

일본 묘기광산 벤토나이트의 물리화학적 성질 및 U, Th, Ce 및 Eu 흡착특성

Adsorption Properties of U, Th, Ce and Eu by Myogi Bentonite Occurring in Japan

송민섭 (Min-Sub Song)^{1,*} · 고상모 (Sang-Mo Koh)¹ · 김원사 (Won-Sa Kim)²

¹한국지질자원연구원 지질기반정보연구부

(Geology and Geoinformation Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

²충남대학교 지구환경과학과

(Department of Geology and Earth Environmental Sciences, Chungnam National University, Daejeon 220, Korea)

요약: 일본의 묘기 광장에서 산출되는 벤토나이트를 대상으로 광물학적, 물리화학적 성질 및 열적성질을 측정하였으며, 이 연구의 주목적은 악티늄족 원소인 U, Th과 란타넘족 원소인 Ce, Eu에 대해 천연산 Na-형 벤토나이트의 흡착특성을 파악하기 위함이다. 묘기 벤토나이트는 pH 10.4 정도로 높은 알칼리성을 나타낸다. 또한 높은 점도, 팽윤도, CEC 값을 나타내고, 수용액과의 반응에서 짧은 시간에 안정화되어 균질한 상태를 유지하였다. 화학성분 분석결과 Na₂O가 CaO에 비해 상대적으로 높은 함량비를 보이는 것으로 보아 묘기 벤토나이트를 구성하는 스멕타이트는 Na-형에 속한다. 열분석 결과 벤토나이트의 전암시료와 점토입자 이하 시료는 각각 591°C와 658°C에서 분해됨이 확인되었다. 점토입자 시료 0.2 g을 U, Th, Ce 그리고 Eu 의 각 여러 농도별, pH별 용액 20 mL와 반응시킨 흡착실험을 행하였다. 그 결과, 농도 및 pH변화에 따른 흡착량의 변화는 Ce, Th과 Eu용액의 경우 비교적 일정한 흡착량의 감소를 보이나, U용액은 농도가 높아질수록, pH가 증가될수록 급격한 흡착량의 감소를 나타내었다. 흡착능력은 Ce, Th, Eu, U 순으로 나타난다. 벤토나이트의 Ce, Eu, Th, U 흡착은 스멕타이트의 양이온교환반응과 표면흡착반응 이외에도 수용액에 존재하는 이온들이 다양한 화학종의 형성과 침전물 형성이 흡착에 큰 영향을 끼치는 것으로 판단된다. 또한 수반되는 제올라이트가 이들 원소들의 흡착에 영향을 끼쳤을 것이다.

주요어: 벤토나이트, Na-형, 흡착, 물리-화학적 성질, 열적성질, 양이온교환반응, 표면흡착, U, Th, Ce, Eu

ABSTRACT: The mineralogical, physicochemical and thermal properties of the Myogi bentonite occurring in Japan were measured. Adsorption properties of U, Th, Ce and Eu ions on the Myogi bentonite were also investigated in different solution concentrations and pH conditions. The Myogi bentonite showed a strong alkaline character (pH 10.4), very high swelling, viscosity property and

*교신저자: minsub77@hanmail.net

CEC, and a slow flocculation behavior due to the strong hydrophilic property. By the thermal analysis, the dehydroxylation of crystal water in bulk and clay fractions of the Myogi bentonite occur at 591 °C and 658 °C, respectively. The adsorption experiments of ions such as U, Th, Ce and Eu were conducted for 0.2 g bentonites with 20 mL solutions of various concentrations and different pH conditions with pH 3, 5, 7, 9, and 11. As a result, the Myogi bentonite showed excellent adsorption capacities for Ce, Th and Eu ions, whereas U ion showed very low adsorption capacity. Generally, Ce, Th and Eu ions showed the similar adsorption properties for the different concentrated solutions and pH conditions. These adsorption properties seem to be affected by the formation of various forms of chemical species and precipitation as well as ionic exchange reaction and surface adsorptions on smectite. Some associated zeolite minerals perhaps have some effects on the adsorption of U, Th, Ce and Eu on Myogi bentonite.

Key words : Bentonite, Na-type, adsorption, physicochemical properties, thermal properties, interlayer cation exchange reaction, surface adsorption, U, Th, Ce, Eu

서 론

전 세계적으로 에너지의 공급이 원자력에 의한 의존도가 높아지면서 원자력발전 후 생성되는 원자력 사용 후 원료의 처리와 지하처분방법이 활발하게 연구되고 있다. 한국 역시 현재 20기의 원자로가 가동 중이며, 사용 후 원료(중-저준위폐기물)의 보관 장소 선정문제로 사회적으로 큰 혼란을 겪은바 있다. 에너지공급의 약 40%를 원자력에 의존하고 있는 국내의 상황을 감안한다면 원자력의 사용 후 원료 처분문제는 국가적 관심사가 되고 있다.

원자력의 사용 후 원료는 처분지의 지질학적 안정성이나 인공방벽을 구성하는 물질의 특성에 따라 어느 시점에서 핵종이 누출되어 급속히 확산됨으로서 인간 생활에 심각한 문제를 초래시킬 수 있다. 따라서 지하에서 방사능 물질의 이동에 영향을 주는 여러 복잡한 과정을 이해하고 확인하는 것은 매우 중요한 일이다. 현재 원자력 사용 후 원료처분장에서 핵종의 이동을 억제하는 기능이 뛰어난 물질로 알려진 인공방벽 채움물질로는 벤토나이트와 제올라이트 같은 광물이 대표적이며, 이에 관한 연구가 국내외적으로 활발하게 진행되어 왔다(Lee *et al.*, 1976; Lee and Sung, 1977; Brookins, 1984; Choi *et al.*, 1991; 최종원 외, 1991; 김천수 1994; 정찬호 1999; 전관식 1999; Hofmann *et al.*, 2004).

본 연구에서는 인공방벽 채움물질로 잘 알려진 천연 벤토나이트의 물리화학적 특성을 분석하고, 이 자료를 기초로 방사성폐기물의 처분장에서 존재할 수 있는 U, Th 액티나이드 원소의 흡착 특

성에 대해 다양한 pH 조건과 농도에 따른 영향을 해석하고자 하였다. 또한 란탄족원소인 Ce, Eu 에 대하여서도 동일한 실험을 통하여 흡착특성을 해석하였다.

