'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

몬모릴로나이트와 일라이트에 의한 유로퓸(III)과 토륨(IV)의 수착 거동

Sorption Behavior of Eu(III) and Th(IV) on Montmorillonite and Illite

이덕권,[†] 현성필,[*] 한필수,[*] 전관식,[*] 김희택[†]

[†] 한양대학교
서울특별시 성동구 행당동 17
[*]한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

2:1형 점토 광물인 몬모릴로나이트와 일라이트에 대해 다양한 pH, 바탕 전해질의 종류와 농도, 그리고 핵종 농도에 대해 다양한 조건에서 유로퓸(III)과 토륨(IV)의 수착 실험을 회분식 방법으로 수행하였다. 수착 거동에 미치는 각 인자들의 영향을 관찰하였고 이를 통하여 유로퓸(III)과 토륨(IV)의 수착 거동을 해석하였다. 핵종의 수착은 용액의 pH에 따라 독특한 거동을 보여준다. pH edge보다 낮은 pH에서 수착은 바탕 전해질 용액 중에 존재하는 양이온의 종류와 농도에 강하게 의존하나 pH에는 무관하며 그 효과는 몬모릴로나이트에서 더욱 잘 관찰된다. pH edge 부근에서는 pH가 증가함에 따라 수착량이 급격하게 증가한다. pH edge보다 높은 pH에서는 모든 이온 강도에서의 수착 데이터가 거의 일치하며 총농도의 거의 100%가 수착된다. 이러한 수착 거동은 층간 자리로의 양이온 교환, 표면 착물 형성, 그리고 표면 침전의 메커니즘으로 잘 설명할 수 있었다.

Abstract

Batch sorption experiments of Eu(III) and Th(IV) on montmorillonite and illite were conducted over various pH, background electrolyte, and total nuclide concentration. The sorption behavior of Eu(III) and Th(IV) was interpreted in a macroscopic view point by analyzing the influence of each factor on sorption. The sorption showed different behavior as a function of pH. The sorption in the pH range lower than sorption pH edge is strongly dependent on the kind and concentration of background electrolyte, but is independent of pH. On the other hand, the extent of sorption rapidly increases with pH at the pH edge. The sorption data from all experiments coalesced at around 100% sorption of total nuclide concentration in the pH range higher than pH edge. The sorption behavior was successfully explained through the cation exchange, surface complexation and surface precipitation mechanisms.

1. 서 론

원자력 발전소의 가동과 방사성 동위원소의 이용이 증대됨에 따라 이로부터 발생하는 방사성 폐기물의 안전한 관리는 국민 보건과 국토 환경의 보존이라는 차원에서 중요한 국가적 문제로 대두되고 있다. 특히 원자력 발전소에서 필연적으로 발생하는 사용 후 핵연료와 이의 재처리 과정에서 발생하는 고준위 폐기물의 안전한 처분은 시급한 현실적 문제이다. 지난 수 십 년 동안 선진 여러 나라에서 방사성 폐기물을 안전하게 처분하기 위한 다양한 방법이 제안되어 왔고, 그 중 지하 수 백 미터 아래 안정된 지층에 고준위 폐기물을 처분하는 방안이 가장 현실적인 방법으로 고려되고 있다[1]. 이러한 심지층 처분에서는 안전한 처분을 위하여 폐기물을 고화한 후 인공 방벽과 천연 방벽 등의 다중 방벽을 설치하여 영구 처분하게 된다. 그러나 고준위 폐기물은 수 십, 수 백만 년 이상의 반감기를 가진 악틴족과 란탄족 핵종을 다량으로 함유하고 있으며 지층 처분시 이들이 지하수와의 상호 작용에 의해서 용해되어 이동하고 궁극적으로 생태계로 유출될 가능성이 상존한다. 이러한 핵종들의 유출시 처분장과 그 주변의 지하 매질을 이루고 있는 광물이나 암석에 의한 수착 현상은 핵종들의 이동을 지연시키는 데 있어서 매우 중요한 요소이며 따라서 처분 안전성평가에 있어서 중요하게 고려되는 연구대상 분야이다[2].

유로퓸(III)과 토륨(IV)은 우라늄의 핵 분열 과정에서 발생되는 방사성 핵종들이다. 유로퓸(III)은 란탄족 원소로서 방사성 폐기물 처분에 있어서 중요한 원소들인 아메리슘(III)과 플루토늄(III)과 유사한 화학적 거동을 하며 그 자체가 독성을 띠고 있다. 토륨(IV)은 악틴족에 속하는 원소로서 핵 분열 과정에서 발생하는 모든 동위 원소가 방사성을 띠고 있기 때문에 매우 중요한 핵종이다. 따라서 이들은 폐기물 처분의 관점과 환경적 관점에서 중요한 원소들이다.

지하 매질은 다양한 광물들로 구성되어 있으며, 많은 양을 차지하는 조암 광물들보다 비록 양은 적지만 이들의 풍화로부터 유래하는 산화물과 점토 광물들이 큰 비표면적과 표면 전하로 인해 더 큰 수착능을 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서 이들 산화물과 점토 광물에 의한 방사성 핵종의 수착에 대한 많은 연구가 수행되어 오고 있다. 그러나 2:1형 점토 광물에 의한 방사성 핵종의 수착에 대한 연구는 많지 않은 실정이다.

몬모릴로나이트와 일라이트는 대표적인 2:1형 점토 광물로서 2층의 규소 사면체 층 사이에 알루미늄 팔면체 층이 결합되어 있는 층상 구조형 규산염 광물이다. 이들 광물에는 낮은 원자가의 양이온 ($^{IV}Mg^{2+}$, $^{IV}Fe^{2+}$, $^{VI}Al^{3+}$)이 높은 원자가의 양이온 ($^{IV}Al^{3+}$, $^{VI}Si^{4+}$)을 치환하는 동형 치환 현상이 광범위하게 일어나며 이에 따라 광물 격자 층에 양전하 결핍 현상이 존재한다[3]. 따라서 이를 보상하고 전기적 중성을 유지하기 위해 주로 알칼리 혹은 알칼리 토금속 양이온들이 광물 격자 층간에 결합한다. 몬모릴로나이트는 양이온 교환능이 높고 팽윤성이 큰 반면에 일라이트는 몬로릴로나이트에 비해 양이온 교환능과 팽윤성이 작다고 알려져 있다[4, 5]. 이는 층간 양이온의 결합 상태에 기인하는 것으로 일라이트의 K^+은 층간에서 몬모릴로나이트의 Na^+ 혹은 Ca^{2+}보다 강한 결합을 형성하기 때문이다. 특히 몬모릴로나이트는 벤토나이트의 주 구성 광물로서 낮은 투수율, 양호한 흡착능력, 팽윤 현상 등에 의한 균열 암반의 밀봉 작용 등의 장점을 두루 갖고 있기 때문에 방사성 폐기물 처분에 있어서 인공 방벽의 재료로 매우 유력한 후보 물질로 알려져 있다. 그러나 이는 폐기물 고화체의 핵 분열 과정에서 발생하는 높은 열에 의한 고온의 환경에서 지하수에 포함되어 있는 K^+ 이온과 결합하여 비교적 용이하게 일라이트로 변질된다고 알려져 있다.

