종들은 지하수에 존재하는 다양한 유/무기 물질 및 콜로이드 성질의 입자들과 결합하여 이동성(mobility)이 높은 용존 화학종(chemical species)을 형성할 수 있다. 반면에 지하수와 광물 계면에서 일어나는 용존 화학종의 흡착(adsorption) 또는 수착(sorption) 반응은 유출된 핵종의 이동을 늦추게 하는 요소이다. 이렇듯 복잡한 지하화 조건에서 유출된 핵종의 이동성을 예측하기 위해서는 용존 및 흡착 화학종의 농도와 종류를 결정하는 화학종 규명(chemical speciation)에 대한 이해가 필요하므로 실험 및 모델링을 통해 다양한 연구가 진행되고 있다[2-4].

우라늄은 광물 상태로 자연 환경 중에 흔히 존재하는 원소이며, 동시에 사용후핵연료의 주성분이므로 방사성폐기물 처분 연구 분야에서 광범위하게 다루는 원소이다. 우라늄은 지하수를 비롯한 수용액 속에 다양한 용존 화학종 상태로 존재한다. 산성부터 중성 pH 영역에서는 주로 UO_2^{2+} 이온과 가수분해 화합물인 UO_2OH^+ , $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 등의 상태로 존재하며, 알칼리 pH 영역에서는 무기 이온 및 탄산염 이온이 결합된 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$, $Ca_2UO_2(CO_3)_3(aq)$ 등의 상태로 존재한다[5-9]. 실리카(이산화규소, SiO_2)는 지하수의 모든 토사와 암석 속에 많은 양이 함유되어 있으며, 지하수 속에서는 콜로이드 성질의 부유입자(suspended particle) 형태를 띠기도 한다. 이런 이유로 인해 수용액 속의 실리카

표면에 용존 우라늄 화학종이 흡착되는 반응은 지하화 환경에서 방사성 물질의 이동 특성을 조사하는 연구에서 기본적으로 이해해야 하는 현상으로 인식되고 있다.

거시적인 흡착 특성은 분배계수(distribution coefficient)를 측정함으로써 알 수 있으며, 이를 다루는 다양한 데이터베이스가 개발되고 있다[10]. 분자 구조를 다루는 미시적인 관점에서 흡착 특성을 조사하기 위해 여러 가지 분광학 기술이 이용되고 있다. 시간 분해 레이저 형광 분광학(time-resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS)[11-22], X-선 광전자 분광학(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)[11,12], 광역 X-선 흡수 미세 구조(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 분광학[23-27] 등을 대표적으로 꼽을 수 있다. 주로 진공 환경에서 시료를 측정해야 하는 XPS와 EXAFS에 비해 TRLFS 기술은 대기 중에서 수용액 매질을 직접 측정할 수 있지만 대상 원소의 분자 구조에 관한 정보를 직접적으로 확인할 수는 없다. 그러나 화학종의 종류에 따라 차이가 나는 들뜸(excitation) 및 발광(luminescence) 파장, 발광 수명(lifetime)을 비교함으로써 미량 악티나이드 화학종의 종류를 구분하는 것이 가능하다. 현재 우리나라의 포항 방사광 가속기 시설에 설치된 EXAFS 장치에서는 악티나이드 원소를 측정하는 것이 허용되지 않기 때문에 국내에서는 TRLFS 기술을 이용한 우라늄 흡착 연구를 주로 수행하고 있다.

TRLFS 기술을 이용하여 수행한 실리카 흡착 U(VI) 화학종 규명 연구는 아직도 보완해야 할 내용이 많이 남아 있다. 전 세계 여러 연구 그룹에서 표면 화학종의 구조를 조사한 내용을 발표했지만 여전히 모호한 결과들이 있다. 예를

들어, 실리카에 흡착되어 내부권 착물(inner-sphere complex)을 이루는 U(VI) 표면 화학종이 수용액의 pH 값에 따라 단핵(mononuclear) 또는 다핵(polynuclear) 구조인지 분명하지 않다. Kowal-Fouchard 등은 U(VI) 표면 화학종이 용존 화학종 분포(species distribution)를 따른다고 전제하고 낮은 pH 영역에서는 단핵 구조의 $\equiv\text{SiO}_2\text{UO}_2$, pH 값이 5 이상인 조건에서는 다핵 구조의 $\equiv\text{SiO}_2(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^-$ 화학종이 각각 내부권 착물로 존재한다고 발표하였다[11]. 반면에 Gabriel 등은 pH 값이 증가할수록 단핵 구조인 $\equiv\text{SiO}_2(\text{UO}_2)\text{OH}^-$ 화학종이 내부권 착물의 주성분으로 존재한다고 발표하였다[15]. 뿐만 아니라, 흡착 화학종의 시간 분해 발광 스펙트럼의 특성도 일치하지 않는 부분이 있다. 비슷한 실험 조건에서 제조한 시료에서 측정된 U(VI) 표면 화학종의 발광 수명 값이 문헌마다 크게 차이가 나며, 그 이유 또한 분명하지 않다[17].

위에서 예시한 명확하지 않은 내용들을 보완하기 위해 우리 실험실에서는 표면적 및 크기가 다른 여러 종류의 실리카 입자에 흡착된 U(VI) 표면 화학종에 대한 TRLFS 실험을 순차적으로 수행하고 있다. 그 일환으로 이 논문에서는 U(VI) 표면 화학종의 분포가 용존 U(VI) 화학종 분포를 따르는지 여부를 살펴보았다. pH 값이 3.5-7.5인 수용액 매질 속에서 실리카 입자가 없을 때 용존 U(VI) 화학종의 종류를 구분하기 위해 시간 분해 발광 특성을 측정하였다. 수용액 속에 부유하는 수십 nm 크기의 비결정성 실리카 입자가 있을 때 실리카 표면에 흡착된 U(VI) 화학종의 시간 분해 발광 특성을 측정하였다. pH 값의 변화에 따른 용존 화학종과 흡착 화학종의 발광 스펙트럼 모양과 발광 세기를 비교함으로써 표면 화학종 분포와 용존 화학종 분포의 유사성 여부를 조사하였다.

