

KAERI/CM-1264/2008

심부 처분환경에서 넵투늄의 화학적  
특성 분석 및 평가

The analysis and assessment for chemical characteristics  
of neptunium under a deep disposal condition

*KAERI*

한국과학기술원

한국원자력연구원

# 제 출 문

한국원자력연구원장 귀하

본 보고서를 2008년도 “천연방벽을 이용한 핵종 이동 및 지연 특성연구”  
과제의 위탁과제 보고서로 제출합니다.

2009. 1.

과제명 : 심부 처분환경에서 넵투늄의 화학적 특성 분석 및 평가  
과제기간 : 2008. 04. ~ 2009. 01.

KAERI

과제책임자 : 윤종일

참 여 자 : 오재용  
김봉영  
이동형  
신호섭

# 요 약 문

## I. 제 목

심부 처분환경에서 넵투늄의 화학적 특성 분석 및 평가

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

고준위 방사성폐기물을 지하에 처분한 후 수 만년이 경과하였을 경우, 악티늄족 원소는 그들의 긴 반감기 때문에 ( $^{237}\text{Np}$ 의 반감기 =  $2.1 \times 10^6$  년) 중요한 방사선원이 될 것이다. 이들의 용해도는 지하 처분환경에 따라 달라지는데, 일반적으로 자연수 중에서 넵투늄은  $\text{Np(IV)}$ ,  $\text{Np(V)}$ 로 존재한다. 심부 환경에서 주로  $\text{Np(IV)}$ 로 존재할 것으로 예상되나, 그 화학종에 따라 유동성이 달라질 수 있다. 특히, 산화환경에서의 넵투늄은  $\text{Np(V)}$ 로 존재하여 주변 매질에 흡착하지 않고 유동성이 클 수 있다. 따라서 생태계로부터 넵투늄을 장기간 격리시키기 위해서는 지하수에서 이들의 지화학 특성이 연구되어야만 한다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

심부 처분환경에서 넵투늄의 화학적 거동은 지하수 환경 조건 중 pH, 산화환원전위( $E_h$ ), 탄산이온( $\text{CO}_3^{2-}$ )에 지대한 영향을 받으므로, 지화학 프로그램인 PHREEQC를 사용하여 넵투늄 용해도에 미치는 이들의 영향을 시뮬레이션 하였다. 주로 사용한 화학열역학 자료는 OECD-NEA, NAGRA/PSI, JAEA (JNC와 JAERI 통합기관)의 자료들을 활용하였으며, 이들로부터 얻어진 결과를 상호 비교하였다.

## IV. 연구개발결과

OECD-NEA와 NAGRA/PSI는 몇 가지 반응을 제외하고 열역학데이터 값이 동일한 반면, JAEA는 적은 화학종의 수뿐만 아니라 주요 화학종의 열역학상수도 차이를 보였다. 환원조건인 YS-01 지하수환경 (pH 9.92,  $E_h = -194$  mV)에서 넵투늄의 지배 화학종은  $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ 이고, 용해도는 OECD-NEA, NAGRA/PSI, JAEA 열역학 데이터로부터  $5.0 \times 10^{-9}$ ,  $5.2 \times 10^{-9}$  and  $3.2 \times 10^{-9}$  mol/L로 계산되었는데, 이들 값은 기존 문헌에서 구한 값과 큰 차이를 나타내지 않는

다. 용해도는  $\text{NpO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 결정되었다.

탄산화합물의 생성은 용해도를 증가시키는데 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 PHREEQC에 OECD-NEA와 NAGRA/PSI간 데이터베이스의 입력방법이 달라 용해도에 약간의 차이를 나타냈다. 스웨덴의 SKB에서 실험적으로 얻은 neptunium hydroxocarbonate complexes의 열역학 상수를 고려하여 구한 용해도 결과에서 탄산 영향을 재확인할 수 있었는데, OECD-NEA는  $7.1 \times 10^{-9}$  mol/L, NAGRA/PSI는  $5.7 \times 10^{-8}$  mol/L, JAEA는  $4.6 \times 10^{-9}$  mol/L을 나타냈다.

## V. 연구개발결과의 활용 계획 및 연구

본 연구에서 얻어진 넵투늄의 용해도는 처분환경에서 넵투늄의 거동을 이해하는데 유용하게 활용되리라 판단된다. 그러나 넵투늄 화합물에 대한 열역학자료는 여전히 보완할 부분이 있고, 특히 neptunium hydroxocarbonate complexes의 존재여부는 논쟁의 쟁점이기도 하다. 이 화합물은 용해도 평가에 지배적인 영향을 미칠 수 있으므로, 향후 실제 심부처분환경에서 실험을 통해 이들에 대한 정확한 정보를 얻어 더욱 신뢰도를 갖춘 데이터의 확보가 필요하다.

The logo for KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is centered at the bottom of the page. It features the word "KAERI" in a bold, sans-serif font. Above the text is a stylized graphic consisting of two curved lines that sweep upwards and outwards, resembling a pair of wings or a dynamic motion. At the end of each curve is a small, solid grey sphere. The entire logo is rendered in a light grey color.

# SUMMARY

## I. Project Title

The analysis and assessment for chemical characteristics of neptunium under a disposal condition

## II. Objective and Importance of the Project

When several decades thousand years pass after disposal of high-level radioactive wastes, actinides would be major radioactive sources due to their long half-life ( $2.1 \times 10^6$  years for  $^{237}\text{Np}$ ). The solubility of actinides is depended on the disposal conditions, and neptunium generally exists as Np(IV) and Np(VI) in the natural water. While Np(IV) is estimated in a deep ground water, the migration of neptunium would be depended on its dissolved species. Especially, Np(V) species, assumed under the oxidizing condition, could rapidly be migrated without sorption on the surrounding materials. Hence the geochemical behaviors of neptunium have to be studied in the ground water in order to isolate it for a long period from the biosphere.

## III. Scope and Contents of Project

Since the chemical behaviors of neptunium are greatly affected by pH, redox potential ( $E_h$ ) and carbonate ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) in the ground water, their effects on the solubility of neptunium were simulated by using a geochemical code, PHREEQC. For the simulation, the thermodynamic data from OECD-NEA, NAGRA/PSI, JAEA (combined institute JNC + JAERI) were mainly used, and the obtained results were compared each other.

## IV. Result of Project

While the thermodynamic data except several reactions between OECD-NEA and NAGRA/PSI are equal, JAEA data contain the small number of chemical species and significantly different their thermodynamic constants for important species. The dominant species under a reducing YS-01 ground water condition, pH 9.92,  $E_h = -194$  mV, was calculated  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ , and the solubility of neptunium was evaluated as  $5.0 \times 10^{-9}$ ,  $5.2 \times 10^{-9}$  and  $3.2 \times 10^{-9}$  mol/L

from the thermodynamic data of OECD-NEA, NAGRA/PSI and JAEA, respectively. These values are not greatly different from those reported in literatures.  $\text{NpO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  was determined as a solubility limit solid phase.

The formation of carbonate complexes has known to increase the solubility of neptunium. In this study, the calculated solubility values are a little different by OECD-NEA and NAGRA/PSI data because of the different input methods of their thermodynamic data into a PHREEQC. The carbonate effect on the solubility of neptunium from results evaluated by using the thermodynamic data of neptunium hydroxocarbonate complexes, obtained from the experiment performed at SKB in Sweden, was reconfirmed: the neptunium solubilities were calculated as  $7.1 \times 10^{-9}$ ,  $5.7 \times 10^{-8}$  and  $4.6 \times 10^{-9}$  mol/L from OECD-NEA, NAGRA/PSI and JAEA data, respectively.

## V. Future Applications and Research

The neptunium solubility obtained from this study would be valuably used for the understanding of the behaviors of neptunium in a disposal condition. However, the thermodynamic data of neptunium complexes have to be improved further; especially it has been still controverted whether neptunium hydroxocarbonate complexes exist or not. Since the neptunium hydroxocarbonate complexes could be dominantly affected on the solubility of neptunium, their accuracy information by experiments in a disposal condition are required to get the more reliable data in future.

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction

Chapter 2. Foreign current research status

Chapter 3. Research contents and results

Chapter 4. The attainment degree of R&D purpose and applicable planning in future

Chapter 5. References

Chapter 6. Appendix

The logo for KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is centered on the page. It features a stylized atomic symbol with three elliptical orbits and three spheres representing protons and neutrons. The word "KAERI" is written in a bold, sans-serif font across the center of the logo.

KAERI

# 목 차

제 1 장 서론

제 2 장 국외 연구 현황

제 3 장 연구내용 및 결과

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 향후 활용계획

제 5 장 참고문헌

제 6 장 부록



KAERI



## 제 1 장 서론

넵투늄은 악티늄족 원소 중 하나로, 주로 원자력발전에서 핵연료를 사용하고 나오는 폐기물에 적지 않은 양이 존재한다. 33 MWd/kg PWR에서 우라늄 연료를 사용 후 원자로에서 꺼낸 뒤 150일 후 약  $7.49 \times 10^2$  g/Mg(0.075%)의 넵투늄이 생성된다 [1]. 넵투늄 동위원소 중 대부분은 장수명 핵종인  $^{237}\text{Np}$  ( $T_{1/2} = 2.1 \times 10^6$  년)으로 구성되어 있어 처분시스템에서 누출이 발생된다면 오랫동안 지하수나 심부 환경에 존재하기 때문에 그의 화학적 거동을 주목해야 하는 핵종이다.

일반적으로 지하수 내에서 넵투늄은 산화수가 (III), (IV), (V)로 존재하고 이 중  $\text{Np(IV)}$ ,  $\text{NpO}_2^+(\text{V})$ 가 지배적으로 존재한다. 따라서 넵투늄은 지하수 환경에 매우 민감한 원소중의 하나이다. 특히, pH, 산화환원전위 ( $E_h$ ), 탄산이온 ( $\text{CO}_3^{2-}$ )의 농도에 따라 지하수 내에 존재하는 지배 화학종 또한 수반적으로 변한다. 환원 조건의 중성 내지 알칼리성 지하수에서 넵투늄의 지배 화학종은 산화수가 4인 화학종 ( $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ )이다. 이에 반해, 산화 조건의 알칼리성 지하수에서는 넵투늄은 산화수가 5인 화학종 ( $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ )이 지배 화학종이다. 이 두 화학종의 열역학 수치가 매우 다르다 (표 1). 따라서 이들의 산화환원 조건에 따른 지하수에서의 특성은 방사성폐기물의 거동 연구에 매우 중요한 영향을 미친다.

표 1. 환원조건에서 지배 화학종인  $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ 와 산화조건에서 지배 화학종인  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 의 OECD-NEA 열역학 자료 [2]

화학종	생성 반응식	평형상수 ( $\log \beta^\circ$ )	$\Delta_f G_m^\circ$ (kJ/mol)
$\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$	$\text{Np}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Np(OH)}_4(\text{aq}) + 4\text{H}^+$	-9.828	-1392.927
$\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	$\text{NpO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{NpO}_2\text{CO}_3^-$	4.961	-1463.988

본 과제는 고준위 방사성폐기물 처분연구사업에서 넵투늄에 대한 화학열역학적 특성 분석 및 평가를 통한 추가적인 정보를 제공하기 위해 시행한 한국원자력연구원 위탁과제로서 2008년 4월 1일부터 수행하였다. 본 보고서에서는 2008년 12월 31일까지 수행한 연구과정, 결과 및 분석을 위주로 기술하고 있다. 심부

처분환경에서 넵투늄의 화학적 거동은 지하수 환경 조건 중 pH, 산화환원전위 ( $E_h$ ), 탄산이온 ( $\text{CO}_3^{2-}$ )에 지대한 영향을 받는다. 본 과제에서는 지화학 모델 평가 프로그램인 PHREEQC를 사용하여 시뮬레이션 계산을 수행하였다. 주로 사용한 화학열역학 자료는 OECD-NEA, NAGRA/PSI, JAEA (JNC + JAERI 통합기관)의 자료들을 활용하였으나, JAEA는 OECD-NEA, NAGRA/PSI에 비해 열역학자료의 내용이 상대적으로 빈약하고, 수록되어 있는 화학종의 수 또한 적은 단점이 있다.



## 제 2 장 국외 연구 현황

지하수 내에 넵투늄의 화학적 거동에 대한 이해를 도모하기 위해 심부 지하수의 일반적인 특징을 언급하고자 한다. 지하수는 0 V보다 낮은 산화환원전위를 가지고 있어 일반적으로 환원조건을 가진다 ( $E_h = -0.4 \sim -0.1$  V). 그러므로 넵투늄은 지하수조건 내에서 주로  $Np(OH)_4(aq)$  형태로 수화되어 존재한다. 여기서 지하수 내의 산화환원전위는 다음 식을 통해 구한다.

$$\begin{aligned}pe &= -\log a_e \\E_h &= -(RT/F) \ln a_e \\pe &= 16.9E_h\end{aligned}$$

만약 지하수 내의 용존산소량이 증가하여 기존에 용해된 전자가 수소이온과 반응하여 전자농도가 감소하게 되면 산화환원전위가 증가하게 된다. 산화조건 ( $E_h > 0$ )으로 갈수록 지하수 내의 주요 넵투늄 화학종은  $NpO_2CO_3^-$ 가 차지하는 비율이 증가한다.

지하수는 산화환원조건만큼이나 탄산이온 농도의 영향도 많이 받는다. 일반적으로 지하수는 pH가 7~10인데, 중성에서 알칼리성을 띠는 지하수의 경우 carbonate system에 의한 수화학적 환경변화에 미치는 영향은 무시할 수 없 크다. 환원조건인 알칼리성 지하수 환경에서 탄산이온의 농도가 적을 때는 noncarbonate complex,  $Np(OH)_4(aq)$ 와 같은 화학종이 지배 화학종으로 존재한다. 이에 반해 carbonate ion의 농도가 높을 경우에는  $Np(CO_3)_3^{4-}$ 와 같은 화학종이 지배 화학종으로 존재한다. 이와 같은 조건에서 탄산이온의 농도가 증가할 때, 같은 산화수인 Np(IV)의 용해도가 급격한 변화를 보인다. 이렇게 같은 산화수임에도 탄산이온에 의한 화학종이나 용해도 등 화학적 특성에 변화를 보이는 현상을 carbonate effect라고 한다.

위와 같은 특징 외에도 지하수는 소듐, 칼슘, bicarbonate 이온들이 다량 존재하여 이들과 결합하는 넵투늄 착화물이 형성한다. 대표적으로  $NaNpO_2CO_3 \cdot 3.5H_2O$ ,  $Na_3NpO_2(CO_3)_2$ 를 들 수 있다 [3]. 이렇게 생성된 착화물들은 주로 용액에서 석출되어 고체상(solid phase)으로 안정화된다.

## 2.1절 화학종 규명 (speciation)

같은 원소일지라도 지하수 환경조건에 따라 다양한 화학종이 존재한다. 다양한 화학종들이 환경조건의 변화에 따라 지하수에 얼마나 존재하는지, 어느 비율로 존재하는지를 파악하는 것을 화학종 규명이라 정의한다. 일반적으로 pH와 Eh에 따른 화학종들의 분포를 보여주는데 아래 예시 그림과 같이 두 가지의 화학변수중 한 변수나 조건을 고정시켜주고 나머지 변수에 따른 경향을 정성적, 정량적인 수치를 계산하여 도표로 그의 분포를 나타내는 것이 일반적이다 (그림 1).

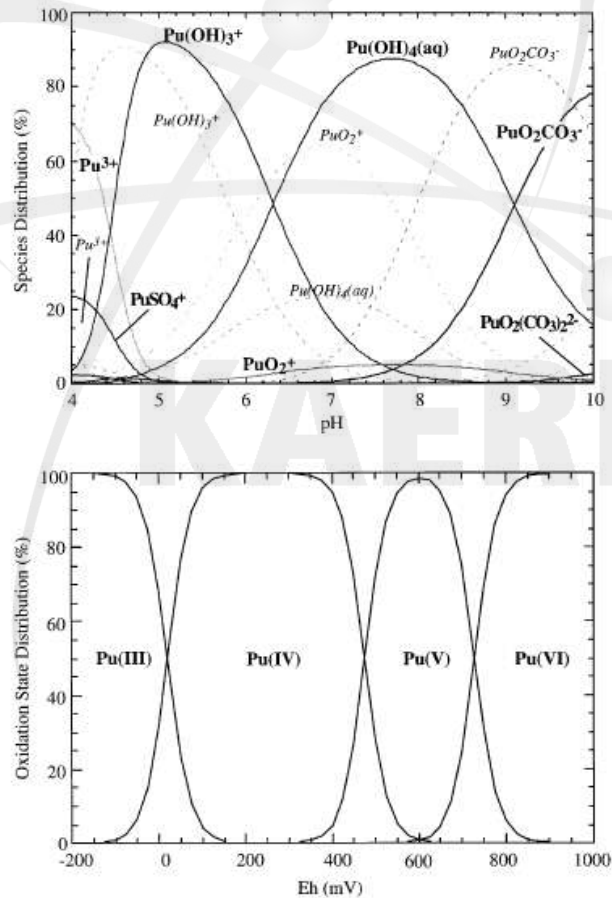


그림 1. 화학종 규명의 예 [4]

## 2.2절 용해도

금속무기물질의 경우 수용액 내에 과량이든 미량이든지 간에 열역학적 평형에 도달하기까지 물질의 용해현상은 발생된다. 이때 용액 내에서 과포화물질이 있다면 석출현상이 발생된다. 용해와 석출, 이 두 가지의 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있는 척도가 포화도 (SI: Saturation Index)이다 (식 1).

