

## 세슘(Cs)으로 이온 교환된 버네사이트의 고온에서의 Cs 고정 능력

김영규\*

경북대학교 지구시스템과학부

### High-Temperature Cesium (Cs) Retention Ability of Cs-Exchanged Birnessite

Yeongkyoo Kim\*

School of Earth System Sciences, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

**요약:** 자연환경에 유출된 방사성 세슘(Cs)을 흡착 격리시키기 위한 다양한 연구들이 진행되어왔고 이 중에서 광물의 흡착 및 고온 처리는 제올라이트의 예에서 보여지는 것과 같이 매우 유효한 방법일 수 있다. 본 연구에서는 버네사이트를 Cs으로 이온 교환시킨 후 고온 처리하여 광물상의 변화와 함께 Cs의 용출 특성을 알아보았다. 버네사이트는  $MnO_6$  팔면체가 모서리를 공유하는 층상구조를 가지고 있는 광물로서 양이온 흡착능력이 뛰어난 광물이다. Cs을 이온 교환시킨 버네사이트를 1100°C까지 고온 처리한 결과, 온도가 증가함에 따라 크립토크멜레인, 빅스바이트, 버네사이트, 하우스마나이트로 광물상의 변화가 관찰되었다. 이는 터널구조의 망간산화물 광물인 토도로카이트를 Cs으로 이온 교환시킨 후 열처리하였을 때 버네사이트와 하우스마나이트로만 상변화를 거치는 것과 다른 결과를 보여준다. Cs으로 이온 교환된 버네사이트는 증류수와 1 M NaCl 용액과 반응 시간을 달리하여 용출량을 측정하였으며 이러한 용출량은 각 온도구간에서의 광물상 변화, 반응시간, 반응 용액의 종류에 따라 상이한 용출량을 보였다. 증류수와 반응한 시료에 비하여 1 M NaCl과 반응한 시료에서 이온교환 반응에 의하여 용출량이 더 많았고 반응시간이 길어질수록 용출량은 증가하였다. 증류수와 반응한 경우는 Cs의 용출량이 증가하다 감소하고 NaCl 용액에서 반응시킨 시료의 경우 용출량의 감소 후 다시 증가하고 최종적으로는 1100°C에서는 증류수와 같이 거의 용출되지 않았다. 이러한 용출량의 변화는 각 온도에서 형성된 광물상과 밀접한 관련이 있다. 크립토크멜레인과 버네사이트로의 상변화는 Cs의 용출량을 증가시키지만, 빅스바이트와 하우스마나이트는 Cs의 용출을 억제하며 가장 높은 온도에서 나타나는 가장 안정된 하우스마나이트는 Cs의 용출을 가장 크게 억제할 수 있는 것으로 보인다. 이러한 결과는 Cs을 이온 교환시킨 버네사이트의 고온처리를 통하여 Cs의 고정 및 격리가 효과적으로 이루어질 수 있음을 보여준다.

**핵심어:** 버네사이트, 고온처리, 상변화, Cs 용출, 이온교환

**Abstracts:** Numerous studies have investigated the adsorptive sequestration of radioactive cesium in the natural environment. Among these studies, adsorption onto minerals and high-temperature treatment stand out as highly effective, as demonstrated by the use of zeolite. In this study, cesium was ion-exchanged with birnessite and subsequently underwent high-temperature treatment up to 1100°C to investigate both mineral phase transformation and the leaching characteristics of cesium. Birnessite has a layered structure consisting of  $MnO_6$  octahedrons that share edges, demonstrating excellent cation adsorption capacity. The high-temperature treatment of cesium-ion-exchanged birnessite resulted in changes in the mineral phase, progressing from cryptomelane, bixbyite, birnessite to hausmannite as the temperature increased. This differs from the phase transformation observed in the tunneled manganese oxide mineral todorokite ion-exchanged with cesium, which shows phase transformation only to birnessite and hausmannite. The leaching of cesium from cesium-ion-exchanged birnessite was estimated by varying the reaction time using both distilled water and a 1 M NaCl solution. The leaching quantity changed according to the treatment temperature, reaction time, and type

\*Corresponding author  
Tel: +82-53-950-5360  
E-mail: yskim@knu.ac.kr

of reaction solution. Specifically, the cesium leaching was higher in the sample reacted with 1 M NaCl compared to the sample with distilled water and also increased with longer reaction time. For the samples reacted with distilled water, the cesium leaching initially increased and then decreased, while in the NaCl solution, the leaching decreased, increased again, and finally nearly stopped like the sample in the distilled water for the sample treated at 1100°C. These changes in leaching are closely associated with the mineral phases formed at different temperatures. The phase transformation to cryptomelane and birnessite enhanced cesium leaching, whereas bixbyite and hausmannite hindered leaching. Notably, hausmannite, the most stable phase occurring at the highest temperature, demonstrated the greatest ability to inhibit cesium leaching. This results strongly suggest that high-temperature treatment of cesium-ion-exchanged birnessite effectively immobilizes and sequesters cesium.

**Keywords:** Birnessite, High temperature, Phase transformation, Cs leaching, Ion exchange

## 서 론

과거 체르노빌 원전 사고뿐만 아니라 2011년 일본 대지진으로 발생한 후쿠시마 제1원자력 발전소 사고로 인하여 많은 양의 방사성물질이 방출되고 외부 환경이 방사능의 영향을 받게 되면서 방사성 물질 처리의 중요성이 다시 주목받게 되었다(Ashraf *et al.*, 2014; Beresford *et al.*, 2016; Tsukada *et al.*, 2022). 원자력 발전소 사고에 의한 방사성 물질의 유출뿐만 아니라 방사성 폐기물 처분장이 부적절하게 관리되거나 고온의 열을 발산하는 고준위 방사성 폐기물 때문에 피복재 응용에 의한 누출로 방사성 원소가 유출될 수도 있다. 이렇게 유출된 방사성 원소 중  $^{134}\text{Cs}$ 와  $^{137}\text{Cs}$ (방사성 세슘, Cs)은 그 반감기가 약 2년과 30년으로 수십 년에 걸쳐 환경에 영향을 미칠 수 있다(Ashraf *et al.*, 2014; Murota *et al.*, 2016). 이들 방사성 원소는 물에 잘 용해되고 이동성이 뛰어나 대기와 해양을 통해 쉽게 확산될 수 있는 특징을 가지고 있어 더욱 유해하다(Lee *et al.*, 2023). 따라서 자연에 유출된 방사성 원소의 유해성을 평가하기 위해서는 이 원소들의 거동에 대한 이해가 요구된다(Bostick *et al.*, 2002; Takahashi *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2022).

