

2001 춘계학술발표회 논문집  
한국원자력학회

## 토양 중에서의 우라늄(VI) 이동 지연 메커니즘 Retardation Mechanism of U(VI) in Natural Soil

현성필,<sup>1</sup> 이석훈,<sup>2</sup> 조영환,<sup>1</sup> 한필수<sup>1</sup>

<sup>1</sup>한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동150  
<sup>2</sup>한국기초과학지원연구원  
대전광역시 유성구 어은동52

### 요 약

자연에서의 핵종 거동을 규명하기 위하여 호주의 쿵가라 우라늄 광 주변의 부식암 내에서의 우라늄 분포를 전자현미경적 방법으로 연구하였다. 풍화에 의해서 극심한 광물학적, 화학적, 그리고 조직 변화를 겪은 부식암 시료들은 우라늄 광체의 지표 노출에 따른 산화 환경에서의 지하수와의 반응에 의해 광체로부터 방출되고 이동되어 온 우라늄을 함유하고 있다. 연마편에 대한 전자현미분석 결과는 우라늄(VI)이 인회석을 교대한 큰 입자의 (~수백  $\mu\text{m}$ ) 인산염 형태로 존재하거나 산화철 광물에 결합되어 있음을 보여주었다. 그러나 일반적으로 높은 흡착능을 가지는 것으로 알려진 점토 광물에는 거의 결합하지 않고 있다. 분리된 중광물에 대한 X선 회절 분석 결과는 우라늄의 토양 잔류에 크게 기여하고 있는 산화철 광물이 주로 침철석으로 구성되었으며 소량의 적철석을 포함하고 있음을 보여 주었다. 이들은 석영 입자의 표면을 피복하거나 점토 광물 위에 산점상 혹은 단괴상으로 산출된다. 산화철 광물에 결합된 우라늄(VI)은 항상 인을 수반하며 이는 우라늄(VI)이 인산 우라닐 광물의 미세 결정으로 존재함을 제안한다.

### Abstract

U(VI) distribution in saprolite samples in the vicinity of Koongarra U deposit, Australia, was electron microscopically studied in order to reveal radionuclide behavior in nature. The saprolite samples that underwent severe mineralogical, chemical, and textural changes by weathering contain U(VI) that was released and transported from the ore body since its exposure to the earth's surface and subsequent reaction with groundwater

under oxidizing condition. Electron microprobe analyses on carefully prepared polished sections showed that U(VI) occurred as a large uranyl phosphate crystal (~several hundreds of  $\mu\text{m}$ ) that replaced apatite or was bound to Fe oxide minerals. However, U(VI) rarely associated with clay minerals that have been generally known to have high sorption capacity. X-ray diffraction analyses on separated heavy minerals showed that Fe oxide minerals that mainly contributed to the retention of U were chiefly composed of goethite with a minor amount of hematite. They occurred as a coating material on quartz grains or as a disseminated or nodular form on clay minerals. The U(VI) bound to Fe oxide minerals always accompanied P, which suggests that U(VI) exists as a microcrystal of uranyl phosphate.

## 1. 서 론

고준위 방사성 폐기물 중에는 높은 독성과 함께 긴 반감기를 가진 악틴 족 핵종들이 다량 분포한다. 따라서 고준위 방사성 폐기물 처분의 경우 장기적 안전성의 확보가 중요하게 고려되어야 할 항목이며 이들 핵종들의 장기적 거동을 평가하기 위한 방법이 모색되고 있다 [1]. 그러나 실험실적 방법으로 이들 핵종들의 지하 매질에서의 장기적 이동 및 지연 현상을 규명하기에는 시간이 커다란 장애 요인이 되므로 주로 자연에서의 현상을 관찰하는 자연 유사 연구가 이러한 목적에 적절한 방법으로 인식되고 있다. 본 연구에서는 호주의 쿡가라 우라늄 광화대 주변 토양의 우라늄 분포에 대한 지화학적 연구를 통해 장기간에 걸친 핵종의 지하 매질에서의 거동을 규명하고자 하였다. 쿡가라 지역의 우라늄은 광체 내에서는 4가의 우라늄으로서 우라니나이트 (uraninite,  $\text{UO}_2$ ) 형태로 존재한다 [2]. 그러나 광체가 지표에 노출되면서 물 및 공기와 접촉하게 되었고 이에 따라 우라늄은 산화되고 용해되어 이동성이 높은 우라닐 (uranyl,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) 이온 및 이들의 착이온 형태로 지하수 중에 존재하게 되고 지하수의 이동에 따라 이동하거나 혹은 지하수가 접촉하는 고체 상에 결합하게 되었다. 본 연구에서는 주로 고체 상에 결합된 우라늄의 존재 상태를 현미경적 스케일에서 분석하여 자연 토양 중의 산화 환경 하에서 우라늄의 분포를 확인하고 우라늄의 이동을 지연시키는 데 중요하게 기여하는 반응 메커니즘을 규명하고자 하였다.

