

## Sorption of Eu(III) and Th(IV) on Bentonite Colloids Considering Their Precipitation and Colloid Formation

### 침전 및 콜로이드 형성을 고려한 Eu(III)와 Th(IV)의 벤토나이트 콜로이드에 대한 수착

**Min-Hoon Baik**, Jae-Kwang Lee, Seung-Yeop Lee and Seung-Soo Kim  
Korea Atomic Energy Research Institute, Daedeokdaero 1045, Yuseong-gu, Daejeon

[mhbaik@kaeri.re.kr](mailto:mhbaik@kaeri.re.kr)

백민훈, 이재광, 이승엽, 김승수  
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received March 13, 2008 / Revised June 13, 2008/ Approved June 23, 2008)

#### Abstract

In this study, a sorption experiment of multivalent nuclides such as Eu(III) and Th(IV) relatively stable for redox reactions was carried out for bentonite colloids which had been prepared from the domestic Gyeongju bentonite. The amounts of the nuclides lost by an attachment to bottle walls, by a precipitation, and by a colloid formation were estimated by performing blank tests for the sorption experiments. Sorption coefficients,  $K_d$ 's, reflecting the mass losses were obtained and investigated for the sorption of Eu(III) and Th(IV) onto the bentonite colloids. The net sorption coefficients  $K_d$ 's considering all the three mass losses were measured as about  $10^6$ - $10^7$  mL/g and  $7 \times 10^6$ - $10^7$  mL/g for Eu(III) and Th(IV), respectively, depending on pH. In particular, a precipitation occurred mainly at a pH greater than 5 for Eu(III) and a precipitation and colloid formation significantly occurred at a pH greater than 3 for Th(IV). The precipitation and colloid formation of the multivalent nuclides of Eu(III) and Th(IV) therefore should be considered when  $K_d$ 's are rightly obtained over the pH range where their precipitation and colloid formation become significant at a given concentration.

---

**Key words** : Europium, Thorium, Bentonite Colloids, Precipitation, Colloid Formation, Sorption Coefficient  $K_d$

#### 요약

본 연구에서는 국내산 경주벤토나이트를 이용하여 제조한 벤토나이트 콜로이드에 대한 산

화환원 반응에 대체적으로 안정한 다가 핵종인 Eu(III)와 Th(IV)의 실험적 수착 연구를 수행하였다. 수착실험에 대한 공시험을 수행하여 반응용기 벽면에 의해, 침전에 의해, 콜로이드 형성에 의해 손실된 핵종들의 양을 평가하였다. 그리고 이러한 손실들을 반영한 Eu(III)와 Th(IV)의 벤토나이트 콜로이드에 대한 수착분배계수  $K_d$  값을 구하고 조사하였다. 세 종류의 손실양을 반영한 벤토나이트 콜로이드의 순수한 수착분배계수  $K_d$  값은 pH 변화에 따라 Eu(III)의 경우  $10^6$ - $10^7$  mL/g 정도의 값을 가지고, Th(IV)의 경우  $7 \times 10^6$ - $10^7$  mL/g 정도의 값을 가지는 것으로 관측되었다. 특히 Eu(III)의 경우엔 pH 5 이상에서 침전의 영향이 크게 나타났고, Th(IV)의 경우엔 pH 3 이후에 콜로이드 형성과 침전의 영향이 크게 나타났다. 따라서 주어진 농도에서 콜로이드 형성 및 침전 영향이 커지는 pH 이후에는 Eu(III) 및 Th(IV)과 같은 다가 핵종들의 정확한 수착분배계수를 구하기 위해서는 이러한 침전 및 콜로이드 형성과 같은 영향이 반영되어야 할 것이다.

**중심단어 :** 유로퓸, 토륨, 벤토나이트 콜로이드, 침전, 콜로이드형성, 수착분배계수  $K_d$

### 1. 서론

현재 전 세계적으로 사용후핵연료를 포함하는 고준위폐기물의 최종 처분을 위해 가장 우선적으로 고려되고 있는 방식은 지하 500m 이하의 심지층에 폐기물들을 처분하는 것이며, 처분 대상 매질로는 결정질 암반, 점토질 암반 또는 암염층 등이 고려되고 있다. 국내에서도 역시 지하 500m 이하의 화강암과 같은 결정질 암반에 처분하는 것을 고준위폐기물 지중처분을

위한 기본 개념으로 설정하고 있다[1]. Fig. 1에는 한국형 고준위폐기물 처분시스템의 개념도를 나타내었다. 일반적으로 지하 처분시스템은 다중방벽의 개념을 도입하여 설계하고 있는데(Fig. 2 참조), 이러한 다중 방벽은 폐기물 용기(waste container), 완충재(buffer), 뒷채움재(backfill) 등으로 구성된 공학적방벽시스템(EBS, Engineered Barrier System)과 처분장 주변 암반 등으로 구성된 자연방벽시스템(NBS, Natural Barrier System) 등으로 이루어져 있다[2].