대상물질

본 연구에 사용된 벤토나이트는 일본 군마현(群馬縣; Gunma prefecture) 아나카시(安中市; Annaka city)에 위치한 묘기(妙義; Myogi) 광산에서 산출된다. 묘기 벤토나이트는 Na-형 벤토나이트이며, 불석광물을 다소 함유한 것으로 알려져 있다(고상모 외, 2004; 송민섭 외, 2004). 이 광석을 원 광석 시료(raw bentonite)와 점토입자($< 2 \mu\text{m}$) 시료로 분리된 2개의 시료를 사용하였다.

실험방법

벤토나이트의 제반특성

벤토나이트의 원 광석 시료와 점토입자 시료에 대해 X-선 회절분석과 열분석을 통하여 광물학적 특성을 해석하였다. X-선 회절분석은 X^{pert} MPD (Philips Co., Ltd., Netherland)를 사용하여 한국지질자원연구원에서 수행하고, SIROQUAN TTM 프로그램을 이용하여 광물조성비를 계산하였다. 열분석은 일본 Shimadzu사 열분석기 TA50 series인 DTA (differential thermal analysis) 및 TGA (thermogravimetric analysis)를 이용하여 분석하였다.

X-선 형광분석으로 화학조성비를 파악하였으

며, 이는 한국지질자원연구원의 지질특성분석센터에 의뢰하여 분석되었다.

pH, 팽윤도(swelling), 점도(viscosity), 비표면적(specific surface area), 탁도(turbidity), 메틸렌블루 흡착량(methylene blue adsorption amount), 양이온교환능(CEC) 등을 실시하여 물성을 측정하였다. pH측정은 10% 혼탁액을 제조하여 10분간 방치 후 Analog pH Meter/Model 301 (Orion Research Incorporated, USA)를 이용하여 측정하였다. 점도는 증류수에 혼합된 10% 농도의 혼탁액을 충분히 교반 후 Brookfield DV II⁺ 점도계 Spindle No. LVS62, 100 rpm을 이용하여 초기점도 및 1시간 후 변화된 점도를 각각 측정하였다. 탁도는 HACH사의 2100N 탁도계(turbidimeter)를 이용하여 측정하였다. 팽윤도는 80~100 메쉬 크기 입자를 분리한 후, 이 분리된 2 g 시료를 100 mL 실린더에 여러 번에 걸쳐 소량씩 낙하시켜 안정화 된 후 그 높이를 측정하였다. 비표면적 측정은 EGME (ethylene glycol monoethyl ether)를 이용하여 Carter *et al.*, (1965)에 의해 고안된 방법을 사용하였다. 양이온 교환능 측정은 초산암모

늄(CH₃COONH₄)법을 이용하여 한국 수드케미(주)에 의뢰하여 측정되었다. 메틸렌블루(C₁₆H₁₀ClN₃S · xH₂O) 흡착량 측정역시 한국 수드케미(주)에 의뢰하여 측정하였다.

흡착-평형실험 및 pH 안정성

흡착대상 원소는 Aldrich 사에서 제조된 농도 1,000 ppm의 우라늄(uranium), 토륨(thorium), 유로피움(europium) AAS (atomic absorption spectrophotometer) 분석용 표준용액과 10,000 ppm 세륨(cerium) ICP/AES (incoupled plasma atomic emission spectrometry) 분석용 표준용액을 사용하였다. 시료는 묘기 광산의 벤토나이트 시료에서 입도 분리된 2 μm 이하의 점토입자를 이용하였다. 본 실험에서는 시료와 용액의 반응비를 0.2 g/20 mL로 임의로 설정하였다. 즉, 시료 0.2 g과 20, 40, 80, 100, 200, 400 ppm의 각각 다른 농도를 가지는 용액 20 mL를 반응시켰다. 완전한 반응을 위하여 18시간 이상 교반기에서 혼화한 후, 10,000 rpm 조건에서 30분 원심분리시켜 상등액

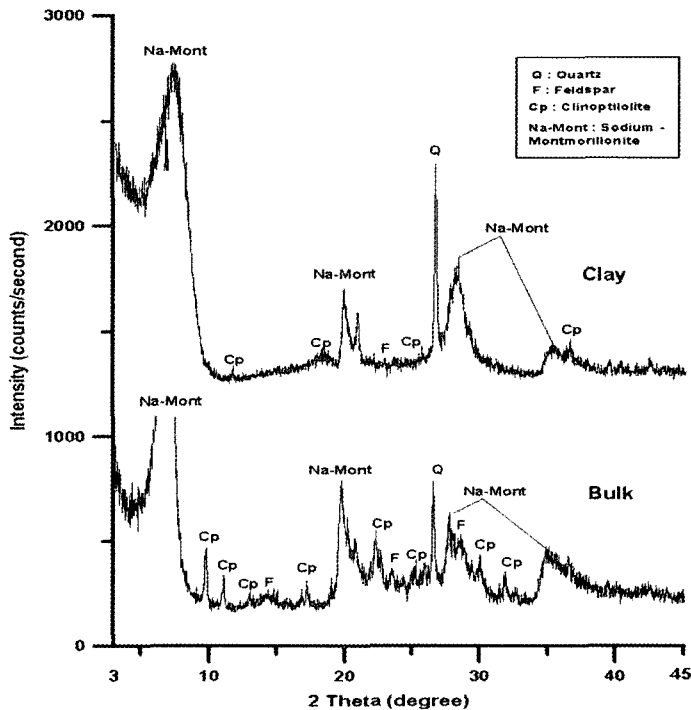


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of bulk sample and clay fraction of Myogi bentonite.

Table 1. Quantitative mineral constituents of Myogi bentonite

Sample name	Mineral constituents								
	Mont	Q	Al	K-Feld	Clinop	Cris	Kao	Cal	Dol
bulk	63.1	0.4	9.5	12.1	14.9	-	-	-	-
clay	59.0	0.2	13.7	9.3	17.9	-	-	-	-

Mont: Montmorillonite; Q: Quartz; Al: Albite; K-Feld: K-Feldspar; Clinop: Clinoptilolite.

Table 2. Chemical compositions of Myogi bentonite

Sample type	Oxides (wt.%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	*Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig. loss
bulk	61.30	17.44	6.44	1.39	2.60	0.84	3.32	0.86	0.01	0.15	5.96
clay	61.44	18.11	5.60	1.00	3.38	0.65	2.36	1.07	0.03	0.07	5.93

* Total Fe as Fe₂O₃.