여러 가지 원인에 의하여 방사성 물질이 자연환경에 유입되었을 경우 지질 매체를 구성하고 있는 광물과의 다양한 반응을 통하여 방사성 물질의 거동이 큰 영향을 받는다. 이의 대표적인 예로서 일라이트와 반응하는 방사성 Cs의 강한 흡착 및 비 가역적인 흡착을 들 수 있다(Baek *et al.*, 2019; Lee *et al.*, 2023). 따라서 광물과 방사성 물질과의 반응 연구는 지질 매체에서 방사성 원소의 거동을 이해하는데 꼭 필요한 연구라 할 수 있다(Lee *et al.*, 2023). 여러 가지 반응 중 방사성 원소와 광물과의 흡착이 이들 거동에 가장 큰 영향을 미치는 반

응이라 할 수 있고, 이 원소들과 반응성이 좋은 다양한 광물들에 관한 흡착 연구가 많이 수행되어 왔다. 방사성 원소의 흡착 연구 대상 물질 중 가장 대표적으로 연구된 광물로는 양이온 흡착능이 높은 점토광물이나 제올라이트를 들 수 있다(Kim and Kirkpatrick, 1997; Baek *et al.*, 2018, 2019; Hwang *et al.*, 2023). 이외에도 지표에 비교적 흔하게 산출되는 산화철 광물이나 산화망간 광물 또한 광물의 표면적이 크고 반응성이 좋아 방사성 물질을 포함한 양이온과의 높은 친화력을 보여준다(Min and Kim, 2020, 2022). 이러한 성질을 이용하여 다양한 산화망간 광물에 구리, 납과 같은 중금속을 흡착시켜 제거하는 등 연구들이 일부 수행되었으며, 대표적인 산화망간 광물로는 버네사이트를 들 수 있다(Yu *et al.*, 2013; Min and Kim, 2020).

버네사이트는 퇴적물이나 망간단괴, 광맥 등에서 흔히 발견되는 망간산화물로,  $\text{MnO}_6$  팔면체가 모서리를 공유하는 층상구조를 가지고 있다(Figueira *et al.*, 2013; Vermeersch *et al.*, 2023). 이 광물은 광물 구조 내 전기적 균형을 맞추기 위해서 층 사이에 다양한 양이온이 들어갈 수 있는데 층간 양이온의 종류에 따라 Na-버네사이트, K-버네사이트, H-버네사이트 등으로 나뉜다(Yu *et al.*, 2018; Min and Kim, 2020). 버네사이트는 이러한 특수한 구조로 인해 높은 양이온 교환능(cation exchange capacity, CEC)을 가지며 금속이온을 흡착하는 능력이 뛰어나 다양한 금속 이온들과의 흡착 반응이 연구되어 왔다. 이 중에서도 Cs은 다른 중금속들에 비하여 이동성이 높다. 따라서 버네사이트와 Cs과의 반응 연구는 자연환경에서의 Cs의 거동을 예측하는 데 있어 중요한 정보를 제공하고 추가적으로 방사성 폐기물 처분에 있어서 처분장의 설계 및 특성 파악에 중요할 수 있다(Yu *et al.*, 2017). 그러나 광물에 흡착된 Cs의 경우 추가적인 지구화학적 환경 변화에 따라 다른

이온과의 교환에 의한 이동성이 증가할 수 있다. 따라서 이들의 격리를 위하여 열처리 등을 이용한 추가적 작용에 의하여 이들을 고정 격리시킬 수 있다.

이러한 관점에서 Cs으로 이온 교환된 제올라이트의 고온 처리에 따른 Cs의 이동성 감소 연구가 활발히 수행되었다(Gu *et al.*, 2000; Bosch *et al.*, 2004; Liguori *et al.*, 2013; Cappelletti *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2022). 이들 연구에서는 제올라이트의 유리화나 폴루사이트 등의 광물 상변화로 인하여 Cs이 고온에서 고정될 수 있음을 보여주었다. 최근 망간산화물 광물과 Cs과의 반응 연구로 Cs으로 이온 교환된 토도로카이트의 고온 처리 결과 광물 상변화에 의하여 Cs이 어느 정도 효과적으로 격리될 수 있음을 보여주었다(Kim *et al.*, 2023). 버네사이트의 경우 역시 망간산화물 광물로 이들의 흡착과 고온처리를 이용한 Cs의 격리에 이용할 수 있을 것으로 예상되나 이에 대한 연구가 수행된 적이 없다. 따라서 본 연구에서는 버네사이트에 대한 Cs의 이온 교환과 더불어 이 광물의 고온 처리 시 이들의 Cs 고정 능력을 파악하고 그 결과를 기존에 수행된 토도로카이트의 연구와 비교하는 것을 목적으로 하였다.