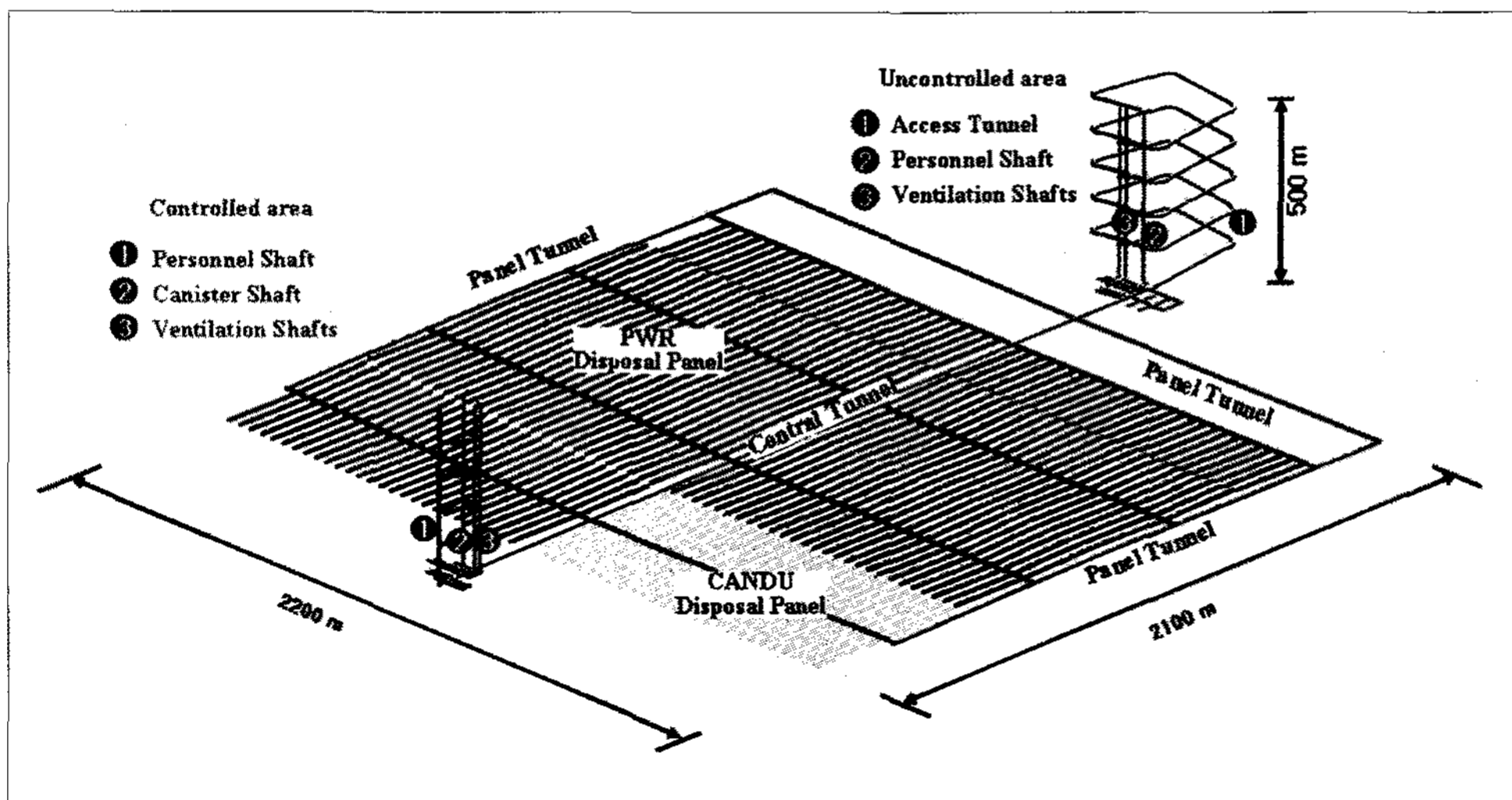
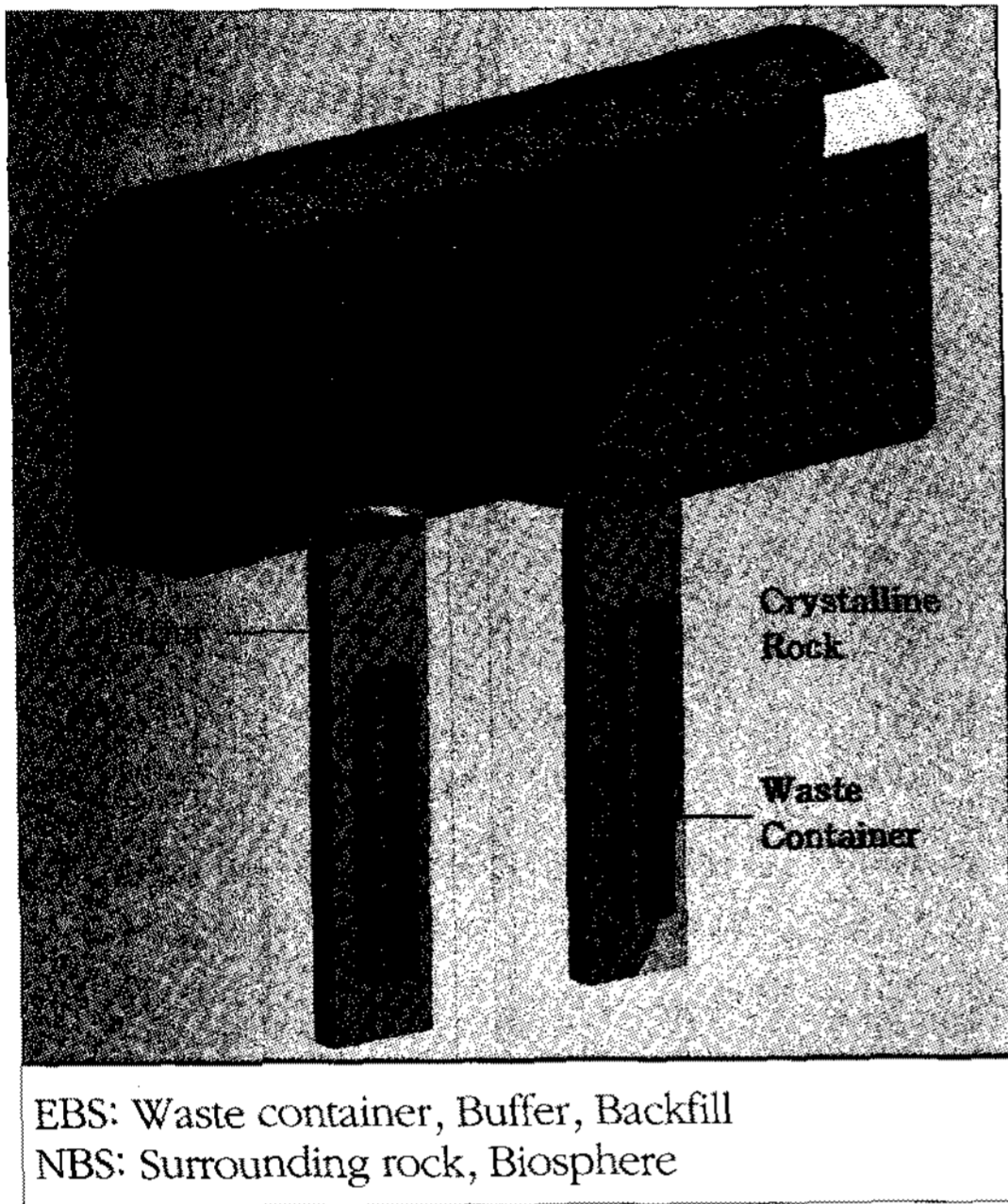


Fig. 1. A schematic drawing of a Korean Reference HLW disposal System (KRS) [1].



**Fig. 2. A schematic illustration of a multi-barrier system consisting of engineered barrier system (EBS) and natural barrier system (NBS) in the concept of the KRS.**

처분용기에 포장된 폐기물은 심지층의 굴착된 수평 갱도(drift) 또는 수직 시추공(borehole)에 정치되는데 이때 암반층과 처분용기 사이는 완충재로 매우 게 되고, 이때 사용되는 완충재로 가장 선호되는 것이 압축된 벤토나이트이다[3]. 완충재로 고려되고 있는 벤토나이트는 점토광물인 몬모릴로나이트(montmorillonite)로 주로 구성되어 있는데, 이러한 벤토나이트가 처분장 주변 암반의 균열을 통해 유입되는 지하수와 접하게 되면 팽윤현상이 일어나면서 부피가 커지게 된다. 이는 2:1 구조를 가지는 몬모릴로나이트의 층간에 물분자가 침투하기 때문인데, 이러한 가수화에 의한 높은 팽윤압(swelling pressure)은 벤토나이트의 압축밀도가 크면 클수록 커지게 된다[4].

암반과 접하고 있는 벤토나이트 완충재는 지하수와의 접촉에 의한 팽윤현상으로 인해 겔(gel)형태의 물질을 형성하여 암반 균열 안으로 침투할 수 있다[5]. 벤토나이트의 암반으로의 침투는 EDZ (Excavated Disturbed Zone)의 물리화학적 특성을 변화시킬 수 있고, 이러한 영역에서 핵종 이동 조건들에 영향을 미

칠 수 있다. 더구나 겔 물질들은 암반의 대형균열(macro-fracture) 뿐만 아니라 미세균열(micro-fracture)로 침입(intrusion)하면서 암반으로 확산 이동될 수 있는 콜로이드를 발생시킬 수 있다[5~8]. 벤토나이트가 여러 핵종들에 대해 뛰어난 수착능을 가지고 있음을 고려할 때 점토입자들의 확산은 방사성 핵종의 이동에 영향을 미칠 수 있다. 실제로 이러한 벤토나이트 콜로이드들에 의해 핵종 이동이 가속화됨을 확인하는 실험 결과들이 발표되었다[7,8].

이러한 실험실 연구 및 현장실험의 연구결과들은 그동안 과소평가되었던 벤토나이트 콜로이드의 역할 및 중요성에 대한 새로운 인식의 전기를 마련하는 계기가 되었다. 따라서 지하수의 물리화학적 작용에 의해 완충재로부터 발생된 벤토나이트 콜로이드들은 방사성 핵종들과 결합하여 의사콜로이드를 형성하고 지하수를 따라 이동하기 때문에 벤토나이트 콜로이드에 대한 핵종들의 수착특성을 규명하는 것이 매우 중요하다. 그동안 벤토나이트에 대한 다양한 핵종들의 수착특성 연구는 다년간 많은 연구자들에 의해 수행되었지만[9~14], 벤토나이트 콜로이드에 대한 수착 연구는 많이 수행되지 못하였다[15,16].

