

무산소 환경에서의 화강암에 대한 세슘 수착 특성 연구

조수빈^{1,†} · 권기덕² · 현성필^{*}

¹한국지질자원연구원 지하수환경연구센터

²강원대학교 자연과학대학 지질학과

Cesium Sorption to Granite in An Anoxic Environment

Subin Cho^{1,†}, Kideok D. Kwon² and Sung Pil Hyun^{*}

¹Groundwater Environment Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Korea

²Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

요약: 고준위방사성폐기물 내에 핵분열 생성물로 존재하는 방사성 세슘의 이동은 화강암을 기반으로 하는 고준위방사성폐기물 처분장의 안전성 평가를 위한 중요한 고려 항목이다. 지하수의 수리화학적 특성과 모암을 이루는 광물과의 반응 특성은 처분장에서 방출된 세슘의 이동 속도를 결정하는데 있어서 중요한 요소이다. 알칼리 금속인 세슘은 지하수 내의 주요 양이온들과 수착 자리를 놓고 경쟁하는 것으로 알려져 왔고, 흑운모는 화강암의 핵종 수착 특성에 중요한 기여를 하는 구성광물로 알려져 왔다. 이 논문은 심부 처분장의 무산소 환경을 모사하기 위해 혐기성 챔버에서 전형적인 중생대 원주화강암에 대한 세슘 수착특성을 연구한 결과를 보고한다. 분쇄한 화강암에 대하여 전해질(NaCl, KCl, CaCl₂) 용액과 합성지하수를 사용하여 세슘 초기농도(10⁻⁵, 5×10⁻⁶, 10⁻⁶, 5.0×10⁻⁷ M)를 달리하여 세슘 수착속도와 수착량을 측정하였다. 세슘 수착 실험 결과는 유사 2차 속도 모델($r^2 = 0.99$)과 프로인들리히(Freundlich) 등온선 모델($r^2 = 0.99$)로 잘 모사되었다. 특히 염화포타슘(KCl)은 모든 이온강도 및 세슘 초기농도에서 다른 전해질에 비해 가장 강력하게 세슘 수착을 제한하였다. 이는 포타슘 이온(K⁺)이 세슘의 가장 효과적인 경쟁 이온임을 지시하는 것으로 판단된다. 흑운모 함량에 따른 세슘 수착 실험 결과 흑운모의 세슘 수착 분배계수는 화강암 자체의 값보다 약 2배 이상 높았으며 선형관계를 나타냈다. 포타슘 이온은 주로 흑운모에 의해 공급되기 때문에, 이러한 결과는 처분심도 ~500 m 깊이에서 화강암체 내에 존재하는 흑운모가 세슘의 효율적인 수착재로 작용하지만 또한 지하수의 수리화학 조건에 따라 세슘의 수착을 저해하는 역할을 할 수 있음을 지시하며, 향후 이에 대한 상세한 후속 연구가 필요함을 보여준다.

핵심어: 세슘, 화강암, 수착, 흑운모, 포타슘

Abstract: The mobility and transport of radioactive cesium are crucial factors to consider for the safety assessment of high-level radioactive waste disposal sites in granite. The retardation of radionuclides in the fractured crystalline rock is mainly controlled by the hydrochemical condition of groundwater and surface reactions with minerals present in the fractures. This paper reports the experimental results of cesium sorption to the Wonju Granite, a typical Mesozoic granite in Korea, performed in an anaerobic chamber that mimics the anoxic environment of a deep disposal site. We measured the rates and amounts of cesium (¹³³Cs) removed by crushed granite samples in different electrolyte (NaCl, KCl, and CaCl₂) solutions and a synthetic groundwater solution, with variations in the initial cesium concentration (10⁻⁵, 5×10⁻⁶, 10⁻⁶, 5×10⁻⁷ M). The cesium sorption kinetic and isotherm data were successfully simulated by the pseudo-second-order kinetic model ($r^2 = 0.99$) and the Freundlich isotherm model ($r^2 = 0.99$), respectively. The

[†] 현주소: 강원대학교 지질학과

^{*}Corresponding author

Tel: +82-42-868-3315

E-mail: sphyun@kigam.re.kr

sorption distribution coefficient of granite increased almost linearly with increasing biotite content in granite samples, indicating that biotite is an effective cesium scavenger. The cesium removal was minimal in KCl solution compared to that in NaCl or CaCl₂ solution, regardless of the ionic strength and initial cesium concentration that we examined, showing that K⁺ is the most competitive ion against cesium in sorption to granite. Because it is the main source mineral of K⁺ in fracture fluids, biotite may also hinder the sorption of cesium, which warrants further research.

Keywords: Cesium, Granite, Sorption, Biotite, Potassium

서 론

원자력은 현대사회에 있어 중요한 에너지 공급원의 역할을 하지만 원자력 발전의 부산물인 사용후핵연료를 저장하는 고리, 한빛과 같은 국내 원전부지 내 임시저장시설의 용량은 2031년을 기점으로 포화상태에 이를 것으로 예상된다(KHNP, 2022). 따라서 사용후핵연료의 안전한 영구 처분은 국가적으로 시급한 과제이다(Bruno *et al.*, 2006; Ewing *et al.*, 2015). 사용후핵연료를 처분하는 방식에는 심층처분, 동굴처분, 극지처분, 우주처분 등이 고려되어 왔으며(Lee *et al.*, 2009), 그 중 심층처분(deep geological disposal)이 경제성, 실용성, 안전성 등의 이유로 핀란드와 스웨덴을 포함한 여러 국가에서 추진 중인 처분 방식이며, 또한 국제원자력기구(IAEA)에서도 권고하고 있는 방법이다. 심층처분은 지하 심부(300-500 m)에 사용후핵연료를 매립한 후 처분용기(canister) / 완충재(buffer) / 뒷채움재(backfill material)와 처분모암(host rock)의 다중방벽(multi-barrier)으로 구성되는 처분시스템을 사용하여 인간과 생태계로부터 영구히 격리하고자 하는 처분 방식이다(McCombie, 2005; Grundfelt *et al.*, 2013; Thegerstroem *et al.*, 2013). 핀란드와 스웨덴처럼 우리나라에서도 방사성 핵종이 누출될 시 생물권으로 유입되는 것을 막는 마지막 방벽(final barrier)으로 결정질암이 고려되고 있다. 그런데 결정질암에서의 단열 구간은 지하수를 통한 방사성 핵종의 이동 경로를 제공할 수 있어(Mariner *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2019), 단열 구간 내 방사성 핵종의 이동 지연(retardation) 특성은 심층처분 안전성 평가에서 고려되어야 할 중요한 요소이다.

