

일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 수용액상에서의 유로퓸과 토륨의 흡착특성

이덕권 · 김희택 · 강문자*† · 한필수* · 전관식*

한양대학교 화학공학과

*한국원자력연구소

(2000년 5월 12일 접수, 2000년 8월 1일 채택)

Adsorption Characteristics of Eu and Th on Illite and Montmorillonite in Aqueous Solution

Duck Kueon Lee, Hee Taik Kim, Mun Ja Kang*†, Pil Soo Hahn* and Kwan Sik Chun*

Department of Chemical Engineering, Hanyang University

*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 12 May 2000; accepted 1 August 2000)

요 약

점토광물인 일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 수용액상에서의 유로퓸과 토륨의 흡착특성을 회분식 실험을 통해서 살펴 보았다. 유로퓸의 흡착특성은 pH 6이하에서는 pH변화에 무관하며 Ca^{2+} 의 영향을 많이 받아 이온교환 과정으로 해석할 수 있다. 그리고 pH 6과 8사이에서는 흡착량이 급격히 증가하는 pH모서리가 관찰되며 pH 8이상에서는 흡착량이 95% 이상이었다. 이는 Eu^{3+} 나 유로퓸 탄산착물과 광물과의 표면착물 반응에 의한 것으로 생각된다. 토륨의 흡착특성은 pH 3과 5 사이에서 흡착량이 급격히 증가하여 pH 5이상에서는 99%이상의 흡착량을 보였다. 이는 주로 Th^{4+} 나 토륨 수산화물의 표면착물 반응에 기인한다. 두 광물에 대한 유로퓸과 토륨의 흡착은 Langmuir 흡착등온선으로 나타낼 수 있었으며 흡착등온선으로부터 구한 최대흡착량은 일라이트의 경우 유로퓸과 토륨이 각각 32와 109 meq/100 g이었고 몬모릴로나이트의 경우 각각 95와 128 meq/100 g이었다. 그리고 MINTEQA2코드로 계산한 수용액상에서의 유로퓸 화학종은 Eu^{3+} , EuOH^{2+} , EuCO_3^+ , $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ 이었고 토륨의 화학종은 Th^{4+} , $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^+$, $\text{Th}(\text{OH})_4$ 이었다.

Abstract – The adsorption characteristics of europium and thorium on clay minerals such as illite and montmorillonite were investigated by batch experiments. The adsorbed amount of Eu was constant as a function of pH and much affected by a Ca^{2+} ion at pH below 6. This means the Eu adsorption at low pH is described by ion-exchange reaction. The adsorbed amount was increased rapidly in the range of pH 6-8, which corresponds to pH edge. The adsorbed Eu was more than 95% of total Eu at pH above 8. The Eu adsorption at high pH is caused by the surface complexation reaction between Eu^{3+} or europium carbonates and minerals. The adsorbed amount of Th was sharply increased in the range of pH 3-5. Th adsorbed Th was more than 99% of total Th at pH above 5. The Th adsorption is mainly due to the surface complexation of Th^{4+} or thorium hydroxides. The adsorption characteristics of Eu and Th on illite and montmorillonite is represented by Langmuir adsorption isotherm. The maximum adsorbed amount of Eu and Th on illite, resulted from adsorption isotherm, is 32 and 109 meq/100 g, respectively. The maximum amount of Eu and Th on montmorillonite is 95 and 128 meq/100 g, respectively. The Eu-species calculated by MINTEQA2 are Eu^{3+} , EuOH^{2+} , EuCO_3^+ and $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$. The Th exists in the species of Th^{4+} , $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ and $\text{Th}(\text{OH})_4$ in the aqueous phase.

Key words: Europium, Thorium, Illite, Montmorillonite, Adsorption

1. 서 론

산업 및 방사성 폐기물과 같은 유해성 물질은 소각, 고화 등의 처리 과정을 거쳐 최종적으로 지하에 처분하게 된다. 이들 폐기물은 지하환경에 저장되어 격리되고 있지만 지하수와의 접촉에 의하여 용해되어 이동하고 궁극적으로는 생태계로 유출될 가능성이 있다. 그러므로 지하매질에서의 중금속이나 방사성 핵종의 거동에 대한 연구가 중요하다.

지하매질을 구성하는 광물이나 암석의 흡착현상은 금속이온의 이동을 지연시키는데 있어서 매우 중요한 과정이다. 특히 원자력 발전소에서 사용된 핵연료에는 악티늄족 핵종이 다량 함유되어 있는데, 이들은 반감기가 수백, 수십만년으로 매우 길며 화학적 특성도 복잡하여 많은 연구의 대상이 되고 있다. 따라서 이들을 처분했을 때 안전성을 확보하기 위해서 이들의 화학적 거동뿐만 아니라 광물이나 암석과의 흡착특성도 연구되어야 한다[1].

유로퓸(Eu)과 토륨(Th)은 우라늄의 핵분열 과정에서 생성되는 방사성 핵종이며 다른 악티늄족 핵종들의 유사체(analogue)로 사용되는 원소이다.

*E-mail: munkang@kaeri.re.kr

유로퓸은 란타늄 원소로 아메리슘(Am)과 화학종 거동이 비슷하여 아메리슘의 유사체로 사용되는데 독성을 띠고 있다. 토륨은 악티늄 원소로 플루토늄(IV)과 화학적 특성이 유사하다고 알려져 있다[2]. 지하매질은 다양한 광물로 구성되어 있으며, 많은 양을 차지하는 조암광물보다 이들이 풍화되어 생성되는 산화물이나 점토광물이 비록 양은 적지만 큰 흡착능을 가진다. 따라서 이들 산화물과 점토광물에 의한 방사성 핵종 및 금속의 흡착특성이 연구되어져 왔다[3, 4]. 그러나 2-1형(bi-uni type) 점토광물에 대한 악티늄과 란타늄 원소의 흡착에 대한 연구는 많지 않은 실정이다. 일라이트(illite)와 몬모릴로나이트(montmorillonite)는 대표적인 점토광물로서 사면체구조의 실리카층(silica sheet) 2개와 팔면체구조의 깁사이트층(gibbsite sheet) 1개로 구성된 2-1형태의 판상 구조로 이루어져 있다[5, 6]. 이들 층을 구성하는 Si와 Al이 각각 Al과 Mg로 동형치환(isomorphous substitution)되면 음전하를 띠게 되고 이들 음전하에 해당되는 양이온이 층과 층사이에 존재한다. 층간에 존재하는 양이온은 다른 양이온에 의해 이온교환 반응(ion-exchange reaction)이 가능하다. 결정 모서리(crystallite edge)에는 Si와 Al과 결합된 산소기와 수산화기들이 존재하게 되는데, 이들에 의해서도 표면착물 반응(surface complexation)을 통하여 양이온들이 흡착된다[7-9]. 그리고 일라이트는 흡착능은 비교적 낮으나 팽윤성은 작고 몬모릴로나이트는 양이온 교환능이 높으며 팽윤성이 크다고 알려져 있다[6].