따라서 본 연구의 목적은 산화환원반응에 대체적으로 안정한 다가 핵종들인 Eu(III)와 Th(IV)의 국내 산 경주벤토나이트로 제조한 벤토나이트 콜로이드에 대한 수착특성을 이들 핵종들의 침전 및 콜로이드 발생 특성 등을 고려하여 실험적으로 고찰하는 것이다.

## II. 실험

### 가. 재료 및 장비

실험에 사용된 벤토나이트는 경상북도 경주에서 생산된 것으로 “경주벤토나이트”로 불린다. 경주벤토나이트는 양이온 교환능이 47.7 meq./100g이고 Ca<sup>2+</sup> 이온이 주 이온 교환가능한 양이온으로 일반적으로 칼슘벤토나이트로 불린다. 경주벤토나이트의 조성은 70%의 몬모릴로나이트, 29% 장석 그리고 약 1%의 석영으로 구성되어 있다[3].

벤토나이트 콜로이드 분산액은 약 50g의 경주벤토나이트를 500 mL의 MQ 초순수를 담은 1L PE

(polyethylene)병에 넣어 잘 혼합한 후에 초음파 발생기에서 약 1시간 동안 벤토나이트 입자들을 분산시킨 뒤에 초순수 500 mL를 더 추가하여 희석하였다. 그리고 이 벤토나이트 혼합액을 6000rpm에서 30분 동안 원심분리기한 후에 상등액을 분리하였다. 이렇게 분리된 상등액을 벤토나이트 콜로이드 원액으로 사용하였다. 분리된 상등액은 실험에 사용되기 전까지 4℃ 냉장고에 보관하였다. 이렇게 제조된 벤토나이트 콜로이드의 광물학적 특성 및 크기나 농도, 양이온 교환능과 같은 기본 특성들이 분석되어 제시되었다[16]. 제조된 벤토나이트는 거의 몬모릴로나이트로만 구성되어 있으며, 농도는 약 5.1 g/L, 크기는 200-450 nm 범위, 양이온교환능은 약 93.3 meq./100g이고, 비표면적은 217.75 m<sup>2</sup>/g 인 것으로 측정되었다[16].

본 실험에 사용된 핵종들은 다가 핵종들 중에서 비교적 산화환원에 민감한 핵종들을 선택하여 사용하였다. +4가 핵종으로는 Th<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (MERCK) 형태의 시료로 토륨을, +3가 핵종으로는 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (MERCK)의 형태로 유로퓸을 사용하였고, 모든 핵종의 농도는 ICP-MS (varian, Ultramass 700)를 이용하여 측정하였다. 모든 핵종들은 핵종의 침전을 방지하기 위해 0.01M HClO<sub>4</sub> 산용액에 용해시킨 후에, 10<sup>-3</sup> M 농도의 원액을 제조하여 사용하였다. 모든 실험 용액은 18.2 MΩ-cm의 전기저항도를 가지는 초순수(Milli-Q, Millipore)를 이용하여 제조되었고, AR 등급의 시약들을 사용하였다. 수착실험에 사용된 용액의 이온강도를 일정하게 유지하기 위하여 0.01 M NaClO<sub>4</sub> 용액을 기본 전해액으로 사용하였다.

## 나. 실험 방법

Eu(III) 및 Th(IV) 핵종들의 벤토나이트 콜로이드에 대한 수착실험은 pH의 함수로 회분식으로 수행되었다. 모든 수착 실험은 대기 조건의 일정 온도인 25±2℃에서 수행되었다. 먼저 일정 농도의 NaClO<sub>4</sub> 용액 30 mL를 담은 50 mL PC (poly carbonate) 원심분리기 튜브(Nalgene)에 준비된 일정농도의 벤토나이트 콜로이드 원액을 적당량 첨가하여 원하는 농도로 조

절하여 사용하였다. 그리고 이 용액의 pH는 1.0 M 및 0.1 M HClO<sub>4</sub> 또는 NaOH를 용액을 이용하여 원하는 pH로 조절하였다. pH가 안정화되었을 때 10<sup>-3</sup> M의 핵종 원액을 일정량 가하여 초기 핵종들의 농도를 약 10<sup>-6</sup> M로 만들었다. 또한 대기 중의 CO<sub>2</sub>와 평형을 유지하기 위하여 물로 포화된 공기 방울을 반응용액에 계속하여 제공하였다. 용기 속 반응용액에 공기를 제공하게 되면 pH가 변하게 되는데, pH 조절액을 이용하여 이를 보정하였다. 공기 제공 및 이로 인한 pH 변화가 어느 정도 안정화되면, 용기를 밀봉하여(실제로는 지속적인 공기접촉을 위해 용기 뚜껑에 직경이 2 mm 정도 되는 구멍을 3개 뚫었다) 자동 온도제어가 가능한 교반기에서 25℃를 유지하며 100 rpm 정도의 속도로 교반시키며 3일 동안 반응시켰다.

수착반응 3일 후에 용액의 pH를 측정된 후(Ion Analyzer EA-940, Ross combination electrode 83-02, ORION), 한외여과기(Ultrafiltration Stirred Cell 8000, Millipore)를 이용하여 약 3 nm 기공 크기를 가진 XM50 (50,000NMWL, Millipore) 필터로 벤토나이트 콜로이드를 분리하였고, 여과액 중 약 4 mL를 채취하였다. 채취된 여과액은 시료용기에 담아 65% 질산 10 μL를 가한 후에 ICP-MS로 핵종 농도를 분석하기 위하여 냉장고에 보관하였다.

용기벽에 흡착 또는 부착되는 핵종 양, 침전되어 손실되는 핵종의 양 및 콜로이드를 형성하는 핵종 양들을 규명하기 위한 실험을 0.01 M NaClO<sub>4</sub> 농도 하에서 pH를 변화시키면서 수행하였다. 용기에 의해 손실되는 핵종 양은 반응 후, 공용액(blank solution)에 남은 핵종의 농도로부터 측정하였고, 침전에 의해 제거되어지는 핵종의 양은 450 nm의 기공크기를 가지는 필터를(Whatmann) 사용하여 분리하여 측정하였으며 콜로이드를 형성하는 핵종의 양은 벤토나이트 콜로이드를 분리한 동일한 방법으로 분리하였다.

## III. 결과 및 논의

### 가. 수착, 침전, 콜로이드 형성

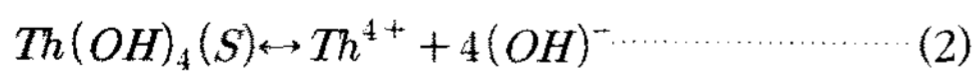
일반적으로 핵종의 콜로이드에 대한 수착반응에 사용되는 수착분배계수 K<sub>d</sub> (mL/g)는 다음과 같이 정

의된다[17,18]:

$$K_d \equiv \frac{[S_N]}{[C_N]} = \frac{([C_{N0}] - [C_N])}{[C_N]} \quad (1)$$

여기서  $[C_N]$ 는 용액에서의 핵종의 농도(mol/L)이고,  $[S_N]$ 는 콜로이드에 수착된 핵종의 농도(mol/g)이고,  $[C_{N0}]$ 은 핵종의 초기농도(mol/L)이다.  $[C_{TC}]$ 는 용액의 단위부피당 존재하는 콜로이드의 농도(g/L)이고,  $M$ 은 (L/g)을 (mL/g)으로 바꾸는 단위 환산인자이다( $M=1000$ ).