세슘-137(Cs-137)은 반감기가 30.1년인 고수율 핵분열 생성물로 사용후핵연료 처분장의 안전 성능을 평가하는데 있어 핵심 방사성핵종에 해당한다(Song *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2009; Chitra *et al.*, 2011). 세슘의 이동성은 수용액 상에서 매우 높지만, 심부 지하수의 수리화학적 특성(이온강도, 경쟁이온 종류

등)과 화강암 구성광물 표면과의 반응에 크게 영향을 받을 수 있다(Tsai *et al.*, 2009). 세슘은 흑운모처럼 주로 층상규산염 광물에 강하게 수착된다(Zhacara *et al.*, 2002). 따라서, 흑운모와 2차 생성광물인 층상규산염 점토광물에 대해 세슘 수착 연구가 많이 수행되어왔다(Grutter *et al.*, 1986; GA. Vrdoljak *et al.*, 1994; Jeong *et al.*, 1996; Poinssot *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2020; Kwon *et al.*, 2021). 그런데 대부분의 세슘 수착 관련 실험들은 지표 조건과 유사한 산화환경에서 수행되었으며, 이는 고려 중인 심층처분장 심부지질 환원환경과 다른 조건이다. Lee *et al.* (2006)이 호기성 및 혐기성 조건에서 화강암에 대한 세슘의 회분식 실험을 수행하여 두 조건 모두에서 프로인들리히(Freundlich)모델이 세슘 수착을 정량적으로 설명하는데 적절함을 보여주었다. 하지만, 국내에서 지하 500 m 심도의 지하수와 유사한 합성지하수를 사용하여 화강암에 대한 세슘 수착을 연구한 데이터는 매우 제한적이므로 더 많은 연구가 필요할 것으로 보인다.

이 논문은 환원환경 조건에서 화강암 단열 구간 내 세슘 거동을 이해하기 위한 기반연구 결과로서 풍화되지 않은 신선한 화강암 분말시료에 의한 세슘의 수착 반응속도와 수착능을 수용액 이온강도와 초기 세슘농도를 달리하여 측정할 결과를 보고한다. 합성 지하수와 다양한 전해질을 사용하여 무산소 환경에서 세슘의 수착을 비교하였다. 또한 화강암 시료에 흑운모 첨가량을 변화시켜 혼합한 시료에 대한 실험을 통해 세슘 수착에 대한 흑운모의 영향을 가늠하였다.

연구 방법

화강암, 흑운모, 지하수 시료

심층처분장에 상응하는 깊이에 존재하는 기반암의 광물학적 특성에 따른 세슘 수착 특성을 파악하기 위하여, 강원도 원주시 태장동에서 시추한 깊이 500 m 부근의 화강암을 실험에 사용하였다. 구리 타겟을 사

용한 X선 회절분석기(Philips X'ert MPD)로 화강암 구성 광물을 동정하였다. 동정 결과 석영, 사장석, 미사장석, 흑운모 및 백운모가 주요 광물이었으며, 소량의 감람석과 녹니석이 확인되었다. 디지털 카메라로 촬영한 편광 현미경 박편 이미지를 어도비 포토샵 정량(Adobe Photoshop Quantification:PSQ) 방법(Zhang *et al.*, 2014)을 사용하여 진행한 모달 분석에 의하면, 화강암 내 석영, 장석, 흑운모 함량은 각각 38%, 46%, 16%를 차지하고, 녹니석과 백운모는 0.1% 미만이었다. 단일광물에 대한 세습 수착을 위해 구입한 흑운모 시료는 캐나다 온타리오 주(Bancroft, Ontario, Canada)에서 산출된 시료로, X선 회절분석기로 단일광물임을 확인한 후 사용하였다. 원주화강암과 흑운모 시료는 수착 실험을 위하여 아게이트 막자사발을 이용해 분쇄 후, 직경이 $63 < \phi < 250 \mu\text{m}$ 인 체를 통해 분리하였다. 분리한 시료는 초음파세척기를 이용해 분쇄와 체질 과정에서 원하는 크기 입자들의 표면에 붙은 미립자들을 제거해 복잡한 광물들의 매트릭스 영향을 줄였다. 세척된 시료들은 100°C 오븐에서 24시간 동안 완전히 건조시킨 후 수착실험에 사용하였다.

원주 화강암 시료를 채취한 깊이 500 m의 동일한 구간에서 지하수 시료를 채수하여 실험실 내 혐기성 챔버(anaerobic chamber) 안으로 옮겼다. 챔버로 옮긴 지하수는 연동펌프를 이용해 셀룰로스 아세테이트 여과막($0.45 \mu\text{m}$, Advantec)을 사용하여 여과한 후 시료 보관 용기에 넣고, 침전을 방지하기 위해 농질산으로 산처리를 하였다. 여과 및 산처리를 마친 모든 시료는 ICP-OES (PerkinElmer Optima 8300) 및 IC (Dionex ICS-6000)를 이용해 주요 용존 양이온과 음이온 농도를 측정하였다. 탄산염 농도의 경우, 알칼리도(mg/L CaCO_3) 그랜 적정법(Gran titration)을 이용하여 결정하였다. 무기염 시약들(magnesium chloride, sodium nitrate, potassium sulfate, calcium nitrate, sodium sulfate, magnesium sulfate, sodium carbonate)을 사용하여 이 500 m 구간의 원주 지하수와 화학적 조성이 유사한 합성지하수는 pH 7.5로 조정하여 세습 수착실험에 사용하였다.

