

사질토에 대한 ^{60}Co , ^{85}Sr , ^{137}Cs 의 수착유형 분석

박정균[†] · 한필수

한국원자력연구소 환경관리센터
(1996년 7월 5일 접수, 1997년 6월 4일 채택)

Analysis of Sorption Modes of ^{60}Co , ^{85}Sr and ^{137}Cs onto Sandy Soil

Chung-Kyun Park[†] and Pil-Soo Hahn

Korea Atomic Energy Research Institute/Nuclear Environment Management Center,
P.O.Box 105 Daeduk Danji, Taejeon, Korea
(Received 5 July 1996; accepted 4 June 1997)

요 약

사질토에 대한 ^{60}Co , ^{85}Sr , ^{137}Cs 의 수착특성평가 실험을 수행하였다. 수착반응속도에 대해 살펴보고, 가평형상태에서 분배계수값을 측정하여 세 핵종간 차이를 비교평가하였다. 순차적 화학추출법을 도입하여 방사성핵종들이 사질토에 수착하는 주된 유형과 가역성을 정량적으로 평가하였다. 순차적 화학추출법으로서 도입한 공정은 지하수, CaCl_2 , KCl , $\text{KTOX}(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})$ 등이며, 이로써 파악하고자 하는 수착유형은 지하수조건에서 가역적 수착, 이온교환, 철망간산화물과의 결합, 비가역적 고착 등이다. ^{85}Sr 은 주로 매질표면에 가역적인 이온교환반응을 하였다. ^{60}Co 는 이온교환, 철망간산화물과의 결합, 비가역적 고착 등이 비슷한 비율로 나타났다. ^{137}Cs 는 이온교환이 주로 나타나고 비가역적 고착도 상당비율로 나타났다. 세 핵종간 상대적인 이동성 및 가역성은, $^{85}\text{Sr} > ^{60}\text{Co} > ^{137}\text{Cs}$ 순이었다.

Abstract—Sorption characteristics of ^{60}Co , ^{85}Sr and ^{137}Cs onto sandy soil are studied experimentally. Sorption kinetics and distribution coefficients at a quasi-equilibrium are investigated. Sorption strength among 3 species is explained with sorption mechanism and surface complexation concept. A sequential chemical extraction method is introduced to find out sorption modes and reversibility. Chosen reagents for extraction are groundwater, CaCl_2 , KCl , and $\text{KTOX}(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})$. Considered sorption types are reversible sorption in a groundwater condition, ion exchange, association with ferro-manganese oxides, and irreversible fixation. Strontium sorbed onto the sandy soil surface mainly by fast and reversible ion exchange reaction. However, cobalt and cesium ions do not sorb by a simple process. In the case of cobalt, three kinds of sorption types were occurred competitively among ion exchange, association with ferro-manganese oxides and irreversible fixation. The main sorptive binding of cesium was ion exchange reaction, while irreversible fixation was the secondary importance. The order of migration mobility for the three radionuclides was $^{85}\text{Sr} > ^{60}\text{Co} > ^{137}\text{Cs}$ in the sandy soil.

Key words: Sorption, Sequential Chemical Extraction, Ion Exchange, Irreversible Fixation

1. 서 론

오염물질을 지중에 매립 또는 처분하게 되면, 이들이 장기간에 걸쳐 지하수와 접촉함으로써, 지하수에 용해되어, 지하수 흐름을 타고 다시 생태계로 이동한다. 이때 오염물질들은 지하매질과 여러 가지 물리화학적 상호작용을 일으켜, 이동지연효과가 일어난다. 그러므로 오염물질의 이동예측 및 환경영향 평가에 있어서, 지하매질과의 상호작용을 이해하고 이를 정량적으로 평가할 수 있는 방법을 개발해야 한다[1, 2]. 이동을 지연시키는 상호작용으로서, 침전, 수착, 매질 내로의 확산 등이 일어난다. 그 중에서 이 연구에서는 오염물질들 중 금속양이온들의 수착현상을 중심으로 살펴보고자 한다. 여기서 수착(sorption)이란, 용질이 매질에 흡착(adsorption), 흡수(absorption), 이온교환(ion exchange), 비가역적 고착(irreversible fixation)되는 것

등을 통칭한다.