본 연구에서는 란타늄의 대표적인 원소인 Eu^{3+} 와 악티늄 원소인 Th^{4+} 으로 점토 광물인 일라이트와 몬모릴로나이트와의 흡착반응을 회분식 실험을 통해 살펴보고 흡착특성을 해석해 보고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용된 일라이트와 몬모릴로나이트는 미국의 Source Clay Mineral Repository에서 공급된 것이다. 일라이트는 미국 몬타나주의 Silver Hill이 산지이며 양이온교환능(Cation Exchange Capacity)은 15 meq/100 g이고, 몬모릴로나이트는 미국 와이오밍주의 Crook County가 산지이며 양이온교환능은 89 meq/100 g이다. 시료의 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다[10, 11]. Eu^{3+} 와 Th^{4+} 용액은 Merck사에서 제공된 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)와 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%)으로 1×10^{-2} M 모액(stock solution)을 각각 만든 후 희석하여 사용하였다. 그리고 용액의 pH조절은 HClO_4 와 NaOH 용액으로 하였으며 이온강도를 조절하기 위해서는 Junsei Chemical사의 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%)와 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%)를 사용하였다.

2-2. 실험방법

흡착실험은 실온의 대기조건에서 회분식으로 실시하였는데, Eu^{3+} 와 Th^{4+} 용액에 광물을 첨가한 후 현탁액을 일정시간 동안 진동하여 반응시켰다. 흡착시간에 따른 실험은 Eu^{3+} 와 Th^{4+} 의 농도를 1×10^{-4} M로 하고 이온강도는 0.01 M NaClO_4 인 조건에서 광물과 용액의 비를 5 g/L로 반응시켰고 7일 동안 주기적으로 시료를 채취하였다. pH변화 실험의 경우는 Eu^{3+} 와 Th^{4+} 용액의 농도가 1×10^{-4} M이 되게 하고 이온강도는 NaClO_4 또는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 로 각각 0.1, 0.01, 0.001 M이 되도록 조절하며 pH는 3에서 9사이로 변화시켰다. 이때 광물과 용액의 비는 1 g/L이고 흡착시간은 3일로 하였다. 농도를 변화시킨 흡착등온선 실험은 이온강도가 0.01 M NaClO_4 인 조건에서 Eu^{3+} 와 Th^{4+} 의 농도를 1×10^{-6}

과 1×10^{-2} M사이로 변화시켜 실시하였다. 평형에 도달한 용액과 광물의 현탁액에서 일정량을 시료채취하여 $0.45 \mu\text{m}$ 셀룰로오즈 아세테이트 재질의 필터(Coming 21053-25)를 사용하여 광물과 용액을 분리하였고 분리된 상정액의 Eu^{3+} 와 Th^{4+} 의 농도는 ICP-AES(ICPS-1000III, Shimadzu)와 ICP-MS(PQ3, VG Elemental)를 이용하여 분석하였다. 광물에 흡착된 Eu^{3+} 와 Th^{4+} 의 농도는 반응전 용액의 농도에서 반응 후 용액에 남아 있는 농도의 차이로 계산하였다. 반응 전후 용액의 pH는 combined 유리전극(Metrohm 6.0233.100)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 유로퓸의 흡착

유로퓸용액에 일라이트나 몬모릴로나이트를 첨가한 후 흡착반응의 진행정도를 시간경과에 따른 용액 중에 남아 있는 Eu^{3+} 의 농도로 확인한 결과 6시간 이후에는 농도가 일정하게 됨을 알 수 있었다. 이들 결과를 Fig. 1에 나타내었는데 일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 유로퓸의 흡착반응은 모두 1일이 경과하면 평형에 충분히 도달함을 알 수 있다. 이때 흡착된 유로퓸은 일라이트의 경우는 총 유로퓸의 98% 정도이었고 몬모릴로나이트의 경우는 99.9%이었다. 1×10^{-4} M Eu^{3+} 용액의 pH는 5.9와 5.2사이의 값이었으나 일라이트를 첨가한 후 pH는 점차 증가하여 7.3과 7.8사이의 값이었고 몬모릴로나이트를 첨가한 후 pH는 8.1-8.3에 도달하였다. 그리고 고체인 일라이트 또는 몬모릴로나이트와 Eu^{3+} 용액의 비를 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25 g/L로 변화시켜 흡착실험을 실시한 결과, 일라이트의 경우는 고체와 용액의 비가 2.5 이상이면 흡착된 유로퓸이 총 유로퓸의 98% 이상이 되었다. 몬모릴로나이트의 경우는 고체와 용액의 비가 0.5로 가장 낮은 경우도 흡착된 유로퓸이 99.5%가 되었다. 이들 결과로부터 고체와 용액의 비가 2.5 g/L 이상이면 흡착후 용액의 유로퓸 농도가 매우 낮기 때문에 흡착량 계산시 오차가 크게 발생하여 2.5 g/L 보다 낮은 조건이 바람직하며 흡착시간은 1일이면 충분히 평형에 도달함을 알 수 있었다.

