

# Sorption Characteristics of Strontium and Nickel on Mackinawite According to pH Variations in Alkaline Conditions

## 염기 환경에서 pH 변화에 따른 맥키나와이트 광물에 스트론튬과 니켈의 수착 특성

Chung-Kyun Park\*, Tae-Jin Park, Seung-Yup Lee, and Jae-Kwang Lee

*Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989beongil, Yuseong-Gu, Daejeon, Republic of Korea*

박정균\*, 박태진, 이승엽, 이재광

*한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111*

(Received December 5, 2019 / Revised March 6, 2020 / Approved March 19, 2020)

Strontium ( $^{90}\text{Sr}$ ) and nickel ( $^{59}\text{Ni}$ ) have been considered as key radionuclides in the safety assessment of radioactive waste disposal. Through various efforts to impede the migration of radioactive nuclides underground, it has been established that some minerals generated from the corrosion of the waste containers have a positive chemical interaction with these radionuclides. Among these minerals we selected mackinawite ( $\text{FeS}$ ), an iron and sulfur compound, and performed a sorption experiment for the Sr and Ni in  $\text{FeS}$  under anoxic and alkaline conditions by reflecting deep underground environments. The effects of pH on sorption were likewise investigated in the pH range of 8 ~ 12. As a result, it was found that strontium failed to exhibit a good sorption capacity in a weak alkaline range, while nickel showed a noticeably higher sorption affinity over the entire experimental pH range. Moreover, we determined that as the pH increased in the solution, the distribution coefficients ( $K_d$ ) were increased for both nuclides, which reflects when an alkalinity increases, the surface of the mineral charges much negatively by detaching the hydrogen or cations on the mineral surface. Thus, it can be concluded that the cationic nuclides of Sr and Ni can attach easily to the mineral under strong alkalinity.

Keywords: Strontium, Nickel, Sorption, Mackinawite, pH dependancy, Chemical extraction

\*Corresponding Author.

Chung-Kyun Park, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: [ckpark@kaeri.re.kr](mailto:ckpark@kaeri.re.kr), Tel: +82-42-868-2851

### ORCID

Chung-Kyun Park

<http://orcid.org/0000-0001-6011-3785>

Tae-Jin Park

<http://orcid.org/0000-0001-9057-9201>

Seung-Yup Lee

<http://orcid.org/0000-0002-0388-2315>

Jae-Kwang Lee

<http://orcid.org/0000-0003-3903-0904>

스트론튬( $^{90}\text{Sr}$ )과 니켈( $^{59}\text{Ni}$ )은 처분안전성평가에서 중요하게 다루는 핵종들이다. 지하에서 방사성핵종의 이동을 저지하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있는데, 처분시스템에서 용기와 부식반응으로 생기는 광물들 중에 핵종들과 반응성이 뛰어난 광물들이 존재하는 것이 알려졌다. 이들 중에서 철-황화합광물인 맥키나와이트( $\text{FeS}$ )를 선정하여 스트론튬, 니켈과 수착 실험을 하였다. 심부지하에서 환원 알카리 환경을 고려하여, pH 8 ~ 12까지 조건에서 pH에 따른 수착영향을 살펴보았다. 실험결과, 스트론튬은 낮은 알카리영역에서 수착능이 저조하였지만, 니켈은 전 실험영역에서 높은 수착능을 보였다. 또, 두 핵종 모두 알카리 조건에서 pH가 증가할수록 수착량( $K_d$ )이 증가하였는데, 이는 pH가 증가하면서 풍부해진  $\text{OH}^-$ 이온이 광물표면에 수소나 양이온과 결합해 탈착하면서 광물표면에 전기음성도가 증가해 양이온인 스트론튬과 니켈을 전기적 인력으로 끌어당기기 때문으로 여겨진다.

중심단어: 스트론튬, 니켈, 수착, 맥키나와이트, pH의존성

## 1. 서론

방사성폐기물을 지하에 처분한 후 시간이 경과함에 따라 지하수가 처분시스템에 침투하게 되고, 어느 시점에 이르러서는 처분용기를 부식시키고 방사성핵종들을 용해시켜 지하수와 함께 서서히 생태계로 이동해 갈 것이다. 이 과정은 오랜 시간이 걸릴 것으로 예상되기 때문에, 대부분 핵종들은 방사능이 소멸하거나 지하매질과 상호반응을 통해 암석과 토양에 수착되어 생태계로 이동이 저지될 것이다. 지하수에 용해된 방사성 핵종들의 이동은 주어진 조건에 따라 다양한 고체 매질과의 반응에 영향을 받게 된다. 이 중 심부 처분환경에서 장기적인 변이과정으로 생기는 일부 부식생성물들이 관심을 끈다. 부식생성물 중, 처분환경에서 풍부할 뿐 아니라 처분용기에서 유출될 수 있는 철, 구리 및 황과 관련한 광물들이 방사성핵종들과 반응성이 좋은 것으로 알려지고 있다[1]. 이런 현상을 처분안전성 향상이란 목표를 위해 연구하기 위해선, 지상조건과는 다른 심부처분환경에 따른 핵종들의 특성과 관심 광물들과 상호반응 및 관심 광물들의 장기 안정성에 대한 이해가 충분히 이루어져야 한다.