지하매질에 대한 양이온의 수착은 매질내 이차광물에 주로 선택적으로 수착한다고 알려졌다[3]. 이는 이차광물의 표면적이 크고 음전기를 띠어 외부에 있는 양이온과 결합해 전기적 중화를 이루려는 성질이 강하기 때문이다. 이를 좀더 구체적으로 살펴보면, 이차광물의 대부분은 점토질인데 주로 규산염(silicate)층과 금속수산화물(metal hydroxide)로 구성되어 있다. 규산염층은 Si^{4+} 주위로 네 개의 산소 원자가 둘러싼 사면체(tetrahedron)구조다. 간혹 Si^{4+} 대신 Al^{3+} 로 치환되면 Al^{3+} 주위로 6개의 산소나 수산기가 둘러싼 8면체(octahedron)구조가 된다. 지하수 용존 양이온들 중 Si^{4+} 나 Al^{3+} 와 비슷한 반경을 가진 이온들이 이들과 자주 대치되는데, 이보다 낮은 원자가를 가진 치환이온은 음전기를 띠게 되어 외부 양이온과 전기적 평형을 이루려고 한다. 그래서 지하수 중에 있는 양이온들이 쉽게 이들에 끌려

수착된다.

수착메카니즘이나 수착속도는 매질의 광물학적 특징이나 구조, 용질의 특성에 따라 다양한 형태를 보인다. Walton 등은 화강암에 대해 양이온들을 수착실험한 결과, 수착속도가 이중일차가역반응식을 만족한다고 보고하였다[4]. Park 등은 응회암에 대해 수착실험을 한 결과, 스트론튬 이온은 매질외부표면에 주로 이온교환형태로 가역적으로 결합하며, 코발트와 세슘 이온은 매질내로의 확산이 속도 결정단계로 작용하고, 다중수착메카니즘을 가진다고 보고하였다[5]. Skagius 등은 화강암에서 세슘의 수착 실험을 하였는데, 입자내부로 확산이 속도결정단계로 작용한다고 결론짓고 이때 확산계수값을 결정하였다[6].

수착메카니즘을 파악하는 방법으로 분자수준에서 최선의 전자광학적 분석기기를 사용하는 방법뿐만 아니라, 토양이나 암석에 수착된 금속이온들을 적당한 시약을 사용해 선택적으로 추출하는 방법들도 꾸준히 개발되고 있다[4, 7, 8]. 이 방법들을 체계적으로 정리해서 각 시약마다 선택적이고 독립적인 작용을 하도록 공정을 개발한 것을 순차적 화학추출법(sequential chemical extraction method)이라 한다. 이 방법을 사용해, 지하수 중에 용해된 중금속이온들이 토양이나 암석들에 수착하는 유형과 가역성의 정도를 평가할 수 있다. Tessier 등은 금속이온들을 5가지 수착유형으로 구분할 수 있는 화학추출법을 개발하였다[7]. 5가지 유형이란, 지하수조건에서 가역적 수착, 탄산염과의 결합, 철/망간산화물과의 결합, 유기물과의 결합, 비가역적 고착 등이다.

이 연구에서는 사질토에서 알칼리금속류인 ^{137}Cs , 알칼리토류인 ^{85}Sr , 천이금속인 ^{60}Co 의 수착특성에 대해 실험하였다. 수착반응속도와 수착능에 대해 살펴보고, 또 순차적 화학추출법을 도입하여 수착메카니즘을 파악하였다. 특히, K^+ 가 Cs^+ 와 물리화학적으로 비슷한 물성을 가지고 있음에 착안하여, 기존의 개발된 화학추출법에서 KCl 로 추출하는 과정을 추가하였다.

2. 실험

2-1. 실험계 및 실험조건

실험대상 지하매질로서 사질토(sandy soil)를 선택하였다. 시료의 물리화학적 물질 및 광물조성을 Table 1, 2에 실었다. 표준광물분석법으로 측정된 화학조성을 살펴보면, 금속이온과 상호작용이 강한 철산화물은 약 5%, 망간산화물은 0.05%였다. 또 광물조성은 XRD와 편광현미경으로 반정량적으로 분석하였는데, 이차광물인 chlorite가 상당량 존재해 통화가 부분적으로 진행되었음을 알 수 있다. Chlorite는 규산사면체와 알루미늄팔면체가 2:2 격자형으로 구성된 혼층광물로서, 수착에 있어서 1:1형인 kaolinite나 2:1형인 illite특성을 혼합해 가지고 있다. 실험에 사용할 사질토 시료는, 채로 걸러, 직경 1-2 mm짜리 입자들을 사용하였다. 사질토내 수착능이 높은 유기질탄소의 양은 사질토 100g당 18mgC였고, 이 중에서 흙산(humic