## 연구방법

### 버네사이트 합성

버네사이트를 합성하기 위하여 Ma *et al.*(1999)의 방법을 사용하였다. 0.316 M의 과망간산칼륨 수용액(KMnO<sub>4</sub>) 300 ml를 0.300 M의 수산화칼륨(KOH), 100 ml의 에탄올, 100 ml의 증류수와 섞어 총 부피 500 ml로 맞추고 후 마그네틱 바를 이용하여 격렬히 반응시켰다. 그다음 60°C에서 15~20 일간 보관한 후 가라앉은 침전물을 pH가 9에 도달할 때까지 증류수와 섞고, 다시 분리된 침전물은 여과기를 통하여 거른 후 건조하였다. 이후 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD) 분석을 통해 버네사이트가 제대로 합성되었는지 확인하였다.

XRD 분석은 합성된 버네사이트를 분말 형태로 만든 후 경북대학교 공동실험실습관의 X-선회절분석기(Rigaku, D/MAX-2500V/PC)를 이용하였다. 분석 조건은 Cu 타겟을 이용하여 2θ 5°~90° 범위에서 측정하였다. 합성된 시료에 대한 CEC는 아세트산 암모늄 방식을 이용하여 측정하였다(Amman, 2003). 비표면적 측정(BET)은 77K(-196°C)에서 전처리 하여 150°C, 10<sup>-5</sup>Torr 조건에서 12시간동안 흡수된 질소를 탈기하였으며, Quantachrome QuadraWin 분석 소프트웨어를 사용하

여 비표면적을 구하였다.

### 고온 처리 및 용출 실험

Cs으로 이온 교환된 버네사이트를 만들기 위하여 CsCl과 버네사이트 시료 각각 6.0 g씩 500 ml의 증류수에 넣고 항온수조기에서 25°C 100 rpm의 속도로 일주일 동안 이온교환 반응시켰다. 본 연구실에서 사전에 수행된 연구에서 이 농도의 Cs은 버네사이트의 층간 양이온을 충분히 이온 교환시킬 수 있음을 보여주었다. 여과 시에는 버네사이트 표면에 흡착되지 않고 잔류하는 Cs을 제거하기 위해 증류수로 시료를 4 번 세척한 후 24 시간 동안 동결 건조하여 실험에 사용하였다.

Cs으로 이온 교환된 버네사이트 시료를 소성로에서 500~1100°C 구간 내에 100°C 간격으로 0.7 g씩 나누어 넣은 후 각 온도에서 4 시간 동안 가열하였고 상온에서 냉각 후 각 시료에 대하여 XRD 분석을 통하여 광물 상 변화를 관찰하였다. 본 연구에서 이온도 구간을 설정한 이유는 기존 연구에서 500°C 이하에서는 큰 상변화가 일어나지 않는다고 보고되었기 때문이다(Faulring *et al.*, 1960; Kudo *et al.*, 1990).

염수 환경과 담수 환경에서의 용출 특성을 모사하기 위하여 Cs을 이온 교환시킨 후 고온 처리한 버네사이트를 NaCl 1 M 50 ml와 증류수 50 ml에 각 온도 구간에 따라 0.1 g씩 넣었다. 또한 시간에 따른 Cs의 용출량 변화 양상을 관찰하기 위하여 25°C의 항온수조기에서 하루, 일주일, 한 달간 반응시킨 후 여과하였다. 여과한 용액 속에 용출된 Cs의 농도는 한국기초과학지원연구원 서울센터에서 유도결합 플라즈마-질량 분석법(inductively coupled plasma-mass spectrometer, ICP-MS) 분석을 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 토의

### 합성된 광물상의 특성

합성된 K-버네사이트의 XRD 패턴은 Fig. 1에 제시된 것과 같다. 분석 결과 버네사이트를 지시하는 7.3(001), 3.60(002), 2.459(100), 1.414(110) Å의 피크들이 잘 나타나며 다른 광물상을 지시하는 피크들이 관찰되지 않는 것으로 보아 버네사이트가 잘 합성되었음을 지시한다. 또한 본 실험을 통하여 합성된 버네사이트의 CEC는 105 meq/100 g, 그리고 비표면적(BET)은 101.4 m<sup>2</sup>/g로 측정되었다. 기존에 보고된 CEC의 경우 일반적으로 150 m<sup>2</sup>/g의 값을 보여주며 표면적의 경우

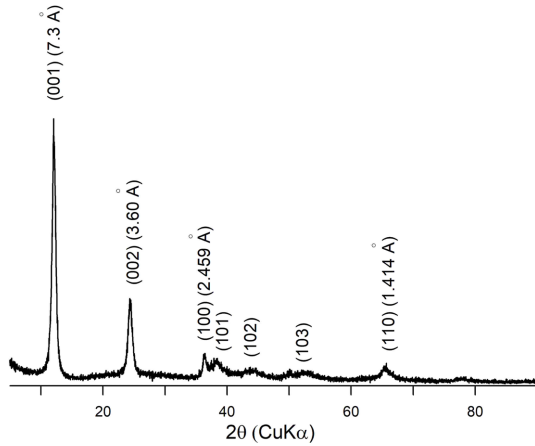


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) pattern of synthesized birnessite.

대부분 100~200 m<sup>2</sup>/g의 범위를 보여준다(Tang *et al.*, 2011; Jiang *et al.*, 2015; Matern and Mansfeldt, 2015; Wang *et al.*, 2017). 본 연구시료의 경우 이러한 값들 보다는 약간 작음에도 불구하고 본 시료가 Cs을 포함한 양이온 교환 능력이 뛰어나서 흡착제로서의 역할을 충분히 할 수 있음을 보여준다.