심부 지하환경에서 처분용기의 주요 재료인 철이나 구리는 지하수의 산화환원조건 변화, 미생물과의 반응, 방사선의 영향 등으로 부식될 수 있다. 철이나 구리가 부식 될 경우, 부식생성물로 황동석( $\text{Chalcocite}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), 황동석( $\text{Chalcopyrite}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ), 맥키나와이트(Mackinawite,  $\text{FeS}$ ), 황철석(Pyrite,  $\text{FeS}_2$ ) 등이 형성될 수 있다[2]. 이 중 심부 처분환경 조건에서 용존 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ )에 의해 황화이온( $\text{S}^{2-}$ )이 존재할 수

있는데, 이 경우 방사성폐기물 처분용기의 주 소재인 주철의 표면에 맥키나와이트(mackinawite,  $\text{FeS}$ )가 이차황화물로 생성될 수 있다.

맥키나와이트는 다양한 2가 양이온들을 잘 수착한다고 알려져 있다. 맥키나와이트 광물의 구조나 표면특성도 상당히 연구가 진행된 편이다. 최근에 주로 음이온으로 지하수중에 용해되어 이동하기 때문에 지하매질에 수착이 거의 되지 않는 요오드에 대해 맥키나와이트가 뛰어난 수착능을 보인다는 연구결과가 나왔다[3]. 이전 연구결과들에서 결합형태를 살펴보면 수착양태를 결정짓는 주요 인자로는, 광물용해도, pH, 용질 이온반경, 광물내 철이온과 상대적인 금속배위 등이다[4].

일반 토양이나 암석에 대한 방사성핵종들의 수착에 대해서는 방사성폐기물 처분연구가 시작되면서부터 많은 연구결과가 축적되어 있으나, 용기부식반응의 결과로 생기는 광물들에 대한 핵종 수착 연구는 중요성이 인식된 지 얼마 되지 않아서 아직까지 국내외적으로 자료가 많지 않다. 특히, 스트론튬에 대해서는 점토광물이나 암석에 대한 수착자료는 많지만 맥키나와이트와 반응 연구는 보고된 바가 거의 없다. 이는 산성이나 중성영역에서 스트론튬의 수착능이 저조하기 때문으로 짐작되는데, 알카리 영역에서는 스트론튬의 수착능이 증가함을 이번 실험을 통해 보여주고자 한다. 방사성 스트론튬은  $^{90}\text{Sr}$ 이 주를 이루며 반감기가 약 29년으로 길지 않은 편이며 베타붕괴하여 Y-90으로 변환된다. 일부  $^{85}\text{Sr}$  동위원소가 있으나 반감기가 65일로 짧아 무시할 수 있는 수준이다. 방사성 니켈은 대부분  $^{59}\text{Ni}$ 형태로 존재하는데,

Table 1.  $K_d$  values of Sr and Ni on mackinawite according to pH at 25°C unit [ml/g]

pH	strontium (Sr)	Nickel (Ni)
8.4	0.1	1216
10.3	0.8	2164
11.4	1.8	3015
12.4	185	6000

반감기가 76,000년으로 상대적으로 길고, 주로 전자포획으로  $^{59}\text{Co}$ 로 변환된다. 일부는 베타 붕괴한다. 니켈은 일반적으로 점토광물에 대한 수착반응이 스트론튬보다 더 강한 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 철용기가 심부지하 환경에서 부식할 때 생성되는 광물인 맥키나와이트(mackinawite, FeS)를 실험대상으로 선정하여, 스트론튬과 니켈과의 수착반응을 고찰하고자 한다. 특히, 심부처분환경에서는 지하수가 약 알칼리성을 띠고, 인공방벽근처에서는 시멘트의 영향으로 강 알칼리성을 나타내므로, 실험을 pH 8 ~ 12 수준에서 pH에 따른 수착 양상을 살펴보고자 한다

## 2. 수착실험

수착 대상핵종으로 시약급의  $\text{SrCl}_2$ 와  $\text{NiCl}_2$  (Sigma-Aldrich)을 증류수에 용해시켜 수착실험대상 핵종으로 선정한다. Sr과 Ni 이온의 수용액을 제조하였다. 시약조제를 위하여 산소를 제거한 3차 증류수를 사용하였다. 수착대상 광물은 시약급 맥키나와이트(mackinawite, FeS, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 수착 실험은 대상광물 1 g에 실험용액 50 ml를 회분식 밀폐용기에 넣고, 환원조건을 만들어 유지하기 위해 차아황산나트륨 (sodium hydrosulfite,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )을 0.01 M 첨가하였다. 스트론튬과 니켈의 초기농도는 1~100  $\mu\text{M}$ 이다. 알칼리 환경에서 pH영향을 살펴보기 위해 용액의 pH를 8.4, 10.3, 11.4, 12.4 네 영역으로 나누어 수착시켰다. pH는 NaOH로 조절하였다. 수착 실험은 25°C 항온항습실에서 수행하였다. 수착반응 중 pH변화를 파악하기 위해 시료채취 시 pH를 측정해 실험 전과 비교하였다. 2주간 수착실험을 수행하였다. 수착 실험 후 시료를 채취한 다음, 반응용기에서 수용액을 제거한 후, 순차적 화학추출을 하였다. 먼저, 수착