Table 1. Chemical composition of the sandy soil

Component	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	K_2O	Na_2O	MnO_2	MgO
%	73.93	11.34	3.80	1.12	0.47	1.72	0.05	0.88
Component	CaO	TiO_2	P_2O_5	H_2O				
%	3.43	0.23	0.06	3.35				

Table 2. Mineral composition of the sandy soil by XRD and microscope

Main	Minor
quartz>plagioclase	k-feldspar>chlorite (Fe rich)

화학공학 제35권 제4호 1997년 8월

Table 3. Composition of the synthetic groundwater

Component	K^+	Na^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{-2}
mg/l	0.84	8.6	1.9	2.0	15.2	6.2	6.2

acid)의 양은 100g당 15mgC였다. 공극률은 0.321, BET비표면적은 $23.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 양이온교환능(CEC)은 $16.5 \text{ meq}/100 \text{ g}$ 이었다. 실험 용액으로서 인공지하수를 사용하였는데, 지하환경과 유사한 조건을 가지도록 Table 3과 같은 조성을 만들었다. 실험전에 매질시료를 이 인공지하수와 한달이상 접촉시켜 매질이 지하수로 포화되도록 하였다. 수착시킬 핵종으로서 원자력발전으로 발생하는 방사성폐기물의 주요구성성분 중 알칼리금속류인 ^{137}Cs , 알칼리토류인 ^{85}Sr , 천이금속인 ^{60}Co 등 세 핵종을 실험용질로 선정하였다. 이들의 농도는 10^{-7} M , 방사선세기는 $1 \mu\text{Ci/cc}$ 수준으로 지하수 주요구성성분에 비해 극히 미량이다.

2-2. 실험방법

먼저 수착실험으로 밀폐유리반응기에 200 ml의 방사성핵종들을 함유한 실험용액을 넣고, 분쇄한 사질토 10 g을 넣어 수착시킨다. 천연 사질토의 성분상 불균일성 및 실험오차를 감안하여, 같은 조건의 실험을 다섯 가지 반응용기에서 병렬로 하였다. 반응용기는 20°C 로 유지시키고, 약하게 진동시켜 원활한 접촉이 이루어지도록 하였다. 일정한 시간간격으로 시료를 채취하고, 농도변화가 거의 없는 가평형에 도달하면 다음단계로 탈착실험을 한다. 탈착은 화학적 치환능이 증가하는 순서로 추출시약을 써서 다음과 같은 절차를 거친다.

- (1) 방사성핵종이 수착된 시료를 꺼내, 방사성핵종을 함유하지 않은 새로운 지하수 용액에 접촉시켜, 탈착되어 나오는 핵종의 농도변화를 관찰한다. 다시 가평형에 도달할 때까지 접촉시킨다.
- (2) 매질시료를 다시 꺼내, 0.5 M CaCl_2 용액 200 ml과 접촉시켜, Ca^{+2} 이온이 수착된 핵종들을 치환시키도록 한다.
- (3) 매질시료를 다시 꺼내, 0.5 M KCl 용액 200 ml과 접촉시켜, K^+ 이온이 수착된 핵종들을 치환시키도록 한다.
- (4) 매질시료를 다시 꺼내, 환원제인 0.1 M $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 와 0.1 M $\text{NH}_2\text{-OH-HCl}$ 의 합성용액(KTOX) 200 ml과 접촉시켜, 철망간산화물(ferromanganese oxides)나 산수소화물(oxyhydroxides)을 분해시켜, 이들에 결합하고 있던 핵종들을 추출한다.
- (5) 시료매질에 잔류하고 있는 방사성핵종의 농도(방사선세기)를 측정한다.

시료의 농도측정을 위해 실험용액에서 시료 1 ml를 취했을 때, 액체시료에 포함되어 있는 미세물질에 수착된 핵종들의 영향을 배제하기 위해, 3000 rpm으로 20분간 원심분리시킨 다음, 상등액 0.5 ml를 취해 3" NaI 검출기로 방사선세기를 측정한다. NaI 검출기는 Tennelec사 제품이며, 이와 연결한 MCA는 Canberra 35"를 사용하였다. 또한 사질토를 반응기에 넣지 않고 공실험을 수행하여 유리용기벽면에 수착되는 핵종들의 영향을 보정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 수착반응속도 및 분배계수 평가