본 연구에서는 2:1형 점토 광물인 몬모릴로나이트와 일라이트에 대해 란탄족의 대표적인 원소인 유로퓸(III)과 악틴족 원소인 토륨(IV)의 수착 거동을 수용액의 pH, 바탕 전해질의 종류와 농도, 그리고 핵종의 농도 등의 인자에 대해 다양한 조건에서 회분식 실험을 통해 관찰하였고 각 인자들이 수착에 미치는 영향을 평가함으로써 수착 메커니즘을 거시적 관점에서 해석하였다.

2. 실 험

2.1 실험 재료

수착 실험에 사용된 몬모릴로나이트와 일라이트는 미국 점토 광물 학회의 Source Clay Minerals Repository에서 공급된 것으로 Na-몬모릴로나이트 (SWy-2) 는 미국 와이오밍산이며 일라이트 (IMt-2)는 미국 몬타나주의 실버힐산이다. 이들의 양이온 교환능(cation exchange capacity)은 각각 89meq/100g, 15meq/100g으로 보고되고 있다[6, 7]

Eu^{3+}와 Th^{4+}용액은 머크사의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (99.9%)와 $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ (99%) 시약으로 10^{-2}M 모액을 각각 만들고 이를 희석하여 사용하였다. 그리고 Junsei Chemical사의 $NaClO_4 \cdot H_2O$ (98 %)와 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (98 %)를 바탕 전해질 용액으로 사용하여 이온 강도를 조절하였다.

2.2 실험 방법

50ml의 폴리프로필렌 공중합체 플라스크 (Nalgene)에서 40ml의 Eu^{3+} 혹은 Th^{4+} 용액에 몬모릴로나이트 혹은 일라이트 0.04g을 가하고 용기의 마개를 봉한 후 25±3℃에서 원활한 접촉을 위해 교반 시키면서 반응시켰다. 먼저 반응 시간을 결정하기 위해 접촉 시간에 따른 수착 실험을 실시하였다. Eu^{3+}와 Th^{4+}의 초기 농도를 10^{-4}M로 하여 $NaClO_4$를 사용하여 이온 강도를 0.01M로 유지하면서 광물과 액체의 비율을 5g/L로 하여 7일 동안 주기적으로 시료를 채취하여 pH를 측정하고 여과 후 ICP 분석을 하였다. 그 결과 반응은 6시간 이내에 평형에 도달함을 알 수 있었고 이 후 모든 수착 실험은 충분한 평형 도달과 실험상의 편의를 위하여 3일간 반응시켰다. 용액의 pH 조절에는 $HClO_4$와 NaOH 용액을 사용하였고 사용된 수착재의 양은 1g/L로 하였다. 3일간의 반응 후 평형에 도달한 현탁액을 채취하여 0.45㎛ 셀루로스 아세테이트 재질의 필터 (Corning 21033-25)를 사용하여 고체와 액체를 분리하여 분리된 상등액의 pH를 측정하고 (combined glass electrode, Metrohm) ICP-AES (ICPS-1000III, Shimadzu)와 ICP-MS (PQ3, VG Elemental)를 이용하여 용액 중의 Eu(III)과 Th(IV) 농도를 분석하였다.

3. 결 과

3.1 Eu(III) 수착

3.1.1. 몬모릴로나이트

다양한 바탕 전해질 용액에서 몬모릴로나이트에 의한 초기 농도 10^{-4}M Eu(III)의 수착량을 pH에 대해 도시하였다 (Fig. 1). 수착은 용액의 pH에 따라 다른 거동을 보여 주는데 pH 6을 기준으로 그보다 산성의 pH에서는 pH에 거의 무관하고 pH 6에서 8 사이에서 pH에 따라 수착량이 급격히 증가한다. 바탕 전해질 용액 중에 존재하는 양이온의 종류와 농도 또한 Eu(III) 수착 거동에 영향을 주며 그 효과는 pH 6 이하의 산성의 조건에서 뚜렷하게 나타난다. 이 구간에서 수착량은 pH에 거의 무관하며 바탕 전해질 양이온의 농도가 증가할수록 수착량은 감소한다. 그리고 같은 농도에서 Ca^{2+} 이온이 Na^{+} 보다 Eu(III) 수착에 더 큰 영향을 주었다. Na^{+}의 농도가 0.001M과 0.01M인 경우에 모든 pH에서 거의 100%의 Eu(III)이 수착 되지만 0.1M인 경우에는 pH 6 이하에서 약 60%만이 수착된다. Ca^{2+}의 경우 농도가 증가하면 같은 pH에서 수착되는 Eu(III)의 양은 현저히 감소하여 0.001M, 0.01M, 그리고 0.1M에서 각각 90% 이상, ~50%, ~10%가 수착된다.