일반적으로 pH는 수용액과 광물계면에서의 흡착거동에 중요한 영향을 미치는데 이는 2가지 방법으로 설명될 수 있다. 첫째로 수용액에

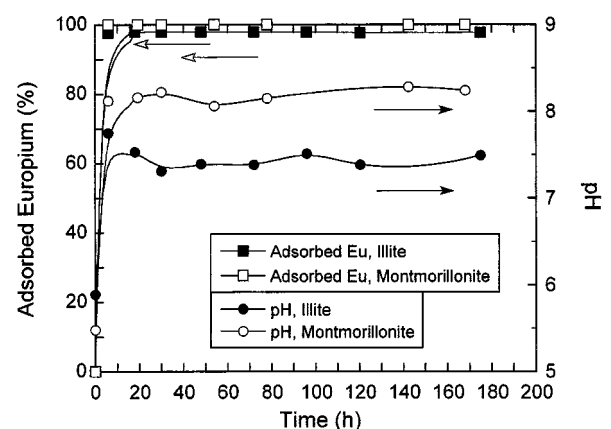


Fig. 1. The change of adsorbed Eu and pH as a function of time in the Eu adsorption.

(Eu^{3+} conc.= 1.00×10^{-4} M, weights of illite and montmorillonite =5.0 g/L, initial pH=5.9, ionic strength=0.01 M NaClO_4)

Table 1. Chemical compositions of illite and montmorillonite[10, 11]

Component (%)	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O^+	H_2O^-
Illite	55.1	22.0	0.63	5.28	1.34	2.80	0.02	0.08	8.04	6.4	1.0
Montmorillonite	62.3	23.5	-	3.35	0.37	1.95	0.31	0.40	0.03	6.45	7.81

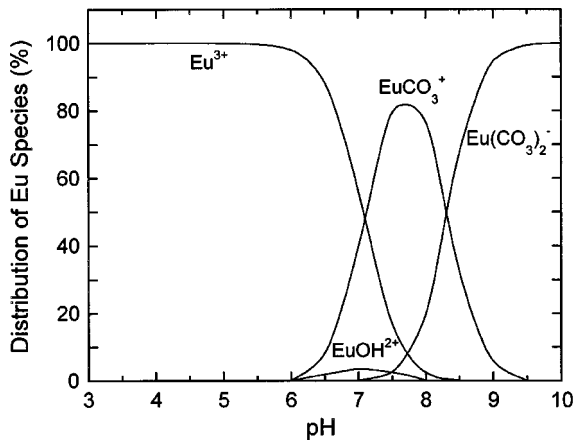


Fig. 2. Calculated distribution of Eu-species in the aqueous phase equilibrated with atmospheric CO₂.

Table 2. Stability constants used for modeling of Eu-species[15]

Reactions	log K
$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{EuOH}^{2+} + \text{H}^+$	-7.8
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Eu}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-16.4
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Eu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-25.2
$\text{Eu}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{EuCO}_3^+$	7.9
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$	12.9

존재하는 금속은 pH가 변함에 따라 용액중의 수산화이온이나 탄산이온 등과 착물을 형성하기도 한다. 즉 용액의 pH에 따라 금속의 화학종이 바뀌게 되고 이에 따라 이들의 반응성도 변화하여 광물표면과 결합하는 양상인 흡착특성이 다르게 나타난다. 유로퓸의 경우는 대기조건이며 pH 6 이하의 수용액에서는 가장 안정한 형태인 Eu^{3+} 이온으로 주로 존재하며 pH변화에 따라 수산화 착물이나 탄산 착물이 형성되는데, 평형상태에서 용액에 녹아 있는 유로퓸의 화학종을 모델링하면 대부분 pH 6에서 EuOH^{2+} 와 EuCO_3^+ 가 생성되기 시작하고 pH 8이상에서 $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ 가 안정하다고 보고되고 있다[12, 13]. 본 연구에서도 환경시스템에 대한 지하학적 평가 코드인 MINTEQA2 프로그램[14]을 사용하여 pH변화에 따른 유로퓸의 화학종 분포를 계산해 보았고 이들 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 pH 3-10범위에서 CO₂가 존재하는 대기조건을 가정하였고 입력에 사용한 수산화착물과 탄산착물에 대한 안정도상수는 Table 2에 나타내었다[15]. 이들 결과는 이미 설명한 문헌의 결과[12, 13]와 유사하였다. 즉, 유로퓸은 pH 약 6이하에서는 Eu^{3+} 으로만 존재하지만 pH가 증가함에 따라 EuOH^{2+} , EuCO_3^+ , $\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^-$ 와 같은 착물로 존재함을 알 수 있다. 그리고 둘째로는 용액중의 수소이온농도에 따라 광물 표면의 작용기의 전하가 달라지게 되는데 이것에 의해 흡착특성이 크게 달라진다[7, 16]. 특히 2-1 점토광물인 일라이트와 몬모릴로나이트는 층과 층사이의 영구적인 전하를 띤 이온교환 부분에서 주로 반응이 일어나지만 결정 모서리에 부분적으로 노출된 Al과 Si가 수화되어 형성된 aluminol(AlOH)과 silanol(SiOH) 그룹이 흡착반응에 크게 기여한다고 알려져 왔다. 이들 수산화그룹에 의한 양이온 흡착은 표면착물을 형성하는 반응이다[17, 18].

다양한 이온강도 조건에서 pH변화에 따른 유로퓸의 흡착정도를 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3은 일라이트에 대한 흡착실험 결과로 pH 6 이하에서 일라이트에 흡착된 유로퓸이 총 유로퓸의 40%이하였고 pH 8이상에서 95% 이상이 흡착되었다. 그리고 pH 6과 8사이에서는 흡착된 유로퓸의 양이 pH가 증가함에 따라 급격히 증가하는 pH모서리(pH edge)를 보여주고 있다. 몬모릴로나이트에 대한 흡착특성은 Fig. 4에서

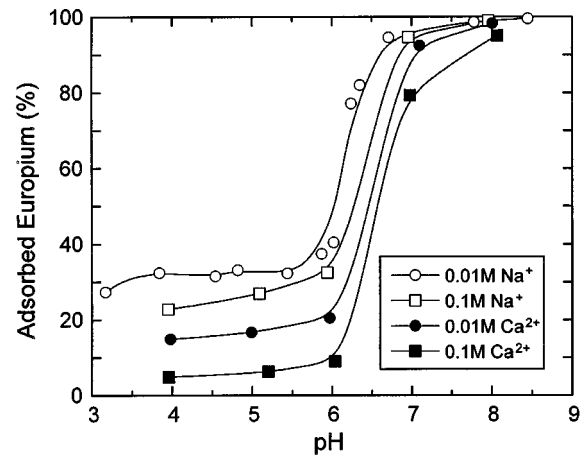


Fig. 3. The adsorbed Eu on illite as a function of pH at different ionic strength.