#### 가열에 따른 광물상 변화

버네사이트를 Cs으로 충분히 이온교환 시킨 후 500°C에서 1100°C까지 가열한 시료는 각 온도별로 다양한 광물로 상 변화되었음을 확인 할 수 있었다(Fig. 2). 초기 가열시(500°C) 처음 나타나는 피크는 버네사이트가 모두 크립토펠레인(cryptomelane)으로 상변화되었음을 보여준다. 크립토펠레인의 경우 반경이 약 4.6 Å를 가지는 2×2 터널 구조를 가지고 있는 광물이다(Randall *et al.*, 1998). 크립토펠레인은 온도가 증가하면서 전체 시료 중 양이 변하여 피크의 강도 차이는 존재하지만 800°C 까지 이 광물상이 존재하고 있음을 보여준다(Fig. 2, 3). 600°C에서는 또한 비스바이트(Bixbyite)가 생성되어 크립토펠레인과 같이 800°C까지 이 피크가 존재한다. 비스바이트는 터널구조나 층상구조가 아닌 산화 망간 광물이다(Ryabova *et al.*, 2021). Kudo *et al.*(1990)은 정방정계의 크립토펠레인이 약 710°C에서 비스바이트로 상전이 됨을 보고하였다. 또한 Faulring *et al.*(1960)의 비스바이트의 가열 연구에 의하면 클립토펠레인은 600°C에서 비스바이트로 상변화를 거치고, 900°C에서 하우스마나이트(hausmannite)로 변화한다. 이 두 경우를 비교하면 본 연구 결과와 약간의 차이는

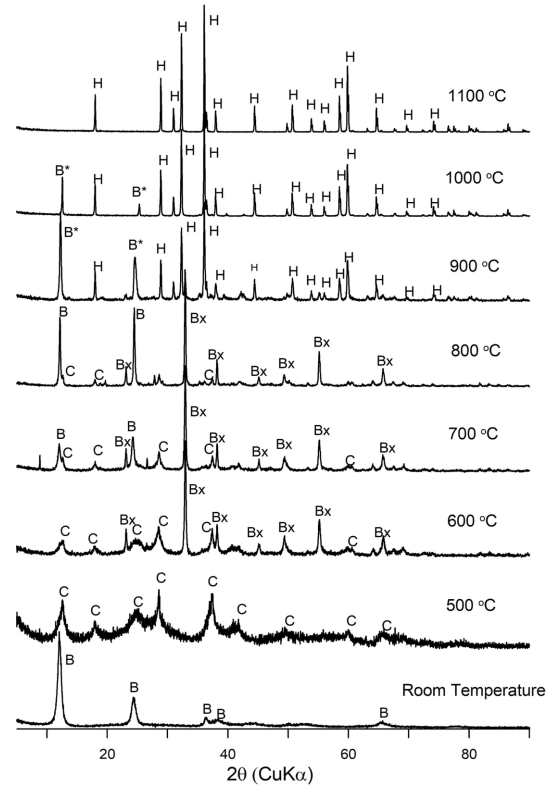


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of high temperature-treated birnessite at different temperatures (B: birnessite, C: cryptomelane, Bx: bixbyite, H: hausmannite, B\*: birnessite with changed structure, see text).

있지만 비슷한 온도 범위(약 600에서 700°C)에서 크립토펠레인이 비스바이트로 변화하는 것을 알 수 있으며 상변화 온도는 본 연구의 경우 좀 더 넓은 범위에 걸쳐 일어나는 특징을 보여준다.

알칼리 금속이나 알칼리토금속과 같은 불순물을 함유하고 있는 터널 구조의 망간산화물의 경우 온도를 증가시킬 때 생성되는 광물상이 금속의 종류에 따라 다를 수도 있다고 보고되어 있다(Bish and Post, 1989). 이러한 상변화에서의 타 이온 존재의 중요성은 버네사이트에서 특히 두드러진다. Golden *et al.*(1986)에 의하면 버네사이트의 경우 가열 시 층간 양이온의 종류에 따라서 중간 산물 및 최종 생성 광물종이 달라짐을 보고하고 있다. 예로서 K로 치환된 버네사이트의 경우 다른 이온들로 치환된 버네사이트가 200에서 400°C에서 비정질에 가까운 상으로 변화되는 반면 이 광물은 본 연구 결과처럼 600°C에서 크립토펠레인으로 전이

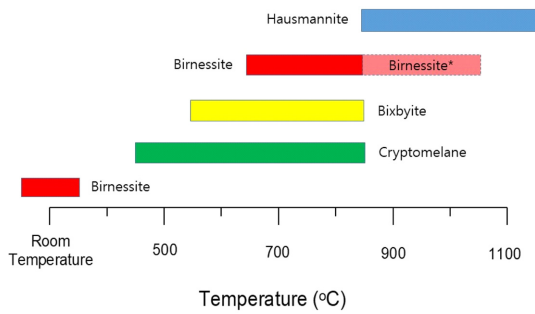


Fig. 3. Minerals identified at each temperature ranges.

된다고 보고하였다. 또한 K, Ba, Sr 등으로 교환된 버네사이트는 홀란드사이트(hollandite) 구조로 전이되지만 Mn이나 Ni 버네사이트의 경우는 빅스바이트로 전이된다고 보고하고 있다. 그러나 Cs의 경우 이온반경이 K보다 크에도 불구하고 본 연구에서 홀란드사이트가 발견되지 않고 빅스바이트로 상변화되는 것으로 보아 이러한 상변화의 특징은 단지 이온의 크기에 따라 결정되는 것만은 아니고 층간 이온의 고유한 특징일 수도 있는 점을 보여준다.