세습 수착실험

모든 실험은 지하 심부 처분장의 무산소 환경을 모사하기 위해 혐기성 챔버 안에서 수행하였다. 챔버 환경은 고순도 질소(N_2 99.999%)와 혼합가스(H_2 5% + N_2 95%)를 이용하여 질소 분위기로 유지하였다.

Table 1. Chemical properties of the Wonju groundwater (WW) and synthetic groundwater (SW)

elements	WW	SW
Groundwater parameters		
pH	7.2	7.5
EC ($\mu\text{s/cm}$)	432	124
Cations (mM)		
K ⁺	0.14	0.14
Na ⁺	2.27	2.27
Ca ²⁺	1.49	1.49
Mg ²⁺	0.42	0.42
Anions (mM)		
Cl ⁻	0.13	0.14
NO ₃ ⁻	0.64	0.64
SO ₄ ²⁻	1.07	1.49
HCO ₃ ⁻	2.48	1.24

세습 용액은 Cs-137과 화학적 거동이 유사한 안정동위원소인 세습-133(Cs-133) ICP용 표준용액(TraceCERT®, Merck)으로 제조하였다. 표준용액의 농도는 1000 mg/L이며, 해당 용액을 질소로 폭기한 3차 증류수로 희석해 저농도(133 ppm)의 2차 표준용액을 제조하여 실험에 사용하였다. 원주 지하수와 유사한 합성 지하수 용액(Table 1)은 Smith *et al.* (2002)의 방법을 따라 준비하였다. 평형지화학 코드 Visual MINTEQ (ver. 3.1) 프로그램을 이용해(Gustafsson, 2011) 계산한 결과, 실험에서 사용한 수용액 및 합성 지하수 내 세습의 화학종은 pH 7~9 범위 모두 99% 이상 Cs⁺이었다. 수착실험은 이온강도 및 초기 세습농도를 달리해 회분식 수착(batch sorption) 실험으로 진행하였다. 폴리프로필렌 50 mL 코니칼 튜브(Falcon Co.)에 분쇄한 화강암 4 g과 NaCl 또는 KCl 0.01, 0.05, 0.1 M 용액이나 CaCl₂ 0.005, 0.025, 0.05 M 용액을 40 mL 넣고 세습 표준용액을 주입하여 초기 세습 농도를 10^{-5} , 5×10^{-6} , 10^{-6} , 5×10^{-7} M로 조절하였다. pH는 7 ± 0.5 로 원주 지하수의 pH 값과 유사하게 조정하였다. 이후 초기세습 농도에 따른 결과를 랭뮤어(Langmuir)와 프로인들리히(Freundlich) 모델에 적용하였다. 랭뮤어 및 프로인들리히 등온흡착식은 각각 식 (1)과 (2)로 나타낸다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{1}$$

$$q_e = K_F C_e^n \quad (2)$$

여기서, q_e 는 평형상태에서 흡착된 세습의 양(mg/g), q_m 는 랭뮤어단층(monolayer) 흡착능(mg/g), K_L 는 랭뮤어 평형상수(L/mg), C_e 는 평형상태 수용액 세습 농도(mg/L)이다. K_F 는 프로인들리히 흡착능(L/mg), $\frac{1}{n}$ 은 흡착강도이다. 모든 실험 데이터는 2-3회 반복 수행한 결과이다.

세습을 주입한 화강암-전해질 시료는 48시간 동안 교반시킨 후 친수성 여과막 중(PVDF, MCE, CE, Nylon) 여과과정에서 세습 농도의 가장 적은 손실을 보여준 CE 주사기 여과막으로 용액 시료를 10 mL 씩 여과시키며 15 mL 폴리프로필렌 재질의 코니컬 튜브에 옮겨 담고 70% 질산으로 산 처리한 후 유도 결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Perkin Elmer DRC-II quadrupole)로 세습의 농도를 측정하였다. 화강암과 흑운모를 수착 매질로 넣은 용액의 Al, K, Ca, Mg, Fe, Si 용존 농도는 유도결합 플라즈마 발광분석기(ICP-OES, Perkin-Elmer Optima 8300)를 이용해 측정하였다. 수착 반응속도 실험은 250 mL 삼각플라스크에 0.01 M NaCl 수용액 200 mL (pH 7)과 분쇄된 화강암 시료 20 g을 넣고(초기 세습농도 = 10^{-6} M) 반응시간의 함수로 세습의 수착량을 측정하였다. 이후, 유사 1차 속도 모델(Pseudo-first order model)과 유사 2차 속도 모델(Pseudo-second order model)에 적용하였으며 각각 식 (3)과 (4)로 표현된다(Ho and McKay, 1999; Bouzidi *et al.*, 2010; Abdel *et al.*, 2016):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}, \quad (4)$$

q_t 는 시간 t 에서의 수착된 용질의 양(mg/g)이며, q_e 는 평형상태에서 수착된 용질의 양(mg/g)이다. k_1 과 k_2 는 각각 유사 1차 속도 상수(min^{-1})와 유사 2차 속도 상수($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)에 해당한다.