(Eu^{3+} conc. = 1.00×10^{-4} M, weight of illite = 1.0 g/L)

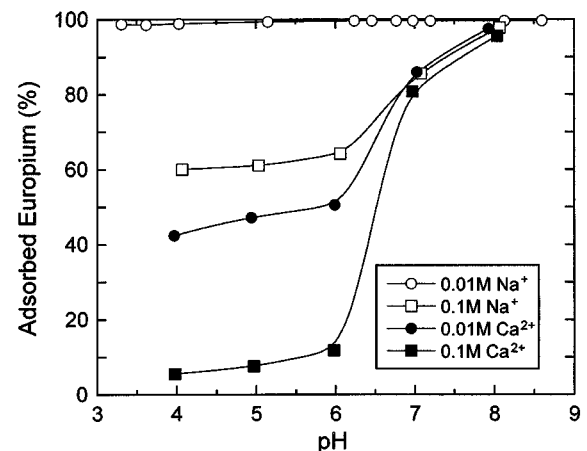


Fig. 4. The adsorbed Eu on montmorillonite as a function of pH at different ionic strength.

(Eu^{3+} conc. = 1.00×10^{-4} M, weight of montmorillonite = 1.0 g/L)

보는 바와 같은데, pH 6이하에서는 60%정도가 흡착되고 pH 6과 8 사이에서는 흡착량이 증가하며 pH 8이상에서는 유로퓸의 95% 이상이 흡착된다. 몬모릴로나이트에서도 pH 6과 8사이에서 pH 모서리가 관찰된다. 그리고 이들 pH모서리는 용액의 이온강도가 높아질수록 뚜렷하게 나타남을 알 수 있었다. 일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 유로퓸의 흡착시 Na^+ 와 Ca^{2+} 이온의 영향을 Fig. 3과 4에서 비교해 보면, Na^+ 이온으로 이온강도를 조절한 경우보다 Ca^{2+} 이온으로 조절한 경우 흡착된 유로퓸의 양이 적음을 알 수 있다. 그리고 Na^+ 와 Ca^{2+} 이온의 경우 모두 농도가 높은 경우가 흡착된 유로퓸이 적음을 알 수 있다. 유로퓸의 흡착량이 적어지는 것은 pH 6이하에서 뚜렷하게 나타나고 일라이트보다는 몬모릴로나이트가 훨씬 크게 영향을 받음을 알 수 있다.

점토광물에서는 이온교환 부분과 SiOH 와 AlOH 형태의 모서리 부분(edge site)이 서로 다른 메카니즘으로 흡착반응이 진행되는 것으로 알려져 왔다[8]. Fig. 3과 4의 흡착결과에서도 볼 수 있듯이 pH모서리 이하의 pH영역에서는 흡착량은 pH변화에 무관하게 일정하며 다른 양이온의 영향을 받음을 알 수 있다. 그리고 같은 농도의 Na^+ 보다 Ca^{2+} 가 존재할 때 흡착량이 감소하므로 유로퓸의 흡착은 정전기적 인력과 관계 있음을 보여 준다. 즉 낮은 pH에서 점토광물에 대한 유로퓸의 수착은 층간의 이온교환 반응에 의해 일어남을 알 수 있고 이때 흡착

량은 비교적 적다[19]. 이는 층간에 이미 존재하는 양이온이 Eu^{3+} 로 교환되는 것으로 용액중의 Na^+ 나 Ca^{2+} 등의 다른 양이온들과 서로 경쟁적으로 반응을 일으켜 Eu^{3+} 의 흡착을 방해하는 것으로 생각된다. 그리고 용액의 pH가 증가하면서 점토광물의 모서리 부분의 작용기들은 음전하를 띠게 되고 이들 음전하의 표면과 유로폼 화학종과의 표면 착물을 형성하는데, pH 6-7 사이에서의 급격한 흡착량의 증가는 유로폼 화학종과 이들 표면 작용기의 착물반응에 기인한 것으로 보인다[19]. 한편, Fig. 2에서는 Eu^{3+} 가 유로폼 탄산착물로 변화하는 pH범위가 6과 7사이임을 볼 수 있는데 이는 유로폼 흡착의 급격한 증가와 일치하고 있다. 이들 사실로부터 낮은 pH에서 이온교환에 참여하는 화학종은 Eu^{3+} 임을 알 수 있다. 그리고 높은 pH에서는 Eu^{3+} 나 유로폼 탄산착물이 표면착물반응에 의해 흡착됨을 알 수 있다. 그러나 다른 연구 결과에서는 용액중의 유로폼은 pH가 증가함에 따라 침전이 된다는 사실이 확인되었는데, pH 6.2이상에서는 $\text{EuOHCO}_3(\text{s})$ 가 생성된다는 보고[20]가 있었고 pH 7.0이상에서의 침전은 $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ 로 추측한 보고[21]도 있었다. Fig. 3에서 볼 수 있는 pH 6이상에서의 급격한 흡착량의 증가는 유로폼의 침전에 의한 것일 가능성도 있다.