빅스바이트는 고온에서 하우스마나이트로 직접 상변화되는 특징을 가지고 있는 광물이다(Golden *et al.*, 1986; Vermeersch *et al.*, 2023). 그러나 본 연구에서는 이와 다르게 700°C에서부터 900°C까지 버네사이트가 추가적으로 나타난다. 이 새 광물상은 12.03과 24.12에서 2θ 피크를 보여주며 이는 버네사이트의 특징적인 피크다. 그러나 기존에 이러한 고온에서 버네사이트의 피크가 보고된 적은 없었다. 최근에 Kim *et al.*(2023)의 연구에서 Cs으로 이온 교환된 토도로카이트의 가열 실험에서 비슷한 구간에서 같은 위치의 특징적인 두 피크가 나타났다(Fig. 4). Kim *et al.*(2023)은 이 두 피크의 좀 더 정확한 동정을 위하여 이 광물상을 수화시킨 후 이 광물이 부저라이트화 됨을 확인하여 이를 버네사이트로 확정하였다. 이는 기존에 토도로카이트의 가열 실험에서도 발견되지 않은 결과이며 아마도 터널 내에 다른 알칼리 금속에 비하여 이온 반경이 큰 Cs의 존재에 의한 것일 수 있다(Bish and Post, 1989). 본 시료에서 나타나는 같은 위치의 피크도 토도로카이트의 실험에서와 같은 온도 범위와 피크 위치를 고려하였을 때 버네사이트로 확인된다. 이 두 피크는 900°C 시료에서 높은 각도로 이동을 보이며(B\*) 1000°C에서는 피크의 강도 감소와 함께 더 큰 이동을 보여준다. 이것은 아마도 더 고온에서 버네사이트의 구조적인 변화에 의한 것

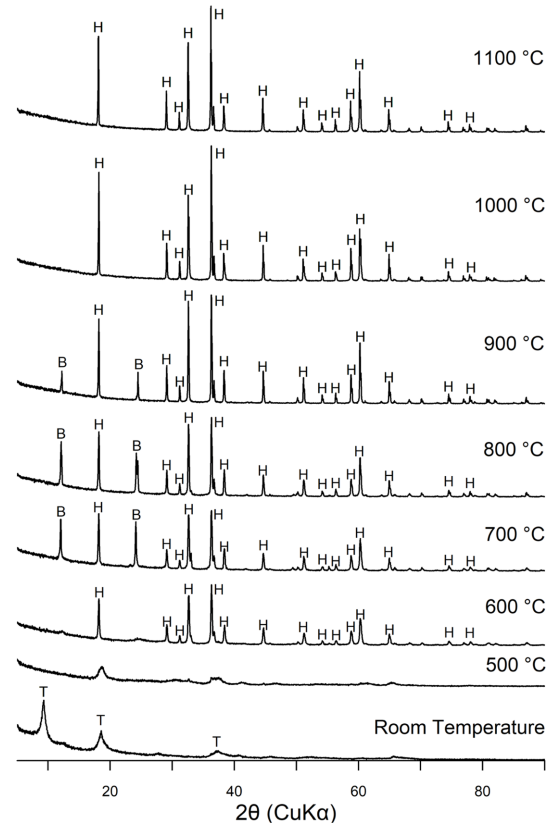


Fig. 4. X-ray diffraction (XRD) patterns of high temperature-treated birnessite at different temperatures (B: birnessite, H: hausmannite, T: todorokite) (modified from Kim *et al.*, (2023)).

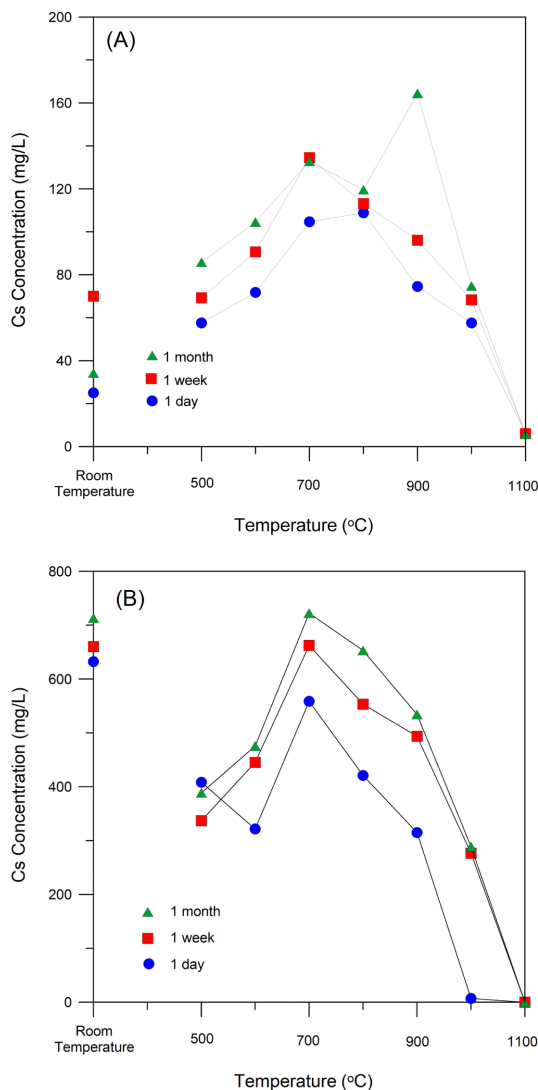
으로 판단된다. 900°C 이상에서는 하우스마나이트로 상변화가 시작되어 1000°C 이상에서는 하우스마나이트만이 관찰된다. 하우스마나이트는 산화 Mn 광물 중 가장 안정한 광물로 잘 알려져 있다(Vermeersch *et al.*, 2023).

이러한 광물상의 변화는 Cs으로 치환된 토도로카이트와 비교할 때 공통점과 차이점을 보여준다. 토도로카이트의 경우 크립토멜레인과 빅스바이트와 관찰되지 않고 모든 구간에서 하우스마나이트가 관찰되고 일부 온도 구간에서만 버네사이트가 출현한다. 따라서 터널과 층간에 같은 원소인 Cs을 함유하고 있는 망간산화물 광물들이지만 비교적 낮은 온도 범위에서는 다른 광물상의 변화를 보이고 높은 온도구간에서만 버네사이트와 하우스마나이트의 공통된 광물상의 상변화 특징을 보여준다. 이러한 결과는 망간산화물의 상변화는 비교적 낮은 온도 구간(500~800°C)에서는 실온에서 합성된

광물의 구조에 더 큰 영향을 받을 수 있음을 지시한다. 그러나 고온에서는 이러한 광물의 구조보다는 고온에서 안정한 광물상으로 변화하는 과정 중에 Cs와 같은 특정 화학 성분이 구조 내에 더 안정하게 존재할 수 있도록 상변화를 거쳐 Cs와 같은 중간 이온에 더 큰 영향을 받을 수도 있음을 보여준다.