수착량을 나타내는 척도로서 분배계수(K_d)를 사용하였다. 분배계수는 수용액상의 용질의 농도(C)와 매질 단위무게당 수착된 용질(q)의 비로써 정의된다. 즉,

$$K_d = \frac{q}{C} \left[\frac{\text{g/g}}{\text{g/ml}} = \frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]$$

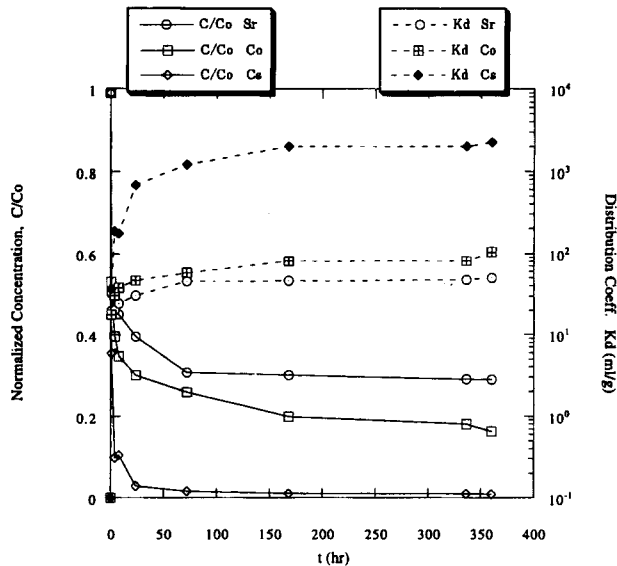


Fig. 1. Changes of concentration and K_d with time onto sandy soil.

시간에 따른 농도변화와 분배계수 변화를 Fig. 1에 실었다. 그림에서 대체로 20시간 이내에 큰 폭으로 농도가 감소하여 대부분의 수착반응이 이때 일어났음을 알 수 있다. 이후에는 농도변화가 아주 작다. 그러나 수착반응은 느리지만 여전히 계속 일어나고 분배계수도 따라서 변화한다. 이때 분배계수의 정의상 잔존용액의 농도가 낮아수록 조그만 농도변화에도 분배계수는 민감하게 변한다. 그래서 수착은 편의상 두 단계로 나누어 해석할 수 있다[9]. 첫단계는 초기 20시간내 큰 폭으로 변하는 부분으로 매질외표면을 중심으로 수착이 빠르게 일어나는 과정이다. 다음단계는 매질공극을 통한 확산이 속도결정단계로 작용하는 느린 과정으로 해석할 수 있다[5]. 세 핵종 중 이 과정을 가장 뚜렷하게 보여주는 것이 코발트인데, 이는 Co^{2+} 의 이온반경이 0.58 Å으로, Sr^{2+} 의 1.2 Å, Cs^{+} 의 1.67 Å 보다 훨씬 작기 때문에, 내부공극 확산통로에서 구조적 방해요인이 적기 때문으로 여겨진다.

수착실험을 수 개월이상 진행하더라도 농도변화는 계속되는데 이에 대한 해석은 두가지이다. 첫째로 매질내부로의 확산이 계속 일어난다는 해석[5, 6]과, 두번째로 매질의 풍화에 따른 수착능의 변화가 주원인이라는 해석이다[3, 9]. 일반 다공성매질에서는 내부반응자리에 수착이 다 되면 평형에 도달해 더 이상 농도변화가 없게 된다. 그러나 지하매질은 물과 접촉함으로써 풍화작용이 서서히 일어날 가능성이 있고, 풍화가 일어나 일차광물이 이차광물로 바뀌면 일반적으로 수착능이 증가한다. 그러므로, 어느 시간수준에서 확산과 풍화작용이 수착에 얼마나 영향을 미치는지 알아야 하나, 지하매질 성분이 복잡하고 반응이 복잡적이어서 파악이 어렵다. 따라서, 사질토를 대상으로 한 실험에서 수착평형에 도달하는 시간을 측정하는 것은 엄밀한 의미에서 불가능에 가깝다. 그래서 수착실험은 세 핵종 모두 임의로 선정한 농도변화를 $\Delta C/\Delta t$ 가 0.001 $\mu\text{Ci}/\text{ml}\cdot\text{hr}$ 이하가 되는 400시간까지 하였다. 이 값은 일주일정도의 시간동안 농도변화를 파악할 수 없는 수준이다.