일라이트와 몬모릴로나이트의 농도를 일정하게 하고 Eu^{3+} 의 농도를 변화시키면서 실시한 실험결과를 평형상태에서 용액에 존재하는 Eu^{3+} 농도에 대한 광물에 흡착된 Eu^{3+} 농도로 Fig. 5에 나타내었다. 이때 유로폼 용액의 pH는 5.5와 9.3사이의 값이었다. 그림을 살펴보면 유로폼의 농도가 낮은 경우는 용액의 평형농도가 증가할수록 흡착된 농도가 기울기 1의 직선형태(unit log slope)로 증가하다가 유로폼농도가 높은 경우는 흡착된 농도가 기울기 0의 일정한 값(zero slope)으로 뒀을 알 수 있다. 이들 결과는 Langmuir 형태의 흡착등온선으로 설명될 수 있다[22]. 그리고 몬모릴로나이트와는 달리 일라이트의 경우는 높은 유로폼농도에서 기울기 0의 직선에서 벗어나 흡착된 농도가 약간 증가함을 보여주고 있다. 이는 유로폼 용액의 농도가 높을 때 용액의 pH가 상대적으로 낮아져 이온교환 반응이 일부 기여하는 것으로 설명될 수 있다. 그리고 유로폼의 농도가 높은 범위에서는 침전이 일어날 가능성이 있는데, 이러한 사실은 기울기 0의 영역이후에서 흡착된 농도가 급격히 증가하는 사실로부터 확인할 수 있는데[22], Fig. 5에서는 표면에 침전이 일어난 것으로 확인되지 않았다. 일라이트의 경우 흡착된 Eu^{3+} 의 최대농도는 $9.2 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 이고 몬모릴로나이트의 경우 흡착된 Eu^{3+} 의 최대농도는 $3.3 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 이었다. 이들 결과를 Lagmuir 흡착등온선 형태로 Fig. 6에 나타내었다. Langmuir 식은

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{kX_m} + \frac{1}{X_m}C$$

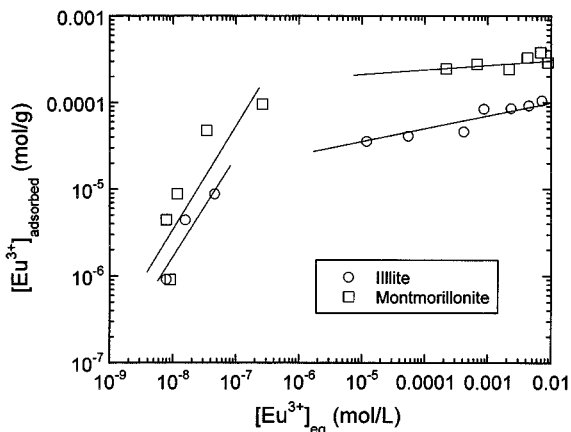


Fig. 5. The adsorbed Eu concentration as a function of equilibrium Eu concentration at 1.0 g/L of illite and montmorillonite.

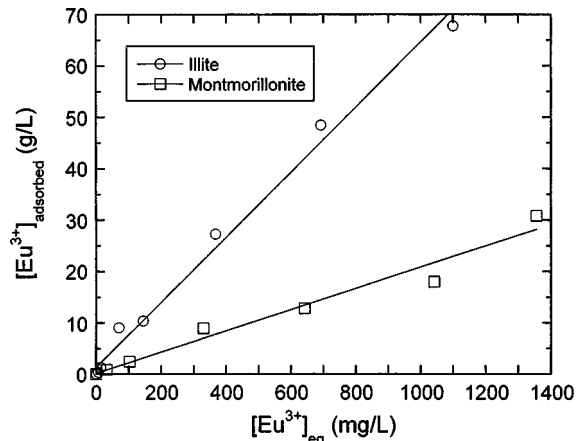


Fig. 6. Langmuir adsorption isotherm of Eu adsorption on illite and montmorillonite.

로 나타낼 수 있는데, 여기서 C는 평형상태의 용액에서 Eu^{3+} 의 농도 (mg/L)이고 X는 흡착제 1 g당 흡착된 Eu^{3+} 의 양(mg/g)이며 X_m 은 흡착제에 흡착된 Eu^{3+} 의 최대량(mg/g)이고 k는 결합에너지에 관계된 상수이다[23]. Fig. 6에 나타낸 실험값으로부터 일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 유로폼의 흡착은 Langmuir 흡착등온선에 잘 만족함을 알 수 있고, 결정된 상수는 일라이트 경우에 $k=0.05$, 상관계수(r^2)=0.995이고 몬모릴로나이트 경우에 $k=0.17$, 상관계수(r^2)=0.988이다. Fig. 6에서 선형 기울기의 역수로부터 최대 흡착량을 구할 수 있는데 일라이트 경우는 16 mg/g이었고 몬모릴로나이트는 48 mg/g이었다.

3-2. 토륨의 흡착

일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 토륨의 흡착이 진행되는 것을 살펴보기 위해 흡착시간에 따른 흡착된 토륨의 양으로 Fig. 7에 나타내었다. 반응 3시간 후에 시료채취를 하였는데 이때 일라이트와 몬모릴로나이트에 흡착된 토륨은 총 토륨농도의 97%에 해당되었고 그 이후에도 이 농도가 유지되어 평형에 도달함을 알 수 있었다. $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 토륨 용액의 pH는 3.8정도였으나 일라이트를 첨가한 후 pH는 급격히 증가하여 6.9에 이르러서 일정해졌으며 몬모릴로나이트를 첨가한 후에는 반응 18시간이후에 9.0으로 일정해졌다. 일라이트 또는 몬모릴로나이트와 Th^{4+} 용액의 비를 0.5에서 25 g/L까지 증가시켜 흡착실험을 실시한 결과,

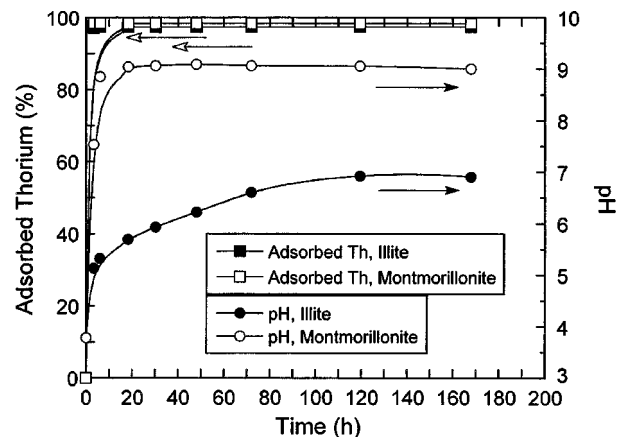
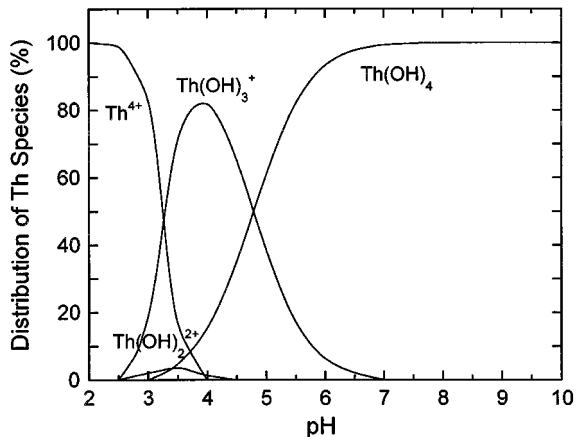


Fig. 7. The change of adsorbed Th and pH as a function of time in the Th adsorption.