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}}$$

식 1. 포화도

이 식에서 SI는 Saturation Index(포화도), IAP는 Ion Activity Products(이온의 활성화 곱),  $K_{sp}$ 는 Solubility Constants(용해도 상수)를 의미한다. 만약 IAP가  $K_{sp}$ 보다 작다면 SI는 0보다 작으며 이 경우에 해당하는 물질은 용액 내에 더 용해될 수 있다. 반면에 IAP가  $K_{sp}$ 보다 크다면 SI는 0보다 크다. 다시 말하면 용액 내에서 더 이상 용해되지 못하고 석출됨을 의미한다. 마지막으로 IAP와  $K_{sp}$ 가 같으면 SI는 0이 되고 이 경우를 용해도 평형상태라 정의하고 이 용해도가 그 물질의 용액 내에서의 포화 용해도를 의미한다.

## 2.3절 화학종에 대한 열역학자료 검증

현재에도 넵투늄 화학종에 관한 종합적이고 정확하며 신뢰성을 확보한 화학열역학데이터를 찾기란 그리 쉽지 않다. OECD-NEA, NAGRA/PSI, JAEA 등의 열역학자료들은 나름대로 공신력을 확보한 자료를 수록하고 있으며, 현재에도 여러 학술논문이나 기술보고서 등을 통해 발표되는 실험 결과에 대한 지속적인 검증을 통해 기존의 데이터를 수정, 보완하고 있다. 실험을 통해 얻어진 결과이나 그의 존재에 대한 학술적인 논란이 지속되고 있는 넵투늄 화학종도 존재하고 있다. 한 예로서 본 보고서에도 다룬 neptunium hydroxocarbonate complex 화학종을 들 수 있다. 몇몇 열역학자료들과 실험, 연구에서는 지하수 환경 내에서 hydroxo-carbonate complex의 생성상수(formation constant)를 규정하고 있으나, OECD-NEA를 포함한 열역학자료에서는 신뢰성이 확보되지 않았다는 이유로 아직은 공식적으로 채택하지 않고 있다. 이에 반해 OECD-NEA의 경우, 현재

neptunium hydroxocarbonate complex의 생성상수에 대해서 일부만 인정하고 있다 (그림 2).

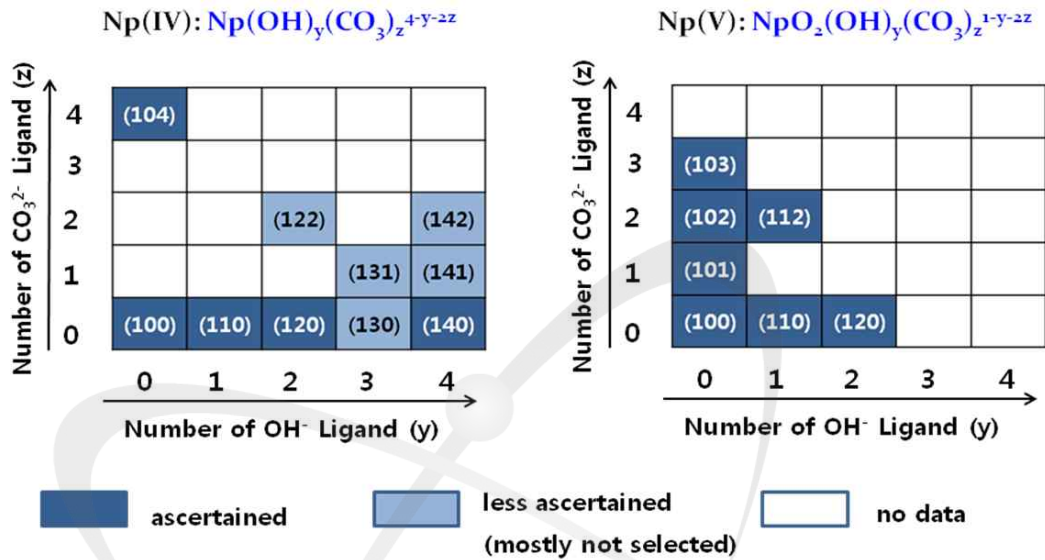


그림 2. Np(IV), Np(V) hydroxocarbonate complex에 대한 OECD-NEA 열역학자료 현황 [5]

그림 2에서 볼 수 있듯이, OECD-NEA는 hydroxocarbonate complex에 대해 대부분 채택하지 않고 있다. 하지만 스웨덴 핵연료폐기물관리회사(SKB)의 보고서 (SKB-TR-93-18)에 의하면  $\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$ ,  $\text{Np(OH)}_4\text{CO}_3^{2-}$  등을, Lawrence Livermore National Laboratory의 Com.V8.R6 (PHREEQC 열역학자료 파일 코드)에 따르면  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3^{3-}$ 와 같은 neptunium hydroxocarbonate complex의 존재에 대해 인정하고 있다. 본 연구에서는 OECD-NEA가 채택하지 않았지만 SKB 열역학자료 또한 비교검토의 목적으로 활용하였다.

## 2.4절 PHREEQC 지화학코드

본 연구에서 지하수환경 내에서 특정 원소가 어떤 화학종으로 얼마나 존재하는가를 계산하기 위해 대표적인 지구화학 모델 평가 프로그램 중의 하나인

PHREEQC라는 코드프로그램을 이용하였다. 주어진 지하수환경을 입력하고 열역학 자료들의 PHREEQC 파일에 넣어 계산하면 그 환경에서 관심의 특정원소가 어떤 지배 화학종으로 존재하는 지를 정량적으로 계산할 수 있다. 또한 다양한 상(phase)들이 어떤 화학적 조건에서 얼마나 용해되는지 혹은 석출되는지 그리고 열역학적 평형을 이루어 포화용해상태를 이루는 지를 체계적으로 기술하고 이해할 수 있다.

이 프로그램은 특정한 하나의 지하수환경 내에서 수화학적 조건에 따른 각종 원소들의 화학적 거동을 수치상으로 신속, 정확하게 계산하기 때문에 지하수 상태에 따른 화학적 인자의 영향을 정성·정량적으로 이해하는데 도움이 된다. 다만, 특정한 환경에서의 시뮬레이션 계산은 용이하나 다양하게 변화하는 환경조건에서의 계산은 어려워서 지하수환경 조건을 매번 새로이 설정해주어야 하는 불편뿐만 아니라 Pourbaix diagram, 화학종 분포와 같은 변화하는 환경조건을 시뮬레이션하기에는 부적합한 측면도 가지고 있다. 이러한 PHREEQC의 단점은 FactSage나 Flask-AQ와 같은 프로그램을 사용하면 보완할 수 있다.

The logo for KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is centered on the page. It features the word "KAERI" in a bold, sans-serif font. Above the text is a stylized graphic consisting of two curved lines that sweep upwards and outwards, resembling a wide smile or a protective shield. Two small circles are positioned at the ends of these curves, one on the left and one on the right, connected by thin lines to the main curves.

## 제 3 장 연구내용 및 결과

### 3.1절 지화학적 환경

본 연구에서는 한국원자력연구원의 시추공에서 채취한 YS-01을 대표적인 지화학적 조건을 가진 지하수로 정하였고 이 심부지하수 조건하에서 넵투늄의 화학적 거동을 분석, 평가하였다 (표 2).

표 2. 한국원자력연구원의 시추공에서 채취한 YS-01 지하수 특성 [6]

Depth	457.5 m		
Temperature	25 °C		
E <sub>h</sub> (mV)	-194		
pH	9.92		
TDS (Total Dissolved Solid)	104.9 mg/L		
DOC (Dissolved Organic Carbon)	1.23 mg/L		
DO (Dissolved Oxygen)	9.6 mg/L		
Alkalinity	650 mg/L		
Element	Concentration (mg/L)	Element	Concentration (mg/L)
Na <sup>+</sup>	35.7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.3
Ca <sup>+</sup>	2.7	Al <sup>3+</sup>	0.0791
K <sup>+</sup>	0.33	Mn <sup>2+</sup>	0.0008
Mg <sup>2+</sup>	0.05	Fe <sup>2+</sup>	0.00155
Li <sup>+</sup>	0.118	Sr <sup>2+</sup>	0.059
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17.3	Pb <sup>2+</sup>	0.00029
Cl <sup>-</sup>	4.2	Zn <sup>4+</sup>	0.0063
F <sup>-</sup>	12.7	SiO <sub>2</sub>	18.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.02		



지하수환경에서 지대한 영향을 주는 화학적 변수는 pH, Eh, alkalinity, 탄산이온의 농도이다. 이들의 조건에 따라 수산화물, 탄산화물, 불화물, hydroxocarbonate complex 등 다양한 형태의 지배 화학종으로 존재할 수 있다. 이와 아울러 지하수 내에 편재되어있는 이온들에 의한 지하수 환경의 전하보존(charge balance)과 질량보존(mass balance)을 고려해 주어야 하기 때문에 주어진 지하수환경 내에 존재하는 양이온과 음이온의 모든 정보자료를 정확하게 제공해야 PHREEQC를 통한 시뮬레이션이 가능하다. 이러한 이유로 다른 YS 코드를 가진 지하수 환경에 대해서는 PHREEQC내에서 balance에 의한 반복 연산의 오류가 발생해 모든 원소들의 양이 수렴되지 않았고 이러한 이유로 다른 지하수 시료에 대한 시뮬레이션을 통한 계산을 수행할 수 없었다.

### 3.2절 PHREEQC를 이용한 분석

JAEA에서 PHREEQC 프로그램 코드용으로 작성된 OECD-NEA, NAGRA/PSI 그리고 JAEA의 열역학자료파일을 확보하였고, 이들 자료들은 OECD-NEA, NAGRA/PSI, JAEA에서 발표한 화학열역학자료와 직접비교를 통해 검증하였다. PHREEQC 프로그램에서 표 2의 지하수환경을 입력하고 시뮬레이션에 이용할 열역학자료를 설정한다. 본 연구의 관심원소인 넵투늄으로 주 원소를 설정을 한 후, 각 열역학자료들의 지하수환경에서 넵투늄을 정의하는 기준 산화수를 확인하고, 이에 맞게 넵투늄에 대한 SOLUTION\_MASTER\_SPECIES를 입력하였다. OECD-NEA와 JAEA의 경우 Np(IV)를 기준으로 두고 있으나 NAGRA/PSI 자료의 경우  $\text{NpO}_2^{2+}$ (VI)를 기준으로 둔다. 기준 산화수를 두고 산화환원반응과 평형상수를 입력하여 지하수 내의 다른 산화수에 대한 넵투늄을 정의한다. 마지막으로 SOLUTION\_MASTER\_SPECIES 및 산화환원반응과 사용할 열역학자료가 일치하는지 확인한 후, 계산을 실행하고 출력된 결과를 분석하여 특정 지하수환경에서의 관심원소인 넵투늄의 화학적 거동을 살펴보았다. 화학종 분포 및 Pourbaix diagram을 계산하기 위해서는 연속적으로 pH나 Eh를 변화시켜야 하는데 PHREEQC는 이러한 연산기능이 없기 때문에 반복적으로 pH와 Eh를 바꿔서 입력한 후 계산하여 결과값을 도출하였다.

### 3.3절 연구결과 및 토의

#### 1. 열역학 자료간의 차이

넵투늄에 대한 열역학데이터는 여러 기관에서 연구가 되었다. 기존의 다른 연구나 실험으로부터 얻은 데이터와 자체적으로 얻은 값으로 구성되어 있는 열역학자료들은 대부분의 화학종과 생성상수가 일치한다. 하지만, 열역학자료를 구축한 기관들의 자체적인 검증과 평가에 의해 열역학데이터를 지정하기 때문에 이로 인해 특정 열역학자료에는 채택되지 못한 화학종이 있고 열역학데이터에 대한 기록이 빠져있는 화학종들도 존재하고 있다. 결정적으로, 같은 화학종과 반응에 대해 열역학자료 문헌들 간에 서로 다른 값을 보이는 경우가 있다. 대표적인 열역학자료 문헌들 중에 하나인 OECD-NEA의 열역학자료[5]와 NAGRA/PSI의 열역학자료[7] 간에 대부분의 값은 일치하지만 다음의 화학종과 반응에 대해서는 두 문헌에 기재된 값이 차이를 보인다 (표 3 참조).

표 3. OECD-NEA와 NAGRA/PSI 열역학자료 비교 [5, 7]

화학종	산화수	생성반응	log $\beta^{\circ}$ (OECD-NEA)	log $\beta^{\circ}$ (NAGRA/PSI)	$\Delta G_m^{\circ}$ (kJ/mol) (OECD-NEA)
NpOH <sup>3+</sup>	(IV)	Np <sup>4+</sup> + H <sub>2</sub> O(l) ↔	0.55	-0.29	-3.139
		NpOH <sup>3+</sup> + H <sup>+</sup>	± 0.20	± 1.00	± 1.142
Np(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	(IV)	Np <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O(l) ↔	0.35		-1.998
		Np(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2H <sup>+</sup>	± 0.30	-4.0	± 1.712
Np(OH) <sub>4</sub> (aq)	(IV)	Np <sup>4+</sup> + 4H <sub>2</sub> O(l) ↔	-8.30	-9.8	47.377
		Np(OH) <sub>4</sub> (aq) + 4H <sup>+</sup>	± 1.10	± 1.1	± 6.279

위와 같은 다른 생성상수로 인해, 같은 지하수환경 (동일 pH)에서 생성되는 neptunium hydroxide complexes의 형성량이 차이를 보인다. OECD-NEA와 NAGRA/PSI의 열역학자료들은 위와 같은 데이터 차이를 보일 뿐만 아니라, PHREEQC에서 사용함에 있어서도 기술적인 차이점을 가지고 있다. 먼저, PHREEQC로 열역학자료 파일을 불러냈을 때, 지하수환경조건 입력방식에 차이가 있다. OECD-NEA와 JAEA의 경우 탄산이온 농도를 입력하게 되어있지만, NAGRA-PSI의 경우 alkalinity 값을 입력하게 되어있다. 같은 지하수 조건이라도 alkalinity는 탄산이온 뿐만 아니라 다른 이온들의 존재 여부에 따라서도 변화할 수 있는 조건이기 때문에 실제로 두 열역학자료는 같은 지하수를 사용해도 총 탄산이온 농도에서 차이가 발생하여 PHREEQC로 계산할 때, 다른 환경에서 시뮬레이션 계산을 수행한다. 그리고 두 열역학자료의 PHREEQC파일을 열면 OECD-NEA 열역학자료는 반응에 대해 온도에 따른 외삽(extrapolation)과 활성 계수가 없어서 사용되지 않지만, NAGRA/PSI는 이 두 변수가 파일 내에 저장되어 있어서 결과값의 차이가 발생할 수 있다. 마지막으로, PHREEQC에서 SOLUTION\_MASTER\_SPECIES를 설정할 때, 기준으로 지정하는 산화수가 다르다. OECD-NEA는  $Np(IV)$ , NAGRA/PSI는  $Np(VI)$ 를 기준으로 둔다. 이것은 각 열역학 자료 파일을 구축할 때, 각 기관에서 정한 것으로 변화를 줄 수는 없지만 산화환원반응을 통해 PHREEQC에 넵투늄의 나머지 산화수들을 정의할 때, 산화환원 반응상수를 계산해보면 두 열역학 자료의 반응상수가 같음을 알 수 있다 [2].