실험용액이 제거된 광물에 0.1 M  $\text{CaCl}_2$  50 ml를 넣고 25°C에서 일주일간 반응시켰다. 그 후 시료를 채취하고, 용액을 다 제거한 다음, 다시 0.1 M  $\text{KCl}$  50 ml를 넣고 일주일간 반응시켰다. 채취한 시료용액을 8600 rpm으로 20분간 원심분리 후, 0.2  $\mu\text{m}$  필터로 여과시켜 침전물을 제거하였다. 농도 분석은 ICP-MS (Agilent 7500CX)를 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 논의

### 3.1 수착실험 결과 및 pH의존성

수착 실험 결과를 각 핵종별 pH별로 분류해 평형분배계수( $K_d$ ) 값으로 나타내었다. 그런데, 암석이나 토양 같은 지하매질들은 물과 접촉하면, 느리지만 지속적으로 풍화반응이 일어나 매질의 물성이 조금씩 변해가기 때문에 엄밀한 의미에서 평형상태를 정의하기 어렵다. 그래서, 실제실험에서는 초기 반응이 거의 다 일어나고 미미한 수준에 반응만 있는 상태를 가평형상태(quasi-equilibrium)로 정의하여 사용한다. 지하매질에 핵종이 수착하는 경우, 대부분 수시간 내에 핵종들이 광물 표면에 수착하는 반응이 일어나고 그 후에는 느리게 광물 내부로 확산해 들어가서 내부공극표면에 수착하는 양태를 보인다. 이 두번째 단계에서는 확산이 속도 결정 단계가 된다. 시간이 오래 경과하면 풍화반응도 일어나 광물 물성도 바뀌어 수착량도 바뀌나 몇 주에 해당하는 기간 동안에는 그 변화가 미미하다. 수착량은 첫번째 단계가 대부분을 차지한다. 그래서, 대부분 수착실험은 첫번째 광물 표면에서 반응이 종료된 이후 시점을 택해 시료 채취를 한다. 이 실험에서는 2 주 동안 반응시켜 광물 공극 내부에서도 대부분 반응이 일어난 후 시점을 택했다.

평형분배계수는 다음 식으로 정의할 수 있다

$$K_d = \frac{\text{매질 단위무게당 핵종 수착량 (q)}}{\text{용액상 핵종 최종 농도 (C)}} = \frac{q \left[ \frac{\text{g}}{\text{g}} \right]}{C \left[ \frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]} = \left[ \frac{\text{ml}}{\text{g}} \right] \quad (1)$$

분배계수 측정 및 계산 결과를 정리해 Table 1에 실었다. 실험한 모든 알칼리 영역에서 두 핵종 중 니켈의 수착능이 월등하게 높았다. Wilkins 등[5]이 합성 맥키나와이트로 pH 8.1~8.4 범위에서 니켈농도에 따른 수착량을 랑뮈에 등온선(Langmuir isotherm)으로 나타내었는데, 이를 저농도

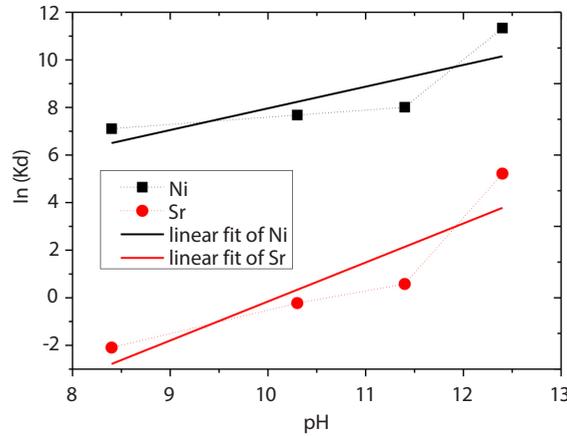


Fig. 1. Linear curve fitting of Kds for Sr and Ni as a function of pH.