을 취하였다. 시간변화에 따른 흡착거동을 파악하기 위하여 U, Th, Eu, Ce 100 ppm 용액 20 mL를 각각 제조하여 시료 0.2 g을 각각 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간, 5시간 반응실험을 실시하였다. 각각의 시간에 따라 반응시킨 후 10,000 rpm 조건에서 30분 원심분리시켜 상등액을 취하였다. pH 변화에 따른 안정성 실험에서는 U, Th, Eu, Ce 40 ppm 용액 20 mL를 제조하여 용액의 초기 pH를 측정하고, 각각 pH 3, 5, 7, 9, 11으로 조절하였다. pH가 조절된 용액과 시료 2 g 첨가하여 잘 혼합하고, 1시간 동안 방치하였다. 1시간 후 각 용액의 pH를 측정한 후 10,000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 상등액을 취하였다. 상등액의 분석은 한국기초과학지원연구원의 ICP-AES를 이용하여 잔류 농도를 측정하고 흡착량을 계산하였다.

결 과

광물학적 특성

묘기 벤토나이트의 구성광물은 대부분이 Na-몬모릴로나이트로 구성되고 약간의 석영, 장석 그리고 크리네틸로라이트와 같은 불석광물을 수반한다(그림 1). SIROQUANT™ 프로그램을 이용한 정량분석 결과 몬모릴로나이트의 함량비는 원광석 시료가 63.1%를 나타내며, 점토입자 시료가 59.0%를 나타낸다(표 1). 타 점토광석이나 Ca-형 벤토나이트와 달리 점토입자 시료의 점토

광물 함량비가 원광석 시료보다 비이상적으로 적은 함량비를 보이는 것이 Na-형 벤토나이트에서 인지되었다. 이는 토의부에서 논의 되겠지만 분산의 문제에 의한 것이다.

화학조성

화학성분 분석결과는 원광석 시료의 SiO₂가 61.30 wt.%, Al₂O₃가 17.44 wt.%, CaO가 1.39 wt.%, Na₂O가 3.32 wt.%이며, 점토입자 시료는 SiO₂가 61.44 wt.%, Al₂O₃가 18.11 wt.%, CaO가 1.00 wt.%, Na₂O가 2.36 wt.%로서 Na₂O가 CaO에 비해 상대적으로 높은 함량비를 보이는 Na-형 벤토나이트 특징을 보인다(표 2).

물리화학적 특성

pH는 원 광석 시료와 점토입자 시료 모두 강한 알칼리성을 나타낸다(표 3, 그림 2). 이는 Na-형 벤토나이트에서 일반적으로 보여주는 특성이 다(고상모 외, 2004; 송민섭 외, 2004).

점도는 유체의 흐름에 대한 저항력을 나타내는 벤토나이트의 중요한 유변학적 성질이다. 원광석 시료는 6.3 mPa·s의 점도값을 나타내며, 이는 중간 양이온인 Na의 영향으로 물과 혼합하였을 때 짧은 시간에 분산이 강하게 초래되고 겔화가 일어나기 때문에 비교적 높은 점도 값을 보인다(문희수 외 1987; Suzuki, 1999; 고상모와 김자영,

Table 3. Physicochemical properties of Myogi bentonite

Sample type	pH	Swelling (mL/2 g)	Viscosity (mPa · s)	Adsorbed MB (%)	CEC (cmol/kg)	Surface area (m ² /g)
bulk	10.4	17.5	6.3	71	-	546
clay	9.6	24.8	-	-	114	583

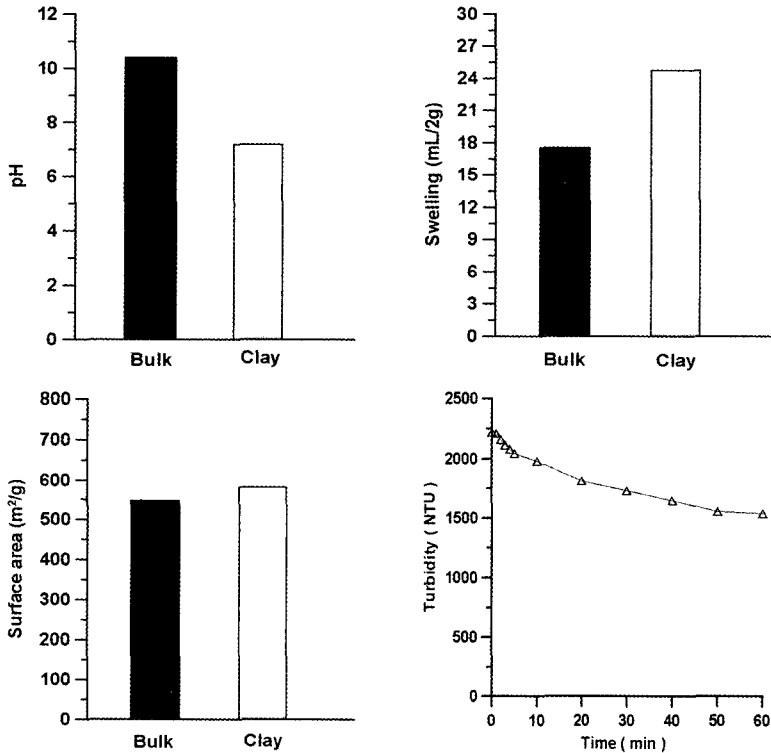


Fig. 2. pH, swelling, surface area and turbidity of Myogi bentonite.

2002; 송민섭 외, 2004).

팽윤도는 원광석 시료 17.5 mL/2 g, 점토입자 시료 24.8 mL/2 g을 보인다(표 3). 이는 층간의 양이온과 물분자가 결합하여 일어나는 층간팽창에 의한 격자팽창으로서 층간 양이온이 Na⁺, Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 순으로 팽윤도가 작아지는 것으로 이미 잘 알려져 있다(Baver and Winterkorn, 1935). 또한 교환성 양이온종 뿐만 아니라 입도 분포, 결정의 내부구조, 공극의 크기나 분포양상에 따라 달라지며(Mielenz et al., 1955), 층간 양이온과 같은 몬모릴로나이트의 결정화학적 특성 뿐만 아니라 입도와 형상이 큰 영향을 끼친다(Schoonejdt, 1995).

EGME를 치환하여 계산된 표면적 값은 원광석 시료 546 m²/g, 점토입자 시료 583 m²/g을 보인다(표 3). 일반적으로 벤토나이트의 경우 몬모릴로나이트 함량과 정의 상관관계를 보여주는 것은 표면적과 양이온교환능으로 알려져 있다(문희수 외, 1987).

산업계에서 간접적으로 몬모릴로나이트 함량비와 양이온교환능을 추정하는데 사용하는 유기 양이온 염료인 메틸렌 블루(Methylene Blue: MB) 흡착결과 묘기 원광석 시료는 71%를 나타냈다(표 3).

