

우라닐 카보네이트 화학종의 알루미늄, 실리카, 카올리나이트에 대한 흡착특성 규명

조용흠, 윤종일*

한국과학기술원, 대전광역시 유성구 대학로 291

*yongheum@kaist.ac.kr

1. 서론

자연 지하수 환경에서 방사성 핵종의 흡착반응은 심지층처분장에서 핵종이동을 지연하는 중요 메커니즘 중 하나이다. 사용후핵연료의 주요 핵종 중 하나인 우라늄은 중성 및 약알칼리 지하수 환경에서 카보네이트 및 칼슘 이온과의 착화합물 반응을 통해 우라닐 카보네이트 화학종 및 칼슘 우라닐 카보네이트 화학종으로 주로 존재하는 것으로 사료된다[1]. 이에 본 연구는 우라닐 카보네이트 화학종이 지배적으로 존재하는 환경에서 알루미늄, 실리카 및 카올리나이트에 대한 흡착특성을 규명하기 위해 시간분해 레이저형광 분광법(TRLFS)와 감쇠 전반사 푸리에변환 적외선 분광법(ATR-FTIR)을 이용하여 표면 흡착종의 분광학적 특성을 조사하였다.

2. 본론

2.1 시료준비

흡착실험 전 우라닐 카보네이트 화학종이 지배적으로 형성될 수 있도록 수용액을 제조하였다. 수용액은 우라늄(VI) 농도는 9×10^{-5} M, 카보네이트 농도는 Na_2CO_3 를 사용하여 0.025 M로 제조되었다. 시료의 pH는 TRIS를 사용하여 7.5, 8.0, 그리고 9.0으로 완충하였다. 모든 용액의 이온세기는 NaClO_4 를 이용하여 0.1 M로 유지하였다. 수용액 제조이후 TRLFS 및 화학종 계산을 통해 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ 및 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ 가 지배적으로 존재하는 것을 확인하였다.

제조된 수용액과 흡착 광물질을 3 g/L의 비율로 섞고, 2 일 동안 지속적으로 교반시켜 흡착실험을 진행하였다. 그 후, 원심분리(30 min, 10,000 rpm) 및 주사기 필터(0.02 μm)를 사용하여 상층액과 고체상을 분리하였다. 분리된 고체상은 흡착된 화학종의 분광학적 특성을 분석하기 위해 사용되었다.

2.2 표면 흡착종에 대한 TRLFS 분석

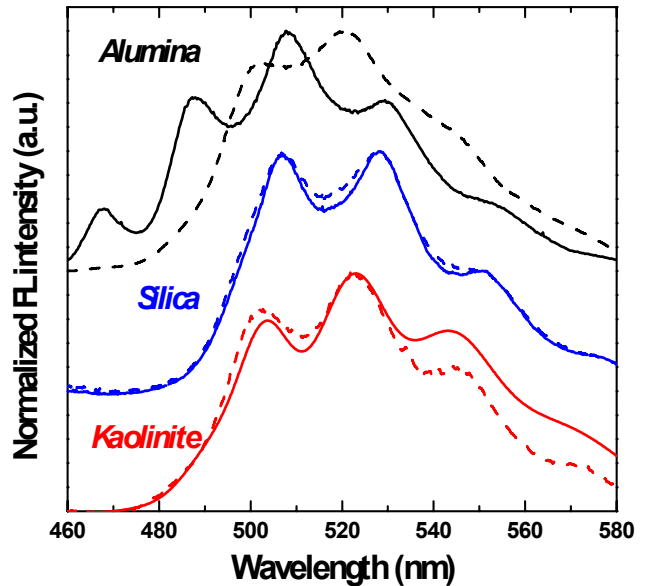


Fig. 1. Fluorescence spectra of adsorbed U(VI) species onto alumina, silica and kaolinite. Solid lines and dashed lines represent adsorbed species in the presence and absence of carbonate ions, respectively.

카보네이트가 존재하는 환경에서 알루미늄에 흡착된 우라늄 표면 화학종은 우라닐 하이드록소 표면 화학종과 비교하였을 때 청색편이 된 형광스펙트럼을 보여준다(Fig. 1). 이러한 형광분광학적 특성은 두 개 이상의 카보네이트 이온을 포함하고 있는 수용액 우라닐 카보네이트 화학종[2]과 우라닐 카보네이트 광물[3]에서도 관찰되는 것으로 말미암아, 알루미늄 표면에서는 우라닐 카보네이트 표면 착화합물이 형성되는 것으로 사료된다. 반면, 실리카 및 카올리나이트 표면 화학종은 카보네이트 이온의 존재와 무관하게 동일한 형광 분광학적 특성을 보이므로, 우라닐-하이드록소 표면 착화합물이 형성되는 것으로 관찰된다.