이때 분배계수값을 Table 4에 정리하였다. Table 4에서 분배계수값의 평균 및 표준편차는 같은 조건에서 행한 다섯개 실험조 결과를 통계처리한 것이다. 세 핵종 모두 표준편차가 큰 편인데, 이는 실험계가 가평형에 가까와 용액의 농도가 묽어질수록 분배계수값이 민감하게 변하기 때문이다. 비록 분배계수는 민감하게 변하더라도 수착량(q [$\mu\text{Ci}/\text{g}$])은 가평형근처에서 변화가 미미하다. 그러므로 K_d 는 역설적으로 실험계가 평형에 도달했는지 파악할 수 있는 좋은 척도가 된다.

다섯조 실험결과에서 최종분배계수값의 차이는 상당히 있었지만,

Table 4. Distribution coefficients for ^{60}Co , ^{85}Sr & ^{137}Cs on the sandy soil

	^{85}Sr		^{60}Co		^{137}Cs	
	$\mu^{1)}$	$\sigma^{2)}$	μ	σ	μ	σ
$K_d(\text{ml}/\text{g})$	49	22	103	37	2224	528
$R_d(\text{ml}/\text{g})^{3)}$	58		198		2353	

¹⁾ μ : Mean of K_d values.

²⁾ σ : Standard deviation of the K_d values.

³⁾ R_d : distribution coefficient in desorption step.

시간에 따른 농도변화나 수착량(q) 변화는 같은 경향을 보여주었다. 그래서 반응속도곡선은 한 가지 실험결과를 선정해 Fig. 1에 실었다. Fig. 1에서 가장 빨리 가평형에 도달하는 것은 Sr이고, 다음으로 Co와 Cs가 서로 비슷한 수준이다.

또, 핵종별로 분배계수값을 비교해 보면, $\text{Cs} > \text{Co} > \text{Sr}$ 의 순서이다. 핵종별로 K_d 값의 차이를 나타내는 요인은, 핵종간의 화학종에 따른 수착반응성의 차이, 지하수 중의 이온들과의 수착경쟁성, 광물에 따른 반응선택성 등이다[3]. 여기에 대한 구체적인 내용은 다음절에서 주로 다루겠지만, 이온들간의 수착경쟁성에 대해 간단히 살펴보자. Table 3의 지하수조성에서 알 수 있듯이, 지하수에는 Ca^{2+} 나 Mg^{2+} 등의 양이온들이 상대적으로 풍부히 존재하므로, 사질토를 지하수에 포화시키는 예비실험단계에서 이들이 먼저 사질토표면에 수착한다. 그후 방사성핵종들은 이들과 경쟁반응을 통해 수착한다. 지하수 중 양이온들간의 수착반응의 경쟁우위성을 평가하기 위한 척도로서 가수분해상수를 이용할 수 있다. 일반적으로 이온교환이 지배적인 수착유형으로 작용할 때, 수착안정성은 가수분해상수 크기에 비례한다. 가수분해상수 크기는 $\text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ 순이다[10]. 그래서, Sr^{2+} 는 Ca^{2+} 를 쉽게 치환 못하나 Co^{2+} 는 Ca^{2+} 를 치환할 수 있다. Fig. 1과 Table 4의 실험결과에서, Sr^{2+} 의 경쟁반응력이 상대적으로 작아서 Sr^{2+} 의 K_d 가 Co^{2+} 의 K_d 보다 작다고 해석할 수 있다. 탈착실험결과를 분석해 보면, 이를 구체적으로 알 수 있다.

3.2. 순차적 화학추출법을 사용한 수착메카니즘 분석

수착메카니즘(sorption mechanism)을 평가하기 위한 순차적 화학추출 실험결과를 Table 5 및 Fig. 2에 실었다. 결과를 보면 핵종별로 수착메카니즘의 차이가 뚜렷하다. 지하수로 탈착시켰을 때, 초기 하루안에 대부분의 탈착이 일어나고 그 이후에는 거의 일어나지 않았다. 400 시간후, Sr은 25 %, Co는 9 %, Cs는 1 % 수준으로 탈착되었는데, 이는 지하수조건에서 가역성, 또는 수착반응의 세기의 정도를 나타낸다. 즉 수착반응의 결합력은 지하수조건에서 $\text{Cs} > \text{Co} > \text{Sr}$ 순이다. Table 4에서, 지하수로 탈착시 탈착분배계수(R_d)가 수착분배계수(K_d) 보다 세 핵종 모두 조금 크다. 만약 R_d 가 K_d 보다 훨씬 크다면, 이 시스템이 탈착이 잘 일어나지 않는 비가역성이 강함을 나타내고, 반대로 R_d 와 K_d 값이 서로 같은 수준이라면, 이 계는 가역적임을 나