세습의 지연을 추정하기 위해 사용되는 흡착분배 계수(distribution coefficient, K_d)는 반복한 실험 결과의 평균값을 이용해 계산하였다. 세습의 K_d 값은 매질에 수착된 세습의 농도(C_s)와 용액 내 존재하는 세습 농도 사이(C_w)의 농도비로 다음과 같이 표현된다:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} = \frac{(C_0 - C_w)V_w}{C_w m_s}, \quad (5)$$

여기서 C_0 (mol mL^{-1}), C_w (mol mL^{-1})는 각각 용액의 세습의 초기농도, 평형상태에서 용액 내 세습의 농도이다. V_w (mL)는 용액의 부피, m_s (g)는 화강암 매질의 질량에 해당한다. 세습의 수착률은 다음과 같다.

$$\frac{(C_0 - C_w)}{C_0} (\times 100) (\%). \quad (6)$$

결과 및 토의

원주화강암 Cs^+ 수착

Fig. 1A는 농도에 따른 세습의 수착 결과를 랭뮤어(Langmuir)와 프로인들리히(Freundlich) 등온흡착 모델로 도시한 결과이다. 피팅(fitting)한 결과 r^2 값은

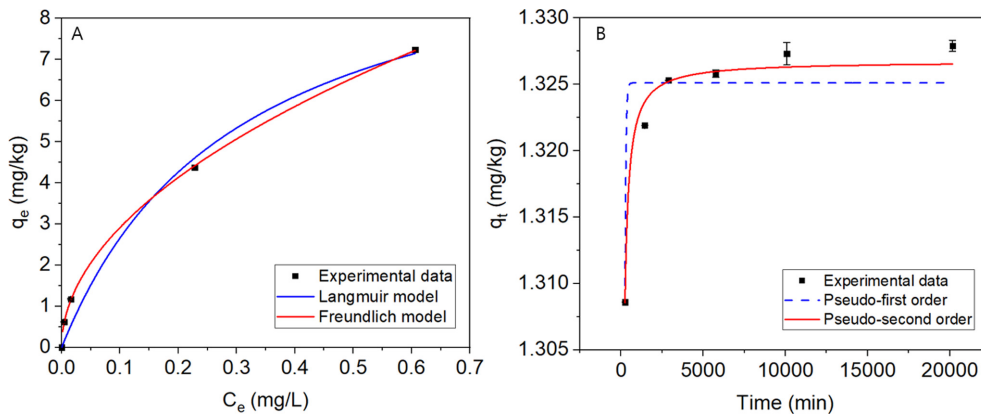


Fig. 1. (A) Sorption isotherm and (B) kinetic data of Cs^+ to crushed Wonju Granite and their model fitting curves at 25°C.

각각 0.92와 0.99로, 실험데이터는 프로인들리히 등온흡착 모델로 더 잘 표현되었다. 랭뮤어 등온흡착 모델로 얻은 $q_m = 0.004$, $K_L = 42.59$ 이었고, 프로인들리히 등온흡착 모델로 얻은 흡착강도(n)는 2.03, K_F 는 0.01 L/mg이었다. 랭뮤어 등온흡착 모델은 구조적으로 균일한 흡착제에서 흡착이 일어나고 모든 흡착자리가 동일함을 가정한다(Abdel *et al.*, 2016; Kong *et al.*, 2018). 프로인들리히 등온흡착 모델의 경우 실험 데이터 피팅 결과 $1/n$ 값이 1보다 작았는데, 이는 높은 에너지 자리에 먼저 흡착이 일어난 후 낮은 에너지 자리에 흡착이 뒤따르는 비균질한 매질(heterogeneous media) 흡착을 의미한다(Aiduri *et al.*, 1992; Sukul *et al.*, 2008). 과거 실험연구(Lee *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2007)에서도 프로인들리히 등온흡착 모델로 화강암에 대한 세습 흡착 데이터를 설명 보고한 바 있다.

Fig. 1B는 시간에 따른 화강암에 대한 세습 수착 데이터를 나타낸다. 시간에 따른 수착실험 데이터는 유사 1차 속도모델 보다 유사 2차 속도모델로 더 잘 설명되었다(Table 2). 피팅 결과, 유사 2차 속도 모델의 $q_{e,cal}$ 값이 $q_{e,exp}$ 측정값과 거의 동일하였다. 유사 1차 속도 모델은 주로 단일 수착자리에서 일어나는 하나의 메커니즘으로 제한되는 물리적인 수착 시스템에 잘 적용된다(Abdel *et al.*, 2016). 이와 달리, 유사 2차 속도 모델은 속도 제한 단계(rate limiting step)가 화학적인 수착(chemisorption)인 시스템에 잘 적용된다(Ho and McKay, 1999). 기존 연구에 의하면 세습이 흑운모에 수착 시, 운모 층간 층의 마모된 가장자리(frayed edge site, FES)에 화학적 결합을 하는 것으로 알려져 있다(Sawhney, 1972; Zhacara *et al.*, 2002; Fuller *et al.*, 2014). 따라서 세습 수착 반응속도 분석결과는 세습의 수착반응이 주로 흑운모와 같은 특정 광물에서(Hsu *et al.*, 2002) 일어나는 화학적 수착인 것으로 해석된다.

이온세기, 배경전해질 효과

세습 수착률은 배경전해질 종류와 초기 세습농도에

따라 크게 변화하였다(Fig. 2). 이온세기에 의한 변화보다 배경전해질 종류와 초기 세습농도에 따라 K_d 값이 크게 변화하였다. 같은 이온세기 조건에서 NaCl 수용액에서 K_d 값이 제일 높고, KCl 수용액에서 K_d 값이 제일 낮았다. 배경전해질 KCl은 초기 세습농도와는 관계없이 NaCl 결과 대비 최대 81% 이상 낮은 세습 수착률을 보여주었다. 초기 세습농도 5×10^{-7} M에서, NaCl에서 수착률은 91.2-93.6%, KCl에서의 수착률은 10.6-28.6%에 불과하였다($K_d = 103-146$ mL/g vs. 1-4 mL/g) (Fig. 2A). 서로 비슷한 이온반경($Cs^+ = 1.69 \text{ \AA}$ vs. $K^+ = 1.33 \text{ \AA}$)과 수화에너지($Cs^+ = -284$ kJ/mol vs. $K^+ = -397$ kJ/mol)를 갖고 있는 등 화학적 유사성(Warszyński *et al.*, 2002; Bouzidi *et al.*, 2010)으로 인해 세습과 포타슘이 서로 강하게 수착 경쟁하는 것으로 판단된다. 포타슘에 비해 소듐과 칼슘은 세습과 수착 경쟁을 덜하는 것으로 보인다. 기존 운모성 퇴적물에 대한 세습 수착 연구에서도, 세습은 Na^+ 와 H^+ 의 경쟁 영향을 거의 받지 않는 것으로 보고된 바 있다(Sasaki *et al.*, 2007; Fuller *et al.*, 2014).