점토입자 시료의 양이온교환능은 114 cmol/kg으로 비교적 높게 나타났다(표 3). 일부 벤토나이트 광석에서 측정된 CEC는 일차적으로 몬모릴

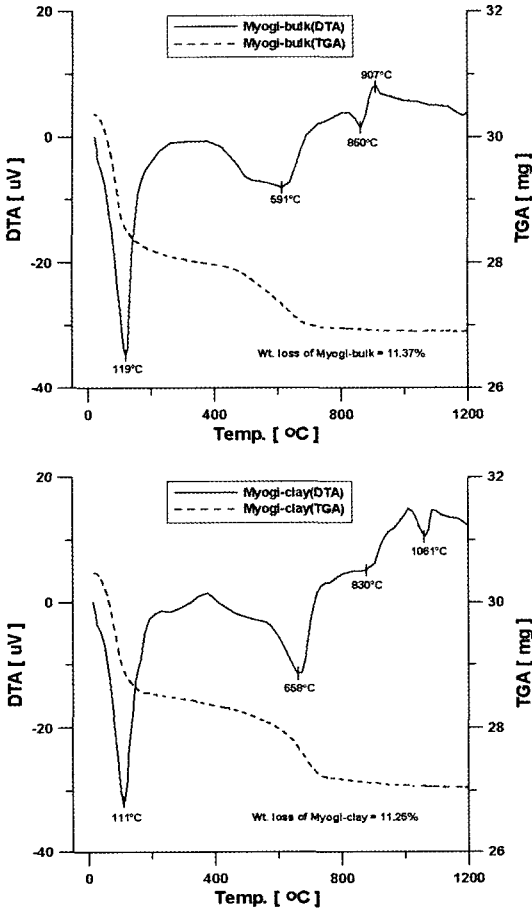


Fig. 3. DTA and TGA curves of bulk sample and clay fraction from Myogi bentonite.

로나이트 함량에 정의 상관성을 보이는 것으로 알려져 있으며(문희수 외, 1987; 노진환, 2002), 이차적으로는 부성분광물인 제올라이트가 CEC의 증가에 크게 기여하는 것으로 보고된 바 있다(고상모 외, 2002; 노진환, 2002). 따라서 몬모릴로나이트 함량비가 낮은 모기 시료가 비교적 높은 CEC를 보이는 것은 제올라이트가 17.9% 함유되어 있기 때문인 것으로 보인다.

짧은 시간변화에 따라 측정된 탁도는 혼탁액의 분산(dispersion) 및 응집(flocculation)성질을 파악하는데 이용된다. Na-형 벤토나이트인 모기 시료는 높은 탁도 값에서 시작하였으나 시간에 따른 변화가 크게 초래되지 않는다. 이는 수용액과의 반응에 있어 짧은 시간동안 안정화되어 균질한 상태를 유지함을 의미한다(그림 2).

열적특성

1,200°C까지 측정된 시차 열분석 및 열중량 분석결과 표면 흡착수 및 층간에 존재하는 흡착수의 탈수(dehydration)에 의해 초래되는 흡열반응의 정점온도는 원광석 시료 119°C, 점토입자 시료 111°C로 거의 유사하며 종료온도는 각각 171°C와 181°C이다(그림 3). 몬모릴로나이트의 구조 내에 결합된 결정수의 분해를 지시하는 탈수산화작용(dehydroxylation)이 일어나는 온도는 각각 591°C와 658°C이다(그림 3).

열 중량 분석의 패턴은 원광석 시료 11.37%, 점토입자 시료 11.25%의 중량 결손량을 보이며, 시차열분석 결과에서 나타난 흡열반응의 종료온도인 700°C에서 거의 질량결손은 종료된다(그림 3).

흡착특성

시간경과에 따른 흡착특성

U, Th, Ce 및 Eu 100 ppm 용액과 벤토나이트와의 흡착특성을 시간변화에 따라 측정하였다(그림 4). 그 결과 Ce, Eu, Th의 경우 반응 후 1시간 이내에 90% 이상의 높은 흡착률을 보이나, U은 24%로 상대적으로 매우 낮은 흡착률을 나타낸다. Eu 과 U은 시간 경과에 따라 용액에 대한 흡착률은 일정한 경향성을 보이지 않고 매우 불규칙하게 나타난다(그림 4).

pH 변화에 따른 흡착특성

그림 5는 벤토나이트의 Ce, Eu, Th, U 흡착에 대한 pH의 영향을 보여준다. 40 ppm Ce, Eu, Th, U 용액의 초기 pH와 재 제조된 용액과 벤토나이트의 혼합 후 pH의 변화는 표 4에 나타났다. pH 증가에 따른 흡착률의 변화는 Ce의 경우 pH가 3, 5일 때 88.91%, 76.18%의 흡착률을 보이고, pH가 증가함에 따라 90% 이상의 흡착률을 보인다. Eu은 pH 5까지 99.75%의 흡착률을 보이다가 pH 7에서부터 서서히 감소하여 pH 11에서 91.34%의 흡착률을 나타낸다. Th은 전 구간에서 99.5%의 높은 흡착률을 보인다. U은 pH 3일 때 97.8%의 흡착률을 나타내며, pH가 증가함에 따라 흡착률은 급격히 감소하여 pH 11에서는 50.7%의 흡착률을 나타낸다(그림 5).