## 2. 기존 문헌의 결과 비교 및 분석

PHREEQC를 이용한 시뮬레이션 계산연구의 신뢰도와 정확성을 확인하기 위해 다른 지하수 환경에서 연구를 통해 얻은 기존의 발표된 문헌들의 결과와 비교하고 재현하는 시도를 하였다 (그림 3, 4 참조). Yucca Mountain지역의 J-13 지하수와 UE-25p1 지하수환경에서 Lawrence Livermore National Laboratory 자체내의 com.V8.R6 열역학자료를 다른 지화학 시뮬레이션 프로그램인 EQ3NR로 계산한 문헌[3]과 같은 두 가지의 지하수환경에 대해 OECD-NEA 열역학자료에 바탕을 둔 PHREEQC 계산 결과는 다음과 같다. 우선 본 연구팀이 사용한 PHREEQC의 경우 pH 0~14까지 전 pH영역에서 작동되지 못해 (PHREEQC의 고유한 특성인지 아닌지 그 원인은 아직 찾지 못했음) 값이 수렴

되는 범위인 pH 6~12에 제한하여 문헌의 결과를 재현했다. pH 6~12의 범위에서 J-13 지하수와 UE-25p1 지하수 모두 pH 6~8범위 내의 용해도는 문헌에서 발표된 수치에 비해 log scale로 약 0.5정도 낮은 값의 용해도가 계산되었으나 전체적인 용해도 경향은 문헌의 결과와 유사하게 나타났다. 다만 LLNL(Lawrence Livermore National Laboratory)의 열역학자료 파일이 FTP상으로 비공개 상태로 있어서 정확한 열역학자료는 확보할 수 없어 오차가 생긴 원인을 정확히 분석할 수는 없었다. 본 연구팀이 추측하건대 각 기관들마다 구축한 열역학자료들 간에 차이점이 존재하기 때문에 생긴 오차라고 여겨진다.

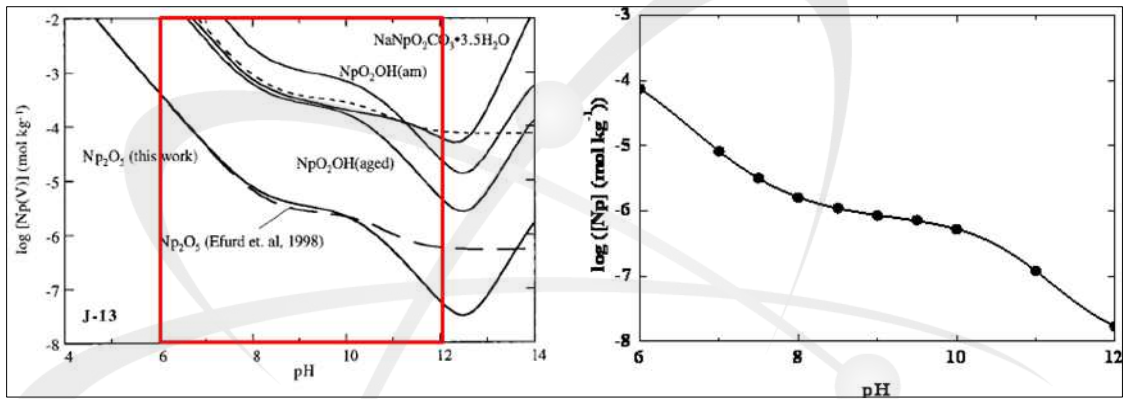


그림 3. J-13 지하수환경에서의 Np(V)의 용해도 (왼쪽: 문헌[3], 오른쪽: 본 연구)

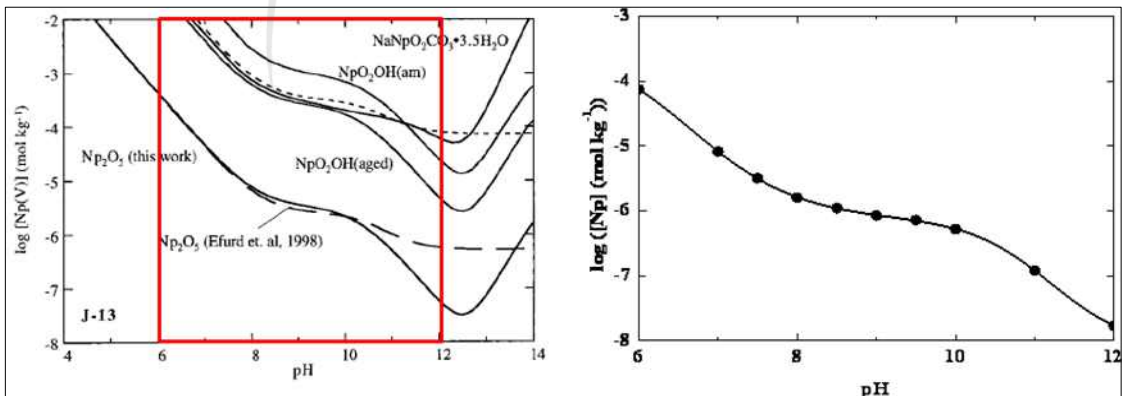


그림 4. UE-25p1 지하수환경에서의 Np(V)의 용해도 (왼쪽: 문헌[3], 오른쪽: 본 연구)

### 3. YS-01 지하수 환경에서의 넵투늄 계산 결과

KAERI-KURT 시추공에서 채취한 YS-01 지하수환경은 pH 9.92, Eh = -194 mV이다. OECD-NEA, NAGRA/PSI, JAEA 열역학자료들을 이용해 PHREEQC로 계산한 결과, 각각의 열역학자료들에 대해서 넵투늄은 YS-01 지하수환경에서 다음과 같은 지배 화학종, 산화수와 용해도를 얻을 수 있었다 (표 4).

표 4. YS-01 지하수환경에서의 주요 넵투늄 화학종 (pH 9.92, Eh = -194 mV)

열역학 자료	OECD-NEA	NAGRA/PSI	JAEA
지배 산화수	Np(IV)	Np(IV)	Np(IV)
지배 화학종	Np(OH) <sub>4</sub> (aq)	Np(OH) <sub>4</sub> (aq)	Np(OH) <sub>4</sub> (aq)
용해도 (M)	5.0×10 <sup>-9</sup>	5.2×10 <sup>-9</sup>	3.2×10 <sup>-9</sup>

용해도는 NpO<sub>2</sub>(am, hyd)을 용해도 제한고상으로 가정하여 평가했다. 세 가지 열역학자료를 통해 평가한 용해도가 차이를 나타내는 이유는 위에서 설명한 것과 같이 지하수환경 조건 입력 시 총 탄산이온 농도에서 차이가 발생하기 때문이다. 계산결과 carbonate/bicarbonate ion 농도를 입력한 OECD-NEA와 JAEA의  $\log[\text{CO}_3^{2-}] = -3.547$  이고, alkalinity를 입력해야 하는 NAGRA/PSI의  $\log[\text{CO}_3^{2-}] = -2.17$  의 차이를 보인다. OECD-NEA와 JAEA의 총 탄산이온 농도를 NAGRA/PSI와 같게 맞추어 용해도를 구하면 OECD-NEA와 NAGRA/PSI의 용해도는 5.2×10<sup>-9</sup> mol/L로 동일한 값을 갖는다. 이 경우에도 JAEA는 여전히 다른 두 열역학자료보다 낮은 용해도 값을 보이는데 이는 같은 환경에서 Np(IV)이 99.97 %를 차지하는 반면, OECD-NEA와 NAGRA/PSI의 경우 같은 조건에서 Np(V)의 carbonate complex가 생성되고 따라서 JAEA의 용해도가 낮게 평가된다.

본 연구에서 계산된 용해도는 기존의 문헌과 비교해 볼 때 그리 큰 차이를 보이지 않는다: 모든 pH 영역에서 5.2×10<sup>-9</sup> mol/L [8], pH 10~13 영역에서 8.0×10<sup>-9</sup> mol/L [9], pH 8.5~12.5 영역에서 약 3.0×10<sup>-9</sup> mol/L [10].

### 가. YS-01 지하수환경에서의 넵투늄 화학종 규명

KAERI-KURT 시추공의 YS-01 지하수환경 조건을 확장시켜서 Eh를 고정시키고 pH를 변화시킬 때, 넵투늄 화학종의 분포를 PHREEQC를 통해 구할 수 있다. OECD-NEA 열역학자료는 PHREEQC를 통해서 pH 4~14 그리고 NAGRA/PSI 열역학자료는 pH 4~11 범위 내에서 계산상의 오류나 문제없이 넵투늄 화학종 분포를 도출하였다 (그림 5, 6).

OECD-NEA 열역학자료와 NAGRA/PSI 열역학자료를 근거로 PHREEQC를 통해 계산한 넵투늄의 주요 화학종을 비교하면, 산성 지하수조건 (pH 4~5)에서는 두 열역학자료 모두 neptunium difluoride complex ( $\text{NpF}_2^{2+}$ )가 지배 화학종으로, 그 이후의 pH구간 (pH 5~11)에서는 neptunium tetrahydroxide complex ( $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ )가 지배 화학종으로 나타난다. 반면에, 알칼리 영역의 환경 (pH 11 이상)에서는 지배하는 착화물이 다를 수 있다. OECD-NEA 자료에 의하면 neptunium(IV) hydroxide complex ( $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ )가 그리고 NAGRA/PSI 자료에서는 neptunium(V) carbonate complex ( $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ )가 중요하게 고려되어야 할 화학종으로 계산되었다. 또한, OECD-NEA 열역학자료로는 PHREEQC로 pH 14까지 계산이 가능하였고, pH 13이상에서는  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ 가 지배 화학종으로 나타났다. 이로 보아, PHREEQC의 한계로 인해 더 이상의 계산은 못하였으나, 만약 NAGRA/PSI 열역학자료로 pH 11 이상의 구간에서 계산을 할 수 있게 될 경우, carbonate effect를 감안하면  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$  화학종의 비율이 증가하여 pH 12~13 이상부터 지배 화학종이 될 것이라 예상된다.

이 둘의 결과를 보면, 환원조건의 지하수에서도 pH가 증가함에 따라 넵투늄의 지배 화학종이 바뀌고 산화수가 증가함을 알 수 있다. 이는 산화수들 간의 산화환원 경계점이 pH가 증가함에 따라 Eh가 내려가기 때문에 나타나는 현상이다. 이에 대해서는 Pourbaix diagram 계산에 관한 내용이 기술된 부분을 참조하기 바란다.

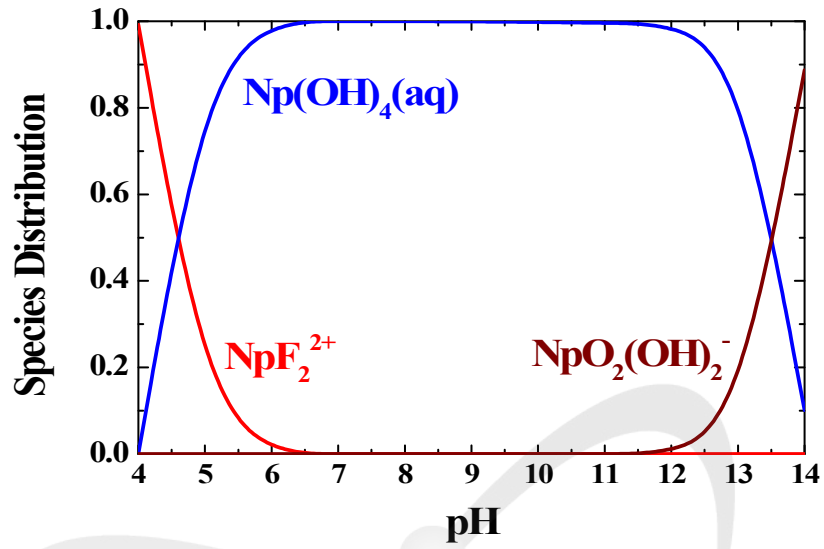


그림 5. pH에 따른 넵투늄 화학종 분포 (Eh = -194 mV, OECD-NEA 열역학자료)

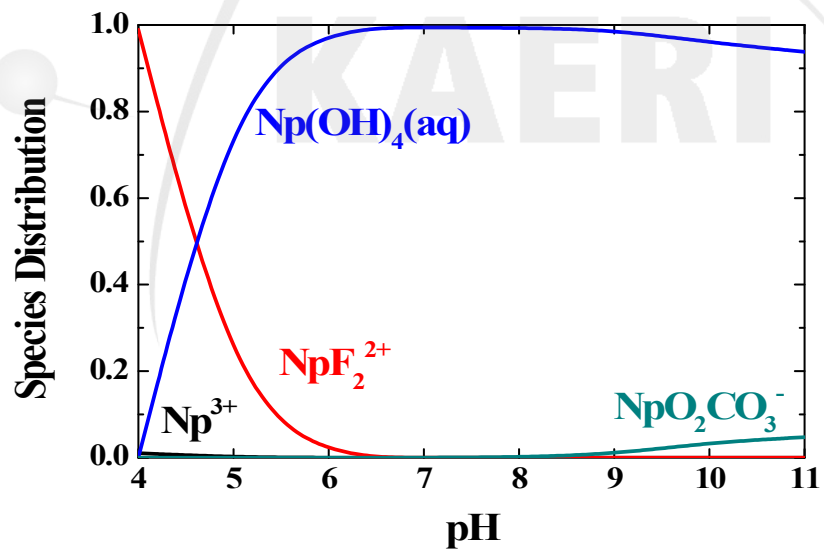


그림 6. pH에 따른 넵투늄 화학종 분포 (Eh = -194 mV, NAGRA/PSI 열역학자료)

#### 나. YS-01 지하수환경에서의 넵투늄의 지배 산화수 분석

YS-01 지하수환경에서 동일한 pH에서 (본 연구에서는 pH 9.92로 고정) Eh에 따른 넵투늄의 지배 산화수를 계산하였고 비교하였다. 우선 25°C의 물이 안정적으로 존재할 수 있는 조건은 식 2로 표현할 수 있다.

$$0 \leq \text{pH} + \text{pe} \leq 20.77$$

식 2. 25°C에서 물의 안정화 조건

YS-01 지하수환경은 기본적으로 pH 9.92이므로 pe는 -9.92~10.85 ( $E_h = -0.59 \sim 0.64$  V)가 허용 범위이고 당연히 25°C에서 YS-01 지하수는 이 범위 내에서 존재한다. YS-01 지하수환경에서 두 열역학 자료는  $E_h$ 에 따른 산화수 분포 및 지배 산화수에 대해 그림 7과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

이 결과를 보면, OECD-NEA에 비해 NAGRA/PSI 열역학자료가 약 0.1 V 낮은 전위로 이동하여 산화환원반응이 일어남을 알 수 있다 이는 OECD-NEA 열역학자료는 PHREEQC에서 탄산이온 농도를 입력하는 반면에, NAGRA/PSI 열역학자료는 alkalinity로 입력을 하여 두 입력변수의 차에 의해 생기는 결과이다. 3.3.3.3장에서 설명한 바와 같이 OECD-NEA의 총 탄산이온 농도를 NAGRA/PSI와 동일하게 입력하여 구하면 결과의 차이는 거의 일치함을 확인할 수 있었다.

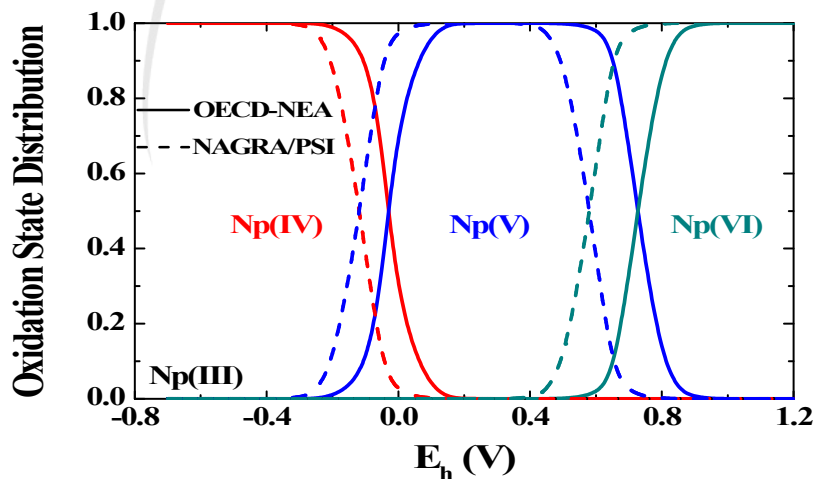


그림 7. YS-01 지하수 내 pH 9.92일 때,  $E_h$ 에 따른 넵투늄 산화수 변화



## 다. YS-01 지하수환경에서의 넵투늄 용해도

넵투늄의 화학종 규명뿐만 아니라 용해도에도 pH, Eh, 탄산이온 농도가 지대한 영향을 끼친다. 이 세 가지 변수들 중 두 가지를 고정시키고 한 변수에 대해 넵투늄의 용해도가 어떻게 변하는지 계산했다.

우선 pH의 영향에 따른 넵투늄의 용해도 변화를 알아보았다 (그림 8(a)). 넵투늄이 주어진 YS-01 지하수 환경에서  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$  화학종으로 주로 존재하기 때문에  $\text{Np}(\text{IV})$ 의 용해도를 계산하였고  $\text{NpO}_2(\text{am, hyd})$ 를 용해도 제한고상으로 간주하여 용해도를 평가했다. pH 4에서는  $\text{Np}(\text{IV})$ 의 농도가  $10^{-6}\text{mol/L}$ 이었으나, pH 4~5 구간에서는 급격하게 용해도가 떨어져서 pH 5 근처에서는 용해도가  $5.0 \times 10^{-9}\text{mol/L}$ 까지 떨어진다. 이는 pH 4~5에서 지배 화학종이  $\text{NpF}_2^{2+}$ 에서  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 로 전환되면서 용해도가 감소됨을 볼 수 있다. pH 5 이상에서는 용해도가  $5.0 \times 10^{-9}\text{mol/L}$ 로 일정하게 유지되고 이 영역에서의 넵투늄 지배 화학종은  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 로 용해도가 낮음을 확인 할 수 있었다.