## 2. 재료와 방법

### 2.1 토양 시료

우라늄 광화대 주변의 시추 코어로부터 깊이별로 부식암 (saprolite) 시료를 선정하였다. 이들은 심한 풍화에 의해 광물학적 및 암석학적 변화를 겪었지만 원암의 조직은 보

존하고 있는 상태이다. 여기에 점도가 낮은 에폭시 수지 (Caldofix, Struers)를 침투시켜 입자들을 고정시켜서 연마박편 (polished thin section)을 만들었으며 이에 대해 편광현미경 관찰 및 전자현미 분석을 실시하였다. 산화철 광물은 먼저 중액을 이용하여 시료에서 중광물을 분리한 후 자력 분리하여 정제하였다.

## 2.2 분석 방법

### 전자현미 분석

한국기초과학지원연구원의 Cameca SX-51 전자현미분석기 (electron probe microanalyzer, EPMA)를 사용하여 연마박편의 일차 광물과 이차 광물에 대한 원소 분포의 정성 및 정량 분석을 실시하였다. 구성 광물들의 화학 조성에 대한 정량 분석은 가속 전압 및 전류 15keV/20nA의 조건으로 직경 1 $\mu$ m의 초점 빔을 사용하여 피크 및 배경 위치에서 각각 20초 동안 측정하여 실시하였다. 점토 광물에 대해서는 10nA의 전류 조건에서 전자빔의 직경을 5 $\mu$ m로 하여 분석하였다. 산화물 형태의 천연 및 합성 광물을 표준 시편으로 사용하였으며, 분석 오차는  $2\sigma$ 가  $\pm 1\%$ 였다. 시편의 광물 분포와 광물 상호 관계를 조사하기 위해 후방산란전자영상 (back-scattered electron image) 분석을 실시하였으며, 산화철 광물 및 점토 광물에 대한 원소 상호간의 관계를 규명하기 위해 256 $\times$ 256 채널에 대해 각 채널별 50ms의 계수 시간을 주어 X선 영상도 (X-ray map)를 얻었다.

### X선회절 분석

자연 건조시킨 전암 시료와 정제된 산화철 광물을 약 15 $\mu$ m 이하 크기의 분체로 만들어 한국지질자원연구원의 Philips MPD 회절 분석기를 사용하여 X-선회절 분석을 하였다. 니켈 필터한 CuK $\alpha$  선을 이용하여 40kV/35mA의 가속 전압 및 전류 조건하에서 1mm의 divergent slit과 0.15mm의 receiving slit을 사용하여 전압은 분 당  $2^\circ 2\theta$ , 정제 시료는  $0.5^\circ 2\theta$ 의 scan speed로 분석하였다.

## 3. 결과 및 토의

우라늄 광체를 배태하고 있는 모암인 석영-녹니석-편암은 지하수와의 반응에 의해 녹니석  $\rightarrow$  질석  $\rightarrow$  캐올리나이트의 광물 전이 과정을 보여 주었다. 이와 동시에 풍화되는 광물들 (주로 녹니석 및 질석)에서 유래한 철 성분이 산화철 광물을 형성하였다 [3]. 분리된 중광물에 대한 X선 회절 분석 결과와 연마편에 대한 전자현미 분석 결과는 산화철 광물이 주로 침철석으로서 소량의 적철석을 수반하며 석영 입자의 표면을 피복하거나 점토 광물의 표면에 산점상 혹은 단괴상으로 분포하고 있음을 보여 준다 (그림 1). 지하수와의 반응에 의해 용해되어 광화대로부터 이동되어 온 우라늄은 인회석을 교대한