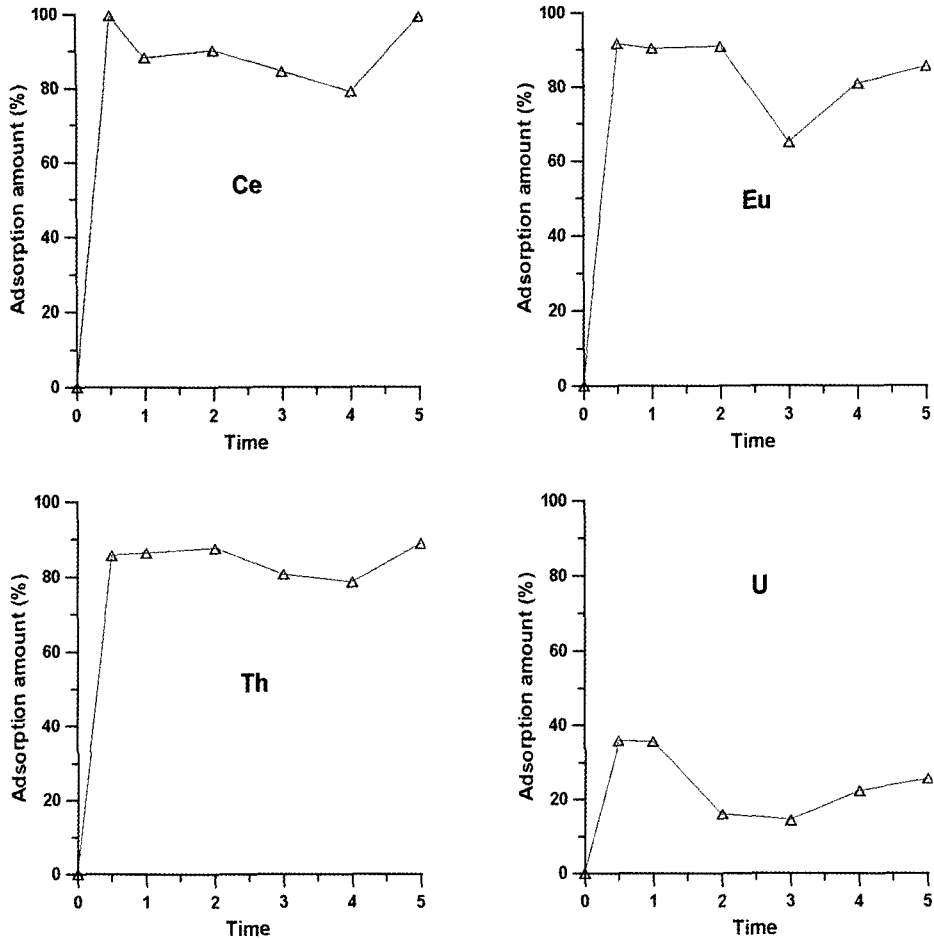


Fig. 4. Diagrams showing sorption capacity of Ce, Eu, Th and U solutions (100 ppm) by clay fraction of Myogi bentonite.

농도변화에 따른 흡착특성

Ce, Eu, Th, U 용액의 농도(20, 40, 80, 100, 200, 400 ppm)변화에 따른 벤토나이트의 흡착결과를 그림 6에 나타내었다.

Ce의 흡착경향은 초기농도인 20 ppm에서 83.6%의 흡착률을 보인다. 그러나 농도가 증가되면서 흡착률이 상승하다가 100 ppm 이상에서는 완만한 흡착률의 감소가 나타나며, 400 ppm에서는 64.47%로 급격하게 흡착률이 감소한다(그림 6). Eu의 흡착경향은 20~100 ppm 사이에서는 90.0% 이상의 높은 흡착률을 나타내나, 농도가 증가함에 따라 흡착률은 급격한 감소를 보여 400 ppm에서는 53.2%의 흡착률을 나타낸다(그림 6). Th의 흡착경향은 Eu과 매우 유사한 흡착경향을 보인다. 초기 농도인 20 ppm, 40 ppm에서는 99.0%

의 높은 흡착률을 보이며, 100 ppm까지는 서서히 감소하다가 200 ppm부터는 농도 증가에 따라 급격한 흡착률의 감소를 나타내며, 400 ppm에서의 흡착률은 42.6%에 불과하다(그림 6). U의 흡착경향은 초기농도에서는 99.0%로 높은 흡착률을 보이나, 농도가 증가함에 따라 U의 흡착률은 급격하게 감소하여 400 ppm에서의 흡착률은 8.2%를 나타낸다(그림 6). 또한 80 ppm에서 흡착률이 99.75%로 매우 높게 나타나 불규칙한 흡착경향을 보인다.

결론 및 토의

이 연구에 사용된 일본의 묘기 광산에서 산출하는 벤토나이트는 대부분이 Na-몬토릴로나이트

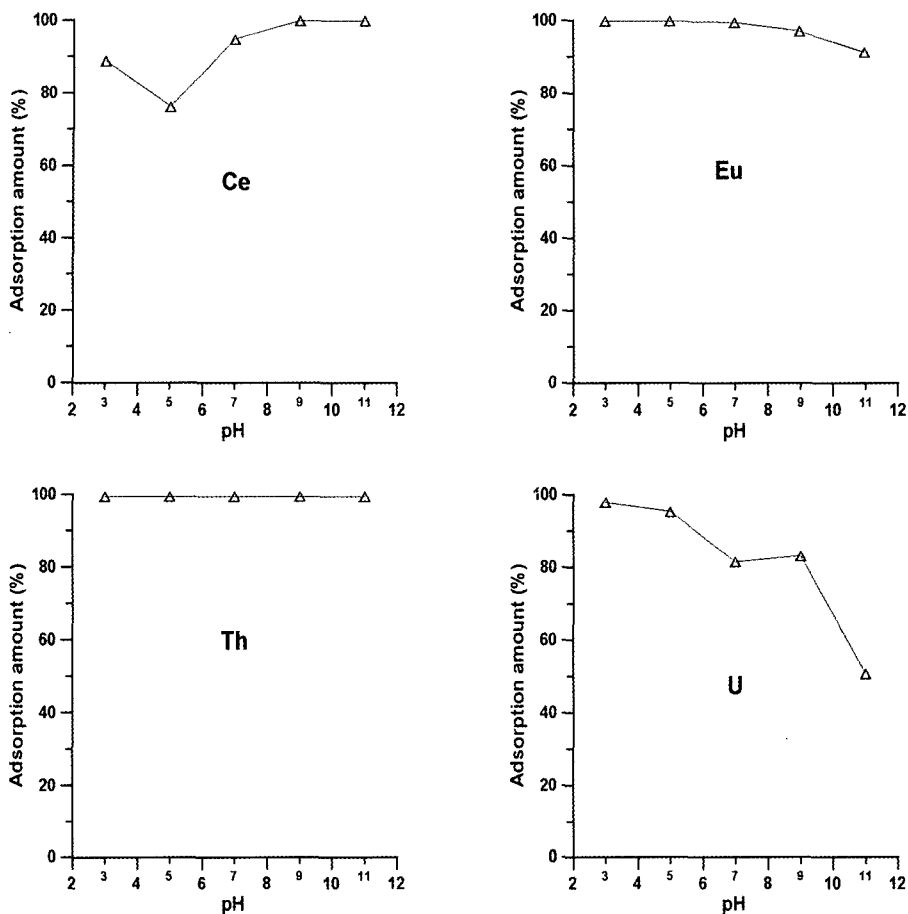


Fig. 5. pH effect on the sorption of Ce, Eu, Th and U by Myogi bentonite.