Eh의 영향을 살펴보기 위해, pH와 탄산이온 농도를 YS-01 지하수로 고정시켜두고 Eh값이 지하수 내에서 존재할 수 있는 범위 내에서 변화시키려 했으나, PHREEQC의 계산에서 지하수 내 원소들의 양이 수렴되지 않아 오류가 발생하였고 이로 인해 제한적이거나  $-500 \sim 200\text{mV}$ 의 범위에서 계산했다 (그림 8(b)). 환원조건인  $\text{Eh} = -150\text{mV}$ 까지는 OECD-NEA, NAGRA/PSI 열역학 자료가 일치하는 용해도 값을 나타냈으나, 그 이후에서는 NAGRA/PSI 열역학자료가 OECD-NEA 열역학자료보다  $-100\text{mV}$  먼저 용해도가 올라가도록 계산되었다. 이는 OECD-NEA와 NAGRA/PSI에서 입력하는 변수가 탄산이온 농도(OECD-NEA)와 alkalinity (NAGRA/PSI)로 실제 총 탄산이온 농도에서 차이가 발생하기 때문에 발생하는 오차이다.

마지막으로, 탄산이온 농도의 영향을 살펴본다. 마찬가지로 pH와 Eh를 일정하게 두고 탄산이온 농도에 변화를 주어 계산하였다 (그림 9). 탄산이온 농도가  $10^{-2}\text{mol/L}$ 까지는  $\text{Np}(\text{IV})$ 의 용해도가  $10^{-8.3}\text{mol/L}$  정도로 일정하게 유지되지만, 탄산이온 농도가 점차적으로 증가함에 따라  $\text{Np}(\text{IV})$ 의 용해도가 급격하게 증가함을 볼 수 있다. 한 예로 탄산이온 농도가  $10^{-1.2}\text{mol/L}$ 이 되는 환경에서는  $\text{Np}(\text{IV})$ 의 용해도가  $10^{-7.7}\text{mol/L}$ 까지 증가한다. 표 5는 탄산이온 농도가 변함에 따라 YS-01 지하수환경에서  $\text{Np}(\text{IV})$ 의 착화물 구성비를 보여준다. 표 5에서 볼 수 있듯이 탄산이온 농도가 증가하여 neptunium carbonate complex가 형성되고

이 비율이 급격히 증가함을 알 수 있다. 이는 탄산이온 농도가 증가함에 따라 carbonate effect가 더 강해짐으로써 Np(IV)가 탄산 착화물을 형성하는데 이로 인해 지하수에서 매우 높은 용해도를 가지고 있다.

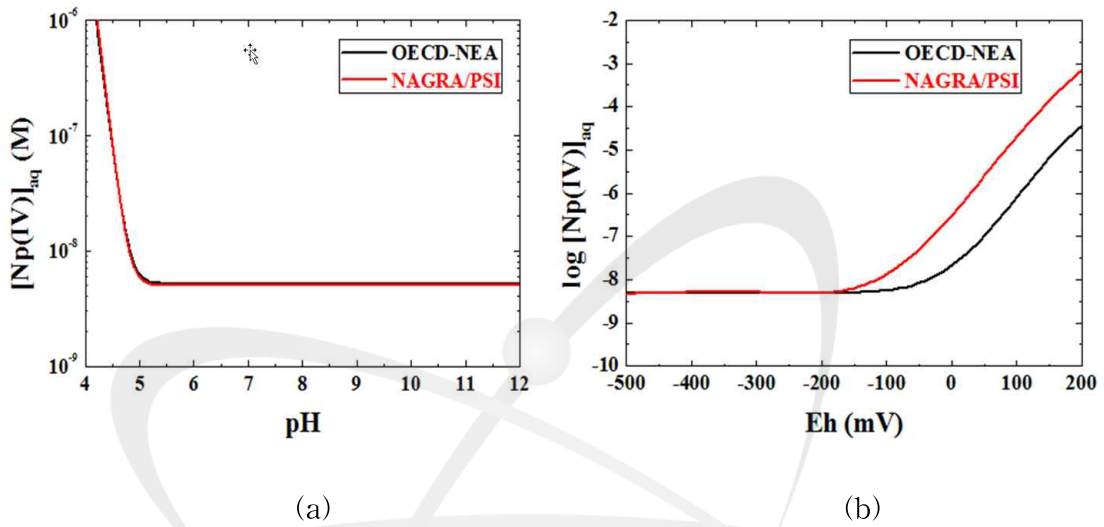


그림 8. OECD-NEA 열역학자료와 NAGRA/PSI 열역학자료로 계산된 Np(IV) 용해도 (a):  $E_h = -194$  mV, pH에 따른 용해도 (b): pH 9.92,  $E_h$ 에 따른 용해도

그림 10은 그림 8(b)에서 OECD-NEA와 NAGRA/PSI 열역학자료 간에  $E_h = -150$  mV부터 시작되는 용해도 차이의 원인이 무엇인지 알아보기 위해 실행한 계산 결과이다. OECD-NEA 열역학자료로 계산한 그림 10(a)에서는 지배 화학종이  $Np(OH)_4(aq)$ 에서  $NpO_2CO_3^-$ 로 전환하면서 지배 산화수가 Np(IV)에서 Np(V)로 변경되는 지점이 약  $E_h = -30$  mV이고, 이 지점은 그림 8(b)의 OECD-NEA 열역학자료에서 넵투늄의 용해도가 상승하기 시작하는 지점과 일치함을 알 수 있다. 또한, OECD-NEA 열역학자료의 경우 입력한 탄산이온 농도로는  $NpO_2CO_3^-$  이상의 carbonate effect가 일어나지 않아 multi-carbonate complex가 형성되지 않고,  $NpO_2^+$ 가 산화조건에서 두 번째로 많이 pH 9.92인 YS-01 지하수에 용해된 화학종으로 계산됐다. 반면에, NAGRA/PSI 열역학 자료로 계산한

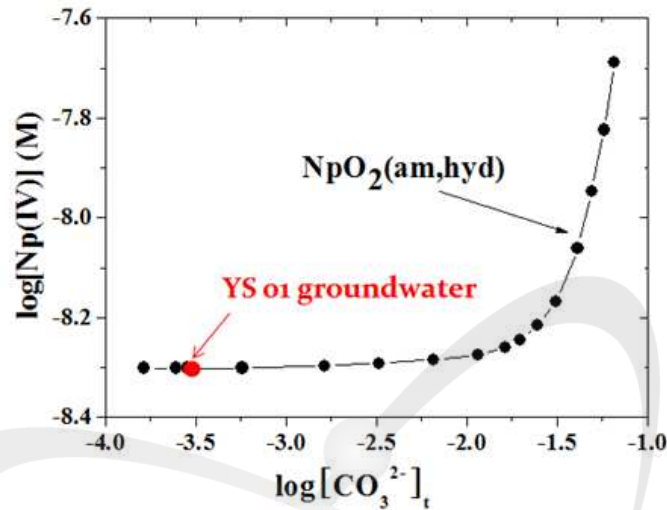


그림 9. carbonate ion의 농도에 따른 Np(IV) 용해도 (OECD-NEA 열역학자료 이용)

그림 10(b)에서는 지배 화학종이  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 에서  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 로 전환하는 것은 OECD-NEA와 같지만, 전환 지점이  $E_h = -150 \text{ mV}$ 로 약  $100 \text{ mV}$  이상의 차이를 보였고 이 지점은 그림 8(b)에서 NAGRA/PSI 열역학 자료에서 넵투늄의 용해도가 상승하는 환경하고 일치한다. Carbonate effect에 대해서도 NAGRA/PSI의 경우, OECD-NEA에 비해 더 강하게 나타나서  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 뿐만 아니라 multi-carbonate complex인  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ 가 산화조건에서 두 번째로 많이 pH 9.92인 YS-01 지하수에 용해된 화학종으로 계산되었다.

종합하면, OECD-NEA와 NAGRA/PSI 열역학자료로 계산한 넵투늄의 용해도는 pH가 낮을 때 fluoride complex를 형성하여 높게 나타난다. 한편,  $E_h$ 와 지하수 내 carbonate ion의 농도가 증가할수록 carbonate complex를 형성하여 용해되면서 넵투늄의 용해도가 증가한다. 이 특징은 두 열역학 자료가 일치했으나, 두 열역학 자료가 인식하는 탄산이온 농도와 alkalinity 변수의 차이로 인해 NAGRA/PSI 열역학자료로 얻은 계산 값이 OECD-NEA 자료에 비해 넵투늄의 용해도가 높게 나타나고, multi-carbonate

complex가 더 많이 생성됨을 알 수 있다.

표 5. carbonate ion 농도에 따른 넵투늄의 화학종 규명

$\log[\text{CO}_3^{2-}]_t$	화학종
-3.8	$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ :100%
-3.6	$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ :99.9%
-2.5	$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ :98.3% $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ :1.6%
-1.7	$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ :87.1% $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ :7.4%
-1.4	$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ : 57.2 % $\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ :20.0% $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ :12.2%
-1.2	$\text{Np}(\text{CO}_3)_4^{4-}$ :50.9% $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ :23.6% $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ :13.0% $\text{Np}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ :6.0%

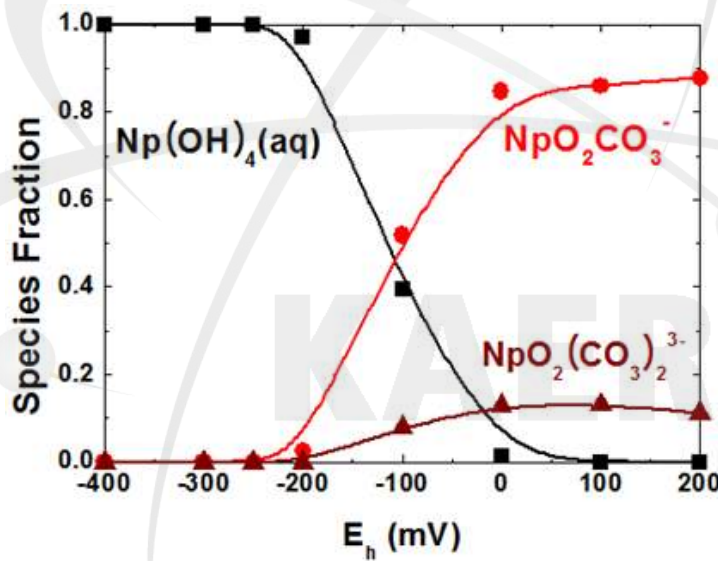
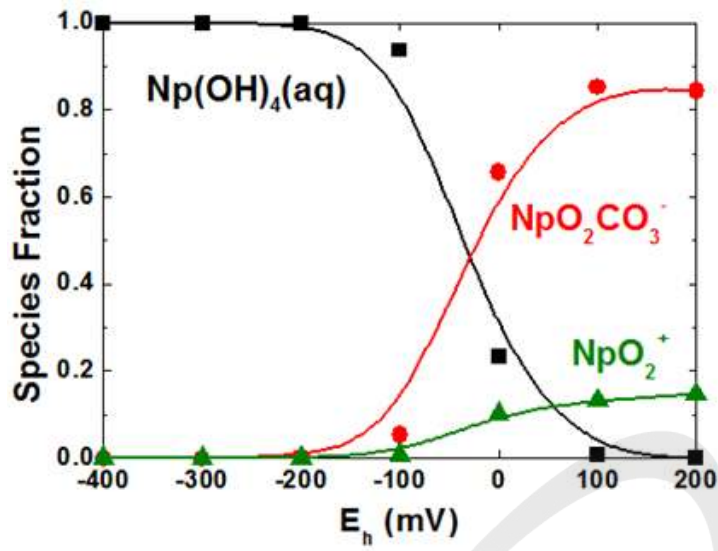


그림 10. (위) OECD-NEA (아래) NAGRA/PSI 열역학자료로 계산한 넵투늄 지배 화학종

## 라. YS-01 지하수 환경에서의 넵투늄의 Pourbaix Diagram

앞서 YS-01 지하수환경은 측정된 한 지점인 pH 9.92,  $E_h = -194$  mV에서 그리고 pH나  $E_h$ 중 하나를 고정시키고 지배 화학종과 산화수, 용해도를 분석, 평가했었다. 본 장에서는 pH와  $E_h$ 함수로 YS-01 지하수환경 내에서 넵투늄의 지배 화학종을 구하고자 한다. 이러한 diagram을 Pourbaix diagram이라고 한다.

OECD-NEA, NAGRA/PSI 그리고 JAEA 열역학자료를 PHREEQC에 계산하여 YS-01 지하수 환경에서의 Pourbaix diagram을 계산하였다. OECD-NEA 열역학자료는 pH 4~14, NAGRA/PSI와 JAEA 열역학자료는 pH 4~11까지만 고려하였고, 이는 초두에 설명한대로 PHREEQC로는 이 영역에서만 계산이 가능하기 때문이다. JAEA 열역학자료는 자료가 충분하지가 않아서 PHREEQC 계산 결과가 나머지 두 열역학자료에 비해 상대적으로 단순한 pH- $E_h$  diagram을 보임을 확인할 수 있다.

YS-01 지하수조건인 pH 9.92,  $E_h = -194$  mV지점에는 빨강점으로 표시하였다. 실제 지하수환경에서는 OECD-NEA, NAGRA/PSI 그리고 JAEA 열역학자료는 예상한대로  $Np(OH)_4(aq)$ 가 지배 화학종임을 보이고 있다. 이는 환원조건의 지하수에서는 산화조건의 지하수에 비해 carbonate effect가 상대적으로 적은 영향을 받기 때문에 수화물이 지배적으로 나타남을 알 수 있다.

한편, OECD-NEA와 NAGRA/PSI 열역학자료의 Pourbaix diagram을 살펴보면, pH 5 이하 그리고 환원조건에서는 difluoride complex가 지배 화학종으로 계산되었고, 산화조건에서는  $NpO_2^+$ 가 지배 화학종으로 나타났다. JAEA는 나머지 두 열역학 자료에 비해 빈약한 데이터로 인하여, difluoride complex에 대해 계산값이 없었고, 수화물이 지배 화학종으로 계산되었다. 알칼리성 지하수환경에서는 세 열역학자료들이 차이점을 보이는데, JAEA는 단순히  $NpO_2CO_3^-$ 가 지배 화학종으로 계산되었고, OECD-NEA의 경우 극 알칼리성 환경 (pH 12이상)에서는 hydroxide complex ( $NpO_2(OH)_2^-$ )가 지배 화학종으로 계산되었다. 이는 NAGRA /PSI 열역학자료와 비교하면 carbonate effect가 적게 작용되고 있음을 알 수 있다.

NAGRA/PSI 열역학자료는 상대적으로 carbonate effect가 강하게 작용하고 있음을 diagram에서 찾아 볼 수 있다. pH 9.5 이상 그리고  $E_h$ 가 높은 산화조건에서 넵투늄은 multi-carbonate complex ( $NpO_2(CO_3)_2^{2-}$ ,  $NpO_2(CO_3)_3^{4-}$ )가 지배 화학종으로 존재한다. OECD-NEA와 NAGRA/PSI의 diagram을 비교하면, 명백

하게 carbonate effect에서 큰 차이를 보이는데 이는 앞서 밝힌바 대로 입력변수의 차이에 연유됨을 밝힌다.

JAEA 열역학자료는 위의 두 자료들과 비교하여 문헌확보에 어려움이 있고, PHREEQC 파일을 분석했을 때 턱없이 빈약한 자료를 가지고 있다. Carbonate complex들에 대한 반응도 몇몇은 빠져있어서 단순하게 산화조건 내 알칼리성 YS-01 지하수 환경에서는  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 가 지배 화학종으로 계산됐다.