용액에서 핵종의 침전반응은 핵종의 용해도와 관련이 있다. 일반적으로 용해도는 주어진 지화학적 조건 및 온도에서 일정한 부피(100 mL)의 용액에 최대한 녹을 수 있는 고체의 양(g)을 나타낸다. 그리고 용액에 녹아 있던 핵종들은 용해도 한계(Solubility Limit)를 넘으면 다시 고체로 그 상이 변하여 가라앉게 되는데 이러한 현상을 침전이라고 한다. 핵종들의 용해와 침전은 핵종들의 전기화학적, 물리적, 화학적 성질을 포함하는 모든 열역학적인 특성에 의존하게 된다. 특히 악틴족 핵종들과 같이 높은 전자가를 가지고 복잡한 화학적 거동을 하는 핵종들은 열역학적 거동이 매우 복잡하다[19]. 핵종의 침전 및 용해도를 결정하기 위해서는 주어진 조건에서 지배적인 고체상(Solubility-Limited Solid Phase)을 알아야 하고, 다양한 화학종들의 열역학적 형성상수 및 반응상수들을 알아야 한다. 예를 들면,  $Th(OH)_4$ 에 대한 조건적 용해도 곱상수(conditional solubility product)  $K_{sp}'$ 는 다음과 같이 정의된다[20].



$$K_{sp}' = [Th^{4+}][OH^-]^4 \quad (3)$$

핵종들은 수용액에서 가수화 반응을 하게 되고, 핵종들(특히 악틴족 핵종들)의 이러한 가수화 반응의 경향은 일반적인 조건에서 다음과 같다[21]:  $An^{4+} > AnO_2^{2+} > An^{3+} > AnO_2^+$ . 많은 연구 결과들은 이러한 가수분해 반응(hydrolysis)과 중핵 반응(polynucleation)은 과포화 상태에서 콜로이드를 형

성한다는 것을 보고하고 있다[19-22]. 이렇게 형성된 콜로이드들을 참콜로이드(true-colloid or real-colloid)라고 한다. 반면에 핵종들이 이미 수용액에 존재하는 콜로이드성 입자들(본 연구의 경우엔 벤토나이트 콜로이드)에 부착되어 콜로이드와 같은 거동을 하는 경우 의사콜로이드(pseudo-colloid)라고 한다.

#### 나. Eu(III) 손실양 및 수착특성 평가

먼저, 수착실험 수행시 유로퓸 핵종의 손실을 가져올 수 있는 세 가지 가능성에 대한 실험들을 벤토나이트 콜로이드가 존재하지 않는 조건에서 0.01 M  $NaClO_4$ 의 농도에서 pH를 변화시키며 수행하였다. 유로퓸 손실의 세 가지 가능성과 그 측정 방법은 다음과 같다.

① 유로퓸이 반응용기 벽면에 부착되어 손실되는 양: 공시험을 통해 용액 중 유로퓸의 농도변화를 측정하여 알 수 있다.

② 유로퓸의 pH 변화에 따른 침전에 의한 손실: 평형에 도달한 반응용액을 450 nm 필터로 여과하여 통과한 용액 중 유로퓸 농도의 감소량을 측정하여 알 수 있다.

③ 한외여과 및 콜로이드 형성에 의한 손실: 평형에 도달한 반응용액을 450 nm 필터로 여과하여 여과기를 통과한 용액을 다시 약 3 nm의 한외여과 필터에 의해 여과하여 통과한 용액 중 유로퓸 농도의 감소량을 측정하여 알 수 있다.

Eu(III)에 대한 위의 세 가지 경우에 대한 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보이듯이 Eu(III)의 경우 용기 벽면으로의 흡착이나 콜로이드 형성에 의한 유로퓸의 손실양은 pH 7.0 이하에서는 약 10% 이하로 그리 크지 않다. pH 7.0 이상에서는 용기 벽면으로의 흡착은 상대적으로 약간 증가하는 경향을 보여주었다. pH 증가에 따라 용기벽면의 음이온적 하전점이 증가하기 때문일 것이다. 반면 Eu(III)의 침전 양은 pH 7 이상에서 급격하게 증가하였고, 이에 따라 상대적으로 콜로이드 형성량은 감소하는 경향을 보였다. 그러나 콜로이드 형성에 의한 핵종 손실양은 한외여과 필터 자체에 의한 Eu(III)의 손실을 동시에 포함하고 있는데, 콜로이드 형성에 의한 손실이라기

보다는 한외여과에 따른 염제거(salt retention) 현상 때문이라고 사료된다. 왜냐하면 이미 Eu(III)의 대부분이 침전되고 용액에 남은 Eu(III)의 농도는 매우 낮기 때문에 콜로이드를 형성할 가능성이 거의 없기 때문이다. 반면에 Fig. 3에 나타난 Eu(III)의 침전 거동은 기존의 Eu(III) 침전 실험에서 얻은 실험결과와 거의 일치한다[13,23]. Eu(III)는 중성 pH 영역지역에서는 주로  $\text{EuOHCO}_3(\text{s})$  침전물을 형성하고, 알칼리 영역에서는  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 를 형성하는 것으로 제시되었다 [23,24].

0.01M  $\text{NaClO}_4$  이온강도 용액에서 pH를 변화시키며 측정된 벤토나이트 콜로이드에 대한 Eu(III)의 수착분율(%) 및 수착분배계수( $K_d$ )를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 결과는 다음과 같은 Eu(III)의 세 가지 손실 가능성을 고려한 초기농도들을 기준으로 하여 계산한 수착분율과  $K_d$  값들이다.

- Eu-I: 반응용기 벽면에 부착되어 손실되는 양을 고려한 Eu(III)의 초기농도를 기준으로 계산한 값들
- Eu-II: 반응용기 벽면에 부착되어 손실되는 양과 침전에 의한 손실량을 함께 고려한 Eu(III)의 초기농도를 기준으로 계산한 값들
- Eu-III: 반응용기 벽면에 부착되어 손실되는 양, 침전에 의한 손실량, 그리고 콜로이드 형성에 의한 손실량 등 세 가지 손실량 모두를 고려한 Eu(III)의 초기농도를 기준으로 계산한 값들

Eu(III)의 경우 세 가지 경우에 대한 수착분율 및  $K_d$  값의 차이가 그리 크지 않게 나타나고 있는데, 이는 pH 7 이하에서도 반응용기 벽면에 부착되어 손실되는 양, 침전에 의한 손실량, 그리고 콜로이드 형성에 의한 Eu(III)의 손실량들이 크지 않기 때문이다. 그러나 실제적으로는 세 가지 손실량을 모두 반영한 Eu-III 경우가 실제 순수한 유로퓸의 벤토나이트 콜로이드에 대한 수착을 나타내는 값이라 하겠다. 본 연구에서는 Eu(III)의 벤토나이트 콜로이드에 대한 수착분배계수  $K_d$ 는 세 가지 경우 모두에 대해 pH 변화에 따라  $10^6$ - $10^7$  mL/g 정도의 값을 가지는 것으로 관찰되었으며, pH 7 근처에서 최대값을 가지는 것으로 나타났다. 그러나 본 연구에서 고려된 약  $0.9 \times 10^{-6}$  M 정도의 Eu(III) 농도에서 수행된 수착실험 결과는 앞

에서 논의한 바와 같이 pH 7 이상에서는 Eu(III)의 침전 등의 영향으로 신뢰할 수 없었기에 결과해석에서 제외하였다.

