

철-망간 산화물 고체상에서 Ca 공존 유무에 따른 우라늄 수착 거동 영향 연구

박태진^{1*}, 도시현², 백민훈¹

¹한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

²승실대학교, 서울특별시 동작구 상도동 369

*etjpark@kaeri.re.kr

1. 서론

방사성폐기물 처분과 관련한 연구개발 분야에서 방사성폐기물은 오랜 시간이 경과하면 결국 처분장에 유입된 지하수와 접촉하고, 용해된 방사성 핵종들은 지하수 흐름을 따라 주위 매질과의 상호반응을 하며 유출될 것으로 예상된다. 지하수에 용해된 방사성 핵종들의 이동은 주어진 조건에 따른 핵종의 용해도와 핵종과 다양한 고체 매질과의 반응에 의해 영향을 받게 된다[1]. 이런 다양한 고체 매질 중, 철 또는 망간을 함유한 광물, 더 포괄적으로 철 또는 망간 산화물의 우라늄 수착반응에 대한 연구가 처분장의 장기안전성 평가와 관련하여 상당한 관심을 받고 있다[2]. 아울러, 지하수 주요성분인 Ca의 우라늄 수착에 대한 영향이 처분장 장기안전성 평가에 있어 중요하다. 그러나 철과 망간을 동시에 함유하는 복합 산화물에 대한 우라늄의 수착반응에 대한 정보는 많지 않다. 더 나아가 고체매질에 Ca가 고상(solid-state)에서 공존하는 경우에 대한 연구는 매우 부족한 것이 현실이다. 본 연구에선 우라늄 장기거동과 관련하여 철/망간 복합 산화물 시스템에 대해 고체상에서 Ca 공존 유무에 따른 우라늄 수착 반응의 영향을 실험적으로 확인하였다. 이를 통해 장기간의 시간에 따른 매질의 환경 변화에 대한 우라늄 거동 특성을 평가하고자 하였다.

2. 본론

2.1 망간 함유 광물

망간(Mn)은 지각에 존재하는 원소들 중 열 번째로 많은 원소이다. 대략 30개 이상의 망간 산화광물(Mn oxide minerals)이 지질학적 환경에서 발견되었다. 망간 산화광물은 토양, 퇴적물 등에 흔하게 발견되며, 지하수나 토양 조성 등에 영향을 미치는 다양하고 화학반응에 참여하고 있다. 이들은 일반적으로 아주 작은 조각들(grains)로 이루어진 혼합물 형태 또는 코팅물질로 존재하며 상대적으로

넓은 표면적을 갖는다. 아울러 철 산화물과 함께 망간 산화물은 자연발생 방사성핵종(Th-234, Th-228, Ra-228, Ra-226 등)의 지화학적 거동을 제어하는 역할을 한다고 알려져 있다[3]. 대표적인 망간 산화광물의 구조를 Fig. 1에 나타냈다.

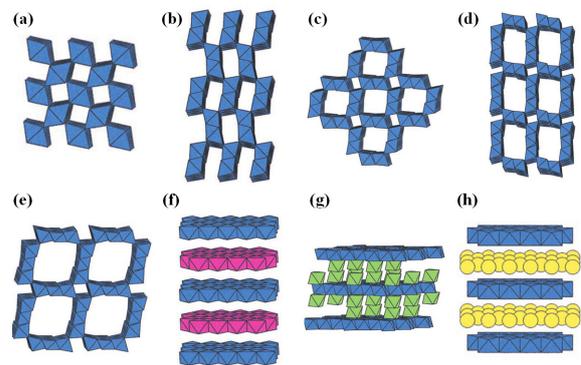


Fig. 1. Polyhedral representations of the crystal structures: (a) Pyrolusite (MnO_2), (b) Ramsdellite (MnO_2), (c) Hollandite ($Ba_x(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$), (d) Romanechite ($Ba_{0.66}(Mn^{4+}, Mn^{3+})_5O_{10} \cdot 1.34H_2O$), (e) Todorokite ($(Ca, Na, K)_x(Mn^{4+}, Mn^{3+})_6O_{12} \cdot 3.5H_2O$), (f) Lithiophorite ($LiAl_2(Mn_2^{4+}, Mn^{3+})O_6(OH)_6$), (g) Chacophanite ($ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$), and (h) Birnessite ($(Na, Ca)Mn_7O_{14} \cdot 2.8H_2O$).