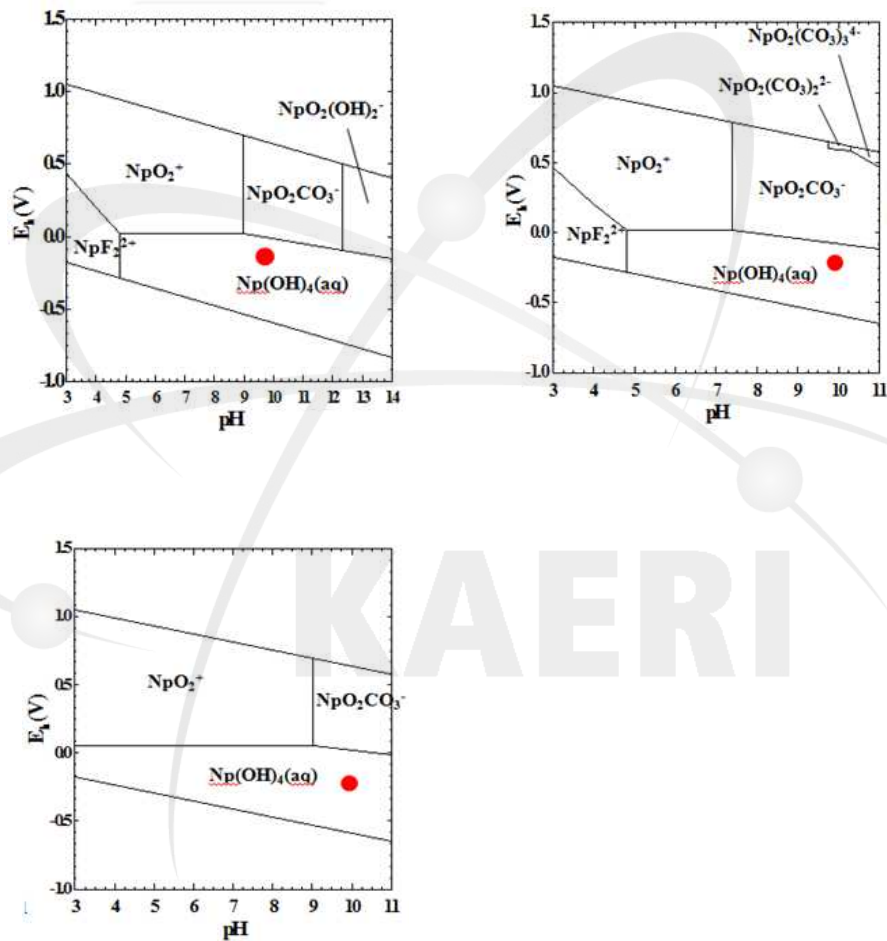


그림 11. YS-01 지하수환경에서 넵투늄 Pourbaix diagram 적색 점은 pH 9.92,  $E_h = -194$  mV의 YS-01 지하수 : (왼쪽상) OECD-NEA, (오른쪽상) NAGRA/PSI, (왼쪽하) JAEA 열역학 자료로 계산

#### 4. 넵투늄 화학종 민감도

YS-01 지하수 환경에서 Pourbaix diagram으로 나타낸 pH-E<sub>h</sub>에 따라 존재하는 넵투늄 화학종의 민감도를 분석하기 위해 다른 지하수 환경에서의 pH-E<sub>h</sub>에 따른 넵투늄 화학종을 분석하였다. 사용된 지하수 샘플은 한국 경기도 중원의 J5와 J6이다.

표 6. 중원 지역의 J5와 J6 지하수 환경 [11]

Sample		J5		Sample		J6	
Depth		400 m		Depth		200 m	
Temperature		24.9°C		Temperature		24.7°C	
E <sub>h</sub> (mV)		-128		E <sub>h</sub> (mV)		-136	
pH		9.5		pH		9.1	
TDS		254 mg/L		TDS		168 mg/L	
DOC		1.0 mg/L		DOC		1.3 mg/L	
DO		2.8 mg/L		DO		6.3 mg/L	
Element	Conc. (mg/L)	Element	Conc. (mg/L)	Element	Conc. (mg/L)	Element	Conc. (mg/L)
Na <sup>+</sup>	68.4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	Na <sup>+</sup>	31.0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-
SiO <sub>2</sub>	17.2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.4	SiO <sub>2</sub>	19.4	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.2
Ca <sup>2+</sup>	1.9	Al	16.1*	Ca <sup>2+</sup>	7.4	Al	23.6*
K <sup>+</sup>	0.3	Mn	0.3*	K <sup>+</sup>	0.5	Mn	2.2*
Mg <sup>2+</sup>	0.1	Fe	9.0*	Mg <sup>2+</sup>	0.2	Fe	13.2*
Li <sup>+</sup>	34.9*	Sr <sup>+</sup>	18*	Li <sup>+</sup>	44.2*	Sr <sup>+</sup>	20*
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>95</b>	F <sup>-</sup>	12.4	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>72</b>	F <sup>-</sup>	6.6
Cl <sup>-</sup>	6.0			Cl <sup>-</sup>	1.9		

\*µg/L

심부 지하 처분장 환경과 같은 환원조건인 알칼리성 J5, J6 지하수와 YS-01 지하수환경에서 pH-E<sub>h</sub>에 따른 넵투늄의 화학종을 분석한 결과, 넵투늄의 화학종 분포가 지하수환경에 민감하게 반응하지 않는 것으로 나타났다. 그림 12를 보면, J5와 J6 지하수에서 넵투늄 carbonate complexes(NpO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NpO<sub>2</sub>(OH)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>4-</sup>)의 분포 영역이 pH 8.22~12.9 로 YS-01 (pH 9~12.3) 보다



넓게 나타났다. 이는 YS-01 지하수보다 J5, J6 지하수 환경에서 탄산이온 농도가 더 높게 나타나기 때문이다. 데이터 결과에서 알 수 있듯이, 넵투늄의 화학종 분포는 carbonate을 제외한 지하수에 포함된 원소들의 농도에는 크게 영향을 받지 않는다. 그림 12에 나타낸 Pourbaix diagram은 OECD-NEA 열역학데이터를 이용하여 얻은 결과이다

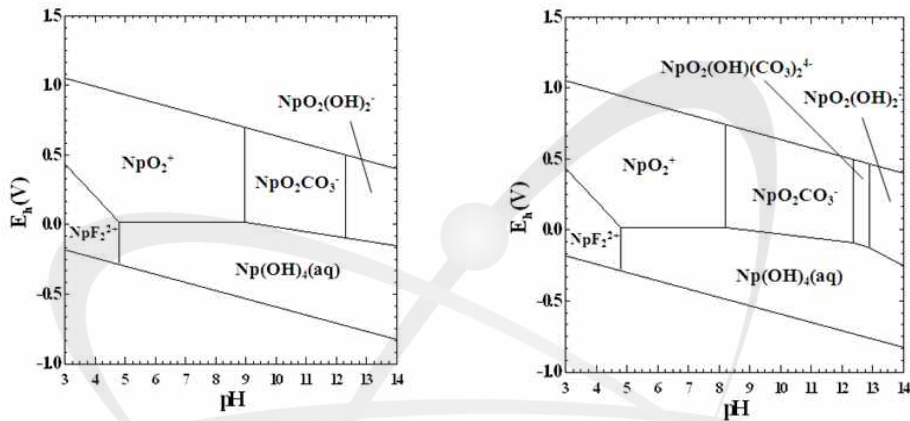
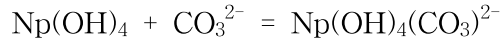


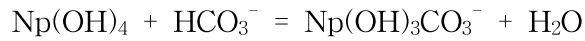
그림 12. (왼쪽): YS-01, (오른쪽): J5, J6 지하수 환경에서 Pourbaix diagram (OECD-NEA 자료로 계산)

## 5. SKB 열역학 상수를 이용한 용해도 평가

Neptunium hydroxy carbonate/bicarbonate complexes의 열역학 상수는 신뢰도가 떨어져 그의 불확실성 또한 크다. carbonate complex 는 용해도를 증가시키는 중요한 요소이다. 따라서 OECD-NEA, NAGRA/PSI 그리고 JAEA 열역학 데이터에서 채택하지 않은 neptunium hydroxocarbonate complexes를 고려하여 용해도를 평가하였다. 열역학 상수는 스웨덴 핵연료폐기물관리회사(SKB)의 보고서 (SKB-TR-93-18) [12] 에서 실험적으로 구한 neptunium carbonate complexes 의 생성상수를 사용하였다. 사용한 반응식과 열역학 상수는 다음과 같다.



$$\log K = 3.00 \pm 0.12$$



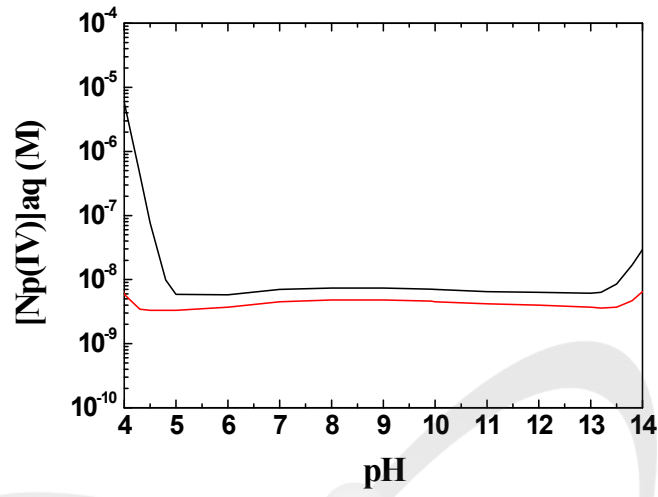
$$\log K = 3.23 \pm 0.12$$

표 7은 YS-01 지하수조건인 pH 9.92,  $E_h = -194$  mV에서 측정된 값이며 모든 열역학자료에서 이전 계산한 용해도보다 증가된 것을 볼 수 있다.  $\text{Np(OH)}_4(\text{CO}_3)^{2-}$ 와  $\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$ 를 고려함으로써 지하수 내에  $\text{Np(OH)}_4(\text{CO}_3)^{2-}$ 와  $\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$ 이 차지하는 비율이 증가해 용해도가 증가하게 된다. 세 가지 열역학 자료에서 용해도 값이 다르게 나타나는 이유는 앞서 설명한 것과 같다. NAGRA/PSI의 경우 PHREEQC 프로그램의 입력 데이터 차이로 인해 total carbonate ion 농도가 높아,  $\text{Np(OH)}_4(\text{CO}_3)^{2-}$ 와  $\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$ 의 열역학 상수를 고려하는 경우, 지배 화학종이  $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ 이 아닌  $\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$ 로 나타난다. 따라서 OECD-NEA의 경우보다 높은 용해도를 나타내며, 두 열역학자료의 용해도의 차이도 각 열역학자료 만으로 평가한 경우보다 큰 차이를 나타낸다.

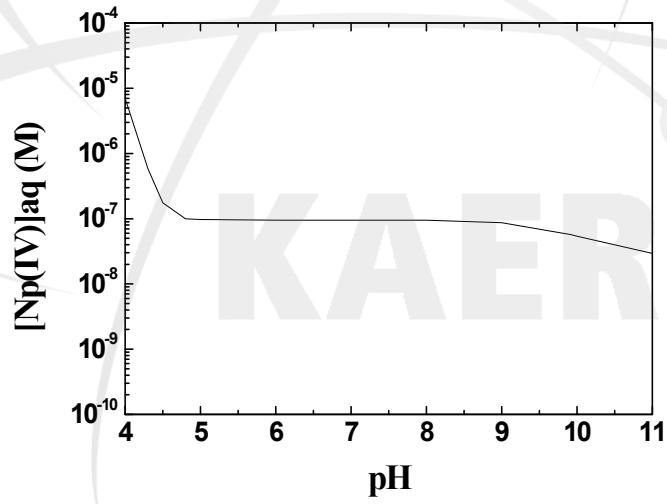
표 7.  $\text{Np(OH)}_4(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$  열역학 상수를 고려한 경우 YS-01 지하수의 용해도

열역학 자료	용해도(mol/L, at 25 °C)	지배화학종
OECD-NEA	$7.1 \times 10^{-9}$	$\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ : 70.9 % $\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$ : 23.0% $\text{Np(OH)}_4\text{CO}_3^{2-}$ : 6.0%
NAGRA/PSI	$5.7 \times 10^{-8}$	$\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$ : 68.5% $\text{Np(OH)}_4\text{CO}_3^{2-}$ : 22.4% $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ : 8.7 %
JAEA	$4.6 \times 10^{-9}$	$\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ : 70.9 % $\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$ : 22.9% $\text{Np(OH)}_4\text{CO}_3^{2-}$ : 6.1%

그림 13(a)에서 보듯 OECD-NEA와 JAEA의 열역학자료를 통해 평가한 용해도는 pH 5부터 거의 일정한 수준을 유지하고 pH 13을 지나면서 다시 증가한다. pH에 따른 화학종 분포 그래프(그림 14(a), (c))를 보면 pH 13 이후에 Np(V) 이온이 급격하게 증가하는데 이것이 용해도를 증가시키는 원인이 된다. pH 5~13 사이에서 용해도가 미미하게 증가하고 감소하는 것은 그림 14(a)와 (c)의 화학종 분포 그래프에서  $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$  분포변화와 일치한다.  $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ 의 양이 줄어들고 용해도가 높은 neptunium carbonate complexes의 양이 늘어남에 따라 용해도는 증가했다가  $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$  양이 증가함에 따라 용해도는 다시 감소한다. 이와 같이 neptunium hydroxocarbonate complexes의 존재가 용해도 결정에 큰 영향을 미치지만 존재의 불확실성이 크므로, 이에 대한 화학종 분석기술 연구는 중요한 과제이다. pH 5이하의 영역에서 JAEA 열역학자료가 낮은 용해도를 갖는 이유는 JAEA 열역학자료에서  $\text{NpF}_2^{2+}$ 을 채택하지 않아, 그림 14에서 보듯 pH 5이하 영역에서 지배 화학종이 OECD-NEA와 NAGRA/PSI와 달리  $\text{NpF}_2^{2+}$ 가 아닌  $\text{Np(OH)}_4(\text{aq})$ 로 나타나기 때문이다. 그림 13(b)와 그림 14(b)에서 보듯 NAGRA/PSI 열역학자료는 PHREEQC의 계산에서 지하수 내 원소들의 양이 수렴되지 않아 pH 4~11에서만 용해도를 평가하였다. 이 경우 PHREEQC 프로그램의 입력데이터 차이로 인해 총 탄산이온 농도가 높아 그림 14(b)에서 보듯 pH 5~10.5 까지 지배화학종이  $\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$ 로 나타난다. pH 9 이후  $\text{Np(OH)}_3\text{CO}_3^-$ 의 비율이 감소하면서 용해도는 감소하게 된다.

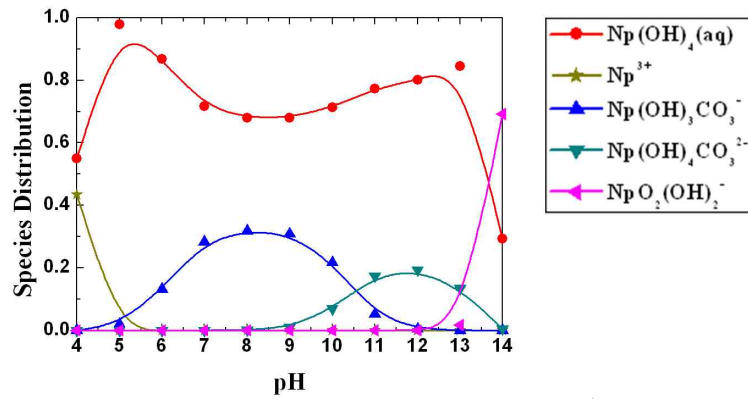


(a)

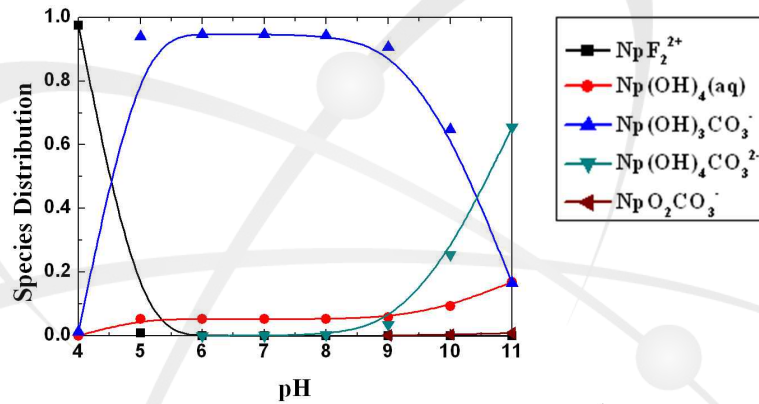


(b)

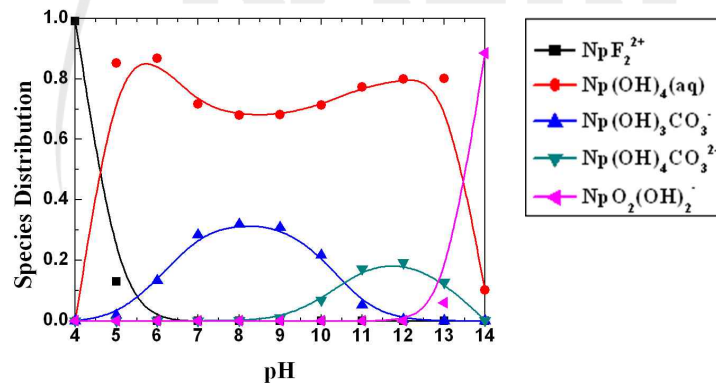
그림 13.  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$  열역학 상수를 고려한 경우 pH에 따른 용해도 곡선 (a): OECD-NEA 와 JAEA, (b): NAGRA/PSI



(a)



(b)



(c)

그림 14.  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$  열역학 상수를 고려한 경우 pH에 따른 화학종 분포 (a): OECD-NEA, (b): NAGRA/PSI, (c): JAEA

## 6. 열역학 자료 비교 분석

앞에서 다뤘던 결과들을 바탕으로 OECD-NEA, NAGRA/PSI, JAEA 열역학 자료들 간의 차이점을 비교한다. OECD-NEA는 PHREEQC에 입력변수로 alkalinity가 없고 탄산이온 농도만 존재한다. 이에 YS-01 지하수환경에 해당하는 탄산이온 농도를 입력하여 계산한 값을 보면 carbonate effect가 크게 작용하지 않음을 알 수 있다. 그 이유는 산성, 환원 조건에서 형성되는 fluoride complex가 형성되는 영역을 제외하고는 환원조건에서는  $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$ 가 중성 및 전 알칼리 영역에서 지배 화학종으로 압도적으로 지하수에 존재한다. 결정적으로 산화조건에서는 알칼리성 환경에서는  $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ 가 지배 화학종이었으나 극 알칼리성 환경에서는 도리어 carbonate complex가 아닌 hydroxide complex ( $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ )를 형성한 것을 근거로 들 수 있겠다 (그림 11 왼쪽위).