Table 5. Percentage of the desorbed for each sequential extraction step

Extraction reagent	Sorption type	Partitioning of the desorbed(%)		
		^{85}Sr	^{60}Co	^{137}Cs
Groundwater	Reversible in SGW	25.6	9.2	0.8
CaCl_2	Ion exchange	61.0	27.6	8.0
KCl	Ion exchange	12.8	17.6	53.7
KTOX	Association with ferromanganese oxide	0.1	21.8	9.2
Remains	Irreversible fixation	0.5	23.8	28.3

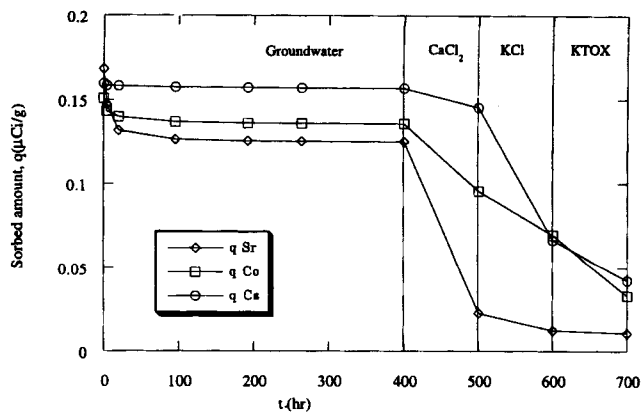


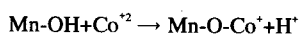
Fig. 2. Remaining sorbed amount of 3 radionuclides for each extraction step.

타낸다. 그러므로 사질토에 대한 수착은 지하수조건에서 상당히 가역적임을 알 수 있다.

스트론튬의 경우, CaCl₂로 탈착시키면 수착된 양의 90%정도가 추출되었고 KCl로 추출하면 거의 대부분이 탈착되었다. 이로 미루어 볼 때, 스트론튬의 주된 수착메카니즘은 이온교환으로 해석할 수 있다. 왜냐하면, 과량의 Ca²⁺와 K⁺이온이 수착되었던 Sr²⁺와 치환되고, Ca²⁺와 K⁺는 이온교환반응으로 매질에 수착하는 것이 알려져 있기 때문이다[4, 7]. 다른 실험자들이 몇 가지 지하매질에서 Sr의 농도에 따른 수착실험을 수행하여 수착등온선을 그린 결과도 대부분이 선형관계로 해석할 수 있었는데 이 또한 이온교환반응이 주된 반응임을 뒷받침한다[3].

코발트의 경우, CaCl₂로 추출하였을 때 약 28%, KCl로 약 18% 탈착되는 것을 합해, 이온교환형태로 수착하는 것이 약 46%정도다. 또, KTOX용액으로 사질토를 녹이면, 수착되었던 핵종들의 22% 정도가 추출되었다. 환원제로 작용하는 KTOX용액 성분 중 K₂C₂O₈는 철산화물을, NH₂OH-HCl은 망간산화물의 구조를 비교적 선택적으로 분해시켜, 여기에 결합했던 핵종들을 추출한다. 그러나 선택적 분해 능력이 원하는 수준에 미치지 못해, 이 실험에서는 혼합용액으로 사용하였다. KTOX로 추출한 Co²⁺의 양이 다른 핵종에 비해 훨씬 높는데, 이는 Co²⁺가 철망간산화물과 선택적으로 결합하는 증거가 된다. 이 실험에서는 철과 망간산화물간에 구별을 하지 않았지만, Means의 연구결과에 의하면[10], Co²⁺는 망간산화물에 가장 강하게 결합하고, 철산화물에는 그 다음으로 결합력이 세다. 그가 측정한 자료에 의하면, 망간산화물의 표면적은 100 m²/g 이상, 표면전하는 100 μC/cm² 이상이고, CEC는 1.5 eq/100 g으로 다른 매질에 비해 상당히 큰 값들로서, 수착능이 극히 높을 것이 예측된다. 그러므로 실험매질인 사질토에서 망간산화물의 조성비가 0.05%로 철산화물의 조성비 5%보다 훨씬 작지만 전체 Co²⁺수착량에는 훨씬 더 크게 작용한다.