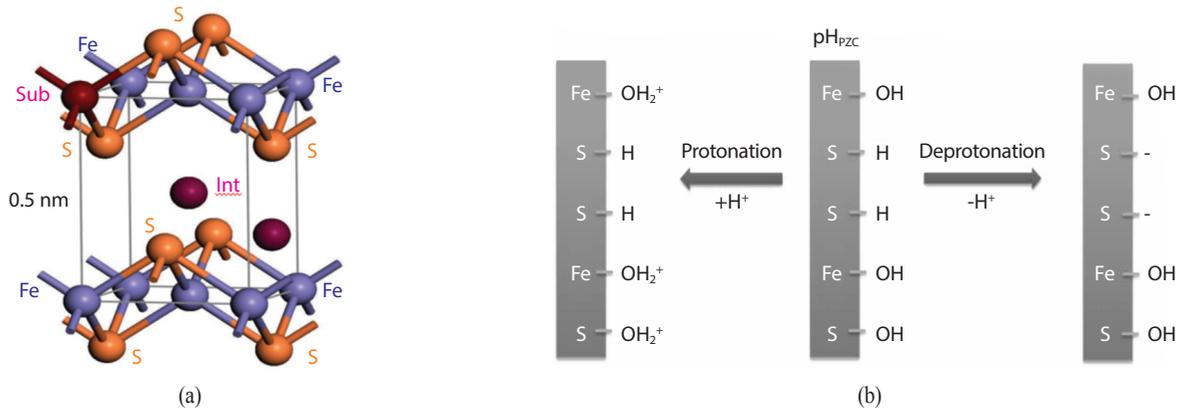


Fig. 2. Structure of mackinawite mineral (a) and surface charges according to pH (b), adapted from Dulee [8] and Kwon [9].

선형수착관계가 성립하는 영역에서 분배계수로 환산하면 약 1020 [ml/g]수준의 값을 가져 본 실험결과와 유사한 결과를 얻었다. Morse등[4]도 비슷한 결과를 얻었다. 실험으로 측정된 분배계수값은 용액 상에 잔존하는 니켈의 농도로 결정하는 방식이므로, 실제 니켈과 광물 간 반응만이 아니라 니켈과 수용액에 용존해 있는 성분과 결합해 침전을 형성할 가능성도 검토가 필요하다. 이를 위해 Wilkins 등[5]이 지화학모델을 사용해 계산해 본 결과, Ni(OH)<sub>2</sub> 등 새로운 화합물 형성은 무시할 수준이라는 결과를 얻었다. 처분안전성 평가 측면에서는 지하수에 용해되어 있는 핵종이 얼마만큼 제거되는 지가 관심이므로, 핵종침전도 분배계수 계산에 포함된다. 스트론튬은 일반적인 지하수 알칼리 영역인 pH 8수준에서 수착능이 낮아 맥키나와이트 광물로 이동저지가 많이 되지

않음을 알 수 있다. 그러나, pH가 12이상이 되면 K<sub>d</sub>값이 급격히 증가하는 양상을 보여, 낮은 알칼리 영역과는 다른 요인이 작용했음을 유추할 수 있다.

두 핵종 모두 알칼리 환경에서 pH가 증가하면 분배계수가 증가, 즉 수착량이 증가 하였다. Elprince[6, 7] 등에 따르면 이온교환이 주된 수착기구일 때 분배계수는 pH와 다음과 같은 선형관계를 가진다.

$$\ln(K_d) = a_0 + b_0 \cdot \text{pH} \quad (2)$$

여기서, a<sub>0</sub>, b<sub>0</sub> 는 용액 및 용질과 관계된 열역학적 매개변수들로서 참고문헌[6, 7]에 잘 설명되어 있으므로 여기서는 자세히 다루지 않는다.

실험결과를 위의 선형관계식으로 표현해 보면, Fig. 1과 같은 결과를 얻는다.

그림에서 pH 8.4~11.3구간에서는 선형관계를 대체로 잘 만족하나, pH12.4에서는 분배계수 값이 급속히 치솟아 선형관계식에 많은 오차를 발생시키는 요인이 되었다. 즉, 이 구간에서는 수착기구에 변화가 있음을 예단할 수 있다.

이는 일차적으로 pH에 따른 맥키나와이트 광물표면에 작용기 변화와 관계된다. 이를 도식적으로 살펴보기 위해 Dulee[8]와 Kwon[9]등이 제안한 맥키나와이트 광물구조와 광물표면 작용기를 Fig. 2에 나타내었다. Wolthers 등[10]이 측정한 바에 따르면, 맥키나와이트의 영전하점(PZC, point of zero charge)은 pH7.5수준이다. 만약 용액상의 pH가 변하면, 광물표면에 수산화철(=FeOH) 과 황화물(=SH) 작용기가 H<sup>+</sup>나 OH<sup>-</sup> 이온과 작용해 광물표면에 전하가 바뀌게 된다. 즉, pH가 증가하면, 용액상에 OH<sup>-</sup>이온이 증가하고, 이 OH<sup>-</sup>이온이 광물표면에서 탈양성자반응을 일으켜 양이온을 떼어내어 광물표면이 음전하를 띄게 된다. Fig. 2(b)에 오른 쪽 그림은 이 현상을 도식한 것이다. 그러면 이 자리에 Sr<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 같은 양이온이 쉽게 수착할 수 있다.

알카리영역에서 음전하를 띤 광물표면에 니켈이 수착하는 형태를 다음과 같은 화학식으로 나타낼 수 있다.



여기서, = 표시는 광물구조체를 나타낸다. 또한, Fig. 2(a)에 나타낸 바와 같이 맥키나와이트는 점토와 유사하게 사면체 구조체가 연결된 판상형태가 일반적인데, 사면체 광물표면에 결합해 있는 수소나 양이온을 니켈이 치환해 수착하는 형태도 가능한데, 이는 다음 식으로 표시할 수 있다.



이 때 광물표면에 있던 양이온이 떨어져 나가는데, 이 양이온 중 수소이온이 큰 비중을 차지하므로 용액 상 pH가 감소하는 효과를 보인다.