NAGRA/PSI 열역학자료는 PHREEQC에 alkalinity를 변수로 입력할 수 있어, YS-01 지하수환경의 alkalinity값을 입력했다. 이 결과, NAGRA/PSI는 OECD-NEA에 비해 carbonate effect가 훨씬 강하게 계산되었음을 확인할 수 있었다. 알칼리성, 산화조건에서의 NAGRA/PSI의 Pourbaix diagram을 살펴보면, 극 알칼리성 환경이 아님에도 불구하고  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  등 multi-carbonate complex가 지배 화학종으로 존재하는 영역이 분명히 존재한다는 점이 이를 뒷받침한다 (그림 11. 오른쪽).

한 가지 흥미로운 점은 NAGRA/PSI의 alkalinity 변수를 탄산이온 농도로 환산하여 얻은 계산 값을 PHREEQC에서 OECD-NEA 열역학자료의 탄산이온 농도 변수에 입력하여 계산하면 두 열역학자료의 계산 결과는 거의 일치한다는 점이다. 이로 보아, 이 두 열역학 자료들이 차이점을 보이는 결정적인 이유 중 하나로 PHREEQC에서 입력변수의 차이를 들 수 있다. 다시 말하면, OECD-NEA와 NAGRA/PSI 열역학자료들 간에 근본적인 차이점은 거의 없다고 해도 무방하다는 결론을 내릴 수 있다.

JAEA 자료는 위의 두 열역학자료에 비해 빈약한 PHREEQC 데이터를 가지고 있어서 비교적 단순한 결과를 보여주었다 (그림 11 왼쪽아래).

### 3.4절 결론

사용후핵연료 심부처분의 장기안전성 평가에 중요한 원소 중 하나인 넵투늄은 산화환원환경에 민감하게 반응하므로 처분환경에서 그의 화학적 특성에 대한 연구가 중요시 된다. 본 연구에서는 OECD-NEA, NAGRA/PSI 그리고 JAEA 열역학자료를 바탕으로 지구화학 모델 평가 프로그램인 PHREEQC를 이용하여 넵투늄의 화학적 거동을 분석하고 평가하였다.

OECD-NEA와 NAGRA/PSI는 몇 가지 반응을 제외하고 열역학데이터 값이 동일한 반면 JAEA는 채택한 화학종의 수뿐만 아니라 주요 화학종의 열역학 상수도 차이를 보여 OECD-NEA와 NAGRA/PSI에 비해 신뢰도가 상대적으로 낮고 평가결과에서도 차이를 나타낸다. 환원조건인 YS-01 지하수환경 (pH 9.92,  $E_h = -194$  mV)에서 넵투늄의 지배 화학종은  $Np(OH)_4(aq)$ 이고, 용해도는 OECD-NEA는  $5.0 \times 10^{-9}$  mol/L, NAGRA/PSI는  $5.2 \times 10^{-9}$  mol/L, JAEA는  $3.2 \times 10^{-9}$  mol/L로 데이터베이스마다 약간의 차이를 나타냈다. 용해도는 tetravalent hydrous oxides ( $NpO_2 \cdot nH_2O$ )에 의해 결정되고 이는 기존 문헌에서 구한 값과 큰 차이를 나타내지 않는다. 탄산화물의 생성은 용해도를 증가시키는데 중요한 역할을 한다. 본 연구에서 PHREEQC를 이용해 지하수환경을 입력하는 과정에서 OECD-NEA와 NAGRA/PSI간 데이터베이스의 차이로 각각 탄산이온 농도와 alkalinity를 입력해야 하는 문제가 있어 열역학자료 간에 입력데이터의 총 탄산이온 농도가 달라 결과에서 약간의 차이를 나타냈다. 특히  $E_h$ 에 따른 용해도의 차이를 통해 carbonate complex의 생성에 따른 용해도 차이를 확실하게 확인할 수 있었다. 스웨덴 핵연료폐기물관리회사 보고서인 SKB technical report 93-18 [12]에서 실험적으로 얻은 neptunium hydroxocarbonate complexes의 열역학 상수를 고려해 구한 용해도 결과에서 carbonate effect를 다시 한 번 확인할 수 있었다: OECD-NEA는  $7.1 \times 10^{-9}$  mol/L, NAGRA/PSI는  $5.7 \times 10^{-8}$  mol/L, JAEA는  $4.6 \times 10^{-9}$  mol/L.

Neptunium complexes에 대한 열역학자료는 여전히 보완할 부분이 있고 특히 neptunium hydroxocarbonate complexes의 존재여부는 많은 불확실성으로 인해 논쟁의 쟁점이기도 하다. 본 연구에서 이용한 OECD-NEA, NAGRA/PSI, JAEA 열역학 자료에서 SKB 보고서에서 구한 hydroxocarbonate complexes를 채택하지 않은 이유도 존재의 불확실성 때문이다. 그러나 hydroxocarbonate complexes의 존재는 용해도 평가에 지배적인 영향을 미치므로 앞으로 실험적인

연구가 필요하리라 본다. 화학종규명 도구로는 liquid-liquid extraction (DBM, PMBP and HDEHP), XRD, XPS, XAS, CE, UV-Vis-NIR 등이 활용될 수 있으리라 본다. 마지막으로 본 연구에서 계산한 용해도를 실제 심부처분환경에서 실험을 통해 얻은 용해도와 비교 분석하여 더욱 신뢰도를 갖춘 데이터의 확보가 차후 연구를 통해 필요하다.





## 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 향후 활용계획

본 연구과제의 주요 목표는 고준위 방사성폐기물 혹은 사용후핵연료를 지하에 처분하였을 경우, 지하환경에서 넵투늄의 거동을 예측하여 처분 안전성을 확보하는 것이다. 이를 위해 OECD-NEA, NAGRA/PSI 그리고 JAEA 열역학자료를 바탕으로 지화학 코드인 PHREEQC를 이용하여 넵투늄의 화학적 거동을 분석하고 평가하였다. 또한, 지하환경에서 넵투늄의 용해에 미치는 주요 요인들의 민감도를 분석하였고, OECD-NEA, NAGRA/PSI와 JAEA 열역학데이터 값들을 상호 비교하여 이들이 계산결과에 미치는 영향을 조사하였다.

환원조건인 실제 지하수 YS-01의 조성을 이용하여 각 데이터로부터 용해도를 예측하였으며, 그 외의 몇 가지 지하수 조성에서의 결과 및 유사한 조성을 갖는 외국의 결과와도 상호 비교하였다. 한편, 스웨덴의 SKB에서 실험적으로 얻은 neptunium hydroxocarbonate complexes의 열역학 상수를 고려하여 구한 용해도 결과에서 탄산 영향을 구하였는데, 이 결과는 OECD-NEA와 NAGRA/PSI 열역학데이터로부터 1 승수의 차이를 나타내었다. 그러나 이 화학종에 대한 존재 여부 및 열역학데이터의 값들이 문헌마다 상당한 차이를 나타내므로 OECD-NEA와 NAGRA/PSI 및 SKB에서도 열역학데이터에 이들의 선정을 보류하고 있다. 이 화합물은 용해도 평가에 지배적인 화학종일 수 있으므로, 향후 실제 심부처분환경에서 실험을 통해 이들에 대한 정확한 정보를 얻어 더욱 신뢰도를 갖춘 데이터의 확보가 필요하다.

이 연구결과에서 얻은 지화학 데이터는 미래 방사성폐기물의 처분을 위한 성능평가의 자료로 사용될 수 있으며, 이 결과들로부터 유사 산화수를 갖는 타 악티늄족의 거동을 예측하는데도 활용될 수 있다.

## 제 5 장 참고문헌

- [1] M. Benedict, T. H. Pigford, H. W. Levi, “*Nuclear Chemical Engineering*“, Second Edition, McGraw-Hill Book Company
- [2] R. J. Lemire et al., “*Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*“, Volume 4, Edited by OECD Nuclear Energy Agency and Data Bank Issy-Les-Moulineaux, ELSEVIER, 2001.
- [3] J. P. Kaszuba, W. H. Runde, “*The Aqueous Geochemistry of Neptunium: Dynamic Control of Soluble Concentrations with Applications to Nuclear Waste Disposal*” (1999), Environ. Sci. Technol. **33**, 4427-4433.
- [4] W. Runde, S. D. Conradson, D. W. Efurud, N. Lu, C. E. VanPelt, C. D. Tait, “*Solubility and sorption of redox-sensitive radionuclides (Np, Pu) in J-13 water from the Yucca Mountain site: comparison between experiment and theory*” (2002), Appl. Geochem. **17**, 837-853.
- [5] R. Guillaumont et al., “*Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*“, Volume 5, Edited by OECD Nuclear Energy Agency and Data Bank Issy-Les-Moulineaux, ELSEVIER, 2003.
- [6] M.-H. Baik, S.-Y. Lee, J.-K. Lee, S.-S. Kim, C.-K. Park, J.-W. Choi, “*Review and compilation of data on radionuclide migration and retardation for the performance assessment of a HLW repository in Korea*” (2008), Nucl. Eng. Technol. **40**(70), 593-606.
- [7] W. Hummel, U. Berner, “*NAGRA/PSI Chemical Thermodynamic DataBase 01/01*”.
- [8] D. Rai, J. L. Ryan, “*Neptunium(IV) hydrous oxide solubility under reducing and carbonate conditions*” (1985), Inorg. Chem. **24**(3), 247-251
- [9] F. T. Ewart, J. M. Gore and S. J. Williams, “*The solubility of Neptunium (IV) at high pH*” (1985), AERE Harwell report R 11975.
- [10] M. I. Pratopo, H. Moriyama and K. Higashi, “*Proceedings of 1989 Joint International Waste Management Conference, Kyoto, Japan, Vol2*” (1989), p 310.

- [11] Y.-K. Koh, B.-Y. Choi, S.-T. Yun , H.-S. Choi, B. Mayer, S.-W. Ryoo, “Origin and evolution of two contrasting thermal ground waters (CO<sub>2</sub>-rich and alkaline) in the Jungwon area, South Korea: Hydrochemical and isotopic evidence” (2008), J. Volcanol. Geotherm. Res. **178**, 777-786.
- [12] T. E Eriksen, P. Ndalamba, D. Cui, J. Bruno, M. Caceci, K. Spahiu, “Solubility of the redox-sensitive radionuclides <sup>99</sup>Tc and <sup>237</sup>Np under reducing conditions in neutral to alkaline solutions. Effect of carbonate”, SKB Technical report 93-18 (1993).



## 제 6 장 부록

### 부 록 목 차

부록 1. YS-01 지하수에 대한 열역학 자료 평가 결과 데이터

부록 2. PHREEQC에 사용된 열역학 데이터



부록 1. YS-01 지하수에 대한 열역학 자료 평가 결과 데이터

**그림 8 데이터**

OECD-NEA 열역학 자료와 NAGRA/PSI 열역학 자료를 통한 Np(IV)의 용해도 곡선

(a) Eh=-194mV, pH에 따른 용해도

pH	OECD-NEA (log[Np(IV)] (M) )	NAGRA/PSI (log[Np(IV)] (M) )
4	5.8E-6	7E-6
4.25	6.7E-7	7.8E-7
4.5	8.5E-8	8.5E-8
4.75	1.3E-8	1.3E-8
5	5.8E-9	5.8E-9
5.25	5.1E-9	5.1E-9
5.5	5E-9	5E-9
5.75	5E-9	5E-9
6	5E-9	5E-9
7	5E-9	5E-9
8	5E-9	5E-9
9	5E-9	5E-9
10	5E-9	5E-9
11	5E-9	5E-9
12	5E-9	5E-9

(b) pH 9.92,  $E_h$ 에 따른 용해도

$E_h$ (mV)	OECD-NEA (log[Np(IV)], (M))	NAGRA/PSI (log[Np(IV)], (M))
-500	-8.30103	-8.30103
-400	-8.30103	-8.30103
-300	-8.30103	-8.30103
-200	-8.30103	-8.29243
-100	-8.26761	-7.88606
0	-7.65758	-6.42022
100	-6.09151	-4.74473
200	-4.4437	-3.13077

The logo for KAERI (Korea Atomic Energy Research Institute) is centered on the page. It features a stylized atomic symbol with three elliptical orbits and three spheres representing protons and neutrons. The word "KAERI" is written in a bold, sans-serif font below the atomic symbol.

KAERI

그림 9 데이터

YS-01 지하수 환경에서 carbonate ion의 농도에 따른 Np(IV)의 용해도 곡선

$\log[\text{CO}_3^{2-}]_t$	$\log[\text{Np(IV)}] \text{ (M)}$
-3.78542	-8.30103
-3.60942	-8.30103
-3.54745	-8.30103
-3.24132	-8.30103
-2.78542	-8.29671
-2.48426	-8.29243
-2.18316	-8.284
-1.94006	-8.27572
-1.78489	-8.25964
-1.70575	-8.24413
-1.60871	-8.21467
-1.50585	-8.16749
-1.38637	-8.06048
-1.30698	-7.94692
-1.2398	-7.82391
-1.18164	-7.68825
-3.78542	-8.30103

KAERI

그림 13 데이터

$\text{Np}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $\text{Np}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$  열역학 상수를 고려한 경우 pH에 따른 용해도 곡선

pH	OECD-NEA	JAEA	NAGRA/PSI
	[Np(IV)] <sub>aq</sub> (M)		
3.7	5.30E-05	4.50E-08	6.60E-05
4	5.80E-06	5.90E-09	7.00E-06
4.3	4.40E-07	3.45E-09	5.90E-07
4.5	7.70E-08	3.30E-09	1.75E-07
4.8	9.90E-09	3.30E-09	1.00E-07
5	5.90E-09	3.30E-09	9.70E-08
6	5.80E-09	3.70E-09	9.50E-08
7	7.00E-09	4.50E-09	9.50E-08
8	7.40E-09	4.80E-09	9.50E-08
9	7.40E-09	4.80E-09	8.70E-08
9.92	7.10E-09	4.60E-09	5.70E-08
10	7.00E-09	4.50E-09	5.40E-08
11	6.50E-09	4.20E-09	2.95E-08
12	6.30E-09	4.00E-09	
13	6.10E-09	3.70E-09	
13.2	6.30E-09	3.60E-09	
13.5	8.50E-09	3.70E-09	
13.8	1.70E-08	4.70E-09	
14	2.95E-08	6.50E-09	



## 부록 2. PHREEQC에 사용된 열역학 데이터

### (1) OECD-NEA

Copyright 2003.

Waste Isolation Research Division,

Waste Management and Fuel Cycle Research Center,

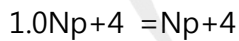
Tokai Works,

JAPAN NUCLEAR CYCLE DEVELOPMENT INSTITUTE (JNC)

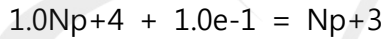
DATABASE Version : 010000c0.tdb

North-Holland, "Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium",

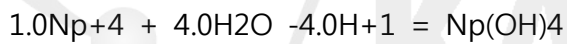
Volume 4, OECD Nuclear Energy Agency.