(Th^{4+} conc.= $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$, weights of illite and montmorillonite=5.0 g/L, initial pH=3.8, ionic strength=0.01 M NaClO_4)

Table 3. Stability constants used for modeling of Th-species [27]

Reactions	log K
$\text{Th}^{4+} + \text{H}_2\text{O} = \text{ThOH}^{3+} + \text{H}^+$	-3.2
$\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Th(OH)}_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-6.9
$\text{Th}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Th(OH)}_3^{+} + 3\text{H}^+$	-9.1
$\text{Th}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Th(OH)}_4 + 4\text{H}^+$	-13.9
$\text{Th}^{4+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{ThCO}_3^{2+}$	11.0

Fig. 8. Calculated distribution of Th-species in the aqueous phase equilibrated with atmospheric CO_2 .

일라이트의 경우는 2.5 g/L 이상에서 그리고 몬모릴로나이트의 경우는 0.5 이상의 값에서 흡착된 토륨이 99.9%가 되었다.

토륨은 낮은 pH의 수용액에서는 Th^{4+} 이온 형태로 존재하나 pH가 증가함에 따라 수산화이온과 탄산이온에 의해 착물이 형성된다. 가수분해만 고려하여 화학종을 계산한 보고에 의하면[24, 25] pH 3.5까지는 Th^{4+} 로만 존재하다가 pH가 증가함에 따라 ThOH^{3+} , Th(OH)_2^{2+} , Th(OH)_3^{+} 의 수산화 착물이 형성된다. 그리고 약 pH 5 이상에서는 용액상의 Th(OH)_4 만 형성되어 존재한다. 이산화탄소를 일정하게 유지시킨 실험결과로부터 계산한 화학종은 pH 3.5에서 5.5사이에서는 Th(OH)_3^{+} 와 Th(OH)_4 의 수산화 착물이 주로 존재하다가 pH 5.5 이상에서는 $\text{Th(OH)}_3\text{CO}_3^{-}$ 와 ThCO_3^{2+} 의 탄산 착물이 주로 존재한다는 보고도 있었다[26]. 이들 결과를 참고로 하여 MINTEQA2 프로그램을 사용하여 pH변화에 따른 Th^{4+} 이온의 화학종 분포를 계산해 보았다. 이때 pH가

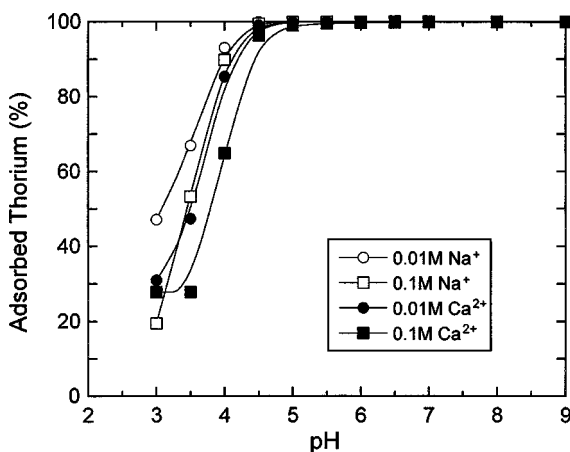
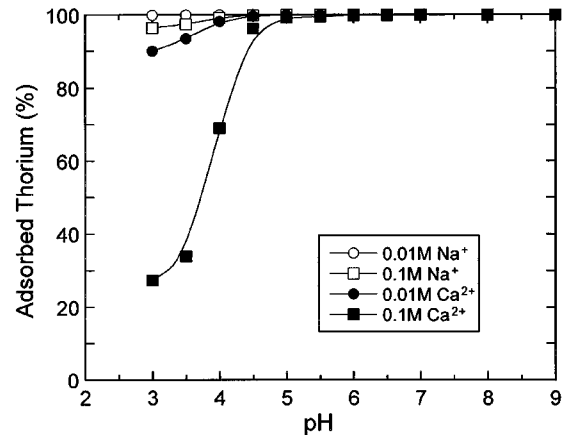
Fig. 9. The adsorbed Th on illite as a function of pH at different ionic strength.
(Th^{4+} conc. = 1.00×10^{-4} M, weight of illite = 1.0 g/L)

Fig. 10. The adsorbed Th on montmorillonite as a function of pH at different ionic strength.

(Th^{4+} conc. = 1.00×10^{-4} M, weight of montmorillonite = 1.0 g/L)

2-9인 범위에서 CO_2 가 존재하는 대기조건을 가정하였고 입력에 사용된 수산화착물과 탄산착물에 대한 안정도상수는 Table 3에 나타내었다[27]. 얻어진 결과를 Fig. 8에 나타내었는데 pH 3.5이하에 Th^{4+} 이온은 지배적으로 존재하며 pH가 증가함에 따라 가수분해가 일어나 Th(OH)_2^{2+} , Th(OH)_3^{+} , Th(OH)_4 등의 수화물이 존재함을 알 수 있다. 탄산착물의 형성은 미미한 것으로 나타났다.