로 구성되고 약 18%의 크리네틸로라이트와 소량의 석영, 장석을 수반한다(표 1). 몬모릴로나이트 함량은 원광석 시료가 63%인데 반해 점토입자 시료가 59%로 점토입자가 더욱 더 낮은 함량비를 나타낸다. 이는 원광석 시료를 습식분리 하는 과정에서 벤토나이트가 물과 혼화되었을 때 짧은 시간에 강하게 응집(flocculation)이 일어나고 겔화가 촉진되어 입자크기에 따른 분리가 제대로 이루어지지 않은 영향인 것으로 판단된다. 따라서 Na-형 벤토나이트는 강한 분산제를 이용하여야 효율적인 분리가 수행 될 것이다. 그리고 점토입자 시료의 광물조성비가 원광석 시료에 비해 크리네틸로라이트의 함량비는 감소하나 석영의 함량비는 다소 증가된 현상은 해석하기가 쉽지 않다.

화학성분 분석결과 Na_2O 가 CaO 에 비해 상대

적으로 높은 함량비를 보이는 Na-형 벤토나이트의 화학성분적 특성을 보인다(표 2).

요기 벤토나이트는 강한 알칼리성이며, 점도 및 팽윤도는 높은 값을 갖는다(그림 2). EGME를 치환하여 계산된 표면적 값은 원광석 시료 $546 \text{ m}^2/\text{g}$, 점토입자 시료는 $583 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로서 비교적 높은 값을 보인다(그림 2). CEC는 $114 \text{ cmol}/\text{kg}$ 으로서 몬모릴로나이트 함량비가 낮음에도 불구하고 높은 CEC값을 보이는 것은 제올라이트가 상당량 함유되어 있기 때문인 것으로 보인다. 탁도는 시간변화에 따라 크게 차이를 보이지 않는다. 이는 짧은 시간에 안정화되어 균질한 상태를 유지하는 Na-형 벤토나이트의 특성이다(그림 2).

흡착수의 탈수(dehydration)에 의해 초래되는 흡열반응의 정점온도는 원광석 시료 119°C , 점토입자 시료 111°C 로 거의 유사하며 종료온도는 각

Table 4. The original pH of Ce, Eu, Th and U 40 ppm solutions and reacted samples by mixing of pH control solutions (NaOH and HCl)

Element	Ce					Eu					Th					U				
pH of Initial 40 ppm solution	2.8					2.0					1.9					2.0				
pH of control 40 ppm solution	3	5	7	9	11	3	5	7	9	11	3	5	7	9	11	3	5	7	9	11
pH of reacted samples (clay +pH control solution)	6.8	7.1	7.6	8.2	9.4	6.4	6.7	7.0	7.8	9.9	6.3	8.0	7.6	8.4	9.5	7.4	7.4	7.5	7.6	9.1

각 171°C와 181°C이다(그림 3). 몬모릴로나이트 결정수의 분해가 일어나는 탈수산화작용(dehydroxylation)이 일어나는 온도는 각각 591°C와 658°C를 나타내며, 이는 몬모릴로나이트 구조의 분해가 시작됨을 시준한다. 또한 탈수산화작용이 일어나는 온도가 원광석 시료의 경우 591°C로 다소 낮으나 점토입자 시료가 658°C를 나타내는 것으로 보아 묘기 벤토나이트는 650°C ~ 700°C 부근에서 하나의 흡열 피크를 갖는 정상형(normal-type) 벤토나이트에 속한다. 이는 4면체 층에서 Si에 대한 Al 이온의 치환량이 적을 경우 이러한 정상형(normal-type)의 탈수양상을 보인다고 알려져 있다(Schultz, 1969). 그리고 탈수온도가 다소 낮아진 것은 8면체 층의 Al이온이 Fe치환과 4면체 층의 Si이온의 Al치환에 기인한 것으로 해석된다(Grim and Kulbicki, 1961; Grim, 1968).

묘기 벤토나이트의 Ce, Eu, Th, U 흡착능력은 대체적으로 Ce > Th > Eu > U 순을 나타내고, 흡착량의 차이는 있으나 반응 후 1시간 이내에 흡착이 강하게 일어나며 시간이 지남에 따라 다소 불규칙한 흡착양상을 보인다(그림 4). 이는 불순광물로 함유된 클리네틸로라이트의 흡착 영향을 생각할 수 있으나 이 연구에서 명확히 설명하기는 어렵다. 시간변화에 따른 불규칙한 흡착현상은 수용액의 화학성 변화에 기인된 것으로 추측된다.

pH 변화에 따른 흡착경향을 살펴보면, Ce은 알칼리 조건에서 보다 높은 흡착특성을 나타낸다(그림 5). Pb, Cu, Cd 및 Zn의 벤토나이트 흡착결과 알칼리성 용액에서 보다 높은 흡착률을 보이는 현상과 유사하며, 이는 표면전하의 변화, 중금속의 가수분해 및 침전에 따른 영향으로 해석한 바 있다(정찬호와 정기영, 2000). 따라서 pH 변화에 따른 Ce의 벤토나이트 흡착은 일반 중금속과 매우 유사하게 나타난다. pH 3, 5의 산성인

조건에서 흡착률이 다소 떨어진 것은 불순광물로 함유되어 있는 클리네틸로라이트를 구성하는 알칼리 이온들이 산에 의해 용탈되어 나오면서 선택적 흡착을 방해 했을 가능성이 크다.

Ce과 같은 란타넘족 원소인 Eu은 대기조건의 수용액에서 가장 안정한 형태인 Eu^{3+} 이온으로 주로 존재한다. 또한 이온반지름은 0.98 Å로서 몬모릴로나이트의 층간 이온인 Na과 이온반지름이 유사함으로써 보다 용이하게 이온교환반응이 초래될 수 있을 것이다. 그러나 pH 6부터 알칼리 조건으로 갈수록 $EuOH^{2+}$ 와 같은 착물이 형성되어 흡착률이 서서히 감소된 것 같다. 흡착률 감소는 용액속에 용해되어 있는 SO_4^{2-} 와 HCO_3^- 와 같은 음이온의 영향도 보고 된 바(Jeong *et al.*, 1996; Jeong *et al.*, 1998)가 있으나, 본 연구에서는 음이온에 대한 분석을 실시하지 않아 음이온이 흡착거동에 미치는 영향을 확인하지 못하였다.

Th은 모든 범위의 pH에서 99% 이상의 높은 흡착률을 보인다(그림 5). 이는 타 원소들과는 매우 차별적인 흡착특성이다. 일반적으로 pH 3.5 이하의 수용액에서는 Th^{4+} 이온형태로 주로 존재하나 pH가 증가함에 따라 가수분해에 따른 주로 수산화이온에 의해 수산화착물인 $Th(OH)_2^{2+}$, $Th(OH)_3^+$, $Th(OH)_4$ 등이 생성되어 흡착을 방해한다고 보고되어 있다(한필수 외, 2000). 그러나 본 실험에서는 이러한 영향이 확인되지 않는다.