반대로, pH가 감소하면, 용액상에 H<sup>+</sup>이온의 농도가 증가하고, 이 H<sup>+</sup>이온이 광물표면에 음전하자리에 달라붙는 양성자반응을 일으켜 광물표면의 음전하가 사라져, 양이온 핵종들의 수착이 힘들어진다. Fig. 2(b)에 왼쪽 그림은

이 현상을 도식한 것이다.

수착실험 전후 pH를 측정해 변화를 살펴본 결과, pH 8.4 영역에서 평균적으로 pH8.3정도로 떨어졌으나, 더 강한 알카리 영역에서는 뚜렷한 pH변화가 없었다. pH가 변하는 또 다른 요인은, 물에 광물이 용해되어 주요성분인 철(Fe)이온이 용액상 OH<sup>-</sup> 이온과 결합해 Fe(OH)<sub>x</sub> 결합을 이루어 침전하면, OH<sup>-</sup> 이온과 pH가 감소한다. 하지만 맥키나와이트의 용해도 상수(solubility product constant), K<sub>sp</sub> = 1.6 × 10<sup>-19</sup> [8]로 크지 않아 용액에 용해되는 광물량은 무시할 수준으로 판단된다. 실험에서는 pH감소가 작은 이유는 높은 pH에서 용액 상 OH<sup>-</sup>가 상대적으로 과량인 때문으로 판단된다.

한편, 수착은 광물표면에서 일어나는 표면반응뿐만 아니라, 광물내부 격자상에서도 일어난다. 이를 개념적으로 살펴보기 위해, Fig. 2(a)에 맥키나와이트의 결정구조를 도식하였다. 맥키나와이트는 통상적으로 점토처럼 연속된 사면체 구조를 이루고 있는데, Fe-Fe 간 결합, Fe-S 간 공유(covalent) 결합, S-S 간에는 정전기적 반데발스(Van der Waals)결합을 하고 있다[9]. 그런데, 이 광물이 물과 접촉하면, 광물표면에 몇 가지 주요한 반응기가 형성되는데, Fig. 2(b)에 보였듯이, =FeOH, =SH 가 대표적이고 pH10 이하에서는 FeSH<sup>+</sup>가 지배적이다. Sub 는 철을 치환해 들어간 금속을 나타내며, 이 실험에서는 Ni가 치환해 들어갈 수 있다. 그림에서 Int 는 격자 간격 내부로 침투해 들어온 핵종을 의미하며, 격자 간격은 약 0.5 nm 이다.

Wilkins 등[5]에 따르면 니켈은 수착반응 초기에는 맥키나와이트 표면에 =SH 작용기와 주로 반응해 수착이 일어나고, 시간이 경과하면 광물 결정 구조 판 사이 틈으로 확산해 들어가고, 광물구조체내 철이온과 치환해 들어가는 비가역적 반응이 일어난다. 이런 수착유형을 분별해내기 위해서는 광물표면에 대한 기기분석이나 순차적 화학추출 등 추가 작업이 필요하다.

### 3.2 순차적 화학추출 실험결과 및 수착양태

니켈과 스트론튬이 수착해 있는 광물을 CaCl<sub>2</sub> 와 KCl로 순차적으로 추출해 나온 두 핵종의 농도를 전체 수착량에 백분율(%)로 환산해 Table 2에 실었고, 이를 다시 가시적으로 이해하기 쉽게 Fig. 3에 나타내었다. 표와 그림에서 remain으로

Table 2. Percentage (%) of desorbed nuclides at each extraction step according to pH

pH	Strontium (Sr)			Nickel (Ni)		
	CaCl <sub>2</sub>	KCl	remain	CaCl <sub>2</sub>	KCl	remain
8.4	78.30	1.92	19.78	0.33	0.12	99.55
10.3	60.79	1.55	37.66	0.28	0.12	99.59
11.4	56.86	1.85	41.29	0.59	0.17	99.24
12.4	59.43	20.28	20.29	0.02	0.20	99.78

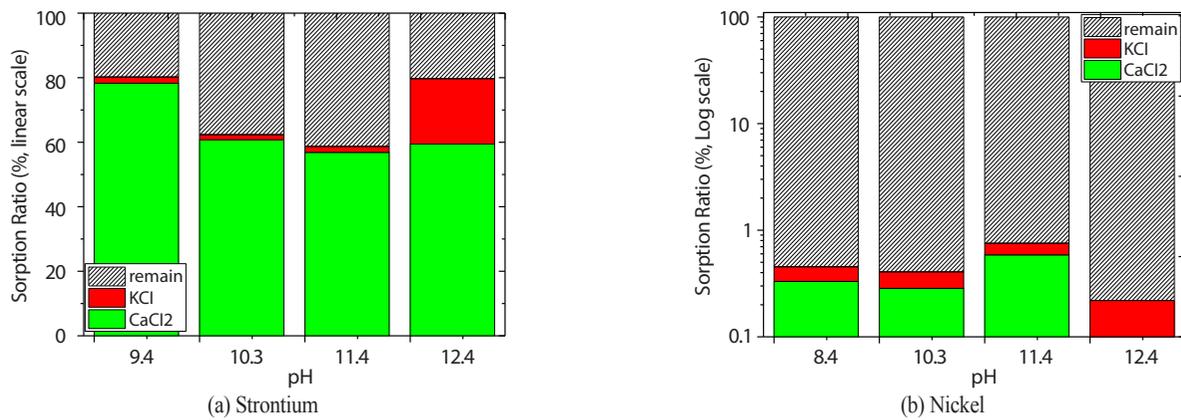


Fig. 3. Extraction results of Sr and Ni onto nuclide-sorbed-mackinawite.