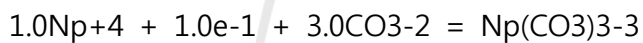
log\_k 0.000



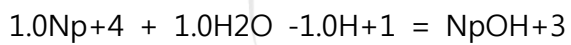
log\_k 3.694



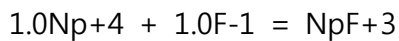
log\_k -9.828



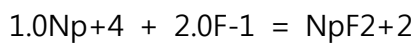
log\_k 19.351



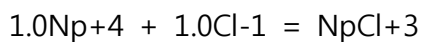
log\_k -0.290



log\_k 8.958



log\_k 15.697



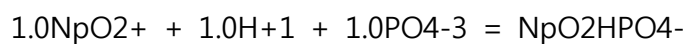
log\_k 1.500

$1.0\text{Np}^{+4} + 1.0\text{I}^{-1} = \text{NpI}^{+3}$   
 $\log_k 1.500$   
 $1.0\text{Np}^{+4} + 1.0\text{SO}_4^{-2} = \text{NpSO}_4^{+2}$   
 $\log_k 6.850$   
 $1.0\text{Np}^{+4} + 2.0\text{SO}_4^{-2} = \text{Np}(\text{SO}_4)_2$   
 $\log_k 11.051$   
 $1.0\text{Np}^{+4} + 1.0\text{NO}_3^{-1} = \text{NpNO}_3^{+3}$   
 $\log_k 1.900$   
 $1.0\text{Np}^{+4} + 4.0\text{CO}_3^{-2} = \text{Np}(\text{CO}_3)_4^{-4}$   
 $\log_k 36.679$   
 $1.0\text{Np}^{+4} + 5.0\text{CO}_3^{-2} = \text{Np}(\text{CO}_3)_5^{-6}$   
 $\log_k 35.609$   
 $1.0\text{Np}^{+4} + 1.0\text{SCN}^{-} = \text{NpSCN}^{+3}$   
 $\log_k 2.999$   
 $1.0\text{Np}^{+4} + 2.0\text{SCN}^{-} = \text{NpSCN}_2^{+2}$   
 $\log_k 4.099$   
 $1.0\text{Np}^{+4} + 3.0\text{SCN}^{-} = \text{NpSCN}_3^{+3}$   
 $\log_k 4.799$   
 $1.0\text{Np}^{+4} + 2.0\text{H}_2\text{O} - 4.0\text{H}^{+1} - 1.0\text{e}^{-1} = \text{NpO}_2^{+}$   
 $\log_k -10.210$   
 $1.0\text{NpO}_2^{+} - 1.0\text{H}^{+1} + 1.0\text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2\text{OH}$   
 $\log_k -11.298$   
 $1.0\text{NpO}_2^{+} - 2.0\text{H}^{+1} + 2.0\text{H}_2\text{O} = \text{NpO}_2(\text{OH})_2^{-}$   
 $\log_k -23.595$   
 $1.0\text{NpO}_2^{+} + 1.0\text{F}^{-1} = \text{NpO}_2\text{F}$   
 $\log_k 1.200$   
 $1.0\text{NpO}_2^{+} - 6.0\text{H}^{+1} - 6.0\text{e}^{-1} + 3.0\text{H}_2\text{O} + 1.0\text{I}^{-1} = \text{NpIO}_5$

log\_k -111.043



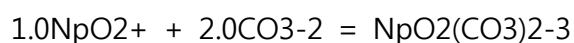
log\_k 0.440



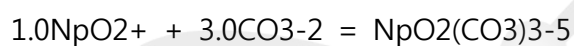
log\_k 15.297



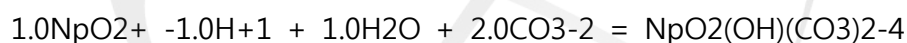
log\_k 4.961



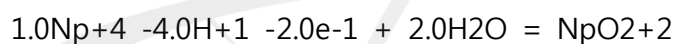
log\_k 6.533



log\_k 5.499



log\_k -5.305



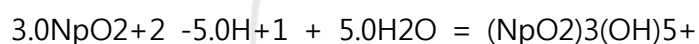
log\_k -29.797



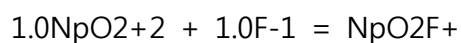
log\_k -5.099



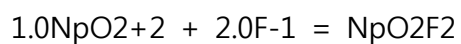
log\_k -6.269



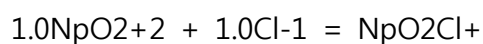
log\_k -17.118



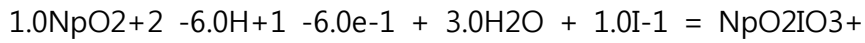
log\_k 4.569



log\_k 7.598



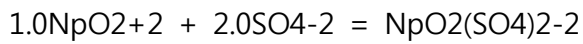
log\_k 0.400



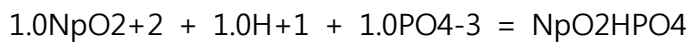
log\_k -110.343



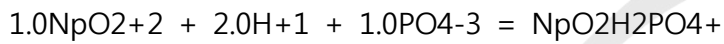
log\_k 3.279



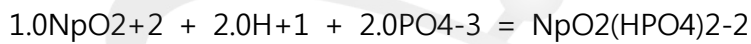
log\_k 4.699



log\_k 18.546



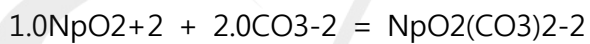
log\_k 22.878



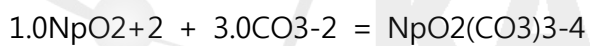
log\_k 34.193



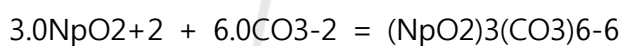
log\_k 9.318



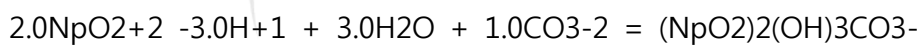
log\_k 16.513



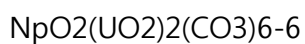
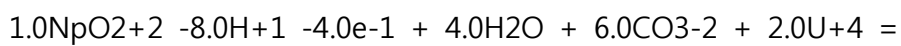
log\_k 19.367



log\_k 49.831



log\_k -2.853



log\_k 35.502

**# Phase**

NPCI3(CR)

Np 1.000Cl 3.000 = +1.000Np+4 +3.000Cl-1 +1.000e-1

log\_k 9.741

NPCL3(G)

Np 1.000Cl 3.000 = +1.000Np+4 +3.000Cl-1 +1.000e-1

log\_k 53.085

NPBR3cr,

Np 1.000Br 3.000 = +1.000Np+4 +3.000Br-1 +1.000e-1

log\_k 17.131

NPI3(CR)

Np 1.000I 3.000 = +1.000Np+4 +3.000I-1 +1.000e-1

log\_k 23.550

NPO2am,h

Np 1.000O 2.000 = +1.000Np+4 -4.000H+1 +2.000H2O

log\_k 1.530

NPO2(CR)

Np 1.000O 2.000 = +1.000Np+4 -4.000H+1 +2.000H2O

log\_k -9.752

NPF4(CR)

Np 1.000F 4.000 = +1.000Np+4 +4.000F-1

log\_k -29.064

NPF4(G)

Np 1.000F 4.000 = +1.000Np+4 +4.000F-1

log\_k 14.465

NPCL4(CR)

Np 1.000Cl 4.000 = +1.000Np+4 +4.000Cl-1

log\_k 21.208

NPCL4(G)

Np 1.000Cl 4.000 = +1.000Np+4 +4.000Cl-1

log\_k 44.069

NPOCL2cr

Np 1.000Cl 2.000O 1.000 = +1.000Np+4 -2.000H+1 +1.000H2O +2.000Cl-1

log\_k 5.378

NPBR4(CR

Np 1.000Br 4.000 = +1.000Np+4 +4.000Br-1

log\_k 29.660

NPOBR2cr

Np 1.000Br 2.000O 1.000 = +1.000Np+4 -2.000H+1 +1.000H2O +2.000Br-1

log\_k 5.199

NPCS2Cl6

Np 1.000Cs 2.000Cl 6.000 = +1.000Np+4 +2.000Cs+ +6.000Cl-1

log\_k 5.071

NPCS2BR6

Np 1.000Cs 2.000Br 6.000 = +1.000Np+4 +2.000Cs+ +6.000Br-1

log\_k 13.604

NPO2OHag

Np 1.000H 1.000O 3.000 = +1.000Np+4 +3.000H2O -5.000H+1 -1.000e-1

log\_k 14.909

NPO2OHfr

Np 1.000H 1.000O 3.000 = +1.000Np+4 +3.000H2O -5.000H+1 -1.000e-1

log\_k 15.509

NA3NPF8c

Np 1.000Na 3.000F 8.000 = +1.000Np+4 +3.000Na+1 +8.000F-1 -1.000e-1

log\_k 1.503

NANPO2CO

Np 1.000C 1.000Na 1.000O 5.000 = +1.000Np+4 +2.000H2O +1.000CO3-2  
+1.000Na+1 -4.000H+1 -1.000e-1

log\_k -1.445

NA3NPO2C

Np 1.000C 2.000Na 3.000O 8.000 = +1.000Np+4 +2.000H2O +2.000CO3-2  
+3.000Na+1 -4.000H+1 -1.000e-1

log\_k -4.488

NANPO2C,

Np 1.000C 1.000Na 1.000H 7.000O 8.500 = +1.000Np+4 +5.500H2O  
+1.000CO3-2 +1.000Na+1 -4.000H+1 -1.000e-1

log\_k -0.944

NP2O5(CR

Np 2.000O 5.000 = +2.000Np+4 +5.000H2O -10.000H+1 -2.000e-1

log\_k 24.115

NPF5(CR)

Np 1.000F 5.000 = +1.000Np+4 +5.000F-1 -1.000e-1

log\_k 11.378

NPO3H2Oc

Np 1.000H 2.000O 4.000 = +1.000Np+4 +4.000H2O -6.000H+1 -2.000e-1

log\_k 35.266

NPO2CO3s

Np 1.000C 1.000O 5.000 = +1.000Np+4 +2.000H2O -4.000H+1 -2.000e-1  
+1.000CO3-2

log\_k 15.204

NPO2NH44

Np 1.000C 3.000N 4.000H 16.000O 11.000 = +1.000Np+4 -10.000H2O  
+36.000H+1 +30.000e-1 +3.000CO3-2 +4.000NO3-1

log\_k -473.463

NPF6(G)

Np 1.000F 6.000 = +1.000Np+4 +6.000F-1 -2.000e-1

log\_k 60.148

K4NPO2CO

Np 1.000C 3.000K 4.000O 11.000 = +1.000Np+4 +2.000H2O -4.000H+1  
-2.000e-1 +3.000CO3-2 +4.000K+1

log\_k 3.398

NPO2OH2c

Np 1.000H 2.000O 4.000 = +1.000Np+4 +4.000H2O -6.000H+1 -2.000e-1

log\_k 35.266

NPF6(CR)

Np 1.000F 6.000 = +1.000Np+4 +6.000F-1 -2.000e-1

log\_k 59.386

NPO2NO32

Np 1.000N 2.000H 12.000O 14.000 = +1.000Np+4 +8.000H2O -4.000H+1  
-2.000e-1 +2.000NO3-1

log\_k 31.951

NP(CR)

Np 1.000 = +1.000Np+4 +4.000e-1

log\_k 86.139

NP(G)

Np 1.000 = +1.000Np+4 +4.000e-1

log\_k 159.916

NPF(G)

Np 1.000F 1.000 = +1.000Np+4 +3.000e-1 +1.000F-1

log\_k 115.910



NPF2(G)

Np 1.000F 2.000 = +1.000Np+4 +2.000e-1 +2.000F-1

log\_k 82.271

NPF3(CR)

Np 1.000F 3.000 = +1.000Np+4 +1.000e-1 +3.000F-1

log\_k -21.747

NPF3(G)

Np 1.000F 3.000 = +1.000Np+4 +1.000e-1 +3.000F-1

log\_k 40.557

NPN(CR)

Np 1.000N 1.000 = +1.000Np+4 +9.000e-1 +1.000NO3-1 +6.000H+1

-3.000H2O

log\_k -66.367

NPC0.91c

Np 1.000C 0.910 = +1.000Np+4 +7.640e-1 +0.910CO3-2 +5.460H+1

-2.730H2O

log\_k 43.570

NP2C3

Np 2.000C 3.000 = +2.000Np+4 +20.000e-1 +3.000CO3-2 +18.000H+1

-9.000H2O

log\_k 42.137

KAERI

(2) NAGRA/PSI

Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base Version 01/01 (Nagra/PSI TDB 01/01)

NAPSI\_290502.DAT LAST MOD. 26-AUG-2002

This file contains the Nagra/PSI TDB 01/01 formatted for PHREEQC. It was developed

by W. Hummel, U. Berner, E. Curti, and T. Thoenen from the Waste Management Laboratory

Paul Scherrer Institut CH-5232 Villigen PSI Switzerland

and by F.J. Pearson from Ground-Water Geochemistry 411 East Front St. New Bern, NC, 28560

USA

---

NpO<sub>2+2</sub> = NpO<sub>2+2</sub>

log\_k 0.0

-gamma 4.00 0.00

+1.000NpO<sub>2+2</sub> +4.000H<sup>+</sup> +3.000e<sup>-</sup> -2.000H<sub>2</sub>O = Np<sup>+3</sup>

log\_k 33.5000

# delta\_h -238.1600

# -a\_e -8.213169E+00 0.000000E+00 1.244018E+04 0.000000E+00

-0.000000E+00

-gamma 9.00 0.00

+1.000NpO<sub>2+2</sub> +4.000H<sup>+</sup> +2.000e<sup>-</sup> -2.000H<sub>2</sub>O = Np<sup>+4</sup>

log\_k 29.8000

# delta\_h -266.9600

# -a\_e -1.695543E+01 0.000000E+00 1.394454E+04 0.000000E+00

-0.000000E+00

-gamma 11.00 0.00  
 +1.000NpO2+2 +1.000e- = NpO2+  
 log\_k 19.5900  
 # delta\_h -117.5000  
 # -a\_e -9.810953E-01 0.000000E+00 6.137562E+03 0.000000E+00  
 -0.000000E+00  
 -gamma 4.00 0.00  
 +1.000Np+3 +1.000H2O -1.000H+ = NpOH+2  
 log\_k -6.8000  
 # -a\_e -6.800000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 5.00 0.00  
 +1.000Np+4 +1.000H2O -1.000H+ = NpOH+3  
 log\_k -0.2900  
 # -a\_e -2.900000E-01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 4.00 0.00  
 +1.000Np+4 +4.000H2O -4.000H+ = Np(OH)4  
 log\_k -9.8000  
 # -a\_e -9.800000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 # -gamma 0.00 0.00  
 +1.000Np+4 +1.000F- = NpF+3  
 log\_k 8.9600  
 # delta\_h 1.5000  
 # -a\_e 9.222793E+00 0.000000E+00 -7.835185E+01 0.000000E+00  
 -0.000000E+00

-gamma 6.00 0.00  
 +1.000Np+4 +2.000F- = NpF2+2  
 log\_k 15.7000  
 # -a\_e 1.570000E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 4.00 0.00  
 +1.000Np+4 +1.000Cl- = NpCl+3  
 log\_k 1.5000  
 # -a\_e 1.500000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 6.00 0.00  
 +1.000Np+4 +1.000SO4-2 = NpSO4+2  
 log\_k 6.8500  
 # delta\_h 29.8000  
 # -a\_e 1.207083E+01 0.000000E+00 -1.556590E+03 0.000000E+00  
 -0.000000E+00  
 -gamma 4.00 0.00  
 +1.000Np+4 +2.000SO4-2 = Np(SO4)2  
 log\_k 11.0500  
 # delta\_h 55.4000  
 # -a\_e 2.075584E+01 0.000000E+00 -2.893795E+03 0.000000E+00  
 -0.000000E+00  
 # -gamma 0.00 0.00  
 +1.000Np+4 +1.000NO3- = NpNO3+3  
 log\_k 1.9000  
 # -a\_e 1.900000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00