Co²⁺의 수착메카니즘평가에 있어서 또 한 가지 중요한 사실은 일반적으로 다른 양이온들의 경우, pH가 증가함에 따라 표면음전하와 정전기적 인력이 증가하여 수착량이 증가하는데, Co²⁺가 망간산화물과 접촉하는 경우에는 표면전하가 0에서도 수착이 계속 일어난다. 이는 Co²⁺ 수착이 단순한 정전기적 인력에 의한 결합보다는 다른 표면효과가 존재함을 암시한다. 여기서 정전기적 인력에 의한 결합을 대표하는 주반응은 이온교환이다. 즉, Co²⁺는 매질표면에 공유결합하고 있는 수소원자를 떼어내고 이 자리에 결합할 수 있다. Murray는 Co²⁺와 망간산화물과의 반응식을 다음과 같이 표현했다[12].



이들 핵종간 수착가역성의 차이는 표면복합반응모델(surface complexation model)의 일종인 삼중층(triple layer)모델로 설명할 수 있다[16]. 이 모델에서 매질표면주위의 공간을 임의로 삼등분하여 안쪽부터 α, β, δ층이라고 칭한다. α층은 매질표면과 용액간의 경계면으로 H⁺, H₂⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ 같은 전이금속류들이 공유결합으로 강하게 수착한다. 이들 양이온들은 지하수의 이온세기에 영향을 거의 받지 않고 수착한다. 즉 Co²⁺는 지하수 중의 대부분 다른 양이온들보다 결합력이 세므로, 이들 이온들의 영향을 거의 받지 않고 수착할 수 있다. 그 다음인 β층은 Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 같이 약하게 수착하는 양이온들이 모이며, 공유결합을 하지 못하고 정전기적 힘에 영향을 받는다. 즉, β층에서 수착하는 핵종들은 α층에 수착하는 핵종들보다 결합력이 약해서 지하수 조성이나 조건변화에 민감하게 반응한다. 이로써 Sr²⁺이 Co²⁺보다 수착반응력이 약하고 분배계수값이 작으며 쉽게 탈착되는 것이 설명된다.

세슘은 지하수조건에서 거의 탈착하지 않고, CaCl₂로 탈착시켰을 때도 8%정도 탈착되어 세 핵종 중 수착결합력이 가장 센 것으로 나타났다. 한편 KCl로 탈착시켰을 때, 수착된 양의 50% 이상이 탈착되었는데, 이는 K⁺가 Cs⁺와 같은 알칼리금속류로서 구조와 전하가 유사해 Cs⁺를 쉽게 치환시키기 때문이다. Oscarson은 세슘이 점토의 격자층간에 주로 고착된다고 보았는데[14], K⁺는 수화반경이 2.5 Å로 Cs⁺의 2.35 Å와 비슷하여 이 격자층간에 확산해 들어갈 수 있으나, Ca²⁺나 Mg²⁺같이 수화된 핵종들은 반경이 6.1 Å, 6.85 Å로 그 크기로 인해 제한된다. KTOX용액으로 추출한 결과, 9%정도가 철망간 산화물과 결합되었음을 보여주었다. 최종적으로 28%정도가 치환되지 않고 잔류해, 비가역적으로 고착되었다. 이는 Cs⁺가 광물내 부격자에 완전히 결합되어, 이 구조를 깨뜨리지 않는 한 탈착되지 않을 것으로 해석된다.

이상의 실험결과를 종합해 볼 때, Cs가 결합하는 매질표면자리를 세 가지 유형으로 나눌 수 있다. 첫째로, 광물외부표면에 있는 수착자리로 지하수로 탈착시킬 때 용해되어 나오는 부분이다. 이 유형은 비선택적으로 수착하며, 더 강한 표면전하밀도를 가진 양이온으로 대체가능하다. 적층구조를 갖지 않는 kaolinite같은 점토광물에 많이 존재하므로 2-1절에서 언급한대로 chlorite광물내 1:1형 격자층에 많이 분포해 있을 것으로 간주된다. 둘째로, 격자층간(interlayer) 가장자리에 있는 수착자리로 K⁺, NH₄⁺같이 Cs⁺와 비슷한 크기와 전하를 가진 이온들에 의해서만 치환되는 유형으로, KCl로 추출할 때 탈착되는 성분이다. Illite같은 mica 계열광물에서 10 Å 간격을 갖는 층간 가장자리에서 이런 유형의 수착이 많이 일어나므로, 이 또한 2-1절에서 언급한대로, chlorite내 2:1형 격자층에서 주로 일어나는 것으로 해석된다. 셋째로, 비가역적으로 고착되어 있는 부분으로, 이는 붕괴되거나 비평형성 점토광물의 내부격자층에 수착된 것으로 이해되는데, 이 자리는 어떤 양이온으로도 쉽게 교환되지 않기 때문이다. 이 형태는 수착된 핵종이 완전히 광물구성성분이 된 형태이므로 비가역적 고착이다.