3.1.2. 일라이트

다양한 바탕 전해질 용액 조건에서 pH에 따른 일라이트에 의한 초기 농도 10^{-4}M Eu(III)의 수착량을 Fig. 2에 나타내었다. 수착량은 pH 6 이하의 산성 조건에서는 pH에 대해 완만하게 증가하고 pH 6에서 7 사이에서 매우 급격하게 증가하여 7 이상의 pH에서는 거의 100%가 다 수착된다. Eu(III) 수착은 바탕 전해질 용액 중의 양이온 농도에도 강하게 의존하며 그 효과는 pH 6 이하의 산성 조건에서 뚜렷하게 관찰할 수 있다. 또한 양이온의 종류에도 영향을 받아서 같은 농도에서 Na^{+}이온보다 Ca^{2+} 이온이 존재할 경우 산성의 pH 영역에서 일라이트에 수착된 Eu(III)의 양이 감소하였다. $NaClO_4$를 바탕 전해질로 사용한 경우 0.001과 0.01M 에서는 약 40%가 수착되지만 0.1M의 조건에서는 약 30%만 수착된다. Ca^{2+}를 바탕 전해질 양이온으로 사용한 경우에는 0.001M, 0.01M, 0.1M에서 각각 40%, ~15%, 10% 미만이 수착된다.

3.2. Th(Ⅳ) 수착

3.2.1. 몬모릴로나이트

Fig. 3에서 몬모릴로나이트에 의한 초기 농도 10^{-4}M의 Th(IV) 수착은 0.01M, 0.1M의 Na^{+} 용액 중에서는 pH에 무관하게 90% 이상의 수착량을 보였다. 반면에 0.01과 0.1M의 Ca^{2+} 용액 중에서는 pH 3-5의 구간에서 수착량이 급격히 증가하고 그 이상의 pH에서는 거의 100 %가 수착되는 거동을 보여준다. pH 3에서 5의 구간에서는 같은 pH에서 0.01M의 Ca^{2+} 용액에서 0.1M 용액에서보다 더 많은 양의 Th(IV)이 수착되었다.

3.2.2. 일라이트

다양한 바탕 전해질 용액에서 일라이트에 의한 초기 농도 10^{-4}M인 Th(IV)의 수착량을 pH에 대해 도시하였다 (Fig. 4). 수착량은 pH 3과 5 사이에서 급격히 증가하여 pH 5 이상에서 99% 이상 수착되는 거동을 보여준다. 양이온 농도의 영향은 5 이하의 pH 조건에서 뚜렷하게 나타나서 양이온 농도가 낮을수록 같은 pH에서 더 많은 양의 Th(IV)이 수착된다. 그러나 5 이상의 pH에서는 모든 양이온 조건에서의 수착량이 거의 다 일치한다.

4. 토 론

이 장에서는 Eu(III)과 Th(IV)의 수착 거동에 영향을 주는 인자들의 역할에 대해 논의하고 이를 통해 수착 현상에 대해 거시적 관점에서의 해석을 시도하였다.

4.1 핵종의 수용액 화학

Eu(III)과 Th(IV)은 수용액에서 가장 안정한 형태인 Eu^{3+}과 Th^{4+}이온으로 존재하며 수용액의 pH에 따라서 여러 가지 가수 분해 착물을 형성한다. 지화학 평형 계산 코드인 MINTEQA2를 사용하여 MINTEQA2의 자체 데이터 베이스와 Spahiu와 Bruno(1995)의 열역학 데이터를 이용하여 pH에 따른 Eu(III)과 Th(IV)의 화학종 분포를 계산하였다[8].

Eu(III)은 pH 8 이하에서 Eu^{3+} 이온이 지배적으로 존재하며, pH 6 이상에서 가수 분해 반응을 일으켜 $EuOH^{2+}$, $Eu(OH)_2^{+}$, $Eu(OH)_3^{0}$ 등의 가수 분해 착물 형태로 존재한다 (Fig. 5). Th(IV)은 pH 3 이하에서 Th^{4+} 이온이 가장 우세하며 pH가 증가함에 따라 가수 분해를 일으켜 $Th(OH)_2^{2+}$, $Th(OH)_3^{+}$, $Th(OH)_4^{0}$ 등의 가수 분해 착물을 형성하고, pH 4 부근에서는 $Th(OH)_3^{+}$가, 그리고 pH 5 이상에서는 $Th(OH)_4^{0}$ 종이 지배적으로 존재한다 (Fig. 6). 이러한 핵종들의 수용액 중에서의 존재 상태 변화는 핵종

들의 수착 거동에 크게 영향을 주게 된다.

4.2. 수착 거동에 영향을 주는 인자들

4.2.1. pH

용액의 pH는 핵종의 광물-물 계면에서의 수착 거동에 중요한 영향을 미치는데, 첫째로 수용액에 존재하는 핵종은 pH가 높아지면 수용액 중의 수산화 이온이나 탄산 이온 등과 착물을 형성한다. 즉 용액의 pH에 따라 핵종의 화학종이 바뀌게 되고, 이에 따라 이들의 반응성도 변화하여 광물 표면과 결합하는 수착 특성도 달라지게 된다. 둘째로 수용액 중의 수소 이온 농도에 따라 이들의 흡·탈착에 의해 광물 표면 작용기의 전하가 달라지게 되는데 이것에 의해 수착 특성이 크게 달라진다. 즉 2:1 형 점토 광물인 몬모릴로나이트와 일라이트에서 결정 가장자리에 노출된 AlOH와 SiOH 군은 수용액의 pH에 따라 그 전하가 변하는 양쪽성 물질로 작용하여 pH에 따라 핵종 수착 특성이 크게 달라진다. 이러한 특성은 산화물 광물 표면에서 두드러지게 나타나서 용액의 pH에 따라 수착량이 급격하게 변하는 수착 pH edge가 잘 관찰된다. 그러나 본 연구 결과 2:1형 점토 광물은 이와는 다른 수착 거동을 보이며 특히 이온 강도가 낮을수록 pH edge가 잘 관찰되지 않는다.

본 연구에서 수착에 미치는 pH의 영향은 두 광물 모두에서 유사한 양상으로 나타난다. 용액의 pH가 증가할 때 Eu(III) 수착량은 pH 6에서 8 사이의 구간에서 급격하게 증가한다. 이러한 증가 양상은 용액의 이온 강도가 높을 때 더 뚜렷하게 관찰된다. 특히 몬모릴로나이트의 경우에 이러한 pH edge보다 낮은 pH에서의 수착량은 이온 강도에 매우 강하게 의존하며 이 구간에서의 수착량은 pH에 거의 무관하다. 일라이트에 의한 Th(IV) 수착은 pH 3-5의 구간에서 매우 급격히 증가 하나 몬모릴로나이트의 경우에는 이온 강도에 따라 이 구간에서의 수착량이 매우 달라진다. 따라서 이 구간에서는 이온 강도의 영향을 pH의 영향과 함께 해석하여야 한다.