벤토나이트 및 몬모릴로나이트 등의 점토광물에 대한 Eu(III)의 수착실험이 다수 수행되었다 [12,13,25,26]. 비록 벤토나이트 콜로이드에 대한 실험은 아니었지만 이러한 수착실험 결과들은 벤토나이트 또는 몬모릴로나이트에 대한 Eu(III) 수착에 대한 정보를 제공해 준다. 본 연구에서 수행된 벤토나이트에 대한 Eu(III)의 pH 변화에 따른 수착거동은 문헌에서 제시된 결과와 유사한 것으로 나타났다. 그리고 Eu(III)와 화학적으로 유사한 특성을 가지는 Am(III)의 벤토나이트 콜로이드에 대한 수착분배계

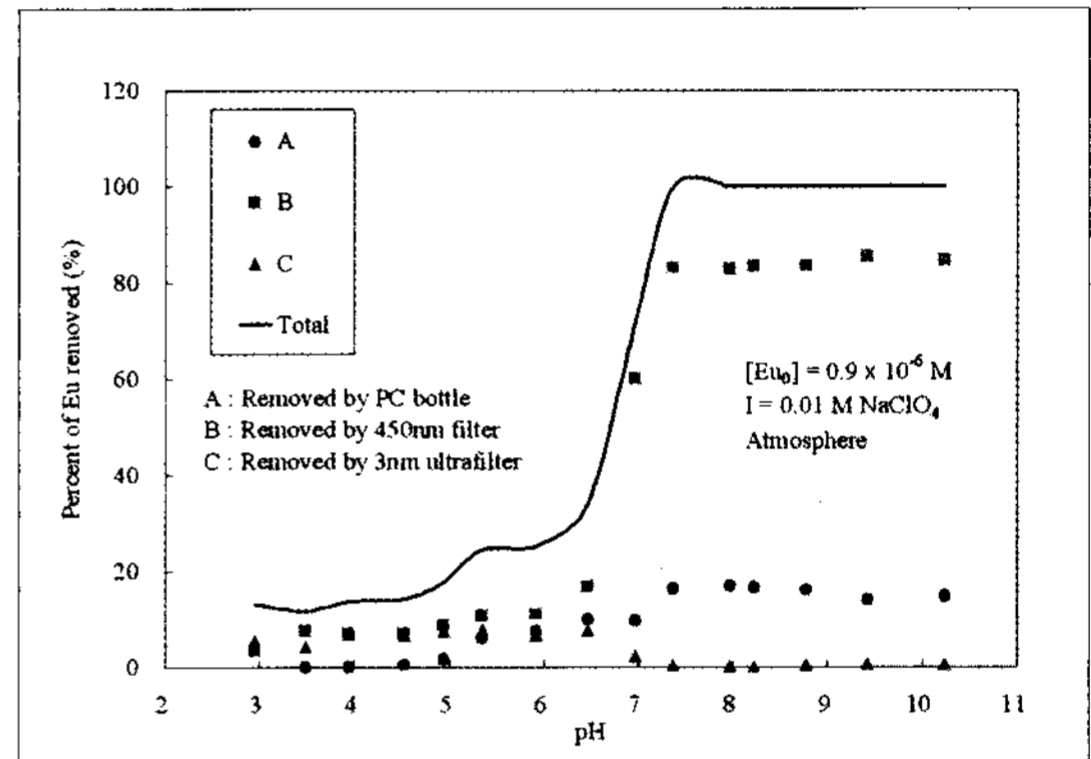


Fig. 3. The amount of europium lost by the reaction bottles, precipitation, and ultrafiltration.

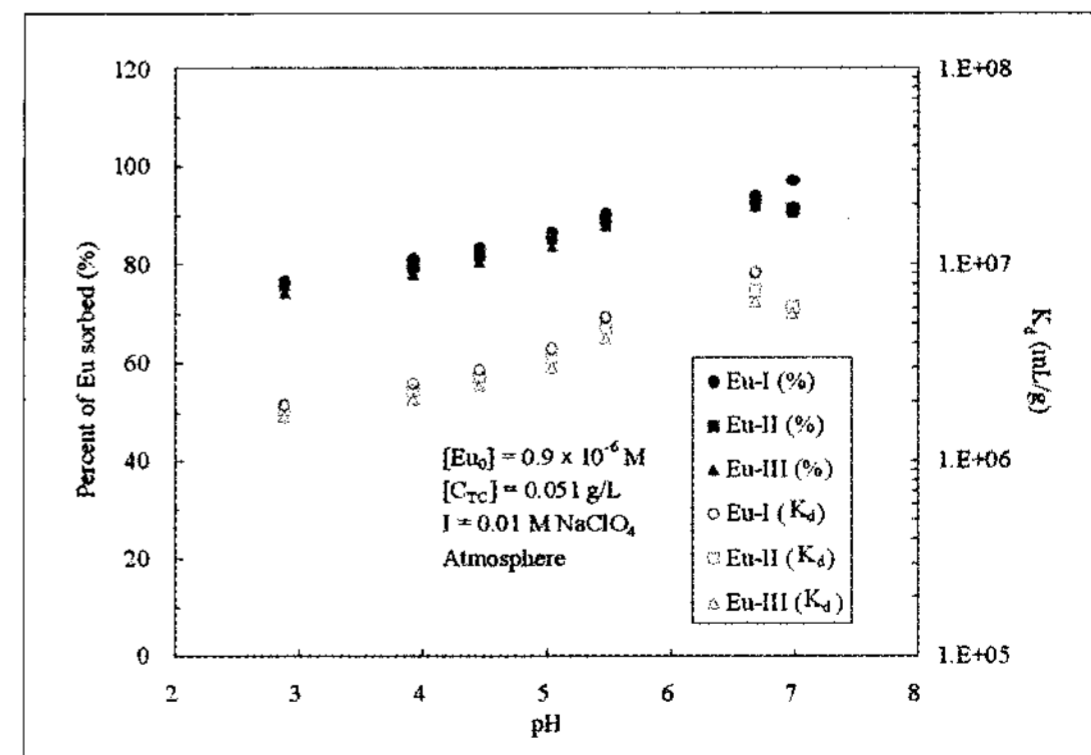


Fig. 4. The results of the europium sorption experiments onto bentonite colloids obtained from three different initial concentrations  $[\text{Eu}_0]$ : Eu-I = results from  $[\text{Eu}_0]$  after wall sorption; Eu-II = results from  $[\text{Eu}_0]$  after wall sorption and 450nm filtration; Eu-III = results from  $[\text{Eu}_0]$  after wall sorption, 450nm filtration, and 3nm ultrafiltration.

수  $K_d$  값은 약  $10^6$  mL/g 정도인 것으로 나타났는데 [7], 이는 본 연구에서 구한  $K_d$  값과 매우 유사하다고 하겠다. 최근에 Bradbury and Baeyens 등은 열역학적 수착모델인 SCM (Surface Complexation Model) 을 이용하여 Na-몬토릴로나이트 및 Ca-몬토릴로나이트에 대한 Eu(III)의 수착반응을 성공적으로 해석하였다[26]. 이 실험들에서 얻어진 수착분배계수 값은 본 실험에서 얻어진 수착분배계수 값보다는 작지만, 수착거동은 거의 유사한 경향을 보여준다.