2. 실험

2.1 레이저 분광학 장치

Nd:YAG 레이저(Continuum, Minilite)에서 발생시킨 266 nm 파장의 레이저 빛(펄스 폭 6 ns, 펄스 반복률 10 Hz)을 시료에 입사시켰다. 모든 스펙트럼은 ICCD (intensified charge-coupled device, Andor, DH-720/18U-03 iStar 720D)를 이용하여 기록하였다. 용존 U(VI) 화학종의 발광

세기는 표면 흡착 U(VI) 화학종의 발광 세기에 비해 매우 약하기 때문에 0.5 mJ의 레이저 펄스 에너지를 이용하여 용존 화학종의 발광 스펙트럼을 측정하였다. 표면 흡착 U(VI) 화학종의 경우에는 0.1 mJ의 레이저 펄스 에너지를 이용하여 발광 스펙트럼을 측정하였다. 자세한 실험 장치의 구성 및 세부사항은 이전에 보고한 논문에서 읽을 수 있다[28].

2.2 시료 제조

실험에 사용한 모든 시료는 Millipore Milli-Q 장치로 정제한 초순수(18.2 M Ω ·cm)를 사용하였고 아르곤(Ar) 가스 분위기의 글로브 박스에서 제조하였다. 적당량의 우라늄 모용액(1.5 mM UO_2^{2+} in 4 mM HClO_4)을 첨가하여 모든 시료의 우라늄 농도를 일정한 농도(3.4 μM)로 유지하였다. 우라늄-실리카 흡착 시료의 경우, 적당량의 비결정성 실리카(Evonik Aerosil 200, 입자 크기 5-50 nm) 분말을 초순수에 분산시켜 실리카 농도(1 g/L)를 유지하였다. 모든 시료의 pH 값은 적정 과정을 통해 적당량의 0.1 M NaOH 용액과 HClO_4 용액을 이용하여 조절하였다. 시료의 pH 값은 glass combination pH 전극(Orion, Ross)을 이용해 측정하였고, 네 가지의 pH 표준 완충 용액(pH 1.65, 4.01, 7.00, 10.01)을 이용해 pH 값을 보정하였다. 모든 시료의 이온 세기는 0.1 M 농도로 유지하였다. 우라늄-실리카 흡착 시료 조제 시에는 마그네틱 교반기를 이용하였고, 제조 후에는 수직으로 진동하는 교반기를 이용하여 이를 이상 교반하였다. 원심분리법(15,000 rpm, 25분)을 이용하여 시료의 일부에서 상등액을 채취하였고, ICP-AES (Agilent, 5100 ICP-OES) 또는 ICP-MS (Varian, Redtop) 장치를 이용하여 상등액에 함유된 우라늄 양을 분석함으로써 실리카 시료에 흡착된 우라늄 양을 결정하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 용존 U(VI) 화학종의 발광 특성

OECD-NEA TDB (Nuclear Energy Agency Thermochemical Database Bank)에서 제공하는 형성상수(formation constant)를 이용해 이온 세기가 0.1 M NaClO_4 인 조건에서 3.4 μM 농도의 용존 우라늄 화학종의 분포를 계산하였다[29]. 9개의 U(VI) 가수분해 화학종($(\text{UO}_2)_m(\text{OH})_n^{(2m-n)+}$,

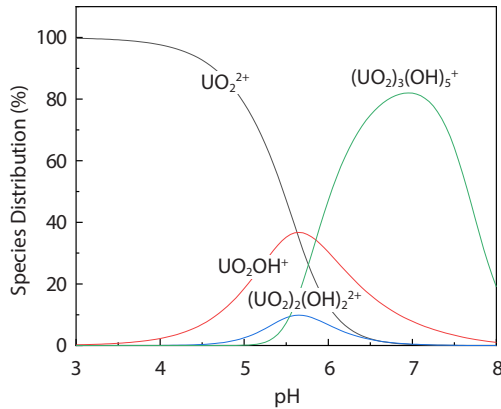


Fig. 1. Species distribution of U(VI) at $[U(VI)] = 3.4 \mu M$ and $I = 0.1 M NaClO_4$ based on the formation constants of the U(VI) hydroxo species listed in the OECD-NEA thermodynamic database [29].

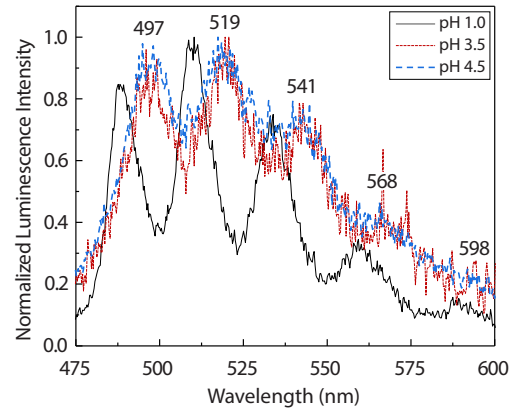


Fig. 3. Normalized luminescence spectra of U(VI) species in aqueous solutions under the pH conditions of 1.0–4.5. The spectra were measured at $t_d = 6.0 \mu s$ and $t_w = 50 \mu s$. The luminescence peaks located at 489–510–533–559–588 nm at a pH of 1.0 were shifted to 497–519–541–568–598 nm at a pH of 4.5.