큰 입자 (~수백  $\mu\text{m}$ )의 인산염 (saléite) 형태로 존재하거나 혹은 산화철 광물에 결합된 형태로 존재한다 (그림 2). 큰 입자의 살레이아이트는 많은 공극을 포함하며 이는 생성 후 용해에 의한 것으로 해석된다. 즉 광물 생성 후 우라늄의 공급원으로 작용했던 것으로 해석된다. 그러나 일반적으로 알려진 것과는 달리 흡착 능이 큰 점토 광물에는 거의 결합하고 있지 않았다 [4]. 이는 비록 점토 광물의 흡착 능은 크지만 그 흡착 강도가 조건에 따라 매우 약할 수 있다는 이전의 결과와 일치한다 [5]. 전자현미 분석 결과는 점토 광물에 결합된 것처럼 보이는 우라늄도 실제로는 점토 광물을 피복하고 있는 산화철 광물에 결합되어 있음을 보여준다. 그림 3은 마이크로미터 스케일에서 토양 중의 우라늄 분포를 보여주는 X선 영상도이다. 우라늄 농도는 항상 철의 농도와 일치하는 분포를 보여 준다. Payne 외 (1998)의 결과와는 달리 산화 티타늄 광물에는 우라늄이 거의 함유되어 있지 않으며 이 광물 입자의 표면을 피복하는 산화철 광물에 결합되어 있다 [6]. 산화철 광물에 결합된 우라늄은 항상 인을 수반하여 주로 미립 (수십 nm)의 인산염 형태로 존재함을 알 수 있었다.

연구 지역 토양 중의 우라늄 농도와 지하수 중의 우라늄 농도는 시추 코어 시료를 흡착 매질로 하여 실험실에서 측정된 분배 계수 값과 일치하지 않는다 [7]. 따라서 이 연구 결과는 자연에서의 이동 지연 현상에는 단순 흡착 외의 다양한 메커니즘이 기여함을 보여준다. 특히 장기간에 걸친 산화철 광물의 상 변화에 따라 우라늄 결합 메커니즘이 변화하며 따라서 자연에서의 이동 지연 메커니즘은 실험실에서 측정된 분배 계수 값을 결정해 주는 메커니즘과 달라질 수 있음을 보여 준다.

#### 4. 결 론

기존의 실험실에서의 수착 분배 계수 측정은 매질인 광물상에 변화가 없음을 기본적으로 전제하지만 본 연구 결과는 자연에서는 시간이 경과함에 따라 광물상의 변화에 수반된 수착 메커니즘의 변화에 의해 수착의 분배 계수가 달라질 수 있음을 보여 준다. 따라서 고준위 방사성 폐기물 처분의 장기적 안전성 평가에 있어서 처분장으로부터 잠재적으로 유출 가능한 핵종들의 생태계로의 이동 및 지연 현상을 예측하기 위해서는 자연 방벽 내에서의 광물상 변화와 수반된 핵종 거동 특성 변화에 대한 연구가 선행되어야 함을 보여준다.

#### 5. 참고 문헌

1. Ringwood, A.E. (1985) Disposal of high-level nuclear wastes: A geological perspective. *Mineralogical Magazine*, 49, 159-176.
2. Duerden, P., Lever, D.A., Sverjensky, D.A., and Townley, L.R. (1992) "Alligator

- rivers analogue project final report”, vol.1. ANSTO.
3. Murakami, T. (1992) “Alligator rivers analogue project final report”, vol.8. ANSTO.
  4. Hyun, S.P., Cho, Y.H., Hahn, P.S., and Kim, S.J. (2001) Sorption mechanism of U(VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. *J. Radioanalytical Nuclear Chemistry* (in press).
  5. Hyun, S.P., Cho, Y.H., Kim, S.J., and Hahn, P.S. (2000) Cu(II) sorption mechanism on montmorillonite: An electron paramagnetic resonance study. *J. Colloid Interface Science*, 222, 254-261.
  6. Payne, T.E., Lumpkin, G.R., and Waite, T.D. (1998), Uranium<sup>VI</sup> adsorption on model minerals, *In: “Adsorption of metals by geosolids”* (E. A. Jenne, Ed.) 88-91, Academic Press, San Diego.
  7. Jung, J., Hyun, S.P., Lee, J.K., Cho, Y.H., and Hahn, P.S. (1999) Adsorption of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> on natural composite materials. *J. Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 242, 405-412.