초기 세습농도가 높을수록 낮은 K_d 값을 보여주었다. NaCl의 경우, 낮은 세습농도(5×10^{-7} M)에서 146-103 mL/g의 K_d 값을 보이고(Fig. 3A), 높은 세습농도(10^{-5} M)에서는 훨씬 낮은 7.8-9.9 mL/g의 K_d 값을 보였다(Fig. 2D). $CaCl_2$ 배경전해질에서도 NaCl의 경우와 유사한 세습 수착 경향을 보여주었다. 초기 세습농도에 따른 수착률의 큰 변화는 화강암 표면에 세습에 대해 높은 친화도(high affinity) 혹은 높은 에너지의 수착자리와 낮은 친화도를 가지는 수착자리가 존재함을 의미한다. 기존 연구결과에 의하면 높은 친화도는 흑운모에 의한 화학적 수착으로 판단된다(Hsu *et al.*, 2002; Fuller *et al.*, 2014). 이번 실험 결과만으로 세습의 수착화학종을 정확하게 동정할 수 없지만, 낮은 세습농도에서 수용액 이온세기에 따라 K_d 값이 변화하는 경향은 수착된 세습이 내부 표면착물(inner-sphere surface complexes)만을 이루는 것은 아닌 것으로 판단된다(Antelo *et al.*, 2005).

Table 2. Kinetic parameters obtained by the pseudo first- and second-order kinetic models for Cs sorption to the Wonju Granite

Experimental data		Pseudo-first order model		Pseudo-second order model	
C_o (mg/L)	0.133	k_1 (min^{-1})	0.018	k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	0.22
$q_{e,exp}$ (mg/g)	0.0013	$q_{e,cal}$ (mg/g)	1.32×10^{-3}	$q_{e,cal}$ (mg/g)	1.33×10^{-3}
		r^2	0.89	r^2	0.97

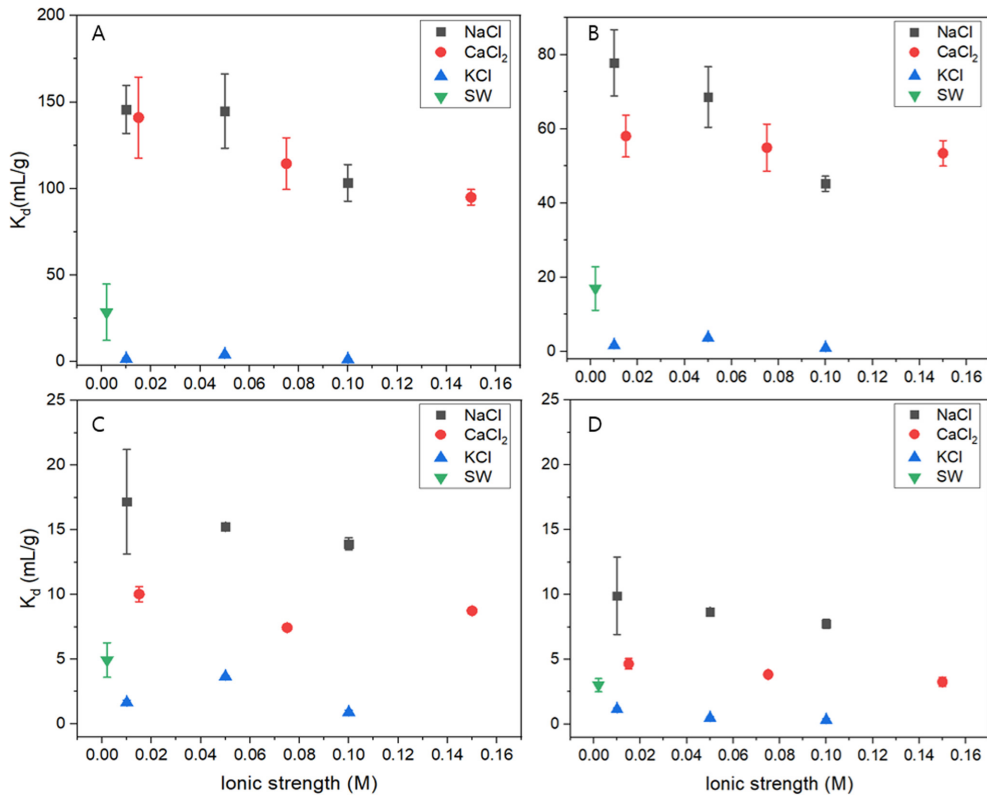


Fig. 2. Distribution coefficients (K_d) of Cs adsorbed to the Wonju Granite samples as a function of the ionic strength in different electrolytes (NaCl, KCl, and CaCl₂) and $C_0 =$ (A) 5×10^{-7} , (B) 1×10^{-6} (C) 5×10^{-6} , and (D) 1×10^{-5} M. The K_d values measured in the synthetic groundwater (SW) samples are also presented in green symbols.

원주 지하수의 화학조성을 모사한 합성지하수를 사용하여 수행한 세습 수착실험 역시(Fig. 2), 세습 농도 증가에 따라 세습 수착률이 74%에서 23%로 감소하여($K_d = 29 \rightarrow 3$ mL/g) 전해질 용액을 사용한 실험결과와 유사한 경향을 보여주었다. 합성지하수의 Na⁺과 Ca²⁺의 함량이 K⁺ 함량보다 훨씬 높지만(Table 1), KCl 전해질과 유사한 세습 수착률은 세습의 수착이 주로 K⁺ 이온의 농도에 영향을 받음을 보여준다(Tsai *et al.*, 2009).