표시된 것은 두 시약으로 탈착시켜도 계속 광물에 결합되어 잔존해 있는 핵종 양을 표시한 것으로 비가역적 수착 정도를 나타낸다.

먼저 스트론튬이 탈착해 나온 특성을 살펴보면, CaCl<sub>2</sub>로 추출한 경우 수착되었던 양 중에서 50% 이상이 치환되어 빠져 나왔다. Ca<sup>2+</sup>는 Sr<sup>2+</sup>과 같은 알카리토금속류로서 화학적 물성이 비슷하다. 더불어 가역적 이온교환이 주된 수착 기구로 알려진 핵종이다[6, 7]. 또한, 표면복합반응(surface complexation model) 측면에서 살펴보면 광물표면에서 전기 이중층을 형성할 때 주로 둘 다 외부구층에 전기적 인력으로 결합하는 것으로 알려져 있다[11, 12]. 또한, 수착 안정성은 가수분해상수 크기에 비례하는데[11, 12], 칼슘이 스트론튬보다 커서 쉽게 수착된 스트론튬을 탈착시킨다. 이로 미루어 스트론튬은 약한 전기적 인력에 의한 가역적 이온교환이 주된 수착반응이었음을 알 수 있다.

다음으로, pH별 탈착 실험에서, KCl로 추출해서 탈착된

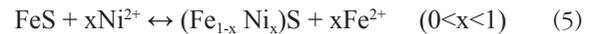
스트론튬의 양은 pH11수준까지는 미미하였다. K<sup>+</sup>이온도 일반적으로 이온교환 반응을 주로 일으키고 외부구 복합체를 형성하는 특성이 있기 때문에[11], 이온교환형태로 수착된 대부분의 스트론튬은 Ca<sup>2+</sup>로 대부분 탈착되어, K<sup>+</sup>로 더 이상 탈착시킬 것이 거의 없다고 해석할 수 있다. 다만, pH12.4 영역에서는 다른 결과를 보여주었다. 전반적으로 pH가 증가할수록 스트론튬이 비가역적으로 수착한 량과 비율이 조금씩 증가했으나, 가장 pH가 높은 pH12.4영역에서 KCl로 추출한 스트론튬의 비율이 크게 증가했고 Table1에서 보듯 수착도 급격히 커진 흥미로운 결과가 나타났다. 여러 연구자들이 스트론튬이 pH 변화에 따라 광물에 대한 수착메카니즘이 달라지는 현상을 보고하였고[13-17], 이 현상을 구조적으로 파악하기 위해 Fuller[13], Wallace[14], Collins[15]등이 스트론튬 수착 실험 후 광물표면을 EXAFS로 관찰하였다. 그 결과, 스트론튬은 pH12이하에서는 잘 알려진 대로 외부구 표면복합체를 형성하지만 pH12이상에서는 광물표면이

강한 음전하를 형성하는데 힘입어 결합력이 강한 내부 구표면복합체를 형성하는 것을 관찰하였다. 그러므로, 이 영역에서 스트론튬의 수착량이 급증하게 된다. 또, 한가지 더 고려해 볼 수 있는 것은, 광물표면의 강한 음전하로 스트론튬이 표면 가까이 접근하면서 가능하게 되는  $K^+$ 의 광물사면체 층간 공극내로의 침투력이다. 일반적으로  $K^+$ 이온은  $Ca^{2+}$ 보다 결합력이 강할 뿐만 아니라, 광물내부로 침투력도 커서,  $Ca^{2+}$ 보다 비가역성이 큰 핵종이다[18]. 이는 pH가 한 단위 증가하면  $OH^-$  농도가 10배로 증가하고, 광물표면에서 음성을 띄는 자리도 급격히 늘어나, 광물표면에 양이온이 수착할 수 있는 자리가 많아졌고, 일부는 광물격자 층간으로도 들어가 수착한 것으로 판단되고,  $Ca^{2+}$ 로 추출하면 주로 광물표면에 수착해 있던 스트론튬이 탈착해 나오지만,  $K^+$ 로 추출하면 광물격자간에 들어간 있던 스트론튬이 칼륨으로 치환되어서 나오기 때문에 여겨진다.