이상으로 수착메카니즘을 분석해 볼 때, 지하수조건에서 탈착되는 유형뿐만 아니라 이온교환형태로 지하수에 용존되어 있는 양이온들과 상당비율 교환가능하므로 가역성이 높다. 철망간산화물과의 결합은 강한 환원제를 사용해야만 추출되는 형태이므로 자연조건에서는 비가역적이다. 또 광물내부 격자에 고착된 형태는 광물화되어 완전히 비가역적이다. 그러므로 자연조건에서 이동성은 지하수조건에서 탈착>이온교환>철망간산화물과의 결합>비가역적 고착 순이다.

4. 결 론

사질토에 대한 양이온들의 수착반응은 크게 두 단계로 나눌 수 있

었다. 첫 단계에서 매질외부표면에서 대부분의 수착이 상대적으로 빠른 속도로 일어나고, 둘째 단계에서는 매질내 공극을 통한 확산과정이 속도결정단계로 작용하며 내부수착이 느리게 일어났다. 세 핵종들의 수착유형들은 서로 상당히 다르게 나타났다. 스트론튬은 매질표면에 상대적으로 빠르고 가역적인 이온교환반응을 하였다. 그러므로 지하수 중 Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} 등의 이온함량이 높은 경우에, Sr^{2+} 는 매질과 강한 수착을 하지 못하고 쉽게 이동할 수 있다.

코발트와 세슘은 강한 결합력과 다중수착메커니즘을 보여주었다. 코발트의 수착유형은 이온교환, 철망간산화물과의 결합, 비가역적인 고착 등이 비슷한 비율로 나타났다. 매질성분 중 철산화물, 특히 망간산화물 함량이 높은 경우, Co^{2+} 는 매질과 강한 수착을 해서 이동지연효과가 커질 것으로 예측된다. 또, Cs^+ 는 매질내부격자에 비가역적으로 고착하는 비율이 높아 세 핵종 중 비가역적 수착성이 가장 크다. 세슘은 이온교환이 주된 수착유형이었으며, 비가역적 고착도 상당비율 일어났다. 그러므로 세 핵종간의 상대적인 수착반응의 가역성 및 이동성은 $^{85}\text{Sr} > ^{60}\text{Co} > ^{137}\text{Cs}$ 순이었다.

참고문헌

1. Park, C. K., Keum, D. K. and Hahn, P. S.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **12**(40), 428(1995).
2. Choi, H. J. and Lee, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 229(1988).
3. Anderson, K.: "Transport of Radionuclides in Water/Mineral Systems", Chalmers Univ. of Tech. (1983).
4. Walton, F. W., Melnyk, T. W., Ross, J. and Skeet, A.: "Radionuclide Sorption Mechanisms and Rates on Granitic Rock", *ACS symposium Series*, **246**, 46(1984).
5. Park, C. K., Woo, S. I., Tanaka, T. and Kamiyama, H.: *J. of Nucl. Sci. & Tech.*, **29**, 176(1992).
6. Skagius, K., Svedberg, G. and Neretnieks, I.: *Nuclear Technology*, **59**, 302(1982).
7. Tessier, A., Campell, P. and Bisson, M.: *Analytical Chemistry*, **51**, 844(1979).
8. Park, C. K., Hahn, P. S. and Park, H. H.: *J. of Korean Nucl. Soc.*, **26**, 461(1994).
9. Torstenfelt, T., Andersson, K. and Allard, B.: *Chemical Geology*, **36**, 123(1982).
10. Stumm, W. and Morgan, J.: "Aquatic Chemistry", second edition, Wiley Interscience, 328(1981).
11. Means, J., Crerar, D. and Borcsil, M.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1763(1978).
12. Murray, J.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39**, 505(1975).
13. Serne, R.: "Conceptual Adsorption Models and Open Issues Pertaining to Performance Assessment", NEA Workshop, Interlaken, Oct.(1991).
14. Oscarson, D., Watson, R. and Miller, H.: *Applied Clay Sci.*, **2**, 29(1987).
15. Evans, D., Alberts, J. and Clark, R.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 1041(1983).