2.3 표면 흡착종에 대한 ATR-FTIR 분석

ATR-FTIR 분광법을 이용하여 카보네이트 환경에서 흡착된 우라늄 화학종 분석결과, 알루미늄의

경우 1508 및 1377 cm^{-1} 에서 두 개의 카보네이트 특성 흡수봉우리를 확인할 수 있었다. 반면 실리카 및 카올리나이트 표면에서는 카보네이트 특성 흡수봉우리는 관찰되지 않았다(Fig. 2). 알루미나 시료에서 관찰된 131 cm^{-1} 흡수봉우리의 간격은 흡착된 화학종에서 카보네이트가 두 자리 리간드로 참여하는 것을 보여준다[4].

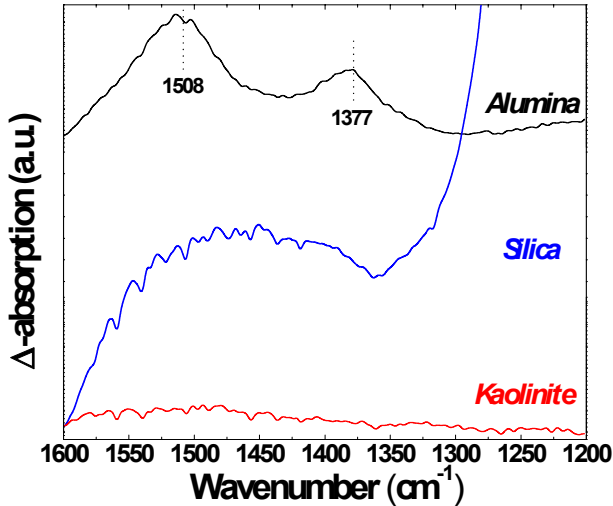


Fig. 2. ATR-FTIR of adsorbed U(VI) species onto alumina, silica, and kaolinite in uranyl carbonate system.

3. 결론

우라닐 표면 흡착화학종을 두 개의 분광법을 통해 분석한 결과, 알루미나 표면에서는 카보네이트 이온이 흡착 화학종에 참여하지만, 실리카 및 카올리나이트 표면에서는 카보네이트 이온이 참여하지 않고, 흡착 과정에서 탈착되는 것으로 사료된다. 본 논문의 결과와 기 보고된 결과들을 종합적으로 평가한 결과[5], 우라닐 카보네이트 표면 착화합물 반응은 표면전하특성에 민감한 것으로 예측된다. 알루미나와 같이 PZC(Point of Zero Charge)가 상대적으로 높은 pH(~ 7)에서 관찰되는 광물질에서는 카보네이트가 우라닐 흡착종에 참여하나, PZC가 낮은 pH(< 4)에서 관찰되는 실리카 및 카올리나이트 표면에서는 카보네이트 표면 착화합물 반응은 저해될 것으로 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 원자력안전위원회의 재원으로 한국원자력안전재단의 지원을 받아 수행한 원자력안전연구사업의 연구결과입니다 (No. 1305032).

5. 참고문헌

- [1] G. Bernhard, G. Geipel, V. Brendler and H. Nitsche, "Speciation of Uranium in Seepage Waters of a Mine Tailing Pile Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS)", *Radiochimica Acta* 74 (1996).
- [2] Z. Wang, J. M. Zachara, W. Yantasee, P. L. Gassman, C. Liu, and A. G. Joly, "Cryogenic Laser Induced Fluorescence Characterization of U(VI) in Hanford Vadose Zone Pore Waters" *Environmental Science and Technology* 38, no. 21 (2004).
- [3] Z. Wang, J. M. Zachara, C. Liu, P. L. Gassman, A. R. Felmy, and S. B. Clark, "A cryogenic fluorescence spectroscopic study of uranyl carbonate, phosphate and oxyhydroxide minerals", *Radiochimica Acta* 96 (2009).
- [4] K. Gückel, A. Rossberg, V. Brendler, and H. Foerstendorf, "Binary and Ternary Surface Complexes of U(VI) on the Gibbsite/water Interface Studied by Vibrational and EXAFS Spectroscopy", *Chemical Geology* 326-327 (2012).
- [5] J. R. Bargar, R. Reitmeyer, and J. A. Davis, "Spectroscopic Confirmation of uranium(VI)-Carbonato Adsorption Complexes on Hematite", *Environmental Science and Technology* 33 (1999).