한편, 니켈의 경우에는 이온교환이 주된 결합반응으로 알려진,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ 과는 치환반응이 Table 2에서 1%미만의 극소량인 것으로 미루어, 가역적 이온교환 반응은 극히 적음을 알 수 있다. Fig. 3(b)는 Table 2에 나타낸 니켈의 탈착 결과를 그림으로 도시한 것인데, 좌변 탈착비율을 스트론튬의 경우인 Fig. 3(a)의 선형관계와는 다르게 log 척도로 나타내었다. 표면복합반응이론에서 니켈은 광물표면과 강한 공유결합을 형성하면서 내부구표면복합체를 형성하는 것으로 알려져 있는데 여기서도 같은 경향임을 알 수 있다. 또, pH12.4에서만  $K^+$ 로 추출하면 치환되어 나오는 양이 조금 증가하는 것으로 미루어, 이 pH영역에서 스트론튬과 같은 양상으로 광물격자내부로 니켈이 침투해 들어가는 양이 조금 증가하지만, 전체 수착량에 비하면, 그 비율은 적음을 알 수 있다. 즉, 니켈은 이온교환과는 다른 강한 비가역적 결합이 주된 수착반응임을 나타내었다. 비가역적 수착에는 세가지 정도의 유형을 고려해 볼 수 있다. 광물표면과 강한 공유결합, 광물격자 층간으로 침투, 광물구조체를 형성하는 Fe이온을 Ni이온이 치환하는 고정화 반응 등이다.

그러나, 화학추출 실험을 수착 가역성 평가로만 진행해, 더 이상 정량적으로 비가역성 수착 유형을 분별해 내지 못하였다. 하지만, 비가역적 수착 유형 세번째로 언급한 광물구조체로 치환반응 가능성을 이론적으로 살펴보면 다음과 같다. 철과 니켈은 주기율표에서 같은 VIIIA족으로서 화학적 성질이나 이온반경이 비슷하다. 그래서, 수용액상의 니켈이

맥키나와이트 내부로 침투해 철과 결정구조내에 결합하고 있는 철원자와 치환반응을 일으킬 수 있다. 맥키나와이트에서 Fe-S 간 결합거리가 2.26Å, 배위수가 4이고, 황니켈 광물인 폴리디마이트(polydymite,  $Ni_3S_4$ )같은 경우 Ni-S간 결합거리가 2.38Å, 배위수가 4로, 서로 비슷해, 니켈이 광물내 철원자와 치환되는 반응이 어렵지 않게 일어날 수 있다[10]. 이를 화학식으로 다음과 같이 표시할 수 있다.



윗 식은 사면체 구조를 가지는 맥키나와이트 구조내에 일부 니켈이온이 치환해 들어간 경우를 나타내는 식이지만, 일부는 니켈이 철을 완전히 치환해 밀러라이트(NiS) 같은 새로운 광물을 형성할 수도 있다. 이러한 반응은 아래와 같은 화학식으로 나타낼 수 있다.



위 반응이 일어난 정도를 평가하기 위해서는, 추가로 용액 속에 철이온 농도 증가와 침전으로 형성된 NiS를 정량분석하는 작업이 필요한데, 이를 위해서는 긴 반응시간과 더 많은 반응물들이 필요하다. 즉, 여기서 수행한 2주간 회분식 실험 기간으로는 충분하지 않고[5], 또한, 이 실험에서는 맥키나와이트와 반응하는 지하수 중에 니켈의 제거 수준을 분배계수로 평가하는 작업에 초점을 맞추었기 때문에 이런 추가작업을 수행하기 않았다.

맥키나와이트에 대한 스트론튬과 니켈의 수착 실험 결과를 종합적으로 살펴보면, 니켈은 맥키나와이트와 같은 용기부식생성물과 반응성이 아주 우수하고, 수착의 비가역성도 좋아, 심부처분환경에서 용기가 부식될 경우 부식생성물과 반응으로 니켈의 이동성이 크게 저감될 수 있음을 시사한다. 한편, 스트론튬은 맥키나와이트에 대해 수착반응이 미약할 뿐 아니라 가역성도 강해, 핵종이동저지에 큰 역할은 기대하기 어렵다. 그러나, pH12이상 강알카리 영역에서는 수착메카니즘이 바뀌면서 수착량이 크게 증가해 이동저지능도 양호해졌다. 또, 화강암같은 일반 암석에서는 스트론튬의  $K_d$  값이 10-100 수준으로 비교적 양호한 수착능을 가지므로 원계영역에서는 천연방벽에 의한 양이온 핵종들의 이동지연효과를 기대할 수 있다.