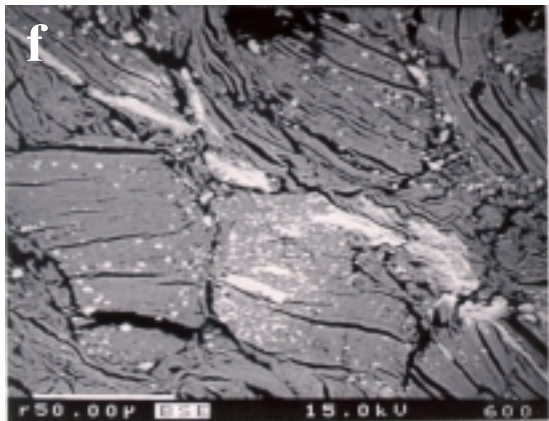
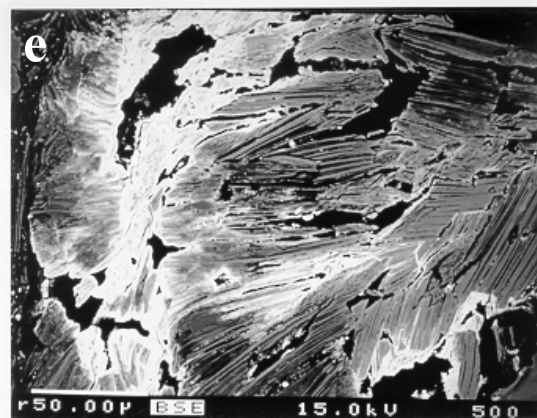
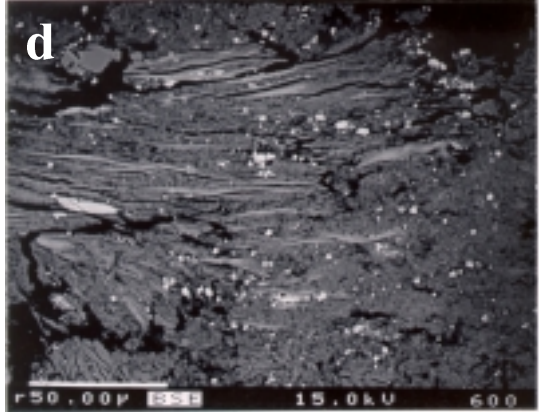
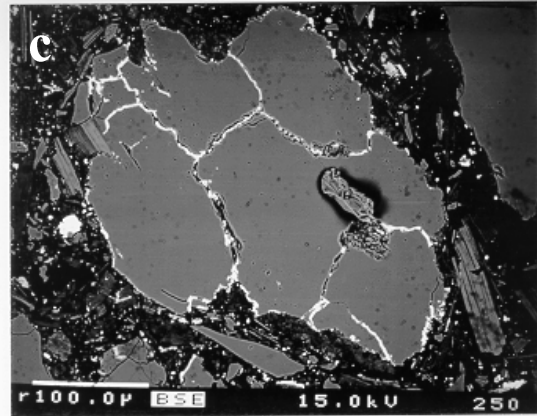
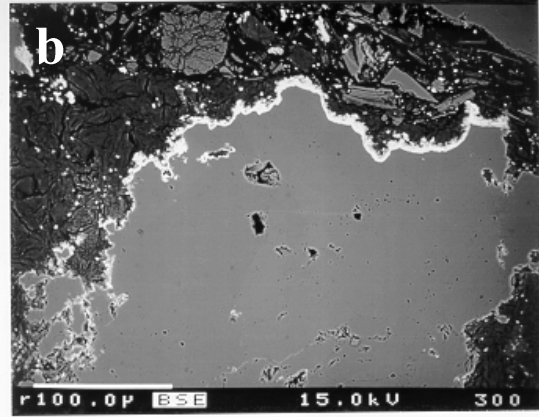
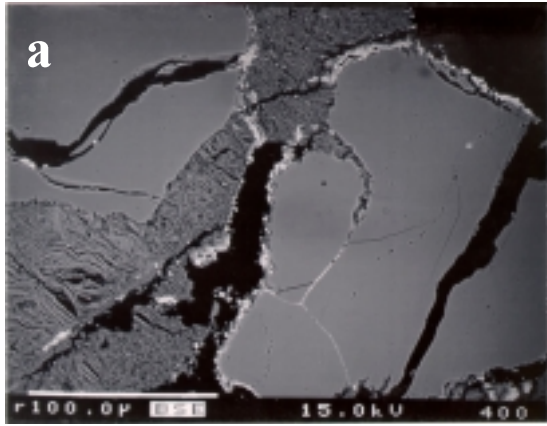