화강암 세습 수착에 있어서 흑운모의 역할

화강암에 대한 세습 수착데이터는 프로인들리히 모델과 유사 2차 속도모델로 잘 모사되었다(Fig. 1). 평형 및 반응속도 모델 모두 화강암에 불균일한 친화도를 보이는 수착자리가 존재하며, 특정 광물에 세습의 화학적 수착이 일어남을 의미한다. 이 특정 광물은 흑운모로 판단되어, 화강암 시료에 흑운모 시료를 추

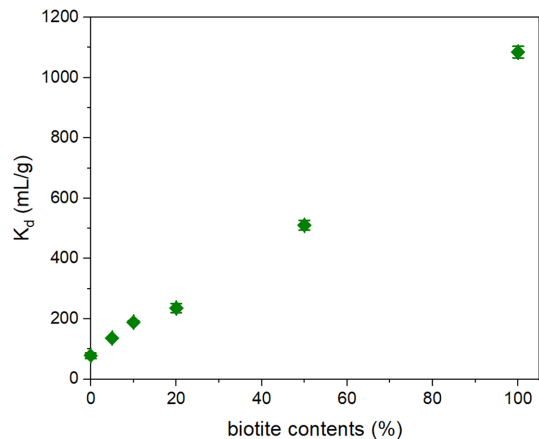


Fig. 3. Distribution coefficients (K_d) of Cs⁺ adsorbed to a series of granite-biotite mixtures as a function of the biotite content.

가해서 고체 시료의 총량은 일정하게 유지한 채로 흑운모의 비율을 점차 늘려 pH = 7, NaCl = 0.01 M, Cs

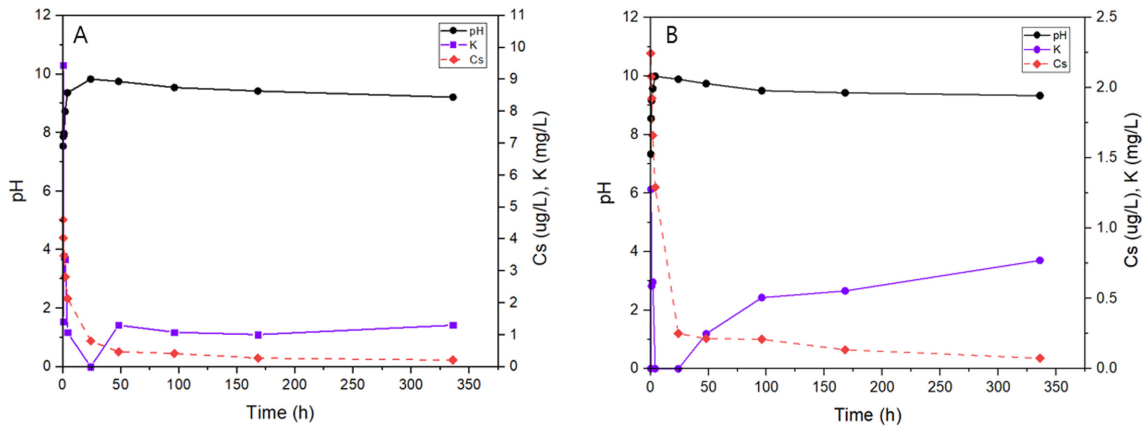


Fig. 4. Changes in Cs⁺ or K⁺ concentration and pH of the solution during Cs⁺ sorption to (A) the granite and (B) biotite samples. The lines are intended to guide the data trends.

= 10⁻⁶ M에서 세습의 K_d 값을 측정하였다(Fig. 3). 실험 결과, 흑운모 함량 증가에 따라 K_d 값은 최대 14배 이상 증가하는 (K_d = 78 → 1085 mL/g) 거의 선형관계를 보였다. 이는 흑운모의 수착 자리 증가에 따른 세습 수착 증가로, 세습이 화강암 구성광물 중 흑운모에 선택적으로 수착하는 경향을 지시한다(Sawhney *et al.*, 1967; Petrov V *et al.*, 2014).

인위적으로 산을 이용해 풍화를 시킨 흑운모에 대한 세습 수착 연구는 광물 팔면체 층에서 Fe(III)의 산화로 광물 구조변형이 일어나고 이는 층간 포타슘 이온의 방출을 일으키며 마모된 가장자리(FES) 수착 자리를 증가시키며, 이로 인해 Cs의 수착량이 늘어나는 것으로 제안된 바 있다(Kwon *et al.*, 2021). Fig. 4는 화강암-세습과 흑운모-세습 수착실험에서 시간에 따른 pH와 Cs⁺/K⁺ 농도변화를 나타내는데, 세습 수착과정에서 상당량의 K⁺이 암석과 광물에서 용출됨을 알 수 있다. 단일 흑운모에서 용출된 K⁺ 농도가 화강암 시료에서 용출된 K⁺ 농도와 비슷하기 때문에, 화강암에서 용출된 K⁺은 대부분 흑운모에서 용해된 것으로 볼 수 있다. 이번 실험에서 흑운모를 의도적으로 풍화를 시키지는 않았으나, 수용액과의 반응으로 흑운모 표면의 구조변화로 FES 수착자리가 발생한 것으로 판단된다.