4.2.2. 경쟁 양이온 농도

일반적으로 알칼리와 알칼리 토금속은 수용액 중에서 가수 분해 착물을 형성하지 않으며 광물 표면과는 매우 약한 결합을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이는 이온 강도 조절을 위해 사용한 바탕 전해질이 수착 거동에 미치는 영향으로 나타나서 수착에 대한 이온 강도의 영향이 적은 핵종은 광물 표면에 강하게 결합하고 이온 강도의 영향이 큰 핵종은 광물 표면에 약하게 결합하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이온 강도가 수착에 미치는 영향을 통하여 관심 대상 핵종과 광물간의 수착 강도를 정성적으로 평가할 수 있다.

실험 조건에서 이온 강도의 영향은 pH edge보다 낮은 pH 조건에서 특히 몬모릴로나이트에서 뚜렷하게 관찰된다. 이온 강도에 반비례하는 수착량은 pH edge 이하의 낮은 pH에서 핵종은 몬모릴로나이트, 일라이트와 매우 약한 결합을 형성함을 보여준다. 또한 같은 농도의 Na^{+}보다 Ca^{2+} 존재시 수착량이 더 감소하는 점은 이 조건에서 핵종의 수착이 정전기적 인력과 관련이 있음을 보여준다. 또한 몬모리로나이트가 일라이트보다 더 큰 수착능을 보이는 점과 수착량이 pH와 무관하다는 점 등을 종합할 때 pH edge 이하의 산성의 조건에서 핵종의 주요 수착 메커니즘이 영구 전하에 의한 점토 광물 층간 자리로의 양이온 교환임을 뒷받침한다[9]. 반면에 pH가 증가함에 따라서 몬모릴로나이트와 일라이트 모두 이온 강도의 영향을 받지 않고 높은 흡착량을 나타내었다. 이것은 높은 pH 구간에서 Eu(III)과 Th(IV)이 광물 표면에 매우 강하게 결합하기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

4.2.3. 핵종 농도

Fig. 7에 10^{-4} M과 10^{-6} M의 초기 농도에서 수행한 일라이트에 의한 Eu(III) 수착 실험 결과를 도

시하였다. 침전 현상 없이 단위체 (momomer)가 흡착 (adsorption) 되는 경우 핵종 농도가 증가하면 수착 pH edge는 높은 pH 쪽으로 이동하며 그 증가 기울기가 완만해지는 것이 일반적인 현상으로 받아들여지고 있다. 그러나 이 그림에서 10^{-4} M에서의 증가 기울기가 훨씬 더 급하다. Fig. 8은 몬모릴로나이트에 대한 결과이다. 역시 일라이트에서와 유사한 양상이 관찰된다. Fig. 9는 일라이트에 의한 10^{-4}M Eu(III)의 수착 데이터를 가능한 Eu(III) 고체상인 $Eu(OH)_3(s)$의 용해도 곡선과 동시에 보여 주고 있다. 그러나 수용액 중의 Eu(III) 농도가 $Eu(OH)_3(s)$와 평형 상태는 아니다. 이러한 사실들을 종합할 때 핵종 농도가 증가하면 높은 pH 조건에서 수착은 중합체 (polymer)의 흡착 단계를 거쳐 표면 침전 형성 쪽으로 진행되는 것으로 예측된다.

4.3 광물 구조와 수착 거동

Fig. 10과 11에 두 광물에 의한 Eu(III)과 Th(IV)의 수착 거동의 차가 잘 나타나 있다. 이는 0.01M $NaClO_4$ 바탕 전해질 용액에서 수착 실험을 수행한 경우로서 일라이트의 경우에는 pH 6을 기준으로 그보다 낮은 pH 구간에서 Eu(III)은 약 30%가 수착 되며 pH의 변화에 거의 무관하다 (Fig. 10). 그러나 같은 구간에서 몬모릴로나이트는 거의 100%의 Eu(III)을 수착하고 있다. 이 구간은 산화물 광물에서 전형적으로 관찰되는 pH edge보다 낮은 pH 구간으로서 산화물 광물의 경우에는 전혀 수착이 일어나지 않는 구간이다. 그러나 두 광물 모두 산화물 광물에서와는 달리 상당한 양의 수착이 일어나고 있으며 그 수착량은 이 구간에서 pH에 무관하다. 이는 두 광물의 가지는 영구 전하에 의한 양전하 결핍을 보상하기 위한 정전기적인 인력에 의한 수착으로 잘 설명된다.

이 구간에서 수착량의 차이는 두 광물이 가지는 구조의 차에 기인하는 것으로 동형 치환에 의한 양전하 결핍을 보상하기 위한 층간 양이온이 매우 약한 결합을 형성하는 Na 혹은 Ca인 몬모릴로나이트는 이온 교환에 의한 수착능이 매우 큰 (~100meq/100g) 반면 층간에 강하게 결합되는 K이 우세한 층간 양이온인 일라이트는 이온 교환에 의한 수착능이 작다 (~15meq/100g). 이러한 결과는 벤토나이트가 방사성폐기물 처분장의 완충재로 사용될 때 그 주구성 광물인 몬모릴로나이트가 일라이트로 변질되는 과정에서 수착 특성 변화를 고려해야 할 필요성을 보여 준다.

4.4 표면 착화 반응 모델링

앞서의 거시적 수착 거동 해석 결과를 바탕으로 수착 데이터를 표면 착화 반응 모델링을 통해 모사하였다. 그림 12는 10^{-5}M Eu(III)을 0.5M $NaClO_4$ 용액에서 일라이트에 수착 시킨 데이터와 그 표면 착화 반응 모델링 결과이다. 용액 중의 Na^+ 농도가 충분히 진하므로 이온 교환 반응은 억제가 되며 pH edge를 관찰할 수 있다. 여러 가지 표면 자리와 Eu(III) 종의 조합으로 모사한 결과 Eu^{3+}과 강한 결합을 형성하는 강한 결합 자리 (strong site), 약한 결합을 형성하는 약한 결합 자리 (weak site)의 2 자리 모델 (2 site model)이 실험 결과를 가장 잘 모사해 준다. 이로부터 실험 조건에서 수착 반응은 Eu^{3+} 이온이 일라이트의 strong site부터 차지한 후 pH가 증가함에 따라 수착량이 증가하면서 strong site가 포화되면 weak site와 결합하는 것으로 해석된다. 모델링 결과는 높은 이온 강도와 비교적 낮은 핵종 농도에서 표면 착화 반응으로 수착이 잘 설명됨을 보여 준다. 그러나 낮은 이온 강도의 결과를 모사하기 위해서는 이온 교환 반응을 동시에 고려하여야 하고 높은 핵종 농도에서는 표면 침전 반응을 고려한 표면 착화 반응 모델링이 요구된다.