2.2 철-망간 함유 산화물

철-망간 산화물은 자연에서 흔하게 발견되며, 이들 역시 지하수나 토양 환경에 지대한 영향을 미치는 화학반응에 참여하고 있다. 이런 철-망간 binary 시스템이 독성 물질을 분해하는 화학반응에 성공적으로 적용된 사례도 있다[4]. 이런 철-망간 함유 산화물에 지하수 주요성분인 Ca가 고체상에서 결합되어 공존하는지 유무에 따른 화학반응에 대한 영향을 보기 위해선 조건이 동일 또는 유사한 시스템이 필요하다. 이를 위해 본 연구에선 높은 pH에서 전구물질 현탁액의 혼입 과정을 거쳐 $MnO-Fe_3O_4$ 복합 산화물을 합성하였다. 마찬가지로 방법으로, Ca가 고체상에서 공존하는 $Ca-MnO-Fe_3O_4$ 복합 산화물 역시 합성하였다. 합성된 복합 산화물들의 전자현미경 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었

다. 그림에서 명확하게 알 수 있듯이, Fe_3O_4 (a)의 morphology와 비교했을 때, 철-망간 산화물(b)과 칼슘-철-망간 산화물(c)의 경우는 표면에 매우 작은 grain을 형성한 것을 알 수 있었다. 이러한 표면적의 변화는 우라늄 수착반응에 큰 영향을 주는 인자 중 하나이기 때문에 (b)와 (c)의 표면적을 추가적으로 측정(BET)하였다. 그 결과 두 산화물은 비슷한 표면적을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

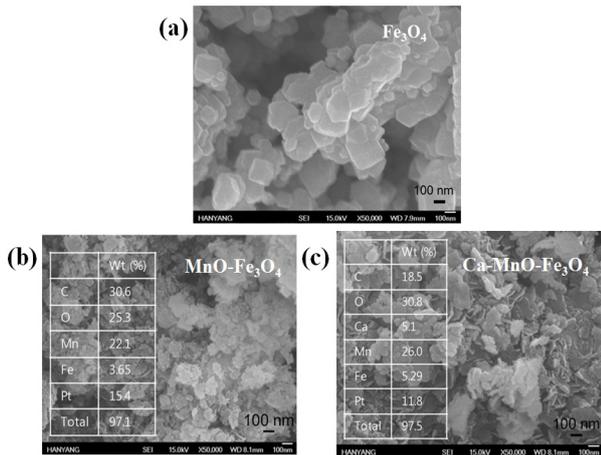


Fig. 2. SEM images of (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{MnO-Fe}_3\text{O}_4$, and (c) $\text{Ca-MnO-Fe}_3\text{O}_4$.

2.3 우라늄 수착 반응

우라늄 수착 반응의 조건(pH ~8.5, 이온강도 0.1M NaClO_4)은 KURT 지하수 조건을 참조하고 글로브박스에서 실험을 수행하였다.

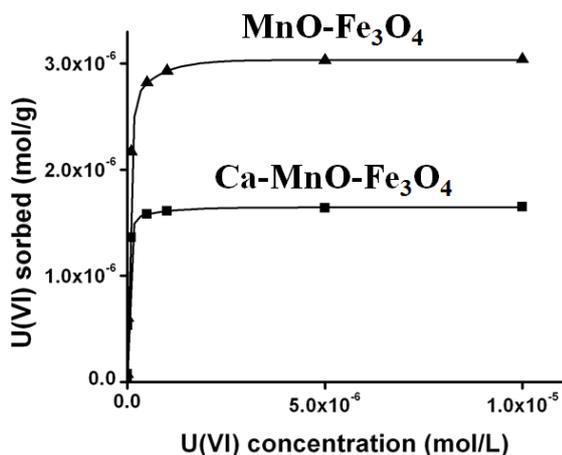


Fig. 3. Results from U sorption experiments.

최대 우라늄 수착량은 $\text{Ca-MnO-Fe}_3\text{O}_4$ 의 경우 1.6×10^{-6} , $\text{MnO-Fe}_3\text{O}_4$ 의 경우 3.0×10^{-6} mol/g으로 나타났다. 따라서 실험 결과 Ca가 공존하지 않

을 경우 우라늄 수착량이 두 배 더 크게 나타났다. 이는 우라늄의 장기거동 관점에서 필수적으로 상호작용하게 되는 고체 매질인 철-망간 복합 산화물의 경우에 지하수 주요원소인 Ca가 고체상에 공존하면 공존하지 않을 때보다 우라늄 이동을 지연하지 못하는 것으로 판단할 수 있다.

3. 결론

처분환경에서 방사성물질에 대한 장기거동 이해를 위한 고체상(solid-state)에서의 지하수 주요원소 공존 유무에 대한 영향을 보기 위해 철-망간 복합 산화물과 칼슘-철-망간 복합 산화물을 합성하고 이들에 대한 우라늄 수착 반응을 살펴보았다. 고체상 Ca 공존 유무에 따라 최대 우라늄 수착량은 두 배 정도 차이가 났다. 따라서 우라늄 장기거동에 있어서 고체상 Ca의 공존이 우라늄 이동 지연에 대해 부정적인 영향을 줄 것으로 예상된다.

4. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력연구개발사업(No. 2012M2A8A5025589)의 일환으로 연구비를 지원받아 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- [1] Kim, J.-I., Nucl. Eng. Technol. 38(6), 459-82 (2006).
- [2] Balan, E.; Neuville, D. R.; Trocellier, P.; Fritsch, E.; Muller, J.-P.; Calas, G., Am. Mineral. 89, 1025 (2001).
- [3] Post, J. E., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96, 3447 (1999).
- [4] Do, S.-H.; Kwon, Y.-J.; Bang, S.-J.; Kong, S.-H., Chem. Engineer. J. 221, 72 (2013).