U은 pH 3~5의 조건에서는 다소 높은 흡착률을 나타내나, pH 5 이상에서부터 흡착률의 감소가 두드러지게 나타난다. 이는 pH 5 이하 조건에서는 몬모릴로나이트의 층간에 약하게 결합된 Na^+ 과 UO_2^{2+} 의 양이온교환반응에 의해 흡착률이 지배된 것으로 추측된다. 그러나 pH 5 이상에서부터는 수용액 중의 우라닐 종이 전하가 높은 자유 우라닐 이온(UO_2^{2+})에서 전하가 낮은 가수분해 착물(UO_2OH^+)로 바뀌어 이온교환이 감소하고, 침전물이나 용해성 착물을 형성하여 흡착률

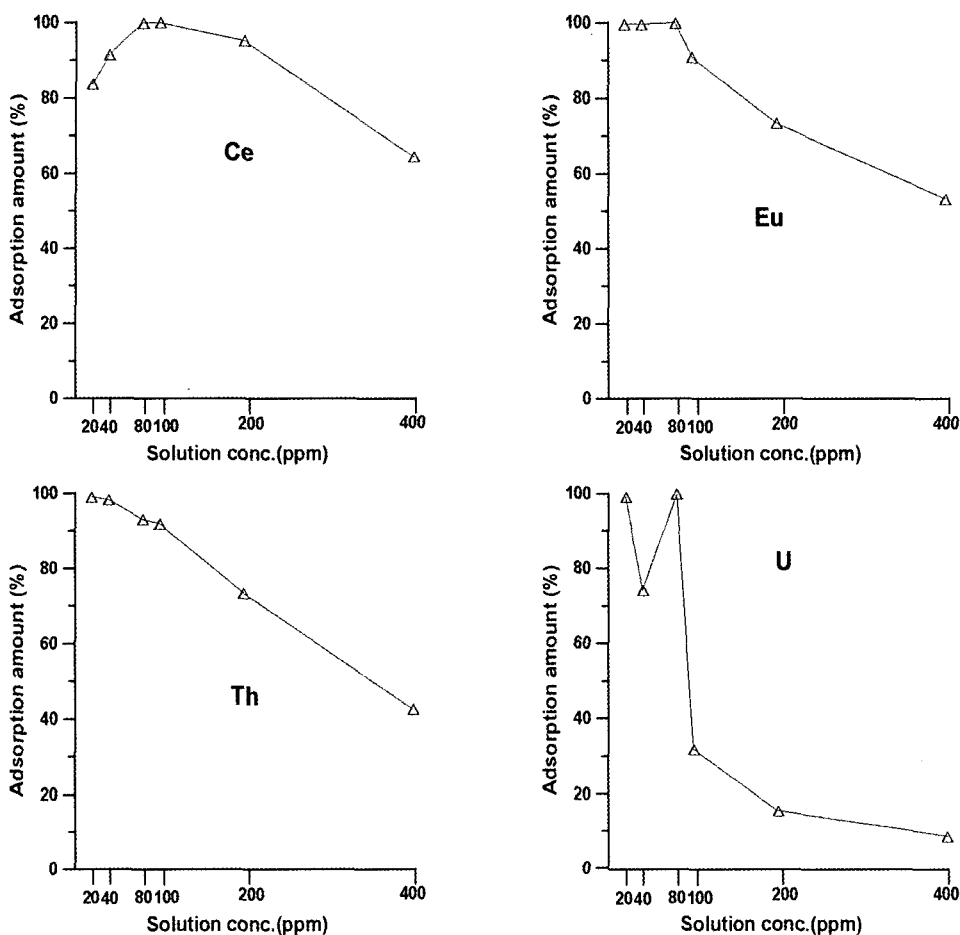


Fig. 6. The adsorption efficiency of Ce, Eu, Th and U solutions with each 20, 40, 80, 100, 200 and 400 ppm concentrations by clay fraction of Myogi bentonite.

이 감소된 것으로 추측된다. 한필수 외(2000)에 따르면 침전을 고려하지 않았을 때, pH 3~7의 범위에서 우라늄은 주로 UO_2^{2+} 와 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 의 형태로 존재하며, 침전반응을 고려한다면 pH 6~8범위에서 우라닐 가수분해물(schoepite) 형태의 침전물이 형성되어 흡착반응이 약하게 일어난다고 보고된 바 있다. 엄태운 외(1993)에서도 pH 5 이상의 용액에서 0.001몰 농도의 U 이온일 때 대부분 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 의 화학종으로 존재하고, 공존하는 침전물은 비결정질(amorphous) 침전물인 우라닐 가수분해물(schoepite)이라고 보고하였다. Park and Huang (1989)은 pH 변화는 이온들의 가수반응 등에 의한 흡착력이 다른 화학종의 형성과 고상의 침전물 형성 등으로 흡착에 큰 영향을 미친다고 보고한 바 있다.

본 연구에서도 앞에서 언급된 연구결과와 유사한 흡착거동을 나타낸다. 따라서 U은 다른 악티늄계열 또는 전이금속원소와 마찬가지로 수용액 상에서 pH의 변화에 따라 다양한 착이온 또는 침전물의 형태로 존재할 수 있기 때문에 매우 복잡한 흡착거동을 나타내며, 흡착이 용액의 화학성에 크게 지배되고 있음을 말해준다.

농도변화에 따른 흡착특성 실험결과 화학적 성질이 비슷한 Ce, Eu, Th은 초기 농도에서 높은 흡착률을 보이고 100 ppm 정도의 농도까지 완만한 흡착률로 감소하다 200 ppm 이상에서 급격히 감소하는 유사한 흡착양상을 나타낸다(그림 6). 반면 U은 초기 농도에서 Ce, Eu, Th에 비해 농도가 증가함에 따라 급격한 흡착률의 감소가 나타난다. 이는 pH 변화에서와 마찬가지로 농도변

화에 따라 쉽게 용매의 성질 및 이온상태가 변화되는 U 화학종에 의해 흡착이 주로 지배되는 것으로 판단된다.

이번 연구에서 Ce, Eu, Th, U 흡착은 벤토나이트의 양이온교환반응과 표면흡착반응 이외에도 수용액에 존재하는 이온들이 농도 및 pH 변화에 따른 착물과 같은 다양한 화학종의 형성과 고상의 침전물 형성 등이 흡착에 큰 영향을 끼친 것으로 해석된다.