Fig. 4의 실험은 0.01 M NaCl과 초기 세습농도 10⁻⁶ M 조건에서 진행하였는데 용액의 pH는 초반에 9-10까지 상승하였다. Lee and Kim (1996)의 실험 결과와 일치하는 결과로, pH 증가로 광물의 부분 용해가 일어난 것으로 보인다. 수착 반응 과정 동안,

K⁺ 이온이 용출되었고 이를 제외한 나머지 Mg, Al, Ca 농도 모두 1 ppm 미만으로 검출되었다. 화강암의 경우, K⁺ 이온의 농도는 초반 15분 내 약 10 ppm 이상 가장 높게 검출되었고 그 이후 약 2 ppm 미만으로 검출되었다(Fig. 4A). 흑운모 단일광물의 경우 K⁺ 이온의 농도는 반응 초반 30분 동안 6 ppm이 검출되었다. 화강암 구성 광물인 미사장석의 용해도 배제할 수 없지만, 흑운모 층간에 존재하는 K⁺ 이온이 미사장석 내 K⁺ 이온보다 결합에너지가 낮기 때문에, K⁺는 장석보다 흑운모의 용출 결과로 볼 수 있다(Lee and Kim, 1996). 단 몇 시간 내 흑운모의 용해가 일어났다는 것은 처분부지 환경에서 단층이나 지진 등 역학적 환경 변화로 신선한 흑운모가 단열면에 노출될 때 지하수와의 반응에 의해 빠르게 풍화가 일어날 수 있음을 보여준다. 화강암의 경우 약 4시간 후에 98%의 세습 수착률에 도달하였는데, 흑운모 단일광물 실험에서는 15분 만에 98% 이상 도달하였다. 이 결과 또한 흑운모가 세습 수착에서 중요한 역할을 함을 보여준다.

결론

이 연구에서는 무산소 환경의 다양한 수용액 조건에서 화강암에 대한 세습 수착 특성실험을 실시하였다. 화강암에 대한 세습 수착 데이터는 불균질한 수착자리를 가정하는 프로인들리히 모델과 유사 2차 속도 모델로 잘 표현할 수 있었다. 흑운모 함량에 따른 세습 수착 결과는 흑운모가 에너지가 높은 수착자리를

가짐을 지시하여, 기존 연구에서 식별된 흑운모의 역할을 확인할 수 있었다. 또한, 단 몇 시간 내 흑운모의 용해가 일어난 것은 처분 부지 환경에서 신선한 흑운모가 단열면에 노출될 때 빠른 속도로 포타슘을 지하수로 방출하며 풍화가 일어날 수 있음을 예측케 한다. 초기 세습농도와 전해질 종류에 따른 실험 결과는 세습 농도에 따라 수착 기작이 다름을 의미하며, 수용액 내에서 포타슘과 세습 이온의 경쟁적인 수착이 일어남을 지시한다. 환원환경에서의 세습 수착은 기존 대기 환경 연구들과 거의 유사한 결과를 보여주었다. 그러나 산화환원 조건은 흑운모 내 철의 화학종에 영향을 줌으로써 세습 수착에 영향을 줄 가능성을 보여주었다. 이번 연구에서 흑운모의 초기 풍화 과정과 함께 세습 수착을 관찰하여, 모암의 단열 내 풍화가 진행된 후 지하수와 평형상태의 세습 수착을 모사하기 어려운 제한적인 측면이 있지만, 화강암 내에서 포타슘이 공급원이 주로 흑운모이기 때문에 흑운모가 세습의 수착 역할 뿐만 아니라 이를 저해하는 역할도 할 수 있음을 유추할 수 있었다. 이 연구는 화강암을 처분모암으로 하는 심층처분장의 안전성 평가를 위해 단열 내 운모 광물과 지하수에 용해된 포타슘 이온에 대한 세습 수착 심화연구의 필요성을 보여준다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 “HLW 심층처분을 위한 지체구조별 압중 심부 특성 연구” 과제의 재정적 지원으로 수행되었다. 실험에 도움을 준 충남대학교 이임정 학생에게 감사드린다.

REFERENCES

- Abdel-Karim, A. A. M., Zaki, A. A., Elwan, W., El-Naggar, M. R., and Gouda, M. M., 2016, Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal. *Applied Clay Science*, 132, 391-401.
- Al-Duri, B., Khader, Y., and McKay, G., 1992, Prediction of binary component isotherms for adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53, 345-352.
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., and Arce, F., 2005, Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *Journal of colloid and interface science*, 285, 476-486.
- Bouzi, A., Souahi, F., and Hanini, S., 2010, Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 640-646.
- Bruno, J., and Ewing, R. C., 2006, Spent nuclear fuel. *Elements*, 2, 343-349.
- Chang, S., Choung, S., Um, W., and Chon, C. M., 2013, Effects of weathering processes on radioactive cesium sorption with mineral characterization in Korean nuclear facility site. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 26, 209-218.
- Chitra, S., Viswanathan, S., Rao, S., and Sinha, P., 2011, Uptake of cesium and strontium by crystalline silicotitanates from radioactive wastes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 287, 955-960.
- Ewing, R. C., 2015, Long-term storage of spent nuclear fuel. *Nature Materials*, 14, 252-257.
- Fuller, A. J., Shaw, S., Peacock, C. L., Trivedi, D., Small, J. S., Abrahamsen, L. G., and Burke, I. T., 2014, Ionic strength and pH dependent multi-site sorption of Cs onto a micaceous aquifer sediment. *Applied geochemistry*, 40, 32-42.
- Grundfelt, B., 2013, Radiological consequences of accidents during disposal of spent nuclear fuel in a deep borehole (No. SKB-P--13-13). *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.*
- Grütter, A., Von Gunten, H. R., and Rössler, E., 1986, Sorption, Desorption, and Isotope Exchange of Cesium (10⁻⁹-10⁻³ M) On Chlorite. *Clays and Clay Minerals*, 34, 677-680.
- Gustafsson, J. P., 2011, Visual MINTEQ 3.0 user guide. KTH, Department of Land and Water Resources, Stockholm, Sweden.
- Ho, Y. S., and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34, 451-465.
- Hsu, C. N., Wei, Y. Y., Chuang, J. T., Tseng, C. L., Yang, J. Y., Ke, C. H., and Teng, S. P., 2002, Sorption of several safety relevant radionuclides on granite and diorite—a potential repository host rock in the Taiwan area. *Radiochimica Acta*, 90, 659-664.
- 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. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 31, 2173-2192.
- KHNP, 2022, <https://www.khnp.co.kr>
- Kong, A., Ji, Y., Ma, H., Song, Y., He, B., and Li, J., 2018, A novel route for the removal of Cu (II) and Ni (II) ions via homogeneous adsorption by chitosan solution. *Journal of Cleaner Production*, 192, 801-808.
- Kwon, S., Kim, Y., and Roh, Y., 2021, Cesium removal