#### 다. Th(IV) 손실양 및 수착특성 평가

Th(IV)의 경우에도 Eu(III)과 마찬가지로 수착실험 수행시 핵종의 손실을 가져올 수 있는 세 가지 가능성에 대한 실험을 벤토나이트 콜로이드가 존재하지 않는 조건에서 0.01 M NaClO<sub>4</sub>의 농도에서 pH를 변화시키며 수행하였고, 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응용기 벽면에 의한 Th(IV)의 손실양은 pH 4.5 이하에서는 매우 낮은 손실양을 유지하다가 pH 4.5 이후에 약간 증가하여 약 10-12% 정도의 손실양을 유지하였다. 450 nm 필터에 의한 손실양(즉, 침전에 의한 손실양)은 pH 4.0 까지는 매우 느리게 증가하다가 pH 4.0 이후에 급격히 증가하여 pH 5.0 근처에서 최대값(약 85%)에 도달한 후 일정한 값을 유지하였다. 한외여과에 의한 손실양(즉, 콜로이드 형성에 의한 손실양)은 pH가 증가함에 따라 pH 3까지는 느리게 증가하다가 pH 3 이후에 빠르게 증가하기 시작하여 pH 4 근처에서 최대값(약 50%)을 가진 후, 또다시 급격히 감소하여 pH 5 이상에서는 거의 0% 까지 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 Fig. 5의 실험결과는 pH 3 이후에 Th(IV) 콜로이드 형성이 급격히 증가하다가, pH 4 이후에는 형성된 Th(IV) 콜로이드가 점차 성장하여 침전물을 형성함에 따라 Th(IV)의 침전량이 급격히 증가하고, 대신에 콜로이드의 존재 비율은 급격히 감소하기 시작하여 pH 5 이상에서는 거의 모든 Th(IV)가 침전물의 형태로 존재함을 보여주고 있다.

Th(IV) 침전물의 용해도는 비정형(amorphous)의 Th(OH)<sub>4</sub>(am)이거나 ThO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O(am), 또는 결정성의 ThO<sub>2</sub>(cr)인 것으로 알려져 있다[20]. pH인 pH < 5

에서는 ThO<sub>2</sub>(cr)의 용해도가 Th(OH)<sub>4</sub>(am) 보다 낮지만 pH > 5 에서는 동일한 것으로 관측되었다 [22,27]. 비록 엄격한 측정방법으로 분석을 하지는 않았지만 본 연구에서 수행된 약  $1.2 \times 10^{-6}$  M 농도에서 pH 변화에 따른 토륨의 용해 및 콜로이드 형성 특성은 그동안 토륨에 대해 수행되어온 연구 결과들과 대체적으로 일치하는 경향을 보여주고 있다(참고문헌 [21]의 Fig. 1 참조). 본 연구의 결과들은 비정형의 Th(IV) 침전물의 용해도에 대한 연구결과들[27,28]과 대체로 잘 일치하고 있음을 보여준다. 또 pH가 증가함에 따라 콜로이드의 안정성이 저하되어, 콜로이드

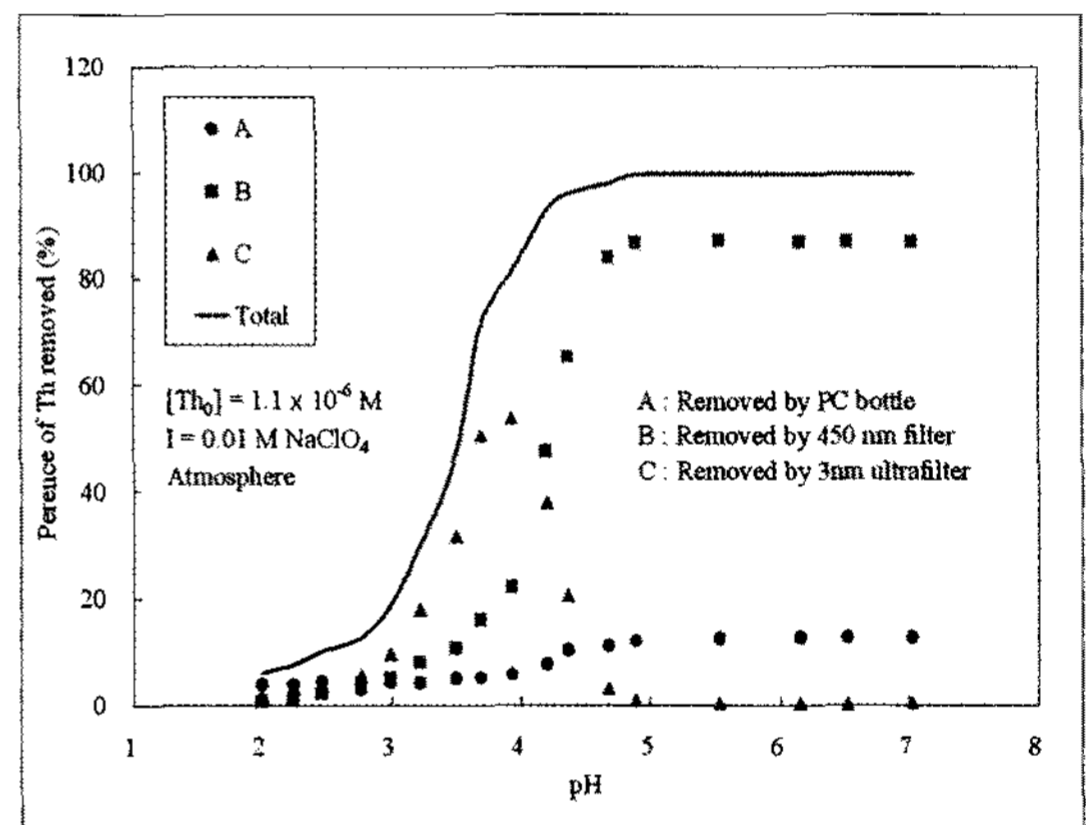


Fig. 5. The amount of thorium lost by the reaction bottles, precipitation, and ultrafiltration.

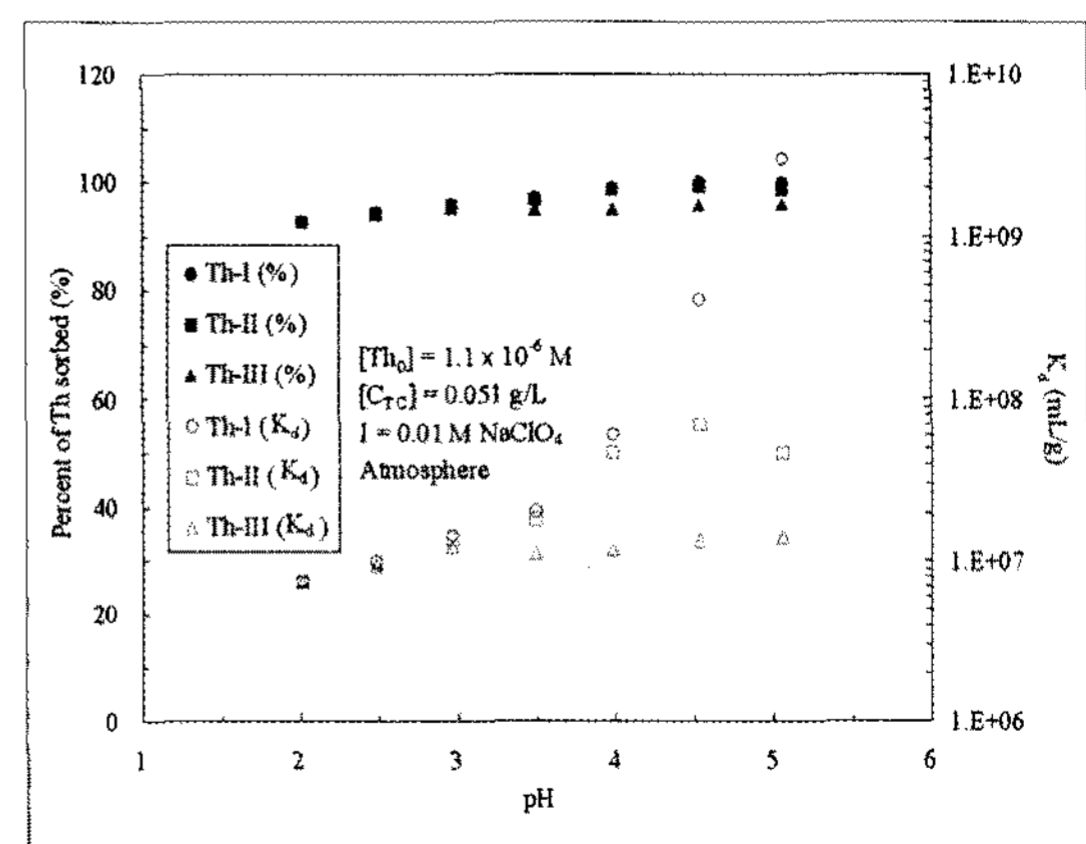


Fig. 6. The results of the thorium sorption experiments onto bentonite colloids obtained from three different initial concentrations [Th<sub>0</sub>]: Th-I = results from [Th<sub>0</sub>] after wall sorption; Th-II = results from [Th<sub>0</sub>] after wall sorption and 450nm filtration; Th-III = results from [Th<sub>0</sub>] after wall sorption, 450nm filtration, and 3nm ultrafiltration.