그러나 부성분 광물로 산출되는 크리네틸로라이트, 석영 및 장석의 영향에 대해서 보다 체계적인 연구가 진행 되어져야 하며, 순수한 Na-형 몬모릴로나이트를 이용한 흡착 특성이 차후 연구 되어져야 될 과제이다. 아울러 용액의 화학성 변화가 악티늄계열 및 란타늄 원소들의 흡착에 크게 영향을 미치는 것으로 보고 되어왔고, 이번 연구에서도 확인되었으므로 특정이온전하를 가지는 이들 원소들을 대상하거나 특정동위원소를 이용한 흡착연구가 수행된다면 흡착거동이나 메커니즘을 보다 명확히 규명할 수 있을 것이다.

사 사

이 연구를 위해 ICP-AES 분석을 해주신 한국 기초과학지원연구원 신형선 박사님, X-선 회절분석 및 정량분석을 도와주신 한국지질자원연구원 손병국 박사님, 안기오 선생님, 일부 물성실험을 해주신 (주)한국 수드케미 박성완 이사님 및 관계자분들, 늦은 밤 흡착실험에 도움을 준 김기중, 김탁현에게도 감사드립니다. 또한 논문의 내용을 상세히 검토하여 유익한 지적을 해 주신 정찬호 교수님과 김영규 교수님께도 감사드립니다.

참 고 문 헌

고상모, 김자영 (2002) Ca-형 및 Na-형 벤토나이트의 제반 물성 및 유기양이온 흡착비교. 한국광물학회지, 15, 243-257.
 고상모, 손병국, 유장한, 이한영, 김수영, 이병대, 송민섭, 홍석정, 노진환, 高木哲一, 内藤一樹 (2004) 한국과 일본의 점토광물 성인연구 및 환경오염물 처리를 위한 활용연구. 한국지질자원연구원, KR-04-(T)-04, 92-95.
 김철수 (1994) 자연방색안정성연구 - 제5권 자연방색에서의 핵종흡착연구. 한국원자력연구소, KAERI/NEMAC/RR-127/94.

노진환 (2002) 국내산 벤토나이트에 대한 응용광물학적 특성 평가 (I): 광물조성 및 특징과 양이온 교환특성과의 연계성. 한국광물학회지, 15, 329-344.
 문희수, 유장한, 김종환, 조한익 (1987) 국내산 벤토나이트의 몇가지 물리-화학적 특성에 관하여. 광산지질, 20, 159-168.
 송민섭, 고상모, Takagi, T. (2004) 일본 벤토나이트 광상의 부존특성 및 광석의 물리화학적 특성. 한국광물학회지, 17, 245-265.
 엄태운, 박경균, 김원호, 지광용, 김종구, 박영재, 이동석, 김승수, 최계천, 송병철 (1993) 화학특성규명 기술개발 “제4권 지하수 중 화학종변화규명 연구”. 한국원자력연구소, KAERI-NEMAC/RR-77/93, 15-31.
 전관식 (1999) 고준위폐기물 처분기술개발 - 공학적방벽개발. 한국원자력연구소, KAERI/RR -1897/98.
 정찬호 (1999) 방사성폐기물 처분장 공학방벽재료로서의 국산벤토나이트 및 제올라이트에 대한 물리화학적 특성 평가. 대한지질공학회지, 9, 89-100.
 정찬호, 정기영 (2000) 벤토나이트의 중금속 흡착제거에 대한 pH와 지하수 음이온의 영향. Econ. Environ. Geol., 33(1), 31-40.
 최종원, 황주호, 전관식 (1991) 사용후핵연료 처분장 완충재로서 국산벤토나이트의 물리화학적 특성에 대한 열적효과. Journal of the Korean Nuclear Society, 23, 456-464.
 한필수, 박정균, 금동관, 조영환, 강문자, 백민훈, 한경원, 박현수 (2000) 고준위폐기물 처분 기술 개발; 지하 핵종 거동 규명 연구. 한국원자력연구소, KAERI/RR-2007/99.
 Baver, L.D. and Winterkorn, H.F. (1935) Sorption of liquids by soil colloids (II). Soil Sci., 40, 403-419.
 Brookins, D.G. (1984) Geochemical aspects of radioactive waste disposal. Springer-Verlag, 267-278.
 Carter, D.L., Heilman, M. D., and Gonzalez, S.L. (1965) Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. Soil Sci., 100, 356-360.
 Choi, J.W., Whang, J.H., and Chun, K.S. (1991) Applicability of domestic bentonite as a buffer material of spent fuel repository. Journal of the Korean Nuclear Society, 23, 410-419.
 Grim, R.E. (1968) Clay Mineralogy (and) Mcgraw-Hill Book Co. Inc.
 Grim, R.E. and Kulbicki, G. (1961) Am Miner. 46, 1329-1369.
 Hofmann, H., Bauer, A., and Warr, L.N. (2004) Behavior of smectite in strong salt brines under conditions relevant to the disposal of low-to medium-grade nuclear waste. Clays and Clay Minerals, 52, 14-24.
 Jeong, C.H., Cho, Y.H., and Hahn, P.S. (1998) Influence of ionic strength, pH, and complex-forming

- anions on the adsorption of cesium-137 and strontium-90 by kaolinite. *Econ. Environ. Geol.*, 31, 11-20.
- Jeong, C.H., Kim, C.S., Kim, S.J., and Park, S.W. (1996) Affinity of radioactive cesium and strontium for illite and smectite clay in the presence of groundwater ions. *J. of Environmental Science and Health, Part A*, 31, 2173-2192.
- Lee, S.H., Choe, J.I., and Kim, Y.E. (1976) Chemical treatment of low-level radioactive liquid waste(I). *Journal of the Korean Nuclear Society*, 8, 69-76.
- Lee, S.H. and Sung, N.J. (1977) Chemical treatment of low-level radioactive liquid wastes(II). *Journal of the Korean Nuclear Society*, 9, 75-81.
- Mielenz, R.C., Schieltz, N.C., and King, M.E. (1955) Effect of exchangeable cation on X-ray diffraction patterns and thermal behaviour of montmorillonite clay. *Clays Clayl Miner.*, 3, 146-173
- Park, S.W. and Huang, C.P. (1989) The adsorption characteristics of some heavy metals onto hydrous Cds(s) surface. *J. Colloid and Interface Sci.*, 128, 245-257.
- Schoonheydt, R.A. (1995) Clay mineral surfaces. In: Vaughan, D.J. and Patrick, R.A.D. (eds.), *Mineral Surfaces. The Mineralogical Society Series*, 5, The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 303-332.
- Schultz, L.G. (1969) Lithium and potassium adsorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. *Clays Clay Miner.*, 17, 115-149.
- Suzuki Keizo. (1999) Natural and synthetic smectites. *Filler*, 4, 144-157.
-
- 2005년 8월 31일 원고접수, 2005년 9월 13일 게재승인.