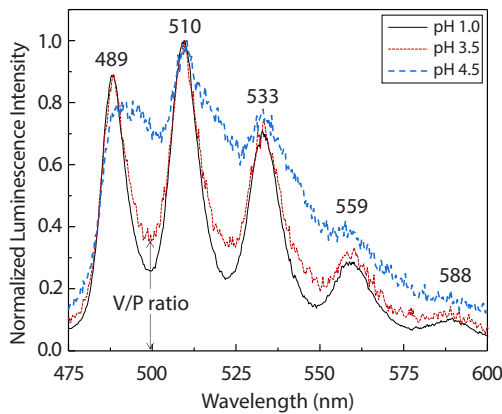


Fig. 2. Normalized luminescence spectra of U(VI) species in aqueous solutions under the pH conditions of 1.0–4.5. The spectra were measured at $t_d = 0.2 \mu s$ and $t_w = 50 \mu s$. The arrow represents the valley-to-peak (V/P) intensity ratio which increases with the increase of pH due to the spectral overlap between UO_2^{2+} and UO_2OH^+ .

값이 1.0일 때에는 UO_2^{2+} 화학종만 존재한다(Fig. 1). 이때 측정된 발광 스펙트럼을 Fig. 2에서 실선으로 보였다. 최대 발광 세기를 보이는 봉우리(peak)가 489-510-533-559-588 nm 파장에서 나타난다. 수용액의 pH가 3.5인 조건에서는 UO_2^{2+} 화학종이 여전히 주성분이지만 미량의 UO_2OH^+ 화학종이 존재한다(Fig. 1). Fig. 2에서 pH 값이 3.5일 때 측정된 스펙트럼은 UO_2^{2+} 화학종의 스펙트럼과 비교할 때 봉우리 위치는 변하지 않지만 UO_2OH^+ 화학종의 영향으로 화살표로 표시한 것과 같이 발광 스펙트럼의 골짜기 대 봉우리 비(valley-to-peak ratio, V/P ratio)가 약간 증가한다. pH가 4.5인 조건에서는 UO_2OH^+ 화학종의 함량이 더욱 증가하기 때문에 V/P 비 또한 급격히 증가한다. UO_2^{2+} 화학종의 스펙트럼과 UO_2OH^+ 화학종의 두 스펙트럼이 중첩되어 있으므로 봉우리 폭이 크게 증가하고 스펙트럼의 분해능이 떨어진다.

(m,n) = (1,1), (1,2), (1,3), (1,4), (2,1), (2,2), (3,4), (3,5), (3,7))을 고려하였고, pH 3.5-7.5 영역에서 지배적인 (1,0), (1,1), (2,2), (3,5) 화학종만 Fig. 1에 나타내었다.

수용액 속에 함유된 우라늄의 농도는 같지만 pH 값은 다른 조건에서 측정된 용존 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. ICCD의 게이트 지연 시간(t_d)은 0.2 μs , 게이트 너비(t_w)는 50 μs 로 맞춘 조건에서 스펙트럼을 측정하였다. 발광 스펙트럼의 모양을 쉽게 비교하기 위해 최대 발광 세기를 1로 정규화(normalization)하였다. 수용액의 pH

ICCD의 게이트 지연 시간을 0.2 μs 에서 6.0 μs 로 바꾼 후에 Fig. 2에서 이용한 시료와 같은 시료에서 측정된 발광 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. UO_2^{2+} 화학종의 발광 수명은 약 $2.1 \pm 0.1 \mu s$, UO_2OH^+ 화학종의 발광 수명은 약 $57.4 \pm 11.7 \mu s$ 이므로 $t_d = 6.0 \mu s$ 인 조건에서 측정된 발광 스펙트럼에서는 UO_2OH^+ 화학종의 발광 세기가 상대적으로 증가한다[30]. Fig. 3에서 측정된 UO_2^{2+} 화학종의 발광 세기는 Fig. 2에서 측정된 발광 세기에 비해 약 12배 약하다. Fig. 3에서 보인 UO_2OH^+ 화학종의 발광 봉우리는 497-519-541-

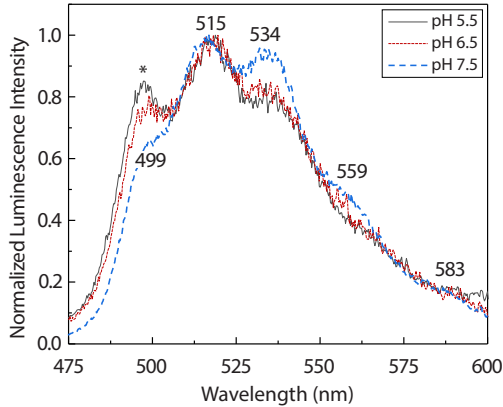


Fig. 4. Normalized luminescence spectra of U(VI) species in aqueous solutions under the pH conditions of 5.5–7.5. The spectra were measured at $t_d = 0.2 \mu s$ and $t_w = 50 \mu s$. The asterisk represents the luminescence peak of UO_2OH^+ species at 497 nm. The spectrum of $(UO_2)_3(OH)_5^+$ species appears at a pH of 7.5.