-gamma 6.00 0.00  
 +1.000Np+4 +4.000CO3-2 = Np(CO3)4-4  
 log\_k 36.6900  
 # -a\_e 3.669000E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 6.00 0.00  
 +1.000Np+4 +5.000CO3-2 = Np(CO3)5-6  
 log\_k 35.6200  
 # -a\_e 3.562000E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 9.00 0.00  
 +1.000NpO2+ +1.000H2O -1.000H+ = NpO2(OH)  
 log\_k -11.3000  
 # -a\_e -1.130000E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 # -gamma 0.00 0.00  
 +1.000NpO2+ +2.000H2O -2.000H+ = NpO2(OH)2-  
 log\_k -23.6000  
 # -a\_e -2.360000E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 4.00 0.00  
 +1.000NpO2+ +1.000F- = NpO2F  
 log\_k 1.2000  
 # -a\_e 1.200000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 # -gamma 0.00 0.00  
 +1.000NpO2+ +1.000SO4-2 = NpO2SO4-

log\_k 0.4400

# delta\_h 23.2000

# -a\_e 4.504538E+00 0.000000E+00 -1.211842E+03 0.000000E+00

-0.000000E+00

-gamma 4.00 0.00

+1.000NpO2+ +1.000HPO4-2 = NpO2HPO4-

log\_k 2.9500

# -a\_e 2.950000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00

0.000000E+00

-gamma 4.00 0.00

+1.000NpO2+ +1.000CO3-2 = NpO2CO3-

log\_k 4.9600

# -a\_e 4.960000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00

0.000000E+00

-gamma 4.00 0.00

+1.000NpO2+ +2.000CO3-2 = NpO2(CO3)2-3

log\_k 6.5300

# -a\_e 6.530000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00

0.000000E+00

-gamma 4.00 0.00

+1.000NpO2+ +3.000CO3-2 = NpO2(CO3)3-5

log\_k 5.5000

# delta\_h -13.3000

# -a\_e 3.169899E+00 0.000000E+00 6.947197E+02 0.000000E+00

-0.000000E+00

-gamma 4.00 0.00

+1.000NpO2+ +2.000CO3-2 +1.000H2O -1.000H+ = NpO2(CO3)2OH-4

log\_k -5.3000  
 # -a\_e -5.300000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 4.00 0.00  
 +1.000NpO2+2 +1.000H2O -1.000H+ = NpO2OH+  
 log\_k -5.1000  
 # -a\_e -5.100000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 4.00 0.00  
 +1.000NpO2+2 +3.000H2O -3.000H+ = NpO2(OH)3-  
 log\_k -19.0000  
 # -a\_e -1.900000E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 4.00 0.00  
 +1.000NpO2+2 +4.000H2O -4.000H+ = NpO2(OH)4-2  
 log\_k -33.0000  
 # -a\_e -3.300000E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 4.00 0.00  
 +2.000NpO2+2 +2.000H2O -2.000H+ = (NpO2)2(OH)2+2  
 log\_k -6.2700  
 # -a\_e -6.270000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00  
 0.000000E+00  
 -gamma 4.00 0.00  
 +3.000NpO2+2 +5.000H2O -5.000H+ = (NpO2)3(OH)5+  
 log\_k -17.1200

```

# -a_e -1.712000E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00
-gamma 3.00 0.00
+1.000NpO2+2 +1.000F- = NpO2F+
log_k 4.5700
# -a_e 4.570000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00
-gamma 4.00 0.00
+1.000NpO2+2 +2.000F- = NpO2F2
log_k 7.6000
# -a_e 7.600000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00
# -gamma 0.00 0.00
+1.000NpO2+2 +1.000Cl- = NpO2Cl+
log_k 0.4000
# -a_e 4.000000E-01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00
-gamma 4.00 0.00
+1.000NpO2+2 +1.000SO4-2 = NpO2SO4
log_k 3.2800
# delta_h 16.7000
# -a_e 6.205766E+00 0.000000E+00 -8.723173E+02 0.000000E+00
-0.000000E+00
# -gamma 0.00 0.00
+1.000NpO2+2 +2.000SO4-2 = NpO2(SO4)2-2
log_k 4.7000
# delta_h 26.0000

```



```

# -a_e 9.255085E+00 0.000000E+00 -1.358099E+03 0.000000E+00
-0.000000E+00
-gamma 4.00 0.00
+1.000NpO2+2 +1.000CO3-2 = NpO2CO3
log_k 9.3200
# -a_e 9.320000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00
# -gamma 0.00 0.00
+1.000NpO2+2 +2.000CO3-2 = NpO2(CO3)2-2
log_k 16.5200
# -a_e 1.652000E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00
-gamma 4.00 0.00
+1.000NpO2+2 +3.000CO3-2 = NpO2(CO3)3-4
log_k 19.3700
# delta_h -41.9000
# -a_e 1.202930E+01 0.000000E+00 2.188628E+03 0.000000E+00
-0.000000E+00
-gamma 3.00 0.00
+3.000NpO2+2 +6.000CO3-2 = (NpO2)3(CO3)6-6
log_k 49.8400
# -a_e 4.984000E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00
-gamma 4.00 0.00
+2.000NpO2+2 +1.000CO3-2 +3.000H2O -3.000H+ = (NpO2)2CO3(OH)3-
log_k -2.8700

```

```

# -a_e -2.870000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00
-gamma 4.00 0.00
+1.000NpO2+2 +1.000HPO4-2 = NpO2HPO4
log_k 6.2000
# -a_e 6.200000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00
# -gamma 0.00 0.00
+1.000NpO2+2 +1.000H2PO4- = NpO2H2PO4+
log_k 3.3200
# -a_e 3.320000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00
-gamma 4.00 0.00
+1.000NpO2+2 +2.000HPO4-2 = NpO2(HPO4)2-2
log_k 9.5000
# -a_e 9.500000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
0.000000E+00
-gamma 4.00 0.00
# Phase
NpO2(am,hyd)
NpO2 = +1.000Np+4 +2.000H2O -4.000H+
log_k 1.5000
# -a_e 1.500000E+00 -0.000000E+00 -0.000000E+00 -0.000000E+00
-0.000000E+00
NpO2OH(am,fr)
NpO2OH = +1.000NpO2+ +1.000H2O -1.000H+
log_k 5.3000

```

```

# delta_h -41.1000
# -a_e -1.900539E+00 -0.000000E+00 2.146841E+03 -0.000000E+00
0.000000E+00
NpO2CO3(s)
NpO2CO3 = +1.000NpO2+2 +1.000CO3-2
log_k -14.6000
# -a_e -1.460000E+01 -0.000000E+00 -0.000000E+00 -0.000000E+00
-0.000000E+00
NpO2OH(am,ag)
NpO2OH = +1.000NpO2+ +1.000H2O -1.000H+
log_k 4.7000
# delta_h -41.1000
# -a_e -2.500539E+00 -0.000000E+00 2.146841E+03 -0.000000E+00
0.000000E+00
NaNpO2CO3:3.5H2O(s,fr)
NaNpO2CO3:3.5H2O = +1.000Na+ +1.000NpO2+ +1.000CO3-2 +3.500H2O
log_k -11.1600
# -a_e -1.116000E+01 -0.000000E+00 -0.000000E+00 -0.000000E+00
-0.000000E+00
NaNpO2CO3(s,ag)
NaNpO2CO3 = +1.000Na+ +1.000NpO2+ +1.000CO3-2
log_k -11.6600
# -a_e -1.166000E+01 -0.000000E+00 -0.000000E+00 -0.000000E+00
-0.000000E+00
Na3NpO2(CO3)2(s)
Na3NpO2(CO3)2 = +3.000Na+ +1.000NpO2+ +2.000CO3-2
log_k -14.7000

```

# -a\_e -1.470000E+01 -0.000000E+00 -0.000000E+00 -0.000000E+00  
 -0.000000E+00  
 NpO3:H2O(cr)  
 NpO3H2O = +1.000NpO2+2 +2.000H2O -2.000H+  
 log\_k 5.4700  
 # -a\_e 5.470000E+00 -0.000000E+00 -0.000000E+00 -0.000000E+00  
 -0.000000E+00  
 K4NpO2(CO3)3(s)  
 K4NpO2(CO3)3 = +4.000K+ +1.000NpO2+2 +3.000CO3-2  
 log\_k -26.4000  
 # -a\_e -2.640000E+01 -0.000000E+00 -0.000000E+00 -0.000000E+00  
 -0.000000E+00  
 (NH4)4NpO2(CO3)3(s)  
 (NH4)4NpO2(CO3)3 = +4.000NH4+ +1.000NpO2+2 +3.000CO3-2  
 log\_k -26.8100  
 # -a\_e -2.681000E+01 -0.000000E+00 -0.000000E+00 -0.000000E+00  
 -0.000000E+00

### **(3) JAEA**

Copyright 2003-2004.

Waste Isolation Research Division,

Waste Management and Fuel Cycle Research Center,

Tokai Works,

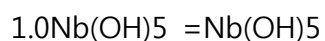
JAPAN NUCLEAR CYCLE DEVELOPMENT INSTITUTE (JNC)

DATABASE Version : 011213c2.tdb

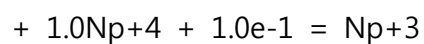
---

1.0Np+4 =Np+4

log\_k 0.000



log\_k 0.000



log\_k 2.490



log\_k -0.500



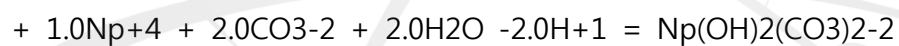
log\_k 9.000



log\_k 11.700



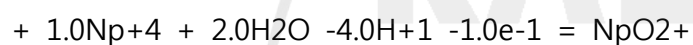
log\_k 33.370



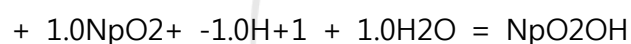
log\_k 14.746



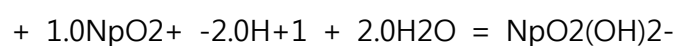
log\_k -10.00



log\_k -10.890



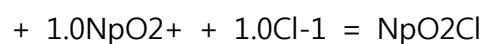
log\_k -11.302



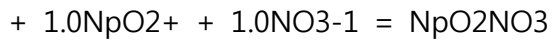
log\_k -23.654



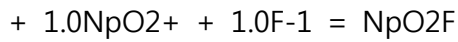
log\_k 4.900



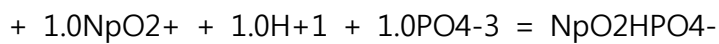
log\_k -0.070



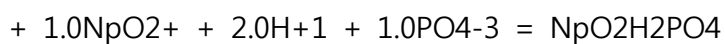
log\_k 1.100



log\_k 1.900



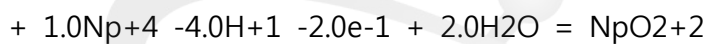
log\_k 15.750



log\_k 21.063



log\_k 2.000



log\_k -31.780

# Phase

NPO2(AM)



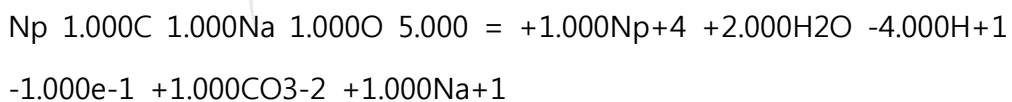
log\_k 1.510

NPO2OH(AM)



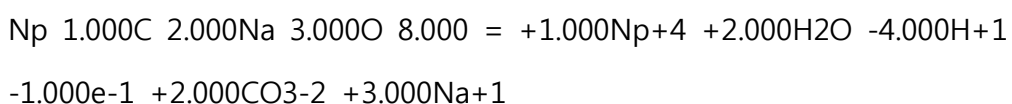
log\_k 16.100

NANPO2C



log\_k -0.110

NA3NPO2C



log\_k -3.430

(4) 기타 넵투늄 열역학 데이터 베이스

Thermodynamic database DATA0.COM.V8.R6 (LLNL, December 1996).



서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	<b>위탁기관보고서번호</b>	표준보고서번호	INIS 주제코드		
	KAERI/CM-1264/2008				
제목 / 부제	심부 처분환경에서 넵투늄의 화학적 특성 분석 및 평가				
연구책임자 및 부서명	윤종일, 한국과학기술원, 방사화학 및 레이저 분광 연구실				
연구자 및 부서명	오재용, 김봉영, 이동형, 신효섭, 한국과학기술원				
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	2010. 5.
페이지	70 p.	도표	있음( 0 ), 없음( )	크기	29.5 Cm.
참고사항					
공개여부	공개( 0 ), 비공개( )		보고서종류	위탁보고서	
비밀여부	대외비( ), _ 급비밀				
연구수행기관	한국과학기술원		계약 번호		
초록 (15-20줄내외)					
<p>고준위폐기물의 심부처분 장기안전성 평가에 중요한 원소 중 하나인 넵투늄은 처분환경에서 그의 화학적 특성에 대한 연구가 수행되어야 한다. 본 연구에서는 OECD-NEA, NAGRA/PSI 그리고 JAEA 열역학자료를 바탕으로 지화학 코드인 PHREEQC를 이용하여 넵투늄의 화학적 거동을 분석하고 평가하였다. OECD-NEA와 NAGRA/PSI는 몇 가지 반응을 제외하고 열역학데이터 값이 동일한 반면, JAEA는 적은 화학종의 수뿐만 아니라 주요 화학종의 열역학 상수도 차이를 보였다. 환원조건인 YS-01 지하수환경 (pH 9.92, <math>E_h = -194</math> mV)에서 넵투늄의 지배 화학종은 <math>Np(OH)_4(aq)</math>이고, 용해도는 OECD-NEA, NAGRA/PSI, JAEA 열역학 데이터로부터 <math>5.0 \times 10^{-9}</math>, <math>5.2 \times 10^{-9}</math> and <math>3.2 \times 10^{-9}</math> mol/L로 계산되었는데, 이들 값은 기존 문헌에서 구한 값과 큰 차이를 나타내지 않는다. 용해도는 <math>NpO_2 \cdot nH_2O</math>에 의해 결정되었다. 스웨덴의 SKB에서 실험적으로 얻은 neptunium hydroxocarbonate complexes의 열역학 상수를 고려하여 구한 용해도 결과에서 탄산 영향을 재확인할 수 있었는데, OECD-NEA는 <math>7.1 \times 10^{-9}</math> mol/L, NAGRA/PSI는 <math>5.7 \times 10^{-8}</math> mol/L, JAEA는 <math>4.6 \times 10^{-9}</math> mol/L을 나타냈다. 본 연구에서 얻어진 넵투늄의 용해도는 처분환경에서 넵투늄의 거동을 이해하는데 유용하게 활용되리라 판단된다. 그러나 넵투늄 화합물에 대한 열역학자료는 여전히 보완할 부분이 있고, 특히 neptunium hydroxocarbonate complexes의 존재여부는 논쟁의 쟁점이기도 하다. 이 화합물은 용해도 평가에 지배적인 영향을 미칠 수 있으므로, 향후 실제 심부처분환경에서 실험을 통해 이들에 대한 정확한 정보를 얻어 더욱 신뢰도를 갖춘 데이터의 확보가 필요하다.</p>					
주제명키워드 (10단어내외)	넵투늄, 지화학 반응, 방사성폐기물, 처분, 열역학데이터, 용해도, 화학종				



BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.	<b>Sponsoring Org. Report No.</b>		Standard Report No.	INIS Code	Subject
	KAERI/CM-1264/2008				
Title/ Subtitle					
The analysis and assessment for chemical characteristics of neptunium under a disposal condition					
Project Manager and Department		Jong Il Yun, KAIST, Radiochemistry and Laser Spectrometry Research Lab.			
Researcher and Department		J.Y. Oh, B.Y. Kim, D.H. Lee, H.S. Shin, KAIST			
Publication Place	Daejeon	Publisher	KAERI	Publication Date	2010. 5.
Page	70 p.	Ill. & Tab.	Yes( ) , No ( )	Size	29.5 Cm.
Note					
Open	Open( ) , Closed ( )				
Classified	Restricted( ) , ___Class Document		Report Type	Commission Report	
Performing Org.	KAIST		Contract No.		
Abstract Lines)	(15-20				
<p>Neptunium chemical characteristics in a disposal condition has to be studied since neptunium is one of the important elements for the long-term safety assessment of a deep underground disposal of high-level radioactive wastes. In this study, chemical behaviors of neptunium were analyzed and evaluated by using a geochemical code PHREEQC with the thermodynamic data of OECD-NEA, NAGRA/PSI and JAEA. While the thermodynamic data except several reactions between OECD-NEA and NAGRA/PSI are equal, JAEA data contain the small number of chemical species and significantly different their thermodynamic constants for important species. The dominant species under a reducing YS-01 ground water condition, pH 9.92, <math>E_h = -194</math> mV, was calculated <math>Np(OH)_4(aq)</math>, and the solubility of neptunium was evaluated as <math>5.0 \times 10^{-9}</math>, <math>5.2 \times 10^{-9}</math> and <math>3.2 \times 10^{-9}</math> mol/L from the thermodynamic data of OECD-NEA, NAGRA/PSI and JAEA, respectively. These values are not greatly different from those reported in literatures. <math>NpO_2 \cdot nH_2O</math> was determined as a solubility limit solid phase. The carbonate effect on the solubility of neptunium from results evaluated by using the thermodynamic data of neptunium hydroxocarbonate complexes, obtained from the experiment performed at SKB in Sweden, was reconfirmed: the neptunium solubilities were calculated as <math>7.1 \times 10^{-9}</math>, <math>5.7 \times 10^{-8}</math> and <math>4.6 \times 10^{-9}</math> mol/L from OECD-NEA, NAGRA/PSI and JAEA data, respectively. The neptunium solubility obtained from this study would be valuably used for the understanding of the behaviors of neptunium in a disposal condition. However, the thermodynamic data of neptunium complexes have to be improved further; especially it has been still controverted whether neptunium hydroxocarbonate complexes exist or not. Since the neptunium hydroxocarbonate complexes could be dominantly affected on the solubility of neptunium, their accuracy information by experiments in a disposal condition are required to get the more reliable data in future.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		Neptunium, Geochemical reaction, Radioactive waste, Disposal, Thermodynamic data, Solubility, Species			