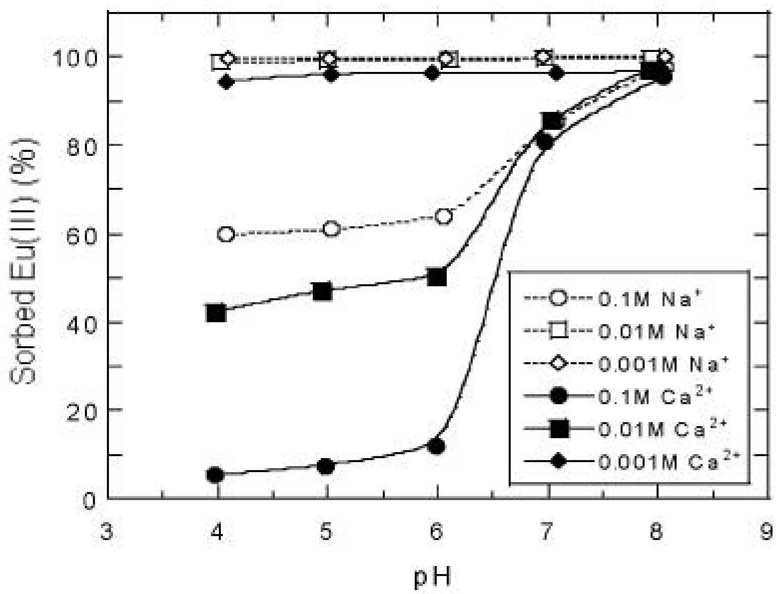
5. 결 론

2:1 형 점토 광물인 몬모릴로나이트와 일라이트를 수착재로 사용한 Eu(III)과 Th(IV)의 수착 실험

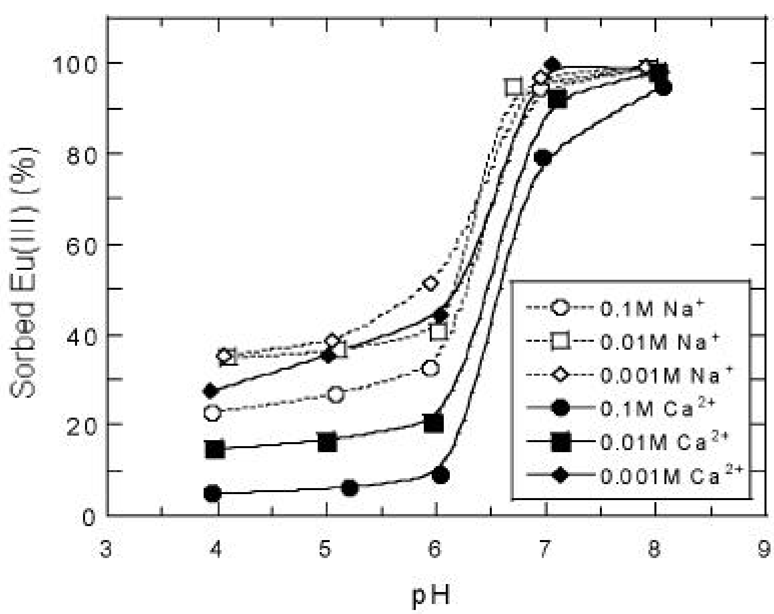
에서 Eu(III)과 Th(IV)의 수착은 pH, 바탕 전해질 양이온의 종류와 농도, 그리고 핵종 농도에 영향을 받으며 각 인자들의 영향을 분석한 결과 실험 조건에서 적어도 세 가지의 메커니즘으로 수착되는 것으로 해석된다. 낮은 핵종 농도의 조건에서는 낮은 pH와 낮은 이온 강도에서 이온 교환이 우세하며 높은 이온 강도에서는 이온 교환이 억제되며 표면 착화 반응이 우세하다. 표면 착화 반응은 핵종이 광물 표면의 강한 결합 자리를 먼저 차지한 후 이들이 포화된 후 약한 결합 자리에 순차적으로 채워지는 2 자리 모델로 잘 설명된다. 반면에 높은 핵종 농도에서는 낮은 pH와 낮은 이온 강도에서 여전히 이온 교환이 가장 우세하지만 높은 pH에서는 이온 강도와 무관하게 중합체의 착화 반응 혹은 표면 침전이 가장 우세한 메커니즘인 것으로 해석된다.