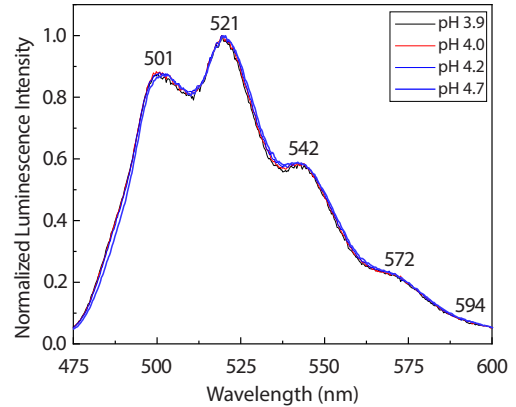


Fig. 5. Normalized luminescence spectra of U(VI) species adsorbed onto the silica under the pH conditions of 3.9–4.7. The spectra were measured at $t_d = 1.0 \mu s$ and $t_w = 1000 \mu s$. The spectral shapes are almost identical and the luminescence peaks are located at 501–521–542–572–594 nm.

568-598 nm 파장에서 나타나며, pH 값이 4.5인 시료에서 측정된 UO_2OH^+ 화학종의 발광 세기는 pH 값이 3.5인 시료에서 측정된 발광 세기에 비해 약 3배 강하다.

pH 값이 5.0 보다 높은 시료에서는 다핵 구조인 $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 와 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 화학종이 존재하며, pH 값이 5.5인 수용액에는 $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 와 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 화학종이 UO_2^{2+} 와 UO_2OH^+ 화학종과 공존한다(Fig. 1). 우라늄의 농도는 Figs. 2, 3에서 이용한 시료와 같고 pH 값은 5.5-7.5인 시료에서 측정된 용존 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. pH 값이 5.5인 조건에서는 UO_2OH^+ 화학종의 함량이 $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 화학종에 비해 약 4배 높고, $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 화학종의 함량도 무시할 수 없기 때문에 Fig. 4에서 보인 실선은 UO_2OH^+ 와 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 화학종의 발광 스펙트럼이 중첩된 것으로 해석할 수 있다. Fig. 4에서 표시한 별표(asterisk)는 497 nm 파장 위치에서 나타나는 UO_2OH^+ 화학종의 발광 봉우리를 표시한 것이다. UO_2OH^+ 화학종의 함량은 pH 값이 5.5 근방에서 가장 높고, 이후에는 줄어들기 때문에 별표로 표시한 발광 봉우리 세기는 pH 값이 5.5에서 7.5로 증가함에 따라 점차적으로 감소한다. pH 값이 7.5인 수용액에는 다핵 구조의 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 화학종이 주성분으로 존재하며(Fig. 1), 발광 봉우리가 499-515-534-559-583 nm 파장에 위치한 전형적인 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 화학종의 스펙트럼이 관측된다.

Figs. 1-4에서 관측한 현상을 요약하면 다음과 같다. (1) 우라늄 농도가 $3.4 \mu M$, pH 값이 3.5-7.5인 수용액에서 UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , 그리고 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 화학종의 특징적인 발광 스펙트럼을 구분하였다. (2) UO_2^{2+} 화학종의 발광 세기는 pH 값이 증가할수록 지속적으로 감소하며, UO_2OH^+ 화학종의 발광 세기는 pH 값이 5.5 근방까지는 증가하다가 더 높은 pH 조건에서는 감소한다. (3) $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 화학종의 발광 스펙트럼은 pH 값이 5.5 근방에서 관측되기 시작한다. 시료의 pH 값이 증가할수록 발광 세기는 증가하며, pH 값이 7.5인 조건에서는 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 화학종이 주성분으로 존재한다. Fig. 1에서 보인 용존 U(VI) 화학종 분포 계산 결과와 Figs. 2-4에서 관측된 발광 스펙트럼의 변화 양상은 비교적 일치함을 알 수 있다.

3.2 표면 흡착 U(VI) 화학종의 발광 특성

용존 U(VI) 화학종 규명 실험과 동일하게 우라늄의 농도를 $3.4 \mu M$ 로 고정한 조건에서 측정된 표면 흡착 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. 스펙트럼을 측정할 때의 ICCD 조건은 $t_d = 1.0 \mu s$, $t_w = 1000 \mu s$ 이며, 발광 스펙트럼의 모양을 비교하기 위해 최대 발광 세기를 1로 정규화하였다. 용존 화학종을 측정할 때의 게이트 너비 ($t_w = 50 \mu s$)에 비해 게이트 너비를 20배 확장시킨 이유는 pH

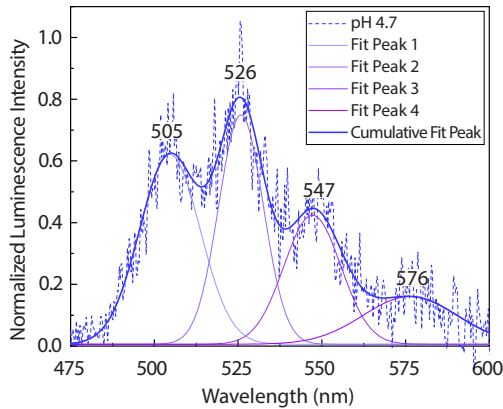


Fig. 6. Normalized luminescence spectra of U(VI) species adsorbed onto the silica at a pH of 4.7. The spectrum was measured at $t_d = 2501 \mu\text{s}$ and $t_w = 1000 \mu\text{s}$. The luminescence peaks in Fig. 5 were shifted to 505–526–547–576 nm. The dotted and solid lines represent the data and the fitting result by using the Origin 9.5 program.