보다 큰 크기를 가지는 침전물을 형성함을 보여준다. 최근에 LIBD (Laser-Induced Breakdown Detection) 를 이용하여 Pu(IV)[29], Np(IV)[30], Th(IV)[31] 등과 같은 악틴족 +4가 핵종들에 대한 콜로이드 형성 및 침전 특성을 분석한 연구들이 다수 수행되었다. 특히, Bundschuh 등은 LIBD를 이용한 Th(IV)의 용해도 측정 연구에서 비정형 Th(IV) 침전물의 상대적으로 높은 용해도는 매우 작은 크기(<2 nm)의 결정성의 ThO<sub>2</sub>(cr) 콜로이드의 형성에 기인한다고 주장하였다[31].

벤토나이트 콜로이드에 대한 Th(IV) 수착분율 및 수착분배계수 K<sub>d</sub>를 0.01 M NaClO<sub>4</sub> 이온강도 용액에서 pH를 변화시키며 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 결과는 유로퓸의 경우와 마찬가지로 토륨 손실의 세 가지 가능성을 고려한 초기농도를 기준으로 하여 계산한 Th(IV)의 수착분율 및 수착분배계수 K<sub>d</sub> 값들이다.

- Th-I: 반응용기 벽면에 부착되어 손실되는 양을 고려한 토륨의 초기농도를 기준으로 계산한 값들
- Th-II: 반응용기 벽면에 부착되어 손실되는 양과 침전에 의한 손실량을 함께 고려한 토륨의 초기농도를 기준으로 계산한 값들
- Th-III: 반응용기 벽면에 부착되어 손실되는 양, 침전에 의한 손실량, 그리고 콜로이드 형성에 의한 손실량 등 세 가지 손실량 모두를 고려한 토륨의 초기농도를 기준으로 계산한 값들

Fig. 6에서 벤토나이트 콜로이드에 수착된 Th(IV)의 수착분율은 고려된 pH 영역에서 92-100% 정도로 매우 크게 나타났다. 이러한 결과는 몬모릴로나이트에 대한 토륨의 수착실험 결과[13]와 유사하다. 그러나 위에서 고려된 세 가지 경우에 대한 수착분율은 비록 Th-III의 경우 pH 3 이후에 pH가 증가함에 따라 약간 작은 수착분율 값을 보이는 하지만 대체적으로 비슷한 값을 가지는 것으로 나타났다.

반면 수착분배계수 K<sub>d</sub>의 경우는 pH 3 이전에는 큰 차이를 보이지 않지만 pH 3 이후에는 상당히 큰 차이를 보인다. 반응용기 벽면부착, 침전, 콜로이드 형성 등을 모두 고려한 Th-III의 경우 K<sub>d</sub> 값은 pH 변화에 따라 큰 차이 없이 7×10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> mL/g 정도의 값

을 가지는 것으로 관측되었다. 그러나 침전마저도 고려하지 않은 Th-I 경우엔 최대 K<sub>d</sub> 값이 3×10<sup>9</sup> mL/g 정도까지, 반응용기 부착과 침전을 고려한 Th-II의 경우엔 K<sub>d</sub> 값이 7×10<sup>7</sup> mL/g 정도까지 pH 3 이후에 pH 증가에 따라 상당히 크게 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 주어진 초기농도(1.2×10<sup>-6</sup> M)에서 콜로이드 형성 및 침전 영향이 커지는 pH 이후에는(이 경우, pH 3) 보다 정확한 Th(IV)의 수착분배계수를 구하기 위해서는 이러한 침전 및 콜로이드 형성과 같은 영향을 반영해야 할 것이다. 본 실험에서 고려한 초기농도 조건에서는 Th(IV)의 침전에 따른 용액에서 Th(IV) 농도측정의 한계로 인해 pH 5 이상에서는 벤토나이트 콜로이드에 대한 순수한 수착량을 측정하기 어려웠고, 따라서 신뢰할만한 수착자료를 얻지 못하였다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 국산 경주벤토나이트 콜로이드에 대한 Eu(III) 및 Th(IV)에 대한 수착실험을 수행하였고, 반응용기 벽면에 부착되거나 침전되어 손실되는 핵종의 양 및 침콜로이드 형성에 의해 용액으로부터 손실되는 핵종 양들을 평가하고, 이를 반영한 수착분배계수 K<sub>d</sub> 값을 구하였다. 핵종들의 모든 손실량을 반영한 벤토나이트 콜로이드의 순수한 수착분배계수 K<sub>d</sub> 값은 Eu(III)의 경우 pH 변화에 따라 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> mL/g 정도의 값을 가지고, Th(IV)의 경우 pH 변화에 큰 상관없이 7×10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> mL/g 정도의 값을 가지는 것으로 관측되었다. 일반 점토입자들에 비해 벤토나이트 콜로이드의 수착분배계수 K<sub>d</sub> 값이 매우 크게 나타난 것은 콜로이드 입자들의 크기가 매우 작기 때문에 수착에 필요한 보다 큰 표면적을 제공하기 때문인 것으로 사료된다.

특히 Th(IV)의 경우엔 콜로이드의 형성에 따른 영향이 상대적으로 크게 나타났는데, 이는 +4가의 Th가 +3가인 Eu보다 안정적인 콜로이드를 더 잘 형성함을 보여주는 것이라 하겠다. 따라서 주어진 농도에서 콜로이드 형성 및 침전 영향이 커지는 pH 이후에는(본 연구에서 Eu(III)의 경우 pH 6, Th(IV)의 경



우 pH 3) Eu(III)나 Th(IV)과 같은 다가 핵종들의 정확한 수착분배계수를 구하기 위해서는 핵종들의 침전 및 콜로이드 형성과 같은 영향을 반영하여야 할 것이다. 그리고 두 핵종 모두에 대해 약  $10^{-6}$ M 정도의 높은 초기농도를 사용하다보니, Eu(III)의 경우 약 pH 7, Th(IV)의 경우 약 pH 5 이상의 pH에서는 용해도 한계에 따른 침전 영향으로 신뢰할만한 수착자료를 확보하지 못하였다. 아울러 한외여과와 같은 방법으로 콜로이드 입자를 분리하고 특성을 규명하는 것은 실험조건에 따라 많은 불확실성을 내포하고 있는 방법이므로[16], 본 연구결과도 역시 상당한 불확실성을 포함하고 있을 것으로 사료된다.