참고 문헌

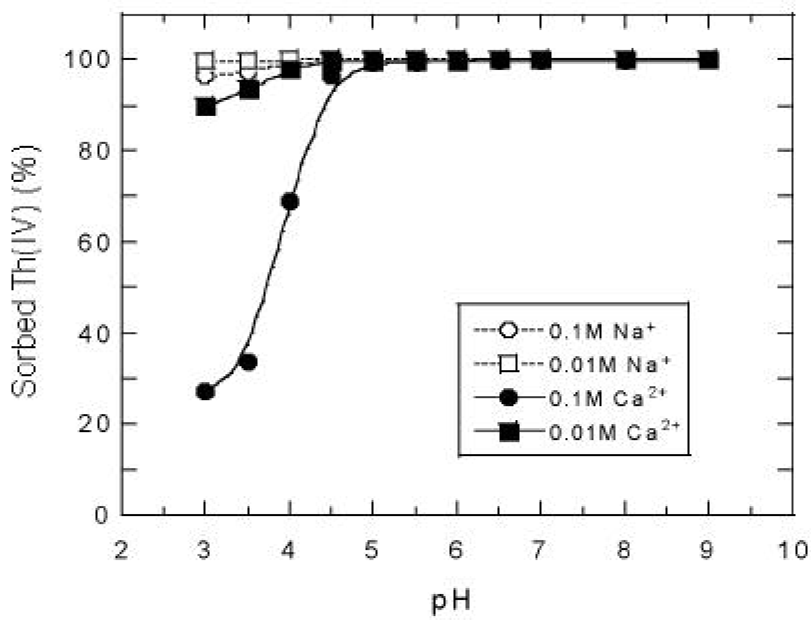
1. C. K. Park, and P. S. Hahn, "Interpretation of Migration of Line Source Contaminant through a Rock Fracture", *Hwahak Konghak*. **35**, 532 (1997).
2. K. H. Lieser, Radiochim. Acta. 70/71, 355 (1995).
3. R. E. Grim, *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill (1968).
4. J. Hower and T. C. Mowatt, "The Mineralogy of Illites and Mixed-layer Illite/Montmorillonites", *American Mineralogist.* **51**, 825 (1966).
5. H. van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. John Wiley & Sons (1992).
6. R. E. Grim and G. Kulbicki, "Montmorillonite: High Temperature Reactions and Classification", *American Mineralogist*. **46**, 1329 (1961).
7. R. E. Grim and N. Guven, *Bentoninites, Geology, Mineralogy, Properties, and Uses.* Elsevier Scientific (1978).
8. K. Spahiu and J. Bruno, *A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises*. MBT Tecnologia Ambiental (1995).
9. S. P. Hyun, Y. H. Cho, S. J. Kim, and P. S. Hahn, "Cu(II) Sorption Mechanism on Montmorillonite: An Electron Paramagnetic Resonance Study", *Journal of Colloid and Interface Science.* **222**, 254 (2000).



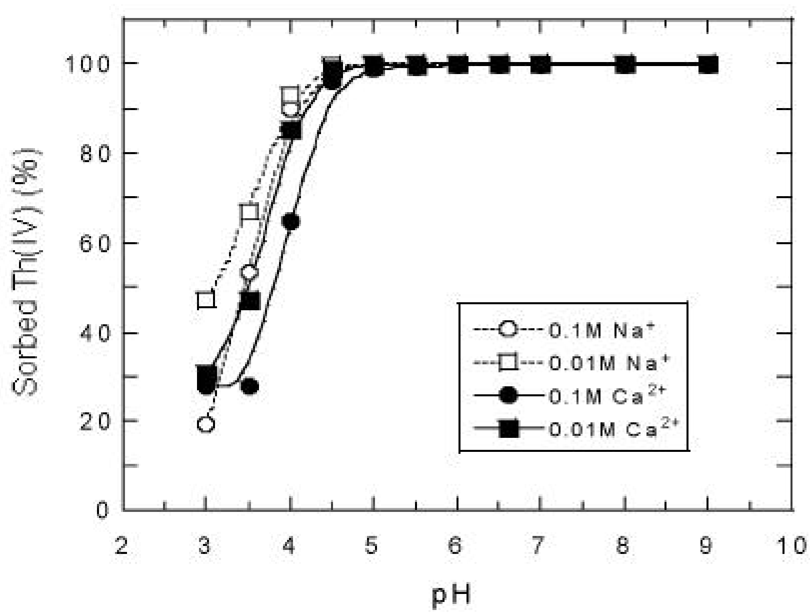
Sorbed Eu(III) (%)
pH
0.1M Na^{+}
0.01M Na^{+}
0.001M Na^{+}
0.1M Ca^{2+}
0.01M Ca^{2+}
0.001M Ca^{2+}



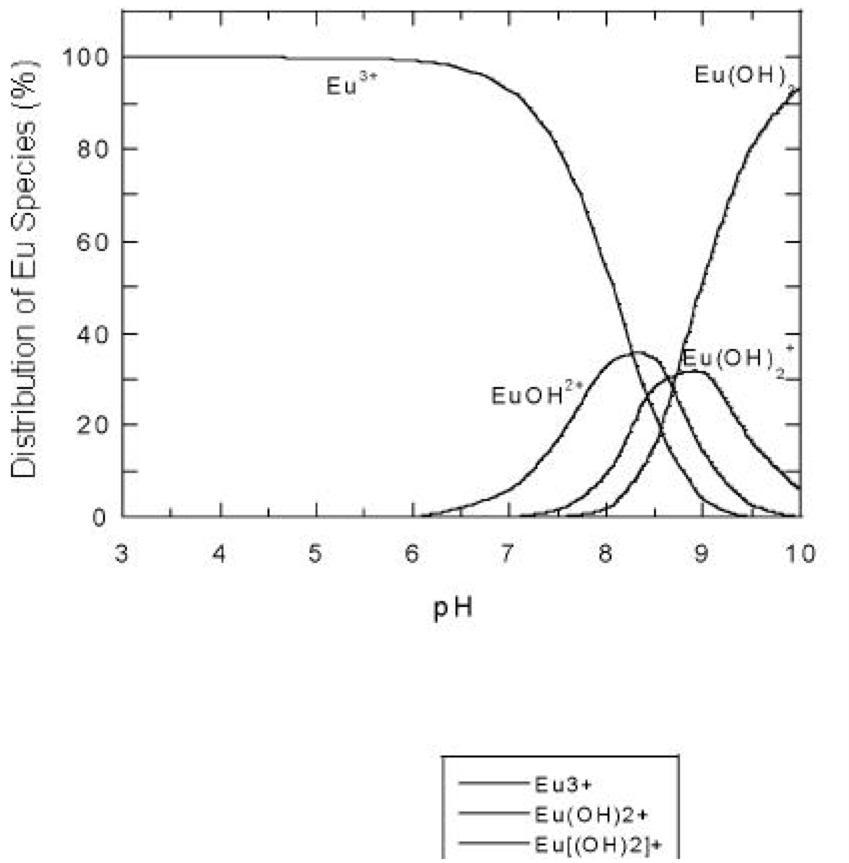
Sorbed Eu(III) (%)
pH
0.1M Na^{+}
0.01M Na^{+}
0.001M Na^{+}
0.1M Ca^{2+}
0.01M Ca^{2+}
0.001M Ca^{2+}