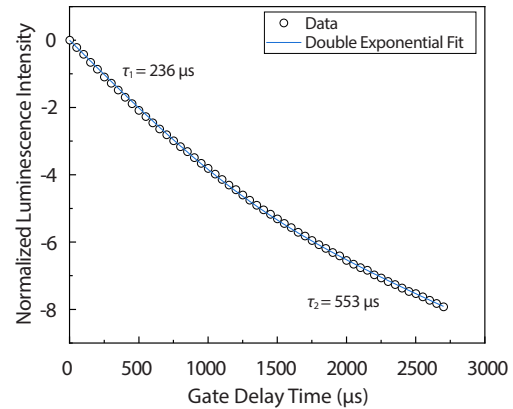


Fig. 7. Symbols represent the normalized luminescence intensity in the Napierian logarithm unit for U(VI) adsorbed onto the silica at a pH of 4.7. The kinetic mode of ICCD was used with $t_d = 1 \mu\text{s}$, $t_w = 1000 \mu\text{s}$, and gate delay step of $50 \mu\text{s}$ for the luminescence lifetime measurement. The solid lines represent the fitting data calculated using a double exponential decay function.

값이 증가함에 따라 수백 μs 의 긴 발광 수명을 가진 표면 화학종이 발생하므로 이를 관측하기 위해서다. 시료의 pH 값이 3.9-4.7 범위에 있는 시료에서 측정된 발광 스펙트럼의 모양은 거의 일치하며, 최대 발광 세기를 보이는 봉우리가 501-521-542-572-594 nm 파장에서 관측된다.

시료의 pH 값이 3.9-4.2인 조건에서는 총 우라늄 양의 약 60-80%가 실리카에 흡착되고, 나머지는 용존 상태로 남아 있다는 것을 확인하였다. 용존 U(VI) 화학종은 $\text{UO}_2\text{H}_2\text{SiO}_4^+$ 이온 상태일 것으로 예상된다[14]. 흡착되지 않고 남아 있는 용존 우라늄의 양이 시료의 pH 값에 따라 차이가 있음에도 불구하고 Fig. 5에서 거의 동일한 모양의 스펙트럼이 관측된 현상은 용존 U(VI) 화학종의 발광 세기가 흡착 우라늄의 발광 세기에 비해 매우 약하기 때문에 흡착 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼에 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다. pH 값이 4.7인 경우에는 90% 이상의 우라늄이 실리카에 흡착되는 것을 확인하였고, pH 값이 3.9인 시료에서 측정된 최대 발광 세기에 비해 약 5배 강한 발광 세기가 관측되었다.

ICCD의 조건을 $t_d = 1.0 \mu\text{s}$ 에서 $t_d = 2501 \mu\text{s}$ 로 바꾼 후에 pH 값이 4.7인 시료에서 측정된 발광 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 게이트 지연 시간을 바꾼 이유는 pH 값이 증가함에 따라 발생하는 발광 수명이 긴 화학종만 관측하기 위해서다. 그림에서 점선은 측정된 스펙트럼이며, 실선은 Origin 9.5 프로그램을 이용해 스펙트럼의 봉우리 모양을 가우시안

함수로 계산한 결과이다. 최대 발광 세기를 보이는 봉우리가 505-526-547-576 nm 파장에서 나타나며, Fig. 5의 $t_d = 1.0 \mu\text{s}$ 에서 관측한 봉우리 위치에 비해 장파장 방향으로 이동하였다. Fig. 6에서 보인 스펙트럼의 최대 발광 세기는 $t_d = 1 \mu\text{s}$ 조건에서 측정된 Fig. 5에 비해 약 160배 정도 약하기 때문에 주의를 기울이지 않으면 이 스펙트럼을 관측하는 것이 쉽지 않다. Fig. 6에서 보인 스펙트럼에 비해 발광 세기는 더욱 약하지만 같은 모양을 가진 스펙트럼이 pH 값이 4.2인 시료에서도 관측되었다.

같은 시료에서 게이트 지연 시간에 따라 다른 모양의 두 스펙트럼이 관측된다는 것은 발광 수명이 다른 2종의 화학종이 존재한다는 것을 의미한다. Figs. 5, 6에서 이용한 pH 값 4.7인 시료에서 측정된 발광 수명을 Fig. 7에 나타내었다. ICCD의 게이트 지연 시간을 1-2750 μs 까지 $50 \mu\text{s}$ 간격으로 변화시키면서 발광 스펙트럼을 측정하였다. 게이트 지연 시간이 $1 \mu\text{s}$ 일 때 475-600 nm 파장 범위의 면적을 계산하여 1로 정규화한 값을 발광 세기 최댓값으로 정의하였다. Fig. 7의 Y-축은 정규화한 발광 세기의 자연로그 함수 값을 의미한다. 정규화된 발광 스펙트럼의 모양이 일정하게 관측되는 게이트 지연 시간 구간(2000-2750 μs)의 직선 기울기를 이용해 긴 발광 수명($\tau_2 = 553 \mu\text{s}$) 값을 먼저 결정하였다. 짧은 발광 수명 값을 결정하기 위해서는 이중 지수 감쇠 함수(double exponential decay function)를 이용하였다. Fig. 7에서

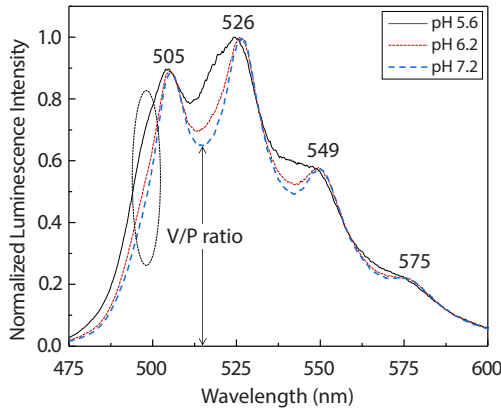


Fig. 8. Normalized luminescence spectra of U(VI) species adsorbed onto the silica under the pH conditions of 5.6–7.2. The spectra were measured at $t_d = 1.0 \mu\text{s}$ and $t_w = 1000 \mu\text{s}$. The change of the V/P intensity ratio and the shoulder designated as ellipse indicate the overlap of the spectra (spectrum A and B) between the short- and long-lived U(VI) surface species.