#### 생성된 광물상에 따른 Cs의 용출 특성

Cs 이온 교환 후 가열하지 않은 시료와 각 온도 구간에서 열처리를 거쳐 상변화된 시료를 대상으로 증류수와



**Fig. 5.** The amount of Cs leached from treated birnessite at each temperature reacted with distilled water (A) and 1 M NaCl solution (B) for different reaction times.

1 M NaCl 용액에서 서로 다른 기간 동안 반응시킨 후 각 용액에서 용출된 Cs의 농도를 Fig. 5에 도시하였다.

실험 결과 반응시간, 수용액 성분 그리고 특정 온도에 안정한 각 광물상의 변화에 따라 Cs의 용출량이 달라짐을 보여준다. 두 용액의 경우 모두 일반적으로 반응시간이 길어질수록 그리고 용액의 이온 농도가 높은 NaCl 용액에서 Cs의 용출량이 대체로 증가하는 경향을 보였다. 상온에서 용출된 Cs의 양은 증류수의 경우 24~70 mg/L 사이의 범위를 보였고 NaCl 용액의 경우 632~713 mg/L 사이의 범위를 보였다. 용액 성분대에 따른 Cs의 용출량은 평균적으로 증류수보다 NaCl 용액에서 약 5.26배 더 큰 값을 보이는데, 이는 용액 내 Na의 매우 높은 농도에 의한 이온 교환 효과가 증가하기 때문으로 사료된다. 따라서 염수 환경에서는 버네사이트에 이온 교환된 Cs의 경우 큰 유출을 예측할 수 있다.

두 수용액에서의 용출량 차이는 온도가 증가 하면서 감소하는 경향을 보인다. 500°C에서 반응시킨 시료의 경우 증류수에서 용출시킨 시료는 계속적인 용출량의 증가를 보인다. 그러나 NaCl과 반응시킨 시료의 경우 같은 온도에서 처리된 시료에서 Cs의 용출량이 약 반으로 감소하여 용출량이 증류수와 반응한 시료와 비교할 때 가장 작은 차이를 보이고 전체적으로 가장 높은 용출량을 보이는 700°C에서 반응시킨 시료까지 다시 모든 반응 시간에서 용출량 차이가 증가한다. 증류수에서 한 달 동안 반응시킨 900°C의 시료를 제외하면 700°C 보다 높은 온도에서 반응시킨 시료는 모든 기간 동안 다시 용출량이 감소하여 1100°C에서 급격한 용출량의 감소를 보여 대부분의 시료에서 Cs의 용출이 거의 없어지는 것을 관찰 할 수 있다. 증류수에서 한 달 동안 반응시킨 900°C 시료에서 보여 지는 Cs의 측정량은 아마도 실험 시 오차로 판단된다.

각 수용액에서 반응 시간이 길어질수록 용출량은 증가한다. 증류수 시료의 경우 평균적으로 일주일 반응 시료가 하루 반응시킨 시료보다 약 1.28배의 Cs이 더 용출되었고, 한 달 반응시킨 시료는 하루 반응시킨 시료보다 약 1.43배의 Cs이 더 용출되었다. NaCl 용액에서의 Cs 용출량을 보면 하루 동안 반응시킨 시료와 비교하였을 때, 일주일 반응 시료에서 1.29배, 한 달 반응 시료에서는 1.42배의 Cs이 더 용출되었다. 따라서 증류수나 NaCl 용액의 경우 용액의 특성에 상관없이 같은 시간이 경과하였을 경우 용출량의 증가는 거의 비슷한 것으로 파악되었다.

각 온도에서 각각 반응시킨 시료의 Cs 용출 특성은

특정 온도에서 생성되는 광물상의 변화와 밀접하게 연관 있는 것으로 생각된다. 기존에 수행된 고온 처리된 토도로카이트의 경우 본 실험 결과와 비슷하게 NaCl 용액에서 Cs의 용출량이 증가됨을 보여주며 800°C에서 최고의 용출량을 보여준다. 토도로카이트의 경우 온도 증가에 따른 광물 변화는 베네사이트에 비하여 단순하여 온도가 증가하면서 하우스마나이트와 베네사이트가 생성되며 최종적으로 하우스마나이트로 상변화된다. 따라서 토도로카이트의 경우 베네사이트의 생성에 따른 용출량의 증가로 연결 지을 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 Cs으로 이온 교환된 베네사이트의 경우 기존에 베네사이트의 고온 연구 결과와 달리 크립토펬레인, 빅스바이트 베네사이트로 연속적으로 상변화되며 크립토펬레인의 경우 2×2의 터널 구조로 이는 Cs의 흡착 및 이온교환 반응에 기여할 수 있으나 빅스바이트의 경우 터널이나 층간구조가 아니기 때문에 특히 NaCl 용액에서 600°C 근처 시료의 낮은 용출량과 연관 있을 것으로 생각된다(Ryabova *et al.*, 2021). 그러나 700°C에서처럼 더 고온에서 처리된 시료의 경우 베네사이트의 출현으로 Cs의 용출량은 다시 증가하고 추후 하우스마나이트의 생성과 함께 급격하게 감소한다. 하우스마나이트는 가장 안정한 산화망간 광물로 스피넬 구조를 가지고 있으며 2가 양이온이 사면체 자리에 3가 양이온은 팔면체 자리에 위치하여 Cs 보유능이 층상 구조의 베네사이트보다 더 크다(Vermeersch *et al.*, 2023). 베네사이트의 경우 토도로카이트와 같은 양이온 교환 가능 망간광물에 비하여 이온 교환이 훨씬 더 잘 일어나는 것으로 알려져 있다(Yu *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2023; Vermeersch *et al.*, 2023). 따라서 베네사이트에서 하우스마나이트의 급격한 변화는 Cs의 용출의 억제를 극대화 시킨다. 이러한 결과는 고온 처리된 베네사이트의 Cs 용출은 광물상의 변화와 밀접하게 연관되어 있음을 지시하며 지표수와 염수의 모든 경우에 이온교환과 열처리를 통하여 제거된 Cs을 오랜 기간 격리시킬 수 있음을 보여준다.