그림 1. 토양 시료의 후방산란전자 영상. 그림의 밝은 부분이 산화철 광물. 산화철 광물은 석영의 표면을 피복하거나 (a, b, c) 혹은 점토 광물의 표면에 산점상 혹은 단괴상으로 분포한다 (d, e, f).

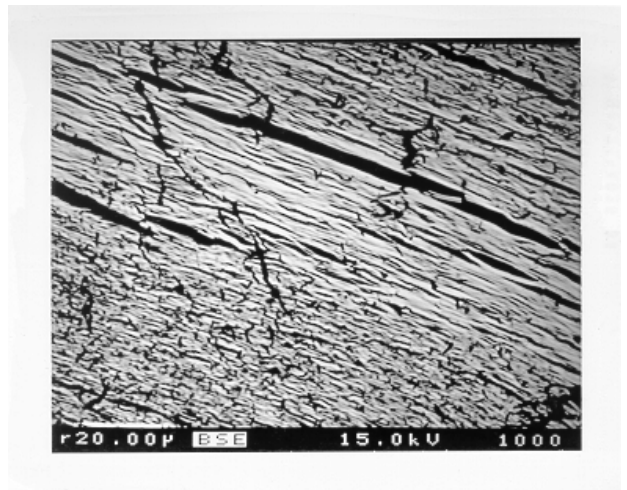
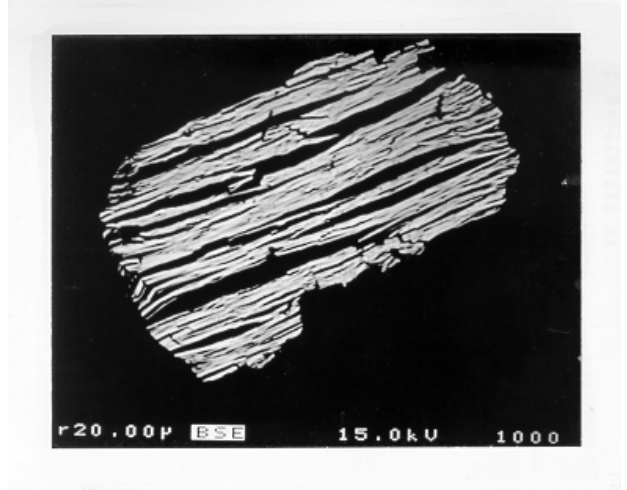
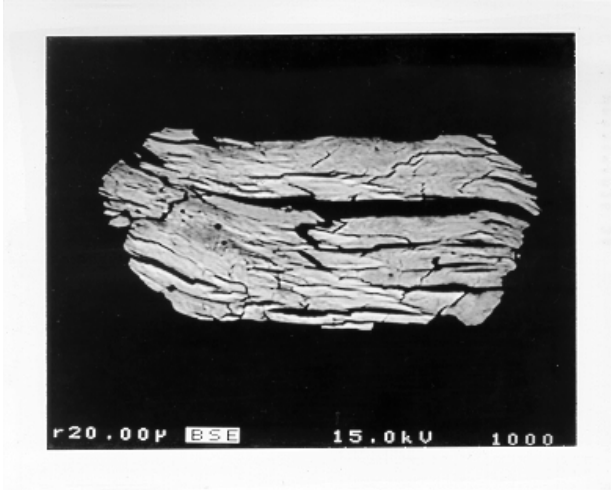


그림 2. 인산 우라닐 광물 (saléeite)의 후방산란전자 영상.