보인 실선은 Origin 9.5 프로그램을 이용하여 이중 지수 감쇠 함수로 데이터를 피팅(fitting)한 결과이다. 먼저 결정한 τ_2 값을 고정시킨 후에 상관계수가 가장 좋은 짧은 발광 수명($\tau_1 = 236 \mu\text{s}$) 값을 결정하였다. Fig. 7의 결과는 Fig. 5와 6에서 나타난 두 스펙트럼의 발광 수명이 각각 $236 \mu\text{s}$ 와 $553 \mu\text{s}$ 임을 의미한다. 이어지는 설명에서는 Fig. 5에서 보인 짧은 발광 수명을 가진 표면 화학종을 스펙트럼 A 성분, Fig. 6에서 보인 상대적으로 긴 발광 수명을 가진 표면 화학종을 스펙트럼 B 성분이라고 표현한다.

시료의 pH 값이 5.6-7.2인 조건에서 측정된 표면 흡착 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다. 스펙트럼을 측정할 때의 ICCD 조건은 Fig. 5에서 설명한 것과 같다. 시료의 pH 값이 5 이상인 경우에는 거의 모든 우라늄이 표면에 흡착된다. Fig. 8의 스펙트럼은 Fig. 5와 6에서 각각 보인 스펙트럼 A와 스펙트럼 B가 중첩된 모양을 띠고 있다. Fig. 8에서 나타난 봉우리 파장은 스펙트럼 B의 봉우리 파장과 거의 일치하며, 스펙트럼 A의 영향으로 타원으로 표시한 것과 같이 500 nm 파장 부근에서 어깨(shoulder) 부분이 나타난다. 시료의 pH 값이 증가할수록 어깨 부분의 발광 세기와 V/P 비가 줄어든다는 것은 스펙트럼 A 성분은 줄어들고, 상대적으로 스펙트럼 B 성분은 늘어난다는 것을 의미한다.

긴 발광수명을 가진 스펙트럼 B의 모양을 Fig. 9에 나타내었다. 이 때의 ICCD 조건은 Fig. 6에서 설명한 것과

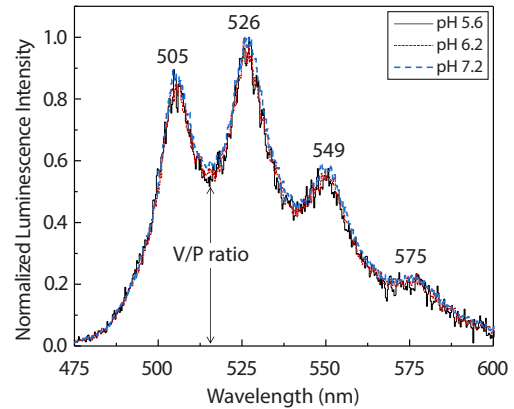


Fig. 9. Normalized luminescence spectra of U(VI) species adsorbed onto the silica under the pH conditions of 5.6–7.2. The spectra were measured at $t_d = 2501 \mu\text{s}$ and $t_w = 1000 \mu\text{s}$. Almost identical spectral shapes show a V/P intensity ratio of approximately 0.56.

같다. ICCD의 조건이 $t_d = 2501 \mu\text{s}$ 일 때에는 짧은 발광 수명을 가진 스펙트럼 A 성분을 완전히 배제할 수 있기 때문에 스펙트럼 B 성분만을 관측할 수 있다. Fig. 9의 봉우리 파장은 Fig. 8의 봉우리 파장과 완전히 일치한다. 하지만 Fig. 8에서 보인 것과는 달리 스펙트럼 A의 영향으로 인한 500 nm 파장 부근의 어깨 부분은 사라졌다. pH 값이 7.2인 시료의 최대 발광 세기는 pH 값이 5.6, 6.2인 시료의 발광 세기에 비해 각각 약 3.9배와 1.5배 증가하였다.

Figs. 5-9에서 관측한 현상을 요약하면 다음과 같다. (1) 우라늄 농도가 $3.4 \mu\text{M}$, pH 3.9-7.2 조건에서 스펙트럼 A와 스펙트럼 B로 구분되는 특징적인 발광 스펙트럼을 관측하였다. 스펙트럼 A는 스펙트럼 B에 비해 발광 수명이 짧고 봉우리 파장은 단파장 방향에 위치하고 있다. (2) 스펙트럼 A에 해당하는 표면 흡착 U(VI) 화학종의 함량은 pH 값이 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 반면에 스펙트럼 B에 해당하는 표면 흡착 U(VI) 화학종의 함량은 상대적으로 증가한다.

3.3 표면 흡착 U(VI) 화학종과 용존 U(VI) 화학종 분포 비교

현재까지 발표된 문헌의 결과들을 종합해 보면 Fig. 5에서 보인 스펙트럼 A 성분은 $\equiv\text{SiO}_2\text{UO}_2$ 화학종에서 발생한 것으로 해석할 수 있다[11,15]. TRLFS와 표면 착물 모델링, 그리고 XPS 기술을 이용해 실리카에 흡착된 U(VI) 표면 착물을

연구한 대표적인 두 논문[11,15]에서는 낮은 pH 영역에서 관측한 U(VI) 표면 착물을 $\equiv\text{SiO}_2\text{UO}_2$ 화학종이라고 보고하였다. EXAFS 기술을 이용하여 시료의 pH 값이 3.5-4.0인 조건에서 실리카에 흡착된 U(VI)의 미세 구조를 연구한 논문에서도 표면 착물을 내부권, 단핵 구조를 가진 $\equiv\text{SiO}_2\text{UO}_2$ 화학종으로 보고하였다[23,24].