- using acid-and base-activated biotite and illite. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123319.
- Lee, Y. M., and Hwang, Y. 2009, A GoldSim model for the safety assessment of an HLW repository. *Progress in Nuclear Energy*, 51, 746-759.
- Lee, C. P., Lan, P. L., Jan, Y. L., Wei, Y. Y., Teng, S. P., and Hsu, C. N., 2006, Sorption of cesium on granite under aerobic and anaerobic conditions. *Radiochimica Acta*, 94, 679-682.
- Lee, C. P., Lan, P. L., Jan, Y. L., Wei, Y. Y., Teng, S. P., and Hsu, C. N., 2007, Anaerobic and aerobic sorption of cesium and selenium on mudrock. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 274, 145-151.
- Mariner, P. E., Lee, J. H., Hardin, E. L., Hansen, F. D., Freeze, G. A., Lord, A. S., and Price, R. H., 2011, Granite disposal of US high-level radioactive waste. SAND2011-6203, Sandia, California.
- McCombie, C., 2005, Geological disposal: Global status and key issues. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 9, 71-80.
- Petrov, V., Vlasova, I., Kalmykov, S., Kuzmenkova, N., and Poluektov, V., 2014, Sorption of Cs, Eu and U (VI) onto rock samples from Nizhnekansky Massive.
- Poinssot, C., Baeyens, B., and Bradbury, M. H., 1999, Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 63, 3217-3227.
- Sasaki, T., Terakado, Y., Kobayashi, T., Takagi, I., and Moriyama, H., 2007, Analysis of sorption behavior of cesium ion on mineral components of granite. *Journal of nuclear science and technology*, 44, 641-648.
- Sawhney, B. L., 1967, Cesium sorption in relation to lattice spacing and cation exchange capacity of biotite. *Soil Science Society of America Journal*, 31, 181-183.
- Sawhney, B. L., 1972, Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays and clay minerals*, 20, 93-100.
- Smith, E. J., Davison, W., and Hamilton-Taylor, J., 2002, Methods for preparing synthetic freshwaters. *Water research*, 36, 1286-1296.
- Song, M., Probst, T. U., and Berryman, N. G., 2001, Rapid and sensitive determination of radiocesium (Cs-135, Cs-137) in the presence of excess barium by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS) with potassium thiocyanate as modifier. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 370, 744-751.
- Sukul, P., Lamshöft, M., Zühlke, S., and Spittler, M., 2008, Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems. *Chemosphere*, 73, 1344-1350.
- Thegerstroem, C., and Laarouchi Engstroem, S., 2013, Deep geological disposal of nuclear waste in the Swedish crystalline bedrock. *Atw. Internationale Zeitschrift fuer Kerneenergie*, 58, 359-363.
- Tsai, S. C., Wang, T. H., Li, M. H., Wei, Y. Y., and Teng, S. P., 2009, Cesium adsorption and distribution onto crushed granite under different physicochemical conditions. *Journal of hazardous materials*, 161, 854-861.
- Vrdoljak, G. A., and Henderson, G. S., 1994, Specific ion adsorption at the mineral-water interface: Cesium adsorption on chlorite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 87, 187-196.
- Wang, T. H., Chen, C. L., Ou, L. Y., Wei, Y. Y., Chang, F. L., and Teng, S. P., 2011, Cs sorption to potential host rock of low-level radioactive waste repository in Taiwan: experiments and numerical fitting study. *Journal of hazardous materials*, 192, 1079-1087.
- Wang, T. H., Li, M. H., Yeh, W. C., Wei, Y. Y., and Teng, S. P., 2008, Removal of cesium ions from aqueous solution by adsorption onto local Taiwan laterite. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 638-642.
- Warszyński, P., Lunkenheimer, K., and Czichocki, G., 2002, Effect of counter ions on the adsorption of ionic surfactants at fluid-fluid interfaces. *Langmuir*, 18, 2506-2514.
- Wu, J., Li, B., Liao, J., Feng, Y., Zhang, D., Zhao, J., and Liu, N., 2009, Behavior and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100, 914-920.
- Zachara, J. M., Smith, S. C., Liu, C., McKinley, J. P., Serne, R. J., and Gassman, P. L., 2002, Sorption of Cs+ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 66, 193-211.
- Zhang, H., Dong, Y., He, H., Li, H., Zhao, S., Liu, J., and Liao, J., 2020, Sorption of cesium on Tamusu clay in synthetic groundwater with high ionic strength. *Radiochimica Acta*, 108, 287-296.
- Zhang, H., Dong, Y., He, H., Li, H., Zhao, S., Liu, J., and Liao, J., 2020, Sorption of cesium on Tamusu clay in synthetic groundwater with high ionic strength. *Radiochimica Acta*, 108, 287-296.
- Zhang, X., Liu, B., Wang, J., Zhang, Z., Shi, K., and Wu, S., 2014, Adobe photoshop quantification (PSQ) rather than point-counting: A rapid and precise method for quantifying rock textural data and porosities. *Computers and Geosciences*, 69, 62-71.

Received May 31, 2022

Review started June 1, 2022

Accepted June 21, 2022

[저 자 정 보]

- 조수빈 : 강원대학교 지질학과/대학원생
- 권기덕 : 강원대학교 지질학과/교수
- 현성필 : 한국지질지원연구원/책임연구원