## 4. 결론

처분시스템에서 용기 부식반응으로 생기는 광물들 중에 맥키나와이트를 선정하여 스트론튬과 니켈과의 수착실험을 하였다. 심부 지하는 환원 알카리 환경이기 때문에, pH 8 ~ 12.4까지 조건에서 pH에 따른 수착 영향을 살펴본 결과, 니켈은 맥키나와이트에 뛰어난 수착 성능과 강한 비가역성을 보였다. 니켈은 표면복합반응이론상 내부구면에 주로 결합하기 때문에 강한 공유결합으로 탈착이 잘 일어나지 않았다. 또, 니켈은 맥키나와이트 구성성분인 철과 화학주기율표상 같은 VIIIA족으로 화학물성이나 황과 결합구조가 유사해 철과 치환반응도 일어난 것으로 파악된다. 한편, 스트론튬은 수착이 적게 일어나고 맥키나와이트로는 이동저지가 미약했다. 스트론튬은 전기적 인력으로 이온교환을 주로 하는 핵종으로 표면복합반응이론상 외부구면에 주로 결합하기 때문에 가역성이 높았다. 또, 두 핵종 모두 강 알카리 조건이 될수록 수착능이 증가하였다. 이는 pH가 증가하면 수용액 속에 수산화이온(OH<sup>-</sup>)이 증가하고, 수산화이온이 광물표면에 수소와 같은 양이온들과 결합해 광물표면에서 이들을 탈착시키기 때문에, 광물표면에 음전하가 증가하여 이 자리에 양이온인 니켈과 스트론튬이 잘 수착하기 때문으로 판단된다. 또, 스트론튬은 pH12이상에서 내부구 표면 복합체를 형성하는 수착 메카니즘 변화를 일으켜 수착능이 급격히 증가하였다. 종합적으로 심부 방사성폐기물 처분환경에서 처분용기 부식으로 생성될 수 있는 맥키나와이트 광물은 스트론튬이나 니켈같은 핵종을 포획하여 이동을 저지시킬 수 있으며, pH가 증가할수록 수착능과 이동저지능이 증가하였다.

## 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력연구개발사업(No. 2017 M2A8A5014859)의 일환으로 연구비를 지원을 받아 수행되었습니다.

## REFERENCES

[1] J.K. Lee, S.Y. Lee, J.W. Kim, M.H. Baik, and T.J. Park,

- Nuclide behavior characteristics in underground disposal environments, Korea Atomic Energy Research Institute Technical Report, KAERI/TR-6547/2016 (2016).
- [2] T.J. Park, J.H. Min, J.K. Lee, S.Y. Lee, and J.T. Jeong, "Understanding of uranium migration according to redox conditions with chalcocite", Proc. of KRWS 2014 Spring Conference, May 7-9, 2014, Pyungchang.
- [3] C.K. Park, T.J. Park, S.Y. Lee, and J.K. Lee, "Sorption characteristics of iodide on chalcocite and mackinawite under pH variations in alkaline conditions", Nuc. Eng. & Tech., 51, 1041 (2019).
- [4] J. Morse and T. Arakaki, "Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite", Geochim. Cosmochim. Acta, 57, 3635-3640 (1993).
- [5] R.T. Wilkins and D.G. Beak, "Uptake of nickel by synthetic mackinawite", Chemical Geology, 462(6), 15-29 (2017).
- [6] A.M. Elprince, "Effect of pH on the adsorption Cs by sediments", Water Res. Res., 14, 696 (1978).
- [7] C.K. Park, Y.H. Cho, and P.S. Hahn, "Sorption reactions for metal ions onto domestic granites", J. Korea Solid wastes Eng. Soc., 14, 412-420 (1997).
- [8] S. Dulnee, Sorption and interfacial reaction of Sn onto magnetite, goethite, and mackinawite, Ph.D dissertation, Dresden Univ. (2014).
- [9] K. Kwon, K. Refson, and G. Sposito, "Transition metal incorporation into mackinawite", Am. Mineral. 100, 1509-1517 (2015).
- [10] M. Wolthers, L. Charlet, P. Linde, D. Rickard, and C. Weijden, "Surface chemistry of disordered mackinawite", Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, 3469 (2005).
- [11] J. Davis and D. Kent, "Surface complexation modeling in aqueous geochemistry", Rev. in Mineral., vol.23, 177-260 (1990).
- [12] W. Stumm and J. Morgan, Aquatic Chemistry, 2nd ed. Chap.10. Wiley Interscience Pub., NY (1981).
- [13] A.Fuller, S.Shaw, C.Peacock, D.Trivedi, and T. Burke, "EXAFS study of Sr sorption to illite, goethite, chlorite,

- and mixed sediments under hyperalkaline conditions”, *Langmuir*, 32, 2937-2946 (2016).
- [14] S. Wallace, S. Shaw, K. Morris, J. Small, and I. Burke, “Alteration of sediments by hyperalkaline K-rich cement leachate”, *Env.Sci.&Tech.*, 47, 3694-3700 (2013).
- [15] B. Collins, D. Sheerman, and K. Ragnarsdottir, “The adsorption mechanism of  $\text{Sr}^{+2}$  on the surface of goethite”, *Radiochim. Acta*, 81, 201-206 (1998).
- [16] N. Sahai, S. Carrol, S. Roberts, and P. O’Day, “X-ray absorption spectroscopy of Sr(II) coordination”, *J. of Colloid & Inter. Sci.*, 222, 198-212 (2000).
- [17] S. Wallace, S. Shaw, K. Morris, J. Small, A. Fuller, and I. Burke, “Effects of groundwater pH and ionic strength on Sr sorption in aquifer sediment”, *Applied Geochem.*, 27,1482-1491 (2012).
- [18] D. Evans, J. Alberts, and R. Clark, “Reversible ion exchange fixation of Cs-137 leading to mobilization from reservoir sediments”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1041-1049 (1983).