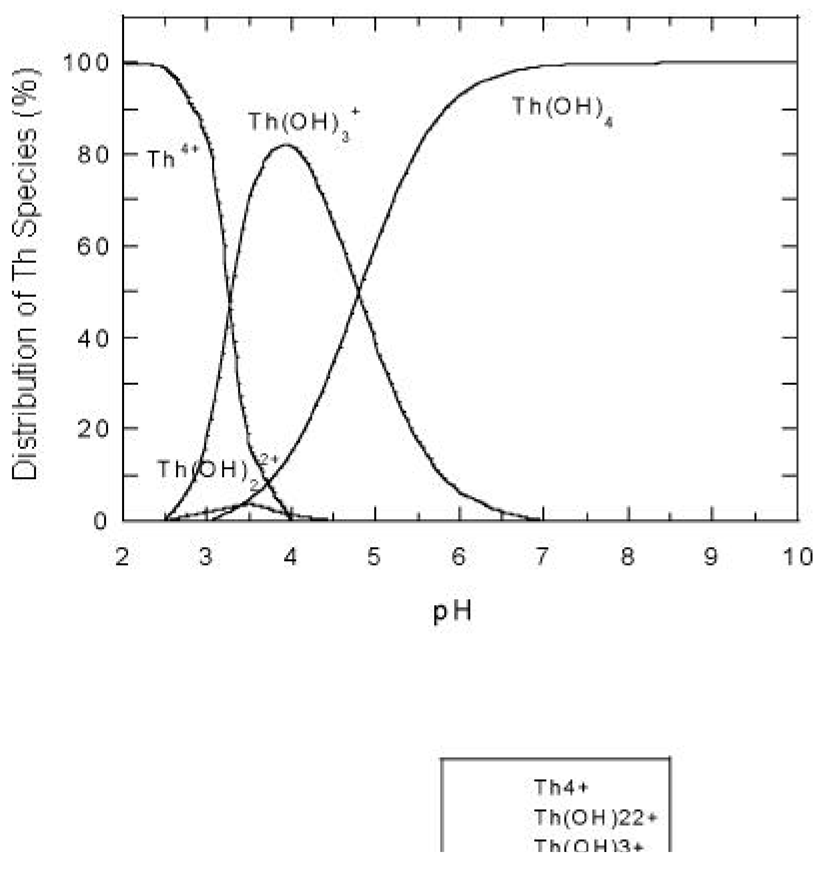
Sorbed Th(IV) (%)
pH
0.1M Na+
0.01M Na+
0.1M Ca2+
0.01M Ca2+



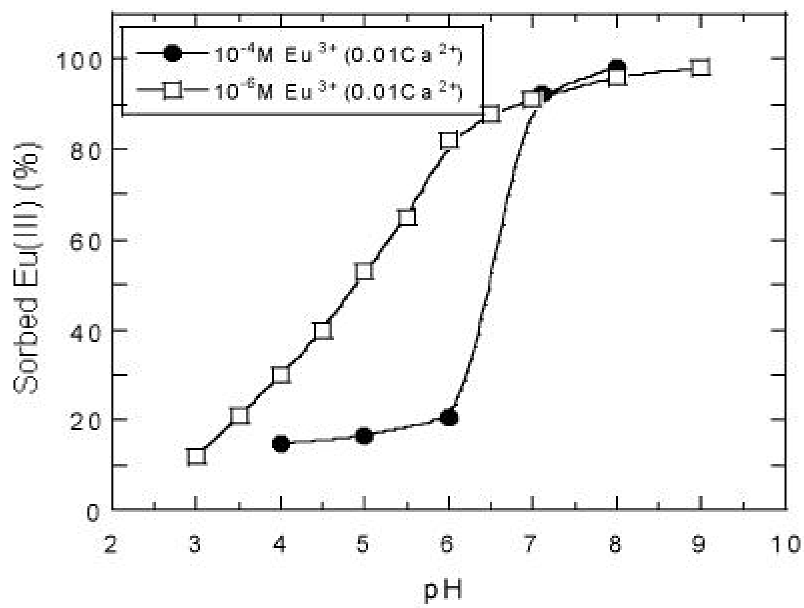
Sorbed Th(IV) (%)
pH
0.1M Na+
0.01M Na+
0.1M Ca2+
0.01M Ca2+



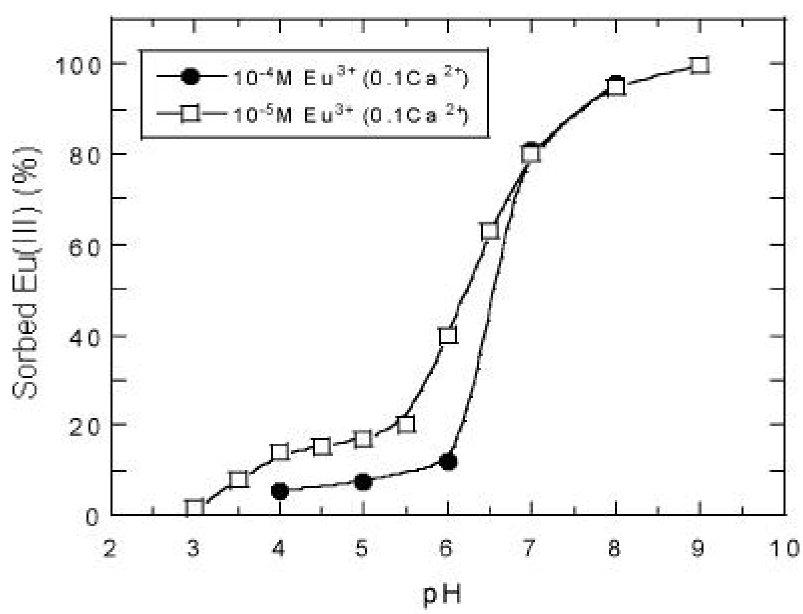
Distribution of Eu Species (%)
pH
Eu3+
Eu(OH)3
EuOH2+
Eu(OH)2+
Eu3+
Eu(OH)2+
Eu[(OH)2]+



Distribution of Th Species (%)
pH
Th4+
Th(OH)3+
Th(OH)4
Th(OH)22+
Th4+
Th(OH)22+
Th(OH)3+



10^{-4}M Eu^{3+} (0.01Ca^{2+})
10^{-6}M Eu^{3+} (0.01Ca^{2+})
Sorbed Eu(III) (%)
pH
0
20
40
60
80
100
2
3
4
5
6
7
8
9
10