## 결 론

본 연구에서 합성된 베네사이트의 특성과 Cs으로 이온 교환시킨 뒤 고온에서 가열에 따른 광물상의 변화와 그에 따른 Cs의 용출 특성을 알아보았다. Cs으로 충분히 이온 교환된 후 고온에서 열처리된 베네사이트는 500°C에서 1100°C까지 다양한 광물로의 상변화를 보여준다.

500°C에서는 크립토펬레인이 관찰되었으며, 이 광물상은 800°C까지 존재하였다. 600°C에서는 빅스바이트가 생성되었고, 이 또한 800°C까지 존재함을 확인하였다. 900°C 이상에서는 가장 안정한 광물종인 하우스마나이트로의 상변화가 관찰되었다. 그러나 기존에 보고되지 않았던 베네사이트가 700°C에서 발견되며 추후 모두 하우스마나이트로 상변화되었다. 이러한 상변화 양상은 기존에 보고된 것과 일치하지 않으며 이러한 결과는 아마도 층간에 이온 교환되어 존재하는 Cs의 영향으로 판단된다.

Cs 이온 교환 후 가열되지 않은 시료와 각 온도에서 열처리를 거친 시료는 증류수와 1 M NaCl 용액에서 서로 다른 기간 동안 반응한 후 Cs의 용출량이 측정되었다. 실험 결과는 Cs의 용출량이 반응시간, 수용액 성분 및 광물상의 변화에 따라 달라짐을 보여준다. 두 용액 모두에서 Cs의 용출량은 일반적으로 반응시간이 증가할수록, 그리고 NaCl 용액에서와 같이 더 높은 이온 농도일수록 증가하는 경향을 보였다. 또한 온도가 증가함에 따라 용출량의 증가와 감소가 관찰되었으며 최종적으로 1100°C에서는 대부분의 실험 조건에서 Cs의 용출이 거의 일어나지 않음을 보인다. 이러한 경향은 고온 처리된 베네사이트의 Cs 용출이 광물상의 변화와 밀접하게 연관되어 있음을 시사하며 고온에서 추가적으로 발견되는 베네사이트는 Cs의 용출을 가속화시키지만 추후 하우스마나이트로 상변화되면서 용출은 급격하게 줄어든다. 따라서 Cs으로 이온 교환 후 고온에서 열처리된 베네사이트는 Cs을 효과적으로 이온 교환시키고 격리시킬 수 있음을 보여준다.

## 사 사

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2022R1A2C1003884).

## REFERENCES

- Amman, L., 2003, Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals. Ph.D thesis, Christian-Albrechts University, Kiel, Germany.
- Ashraf, M. A., Akib, S., Maa, M. J., Yusoff, I. and Balkhair, K. S., 2014, Cesium-137: Radio-chemistry, fate, and transport, remediation, and future concerns. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 1740-1793.
- Baek, W., Avramov, P. V. and Kim, Y., 2019, Nuclear mag-