최대 발광 세기를 보이는 봉우리가 $\equiv\text{SiO}_2\text{UO}_2$ 화학종에 비해 장파장 방향으로 이동한 스펙트럼 B 성분은 U(VI) 가수분해 화학종이 실리카 표면에 흡착된 것으로 해석할 수 있다. 그러나 스펙트럼 B 성분이 단핵 구조의 $\equiv\text{SiO}_2(\text{UO}_2)\text{OH}^-$ 화학종인지 다핵 구조인 $\equiv\text{SiO}_2(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^-$ 화학종인지의 현재까지도 분명하지 않다. 발광 스펙트럼의 모양과 발광 수명이 유사함에도 불구하고 참고문헌[11]에서는 스펙트럼 B 성분에 해당하는 화학종으로 다핵 구조, 참고문헌[15]에서는 단핵 구조의 표면 화학종을 각각 제시하였다. 전자의 참고문헌에서는 표면 U(VI) 화학종의 분포가 용존 U(VI) 화학종의 분포를 따른다는 전제 아래, 용존 화학종이 대부분 $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ 상태로 존재하는 중성 근방의 pH 조건에서 관측된 표면 화학종은 다핵 구조를 가진다고 설명하였다.

이 실험에서 측정된 표면 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼과 용존 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼을 비교한 결과는 다음과 같다. (1) 같은 농도의 우라늄을 함유한 pH 값이 3.5-7.5 범위의 시료에서 용존 화학종은 3종이 관측되었지만, 표면 흡착 화학종은 2종이 관측되었다. (2) UO_2^{2+} 용존 화학종은 pH 값이 증가할수록 감소하여 pH 값이 7.0 이상인 조건에서는 거의 존재하지 않는다. 하지만 Fig. 8의 pH 값이 7.2인 시료에서 측정된 스펙트럼에서는 화살표로 표시한 V/P 비가 Fig. 9에서 표시한 V/P 비에 비해 높다. 이 결과는 pH 값이 7.0 이상인 조건에서도 스펙트럼 A 성분을 주는 표면 화학종이 존재하고 있다는 것을 의미한다. 관측된 표면 화학종이 낮은 pH 조건에서 존재하는 $\equiv\text{SiO}_2\text{UO}_2$ 화학종인지 혹은 또 다른 표면 화학종인지를 구분하기 위해서는 실리카의 비표면적(specific surface area), 실리카의 흡착 자리(adsorption site), 우라늄 농도에 따른 표면 덮임(coverage) 등이 표면 흡착 U(VI) 화학종에 미치는 영향을 추가적으로 조사해야 한다. (3) 스펙트럼 B 성분이 $\equiv\text{SiO}_2(\text{UO}_2)\text{OH}^-$ 화학종이라고 전제하고 표면 흡착 화학종이 용존 화학종의 분포를 따른다고 가정하면 스펙트럼 B의 발광 세기는 pH 5.5 근방에서 최댓값을 보인 후에 pH 값이 증가할수록 감소해야 한다.

그러나 Fig. 9에서 보인 스펙트럼 B는 pH 값이 5.6에서 7.2로 변할 때 발광 세기가 3.9배 증가하였다. (4) 스펙트럼 B 성분을 $\equiv\text{SiO}_2(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^-$ 화학종이라고 전제하고 표면 흡착 화학종이 용존 화학종의 분포를 따른다고 가정하면 pH 값이 5.0 이하의 조건에서는 스펙트럼 B 성분이 관측되지 않아야 한다. 그러나 Fig. 6에서 보인 스펙트럼 B는 pH 값이 4.2인 시료에서도 관측되었다.

4. 결론

용존 U(VI) 화학종과 실리카 표면 흡착 U(VI) 화학종의 시간 분해 발광 스펙트럼을 측정하였다. pH 3.5-7.5 범위의 시료에서 3종의 용존 U(VI) 화학종과 2종의 흡착 U(VI) 화학종의 발광 스펙트럼을 관측하였다. pH 값의 변화에 따른 이들 화학종의 발광 스펙트럼 변화 양상을 비교한 결과로 흡착 U(VI) 화학종의 분포는 용존 U(VI) 화학종의 분포와 다르다는 것을 확인하였다. TRLFS 기술을 이용한 실험 결과만으로는 중성의 pH 조건에서 관측된 표면 흡착 U(VI) 화학종이 $\equiv\text{SiO}_2(\text{UO}_2)\text{OH}^-$ 화학종인지 또는 $\equiv\text{SiO}_2(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^-$ 화학종인지는 구분할 수 없으므로 EXAFS 분광학 등을 이용한 흡착 화학종 규명 연구가 필요하다.