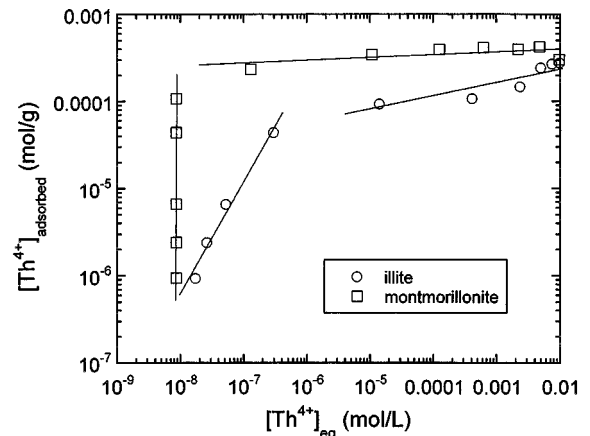


Fig. 11. The adsorbed Th concentration as a function of equilibrium Th concentration at 1.0 g/L of illite and montmorillonite.

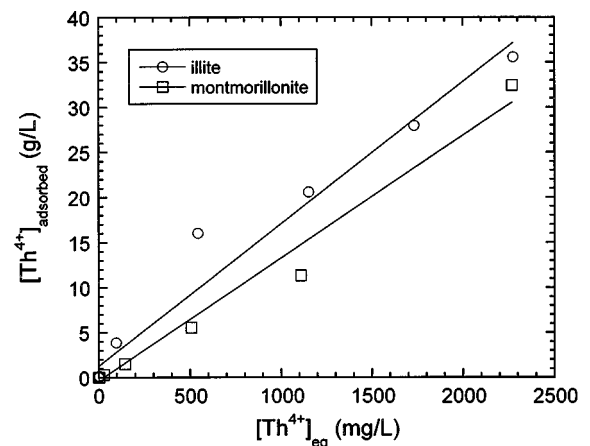


Fig. 12. Langmuir adsorption isotherm of Th adsorption on illite and montmorillonite.

Table 4. Maximum adsorbed amount of Eu and Th on illite and montmorillonite

Minerals	Illite		Montmorillonite	
Cation exchange capacity by the literature[10, 11]	15 meq/100g		89 meq/100g	
Cations	Eu ³⁺	Th ⁴⁺	Eu ³⁺	Th ⁴⁺
Maximum adsorbed concentration by Fig. 5 and 11	9.2×10 ⁻² mmol/g (28 meq/100 g)	2.5×10 ⁻¹ mmol/g (100 meq/100 g)	3.3×10 ⁻¹ mmol/g (99 meq/100 g)	4.0×10 ⁻¹ mmol/g (160 meq/100 g)
Maximum adsorbed amount by adsorption isotherm	16 mg/g (32 meq/100 g)	63 mg/g (109 meq/100 g)	48 mg/g (95 meq/100 g)	74 mg/g (128 meq/100 g)

pH변화에 따른 토륨의 흡착정도를 Fig. 9와 10에 나타내었다. Na⁺와 Ca²⁺의 이온강도 조건에서 일라이트에 대한 토륨의 흡착정도를 나타낸 Fig. 9를 살펴보면 pH가 3이하일 때 흡착량은 30% 정도에서 급격히 증가하여 pH 5이상에서는 99%이상이 흡착되었다. 즉 pH 3과 5사이에서 pH모서리를 보여주고 있다. Fig. 10에서는 몬모릴로나이트에 대한 흡착 결과를 볼 수 있는데, 이온강도를 Na⁺로 조절한 실험과 0.01 M Ca²⁺로 조절한 실험에서는 pH에 상관없이 대부분의 pH영역에서 99% 이상의 흡착량을 보이고 0.1 M Ca²⁺ 이온강도 조건에서는 일라이트와 유사하게 pH 3-5에서 흡착량이 급격히 증가하여 일정해지는 것을 볼 수 있다. Fig. 9와 10에서는 광물의 층간에서 일어나는 이온교환반응을 설명할 수 있는 특징이 나타나지 않는다. 그리고 pH 3과 5사이에서 급격히 흡착량이 증가하는 것은 광물과 토륨의 표면착물 반응에 주로 기인한 것으로 생각된다. 이 pH범위는 Fig. 8에서의 Th⁴⁺에서 토륨 수산화물로 변화하는 범위와 일치하는 사실로부터 표면착물 반응에 주로 기여하는 것은 Th⁴⁺나 토륨 수산화물임을 알 수 있다. 일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 토륨의 흡착은 용액중에 Na⁺가 존재하는 경우보다 Ca²⁺가 존재하는 경우 흡착을 약간 방해받는 것으로 보인다.

일정한 농도의 광물에 대해 Th⁴⁺의 농도를 변화시키면서 얻은 흡착 실험 결과를 Fig. 11에 평형상태에서 용액에 존재하는 Th⁴⁺ 농도에 대한 광물에 흡착된 농도를 나타내었다. 이때 토륨용액의 pH는 2.9에서 9.0 사이의 값이었다. 토륨의 농도가 낮은 경우는 평형농도가 증가할수록 흡착된 농도는 직선적으로 증가하다가 토륨의 농도가 높은 경우는 흡착된 농도는 일정해져서 Langmuir 흡착형태를 따른다. 일라이트의 경우 흡착된 Th⁴⁺의 최대농도는 2.5×10⁻⁴ mol/g이고 몬모릴로나이트의 경우 흡착된 Th⁴⁺의 최대농도는 4.0×10⁻⁴ mol/g 정도였다. Fig. 12은 이들 결과를 Langmuir 형태로 나타내었는데, 이들 결과로부터 일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 토륨의 흡착은 Langmuir 흡착등온선으로 나타낼 수 있다. 이때 결정된 상수는 일라이트 경우에 k=0.01, 상관계수(r²)=0.984이고 몬모릴로나이트 경우에 k=-0.36, 상관계수(r²)=0.991이다. Fig. 12에서 선형 기울기의 역수로부터 최대 흡착량을 구할 수 있는데 일라이트 경우는 63 mg/g이었고 몬모릴로나이트는 74 mg/g이었다.