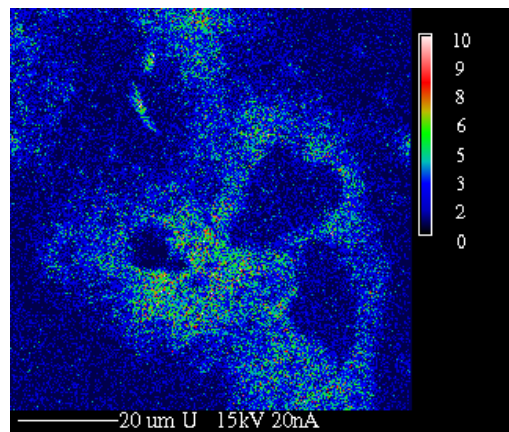
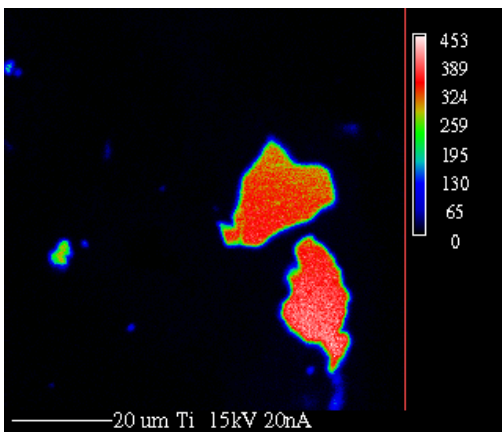
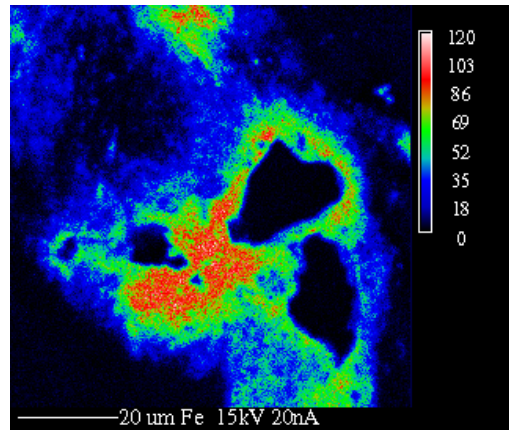
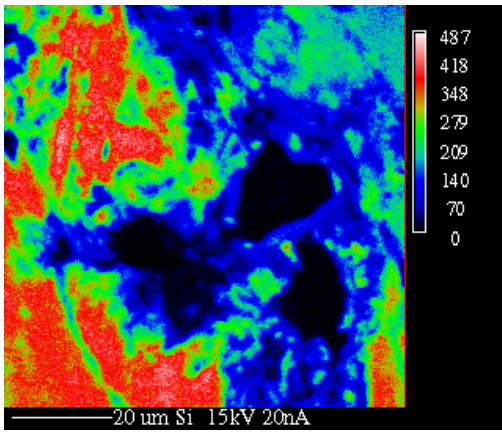
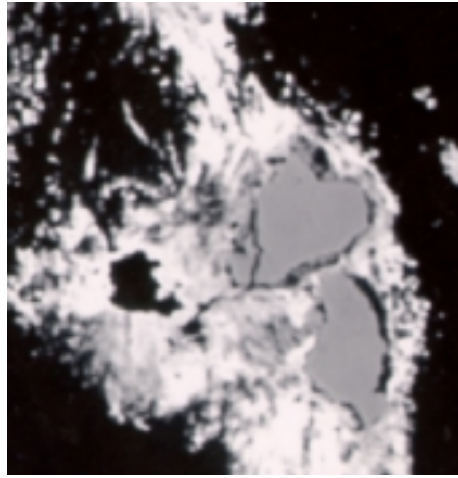


그림 3. 연마편에 대한 X선 영상도. 우라늄 분포는 산화철 광물의 분포와 잘 일치한다.