감사의 글

이 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단(원자력연구개발사업 No. 2017M2A8A5014719)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] H. Geckeis, J. Lützenkirchen, R. Polly, T. Rabung, and M. Schmidt, "Mineral-Water Interface Reactions of Actinides", *Chem. Rev.*, 113(2), 1016-1062 (2013).
- [4] M.H. Baik, T.J. Park, I.Y. Kim, and K.W. Choi, "Research Status and Roles of Natural Analogue Studies in the Radioactive Waste Disposal", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 11(2), 133-156 (2013).
- [5] J.Y. Lee and J.I. Yun, "Temperature-Dependent Hydrolysis Reactions of U(VI) Studies by TRLFS", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 1(1), 65-73 (2013).
- [6] C. Moulin, P. Decambox, V. Moulin, and J.G. Decaillon, "Uranium Speciation in Solution by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence", *Anal. Chem.*, 67, 348-353 (1995).
- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] J.K. Lee, M.H. Baik, and J. Jeong, "Development of Sorption Database (KAERI-SDB) for the Safety Assessment of Radioactive Waste Disposal", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 11(1), 41-54 (2013).
- [11] A. Kowal-Fouchard, R. Drot, E. Simoni, and J.J. Ehrhardt, "Use of Spectroscopic Techniques for Uranium(VI)/Montmorillonite Interaction Modelling", *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1399-1407 (2004).
- [12] R. Drot, J. Roques, and É. Simoni, "Molecular approach of the uranyl/mineral interaction phenomena", *C. R. Chimie*, 10, 1078-1091 (2007).
- [13] J. Wheeler and J.K. Thomas, "Photochemistry of the Uranyl Ion in Colloidal Silica Solution", *J. Phys. Chem.* 88, 750-754 (1984).
- [14] H. Moll, G. Geipel, V. Brendler, G. Bernhard, and H. Nitsche, "Interaction of uranium(VI) with silicic acid in aqueous solutions studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)", *J. Alloys Compd.*, 271-273, 765-768 (1998).
- [15] U. Gabriel, L. Charlet, C.W. Schlöpfer, J.C. Vial, A. Brachmann, and G. Geipel, "Uranyl Surface Speciation on Silica Particles Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy", *J. Colloid Interface Sci.*, 239, 358-368 (2001).
- [16] C.J. Chisholm-Brause, J.M. Berg, K.M. Little, R.A. Matzner, and D.E. Morris, "Uranyl sorption by smectites: spectroscopic assessment of thermodynamic modelling", *J. Colloid Interface Sci.*, 277, 366-382 (2004).
- [17] P. Trepte, V. Brendler, Supporting Information in A. Krepelova, V. Brendler, S. Sachs, N. Baumann, and G. Bernhard, "U(VI)-Kaolinite Surface Complexation in Absence and Presence of Humic Acid Studied by TRLFS", *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6142-6147 (2007).
- [18] G. Othmane, T. Allard, T. Vercouter, G. Morin, M. Fayek, and G. Calas, "Luminescence of uranium-bearing opals: Origin and use as a pH record", *Chem. Geol.*, 423, 1-6 (2016).
- [19] C.J. Chisholm-Brause, J.M. Berg, R.A. Matzner, and D.E. Morris, J. "Uranium(VI) Sorption Complexes on Montmorillonite as a Function of Solution Chemistry", *Colloid Interface Sci.*, 233, 38-49 (2001).
- [20] N. Baumann, V. Brendler, T. Arnold, G. Geipel, and G. Bernhard, "Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)", *J. Colloid Interface Sci.*, 290, 318-324 (2005).
- [21] T. Arnold, S. Utsunomiya, G. Geipel, R.C. Ewing, N. Baumann, and V. Brendler, "Adsorbed U(VI) Surface Species on Muscovite Identified by Laser Fluorescence Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy", *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4646-4652 (2006).
- [22] Z. Wang, J.M. Zachara, P.L. Gassman, C. Liu, O.

- Qafoku, W. Yantasee, and J.G. Catalano, "Fluorescence spectroscopy of U(VI)-silicates and U(VI)-contaminated Hanford sediment", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 1391-1403 (2005).
- [23] T. Reich, H. Moll, M.A. Denecke, G. Geipel, G. Bernhard, H. Nitsche, P.G. Allen, J.J. Bucher, N. Kaltsoyanis, N.M. Edelstein, and D.K. Shuh, "Characterization of hydrous uranyl silicate by EXAFS", *Radiochim. Acta*, 74, 219-223 (1996).
- [24] T. Reich, H. Moll, T. Arnold, M.A. Denecke, C. Hennig, G. Geipel, G. Bernhard, H. Nitsche, P.G. Allen, J.J. Bucher, N.M. Edelstein, and D.K. Shuh, "An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 96, 237-243 (1998).
- [25] E.R. Sylwester, E.A. Hudson, and P.G. Allen, "The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2431-2438 (2000).
- [26] M. Walter, T. Arnold, G. Geipel, A. Scheinost, and G. Bernhard, "An EXAFS and TRLS investigation on uranium(VI) sorption to pristine and leached albite surfaces", *J. Colloid Interface Sci.*, 282, 293-305 (2005).
- [27] M.S. Massey, J.S. Lezama-Pacheco, J.M. Nelson, S. Fendorf, and K. Maher, "Uranium Incorporation into Amorphous Silica", *Environ. Sci. Technol.*, 48, 8636-8644 (2014).
- [28] E.C. Jung, M.H. Baik, H.R. Cho, H.K. Kim, and W. Cha, "Study on the Interaction of U(VI) Species With Natural Organic Matters in KURT Groundwater", *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, 15(2), 101-116 (2017).
- [29] R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D.A. Palmer, I. Grenthe, and M.H. Rand, "Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium, and Technetium", OECD-NEA, Elsevier (2003).
- [30] E.C. Jung, H.R. Cho, H.K. Kim, and W. Cha, "Laser-Based Spectroscopic Studies of Actinide Complexes", in *The Heaviest Metals, Science and Technology of the Actinides and Beyond*; Edited by W. J. Evans, T. P. Hanusa, published by John Wiley & Sons, Ltd., 209-222 (2019).