3-3. 최대 흡착량

유로퓸과 토륨 용액의 이온강도를 Na⁺로 조절한 조건에서 일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 흡착량을 Table 4에 정리하였다. 첫째 칸에는 문헌에 보고된 일라이트와 몬모릴로나이트의 양이온교환능을 meq/100 g로 나타내었고 둘째 칸은 Eu³⁺와 Th⁴⁺에 대해 실험에서 구한 것으로 Fig. 5와 11의 평형상태 이온의 농도에 대한 광물에 흡착된 이온의 농도에서 최대 흡착된 농도를 mmol/g으로 나타내었다. 그리고 셋째 칸은 Fig. 6과 12에 나타난 유로퓸과 토륨의 흡착등온선에서 구한 최대 흡착량으로 mg/g로 나타내었다. 실험에서 구한 최대 흡착량을 모두 meq/100 g으로 환산해서 비교해 보면 농도변화 결과로 얻어진 최대농도와 흡착등온선 결과로 얻어진 최대흡착량이 거의 같음을 알 수 있다. 일라이트와 몬모릴로나이트의 흡착량을 비교해 보면 유로퓸과 토륨의 경우 모두 몬모릴로나이트의 경우가 높음을 알 수 있다. 그리고 일라이트

나 몬모릴로나이트에 대한 유로퓸과 토륨의 흡착량을 비교해 보면 토륨의 흡착량이 큼을 알 수 있다. 몬모릴로나이트의 흡착량이 일라이트보다 큰 것은 이들 광물의 양이온교환능의 차이와 일치하며, 토륨의 흡착량이 유로퓸보다 높은 것은 이온의 전하밀도에 기인함을 알 수 있다.

4. 결 론

점토광물인 일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 Eu³⁺와 Th⁴⁺에 대한 흡착은 모두 1일후면 충분히 평형에 도달하였다. 두 광물에 대한 유로퓸의 흡착반응은 pH 6이하에서는 pH변화에 무관하며 Ca²⁺의 영향을 많이 받아 이온교환 메카니즘으로 해석할 수 있다. 그리고 pH 6과 8 사이에서는 흡착량이 급격히 증가하는 pH모서리가 관찰되며 pH 8이상에서는 흡착량이 95%이상이었다. 이는 Eu³⁺나 유로퓸 탄산착물과 광물과의 표면착물 반응에 의한 것으로 해석된다. 일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 토륨의 흡착특성은 pH 3과 5사이에서 흡착량이 급격히 증가하여 pH 5이상에서는 99%이상의 흡착량을 보였다. 이는 주로 Th⁴⁺나 토륨 수산화물의 표면착물 반응에 기인한다. 그리고 두 광물에 대한 최대흡착량은 유로퓸보다 토륨이 크며, 이들 양이온 각각에 대해 일라이트보다 몬모릴로나이트의 흡착량이 큼을 알 수 있었다. 흡착실험 결과의 이러한 해석은 앞으로 흡착반응을 지화학 프로그램으로 모델링하여 비교함으로써 보완되어야 한다. 그리고 유로퓸과 토륨의 침전과 광물 표면에서의 흡착 상태를 분광학적 방법을 이용하여 확인하여 흡착메카니즘이 규명되어야 할 것이다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 유로퓸과 토륨의 분석에 수고해 주신 기초과학지원연구소의 실험선박사님께 감사드립니다.

참고문헌

1. Lieser, K. H.: *Radiochim. Acta*, **70/71**, 355(1995).
2. Silva, R. J. and Nitsche, H.: *Radiochim. Acta*, **70/71**, 377(1995).
3. Jung, J., Cho, Y. H. and Hahn, P.: *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**(3), 324(1998).
4. Park, C. K. and Hahn, P.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 463(1997).
5. Sposito, G.: "The Chemistry of Soils," Oxford Univ. Press(1989).
6. van Olphen, H.: "An Introduction to Clay Colloid Chemistry; Chap. 5 Clay Mineralogy," John Wiley & Sons(1977).
7. Stumm, W.: "Chemistry of the Solid-Water Interface," John Wiley & Sons(1992).
8. Wang, L., Maes, A., Cannière, P. D. and Lee, J.: *Radiochim. Acta*, **82**, 233(1998).
9. Turner, G. D., Zachara, J. M., McKinley, J. P. and Smith, S. C.: *Geo-*

- chim. Cosmochim. Acta*, **60**, 18, 3399(1996).
10. Hower, J. and Mowatt, T. C.: *Am. Mineral.*, **51**, 825(1966).
11. Grim, R. E. and Kulbicki, G.: *Am. Mineral.*, **46**, 1328(1961).
12. Takahashi, Y., Minai, Y., Ambe, S., Makide Y. and Ambe, F.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**(6), 815(1999).
13. Ledin, A., Karlsson, S., Düker, A. and Allard, B.: *Radiochim. Acta* **66/67**, 213(1994).
14. Allison, J. V., Brown, D. S. and Nove-Gradac, K. J.: "MINTEQA2/PRODEFA2, A geological assessment model for environmental systems, version 3.0," U.S. EPA(1991).
15. Spahiu, K. and Bruno, J.: SKB TR 95-35(1995).
16. Stumm, W.: "Aquatic Surface Chemistry; Part 1 The Solid-Solution Interface," John Wiley & Sons(1987).
17. Beene, G. M., Bryant, R. and Williams, D. J. A.: *J. Colloid Interface Sci.*, **147**(2), 358(1991).
18. Stadler, M. and Schindler, P. W.: *Clays Clay Miner.*, **41**(3), 288(1993).
19. Hyun, S. P., Cho, Y. H., Kim, S. J. and Hahn, P. S.: *J. Colloid Interface Sci.*, **222**, 254(2000).
20. Runde, W., Meinrath, G. and Kim, J. I.: *Radiochim. Acta*, **58/59**, 93 (1992).
21. Rizkalla, E. N. and Choppin, G. R.: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Vol. 15, Gshneidner, K. A. Jr., Eyring, L., Eds., Elsevier, New York(1991).
22. Dzombak, D. A. and Morel, F. M. M.: "Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide," John Wiley & Sons(1990).
23. Stumm, W. and Morgan, J. J.: "Aquatic Chemistry; Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters," John Wiley & Sons(1996).
24. Cromières, L., Moulin, V., Fourest, B., Guillaumont, R. and Giffaunt, E.: *Radiochim. Acta*, **82**, 249(1998).
25. Hunter, K. A., Hawke, D. J. and Choo, L. K.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 627(1988).
26. Östhols, E., Bruno, J. and Grenthe, I.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2, 613(1994).
27. Grenthe, I. and Lagerman, B.: *Acta Chem. Scand.*, **45**, 231(1991).