일반적으로 암반 균열을 통해 이동하는 경우에 수착성이 큰 Eu(III)나 Th(IV) 등과 같은 다가 핵종들은 지하매질로의 수착에 의한 이동 지연효과가 매우 큰 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구결과들에 따르면 벤토나이트 완충재와 암반 균열과의 경계에서 지하수와 물리화학적 작용에 의해 발생하는 벤토나이트 콜로이드가 지하학적 조건들에서 안정하여 암반 균열을 통해 이동하는 경우에, 수착성이 큰 Eu(III)나 Th(IV) 등과 같은 다가 핵종들과 강하게 결합하여 방사성 콜로이드를, 즉 의사콜로이드(pseudo-colloid)를 형성하게 될 가능성이 매우 크다. 이렇게 형성된 의사콜로이드는 대체로 지하매질에 잘 수착되지 않고 지하수를 따라 빠르게 이동하게 된다. 따라서 본 연구결과에 의하면 지하매질로의 수착에 의해 이동이 크게 지연될 수 있는 다가 핵종들이 벤토나이트 콜로이드들과 결합하여 이동함으로써 이들 핵종들의 지연효과가 크게 감소할 것임을 예측할 수 있다.

특히 Th(IV)는 벤토나이트와 같은 콜로이드에 수착되어 방사성 콜로이드로 이동할 뿐만 아니라, 지하학적 조건에 따라 스스로 참콜로이드(true-colloid)를 형성하여 이동할 가능성이 크기 때문에 악티늄 핵종들의 이동현상을 평가할 때, 이러한 콜로이드 형성에 대한 고려없이 단순한 수착분배계수를 이용하여 핵종의 지연특성을 평가한다면 지하매질을 통한 핵종이동 영향을 과소평가할 가능성이 높다고 하겠다.

## 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부가 주관하고 한국과학재단이 지원하는 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- [1] J.Y. Lee, D.K. Cho, S.G. Kim, H.J. Choi, J.W. Choi and P.S. Hahn, "Development of the Korean reference vertical disposal system concept for spent fuels", Waste Management '06 Conference, February 26-March 2, Tucson (2006).
- [2] N.A. Chapman and I.G. McKinley, The Geological Disposal of Nuclear Waste, Wiley, Chichester (1987).
- [3] W.J. Cho, J.O. Lee, K.S. Chun and P.S. Hahn, "Basic physicochemical and mechanical properties of domestic bentonite for use as a buffer material in a high-level radioactive waste repository", J. Korean Nucl. Soc., 31(6), pp. 39-50 (1999).
- [4] J.O. Lee, W.J. Cho and K.S. Chun, "Swelling pressures of a potential buffer material for high-level waste repository," J. Korean Nucl. Soc., 31(2), pp. 139-150 (1999).
- [5] M.H. Baik, W.J. Cho and P.S. Hahn, "Erosion of bentonite particles at the interface of a compacted bentonite and a fractured granite", Eng. Geol., 91, pp. 229-239 (2007).
- [6] Ú. Alonso, T. Missana, A. Patelli, V. Rigato and P. Rivas, "Study of the contaminant transport into granite microfractures using nuclear ion beam techniques", J. Contam. Hydrol., 61, pp. 95-105 (2003).
- [7] A. Móri, W.R. Alexander, H. Geckeis, W.

- Hauser, T. Schäfer, J. Eikenberg, Th. Fierz, C. Degueldre and T. Missana, "The colloid and radionuclides retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*, 203, pp. 37-45 (2002).
- [8] T. Missana, Ú. Alonso, M. García-Gutiérrez and M. Mingarro, "Role of bentonite colloids on europium and plutonium migration in a granite fracture", *Applied Geochemistry*, in Press (2008).
- [9] M.H. Bradbury and B. Baeyens, "Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, pp. 325-336 (1999).
- [10] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini and E. Mentasti, "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances", *Water Research*, 37, pp. 1619-1627 (2003).
- [11] S. Nagasaki, S. Tanaka and A. Suzuki, "Sorption of neptunium on bentonite and its migration in geosphere", *Colloids and Surfaces A*, 155, pp. 137-143 (1999).
- [12] W. Xiangke, D. Wenming, G. Yingchun and T. Zuyi, "Sorption characteristics of radioeuropium on bentonite and kaolinite", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 250, pp. 267-270 (2001).
- [13] 이덕권, 김희택, 강문자, 한필수, 전관식, "일라이트와 몬모릴로나이트에 대한 수용액에서의 유로퓸과 토륨의 흡착특성", *화학공학*, 38(5), 753-759 (2000).
- [14] S. P. Hyun, Y. H. Cho, P. S. Hahn and S. J. Kim, "Sorption mechanism of U(VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 250, pp. 55-62 (2001).
- [15] T. Missana, M. García-Gutiérrez and Ú. Alonso, "Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment", *Applied Clay Sci.*, 26, pp. 137-150 (2004).
- [16] 백민훈, 조원진, "벤토나이트 콜로이드로의 우라늄(VI) 수착에 대한 실험적 연구", *방사성폐기물학회지*, 4(3), pp. 235-243 (2006).
- [17] C. Degueldre, H. J. Ulrich and H. Silby, H. "Sorption behaviour of  $^{241}\text{Am}(\text{III})$  on montmorillonite, illite and haematite colloid", *Radiochimica Acta*, 65, pp. 173 (1994).
- [18] M. H. Baik and P. S. Hahn, "Experimental study on uranium sorption onto silica colloids: Effects of geochemical parameters", *J. of the Korean Nuclear Society*, 33, pp. 261-269 (2001).
- [19] J. I. Kim, "Significance of actinide chemistry for the long-term safety of waste disposal", *Nuclear Eng. Technol.*, 38(6), pp. 459-482 (2006).
- [20] V. Neck and J.I. Kim, "Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides", *Radiochim. Acta*, 89, pp. 1-16 (2001).
- [21] J. I. Yun, M. A. Kim, P. J. Panak, J. I. Kim and Th. Fanghänel, "Formation of aquatic Th(IV) colloids and stabilization by interaction with Cm(III)/Eu(III)", *J. Phys. Chem. B*, 110, pp. 5416-5422 (2006).
- [22] E. Östholms, J. Bruno and I. Grenthe, "On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline  $\text{ThO}_2$  in  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  media", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(2), pp. 613-623 (1994).
- [23] M. H. Baik, W. J. Cho and P. S. Hahn, "Effects of speciation and carbonate on the sorption of Eu(III) onto granite", *Environ.*

- Eng. Res., 9(4), pp. 160–167 (2004).
- [24] E. N. Rizkalla and G.R. Choppin, Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 15, K.A. Gshneidner Jr. and L. Eyring, eds., Elsevier North-Holland, New York (1991).
- [25] S.A. Adeleye, P.G. Clay and M.O.A. Oladipo, "Sorption of caesium, strontium and europium ions on clay minerals", J. Mat. Sci., 29, pp. 964–958 (1994).
- [26] M. H. Bradbury and B. Baeyens, "Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation", Geochim. Cosmochim. Acta, 66, pp. 2325–2334 (2002).
- [27] H. C. Moon, "Equilibrium untrafiltration of hydrolized thorium(IV) solutions", Bull. Korean Chem. Soc., 10, pp. 270 (1989).
- [28] A. R. Felmy, D. Rai and M. J. Mason, "The solubility of hydrous thorium(IV) oxide in chloride media: development of an aqueous ion–interaction model", Radiochim. Acta, 55, pp. 177 (1991).
- [29] R. Knopp, V. Neck and J. I. Kim, "Solubility, hydolysis and colloid formation of plutonium(IV)", Radiochim. Acta, 86, pp. 101–108 (1999).
- [30] V. Neck, J. I. Kim, B. S. Seidel, C. M. Marquardt, K. Dardenne, M.P. Jensen and W. Hauser, "A spectroscopic study of the hydrolysis, colloid formation and solubility of Np(IV)", Radiochim. Acta, 89, pp. 439–446 (2001).
- [31] T. Bundschuh, R. Knopp, R. Müller, J. I. Kim, V. Neck and Th. Fanghänel, "Application of LIBD to the determination of the solubility product of thorium(IV)-colloids", Radiochim. Acta, 88, pp. 625–629 (2000).