10^{-4}M Eu^{3+} (0.1Ca^{2+})
10^{-5}M Eu^{3+} (0.1Ca^{2+})
Sorbed Eu(III) (%)
pH
0
20
40
60
80
100
2
3
4
5
6
7
8
9
10

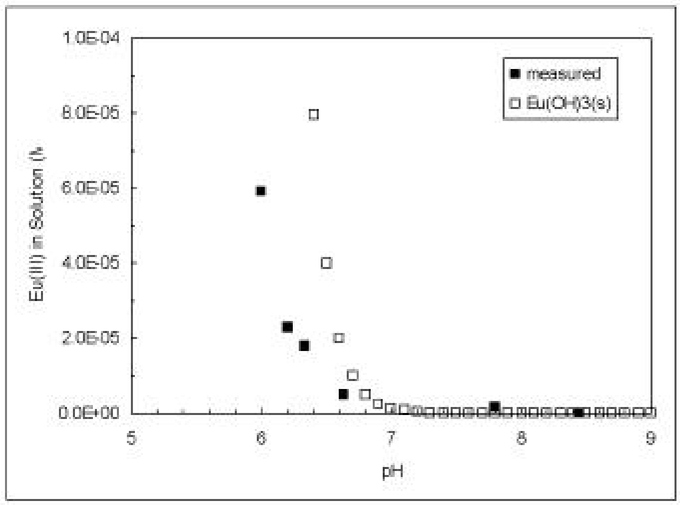
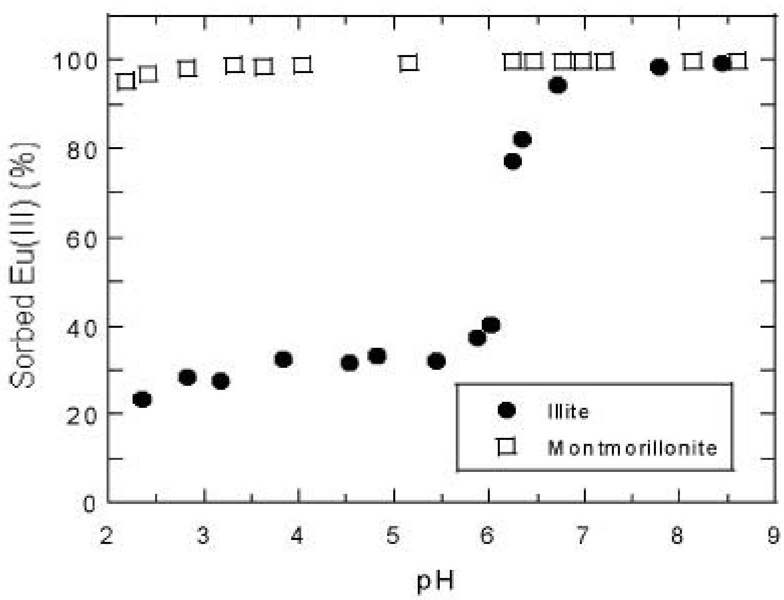
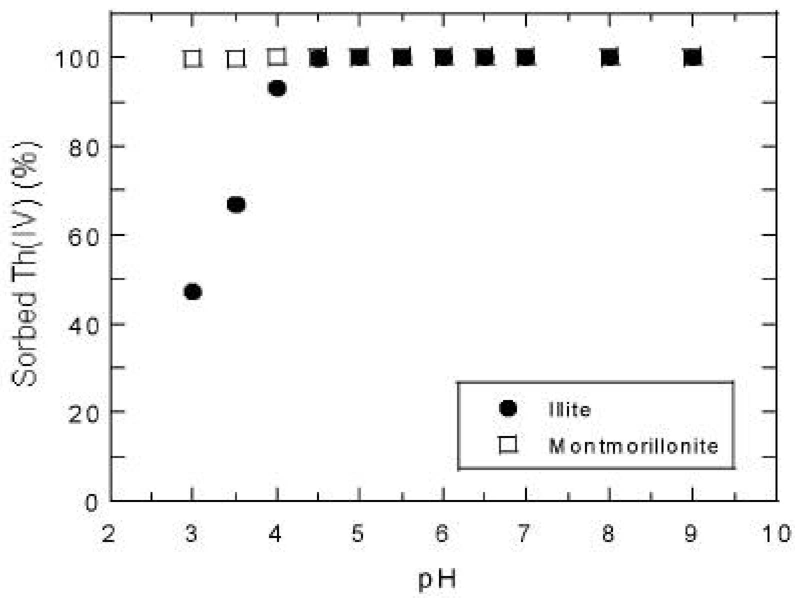


Fig. 9 Eu(III) in solution with respect to solubility of $Eu(OH)_3(s)$.





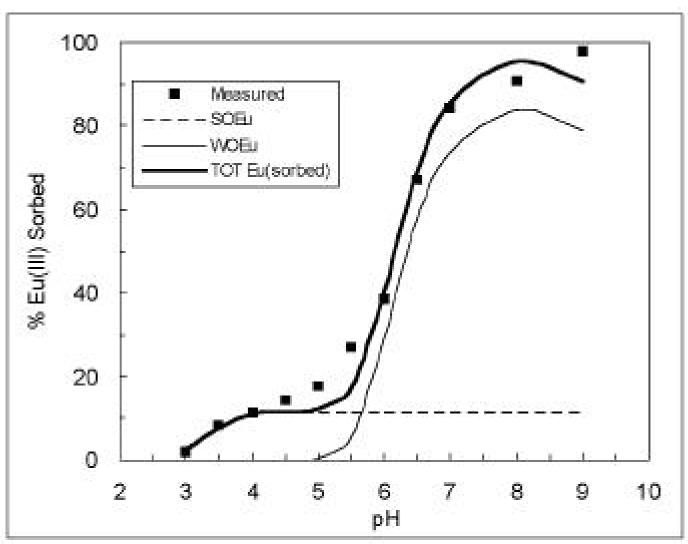


Fig. 12 Surface complexation modeling of Eu(III) sorption on illite. ($[Eu(III)]_{tot}=10^{-5}$M in 0.5M $NaClO_4$ solution). The dashed line (SOEu) stands for the Eu(III) sorbed on a strong site, the solid line (WOEu) the Eu(III) sorbed on a weak site.