- netic resonance and theoretical simulation study on Cs ion co-adsorbed with other alkali cations on illite. *Applied Surface Science*, 489, 766-775.
- Baek, W., Ha, S., Hong, S., Kim, S. and Kim, Y., 2018, Cation exchange of cesium and cation selectivity of natural zeolites: Chabazite, stilbite, and heulandite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 264, 159-166.
- Beresford, N. A., Fesenko, S., Konoplev, A., Skuterud, L., Smith, J.T. and Voigt, G., 2016, Thirty years after the Chernobyl accident: What lessons have we learnt? *Journal of Environmental Radioactivity*, 157, 77-89.
- Bish, D.L. and Post, J.E., 1989, Thermal behavior of complex, tunnel-structure manganese oxides. *American Mineralogist*, 74, 177-186.
- Bosch, P., Caputo, D., Liguori, B. and Colella, C., 2004, Safe trapping of Cs in heat-treated zeolite matrices. *Journal of Nuclear Materials*, 324, 183-188.
- Bostick, B.C., Vairavamurthy, M.A., Karthikeyan, K. and Chorover, J., 2002, Cesium adsorption on clay minerals: An EXAFS spectroscopic investigation. *Environmental Science and Technology*, 36, 2670-2676.
- Cappelletti, P., Rapisardo, G., de Gennaro, B., Colella, A., Langella, A., Graziano, S.F., Bish, D.L. and de Gennaro, M., 2011, Immobilization of Cs and Sr in aluminosilicate matrices derived from natural zeolites. *Journal of Nuclear Materials*, 414, 451-457.
- Faulring, G.M., Zwicker, W.K. and Forging, W.D., 1960, Thermal transformations and properties of cryptomelane. *American Mineralogist*, 45, 946-959.
- Figueira, B.A.M., Angélica, R.S., da Costa, M.L., Biggemann, D., Mercury, J.M.R. and Pöllmann, H., 2013, Hydrothermal synthesis of Na-birnessite-type material using ores from Carajás (Amazon Region, Brazil) as Mn source. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 212-216.
- Golden, D.G., Dixon, J.B. and Chen, C.C., 1986, Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite. *Clays and Clay Minerals*, 34, 511-520.
- Gu, B.X., Wang, L.M. and Ewing, R.C., 2000, The effect of amorphization on the Cs ion exchange and retention capacity of zeolite-NaY. *Journal of Nuclear Materials*, 278, 64-72.
- Hwang, J., Han, W.S., Choung, S., Kim, J.-W., Suk, H. and Lee, J., 2023, Diverse sorption capacities and contribution of multiple sorptive sites on illitic clays to assess the immobilization of dissolved cesium in subsurface environments. *Journal of Hazardous Materials*, 441, 129973.
- Jiang, W.-T., Chang, P.-H., Wang, Y.-S., Tsai, Y., Jean, J.-S. and Li, Z., 2015, Sorption and desorption of tetracycline on layered manganese dioxide birnessite. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 1695-1704.
- Kim, S., Kim, Y. and Park, C., 2023, Cs fixation and leaching characteristics of high temperature-treated todorokite. *Korean Journal of Mineralogy and Petrology*, 36, 35-42.
- Kim, Y. and Kirkpatrick, R.J., 1997,  $^{23}\text{Na}$  and  $^{133}\text{Cs}$  NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: Local environments, dynamics, and effects of mixed cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 5199-5208.
- Kudo, H., Miura, H. and Hariya, Y., 1990, Tetragonal-monoclinic transformation of cryptomelane at high temperature. *Mineralogical Journal*, 15, 50-63.
- Lee, A., Chon, C.-M., Kim, J.G., Ryu, J. and Kim, Y., 2023, Irreversible cesium adsorption capacity of granite-origin soil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09206-7>.
- Li, L., Xu, Z., Li, H., Li, J., Hu, D., Xiang, Y., Han, L. and Peng, X., 2022, Immobilization of strontium and cesium by aluminosilicate ceramics derived from metakaolin geopolymer-zeolite A composite via 1100°C heating treatment. *Ceramics International*, 48, 15236-15242.
- Liguori, B., Caputo, D., Lucolano, F., Apera, P. and de Gennaro, B., 2013, Entrapping of Cs and Sr in heat-treated zeolite matrices. *Journal of Nuclear Materials*, 435, 196-201.
- Ma, Y., Luo, J. and Suib, S.L., 1999, Syntheses of birnessites using alcohols as reducing reagents: Effects of synthesis parameters on the formation of birnessites. *Chemistry of Materials*, 11, 1972-1979.
- Matern, K. and Mansfeldt, T., 2015, Molybdate adsorption by birnessite. *Applied Clay Science*, 108, 78-83.
- Min, S. and Kim, Y., 2020, Physical characteristics of the birnessite and todorokite synthesized using various methods. *Minerals*, 10, 884.
- Min, S. and Kim, Y., 2022, Adsorption characteristics of Cs and cation selectivity of todorokite. *Colloids and Surfaces A: Physical and Engineering Aspects*, 650, 129652.
- Murota, K., Saito, T. and Tanak, S., 2016, Desorption kinetics of cesium from Fukushima soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 153, 134-140.
- Randall, S.R., Sherman, D.M. and Ragnarsdottir, K.V., 1998, An extended X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation of cadmium sorption on cryptomelane ( $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ ). *Chemical Geology*, 151, 95-106.
- Ryabova, A.S., Istomin, S.Y., Dosaev, K.A., Bonnefont, A., Hadermann, J., Arkharova, N.A., Orekhov, A.S., Paria, S., Saveleva, V.A., Kéranguéven, G., Antipov, E.V., Savinova, E.R. and Tsirlina, G.A., 2021,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oxide with bixbyite structure for the electrochemical oxygen reduction reaction in alkaline media: Highly active if properly manipulated. *Electrochimica Acta*, 367, 137378.
- Takahashi, J., Tamura, K., Suda, T., Matsumura, R. and Onda, Y., 2015, Vertical distribution and temporal changes of  $^{137}\text{Cs}$  in soil profiles under various land uses after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 139, 351-361.
- Tang, X., Li, H., Liu, Z.-H., Yang, Z. and Wang, Z., 2011, Preparation and capacitive property of manganese oxide nanobelt bundles with birnessite-type structure. *Journal of Power Sources*, 196, 855-859.



- Tsukada, H., Yamada, D. and Yamaguchi, N., 2022, Accumulation of  $^{137}\text{Cs}$  in aggregated organominerals assemblage in pasture soils 8 years after the accident at the Fukushima Daiichi nuclear power plant. *Science of The Total Environment*, 806, Part 2, 150688.
- Vermeersch, E., Košek, F., De Grave, J., Jehlička, J., Vandenaabeele, P. and Rousaki, A., 2023, Identification of tunnel structures in manganese oxide minerals using micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 54, 1212.
- Wang, J., Baskaran, M., Cukrov, N. and Du, J., 2022, Geochemical mobility of  $^{137}\text{Cs}$  in marine environments based on laboratory and field studies. *Chemical Geology*, 614, 121179.
- Wang, J., Zhangil, G. and Zhangil, P., 2017, Layered birnessite-type  $\text{MnO}_2$  with surface pits for enhanced catalytic formaldehyde oxidation activity. *Journal of Material Chemistry A*, 5, 5719-5725.
- Yang, L.-X., Zhu, Y.-J. and Cheng, G.-F., 2007, Synthesis of well-crystallized birnessite using ethylene glycol as a reducing reagent. *Materials Research Bulletin*, 42, 159-164.
- Yu, Q., Ohnuki, T., Kozai, N., Sakamoto, F., Tanaka, K. and Sasaki, K., 2017, Quantitative analysis of radiocesium retention onto birnessite and todorokite. *Chemical Geology*, 470, 141-151.

---

**Received** December 1, 2023

**Review started** December 6, 2023

**Accepted** December 21, 2023

[ 저자 정보 ]

• 김영규 : 경북대학교 지구시스템과학부/교수