

고온 처리된 토도로카이트의 Cs 고정 및 용출 특성

김성엽 · 김영규* · 박창윤
경북대학교 지구시스템과학부

Cs Fixation and Leaching Characteristics of High Temperature-Treated Todorokite

Seongyeop Kim, Yeongkyoo Kim* and Changyun Park

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

요약: 토도로카이트(todorokite)는 MnO_6 팔면체가 모서리를 공유하는 터널구조에 Mg^{2+} 가 포함된 망간산화광물로, 이의 Cs 흡착 및 고정물질로의 적합성과 효율성을 알아보기 위해 합성된 토도로카이트에 Cs를 이온교환시킨 후 고온 처리 및 용출 실험을 통해 Cs의 용출량을 측정하였다. 본 연구에 사용된 토도로카이트는 Na-버네사이트(birnessite)를 Mg-부저라이트(buserite)상태로 조성 후 이를 전구물질로 이용하여 합성하였다. Cs를 이온교환시킨 토도로카이트를 고온 처리한 결과, 온도가 증가함에 따라 버네사이트, 하우스마나이트(hausmannite)로 광물상의 변화가 나타났다. Cs이 이온교환된 토도로카이트는 증류수와 1 M NaCl 용액과 반응 시간을 달리하여 용출량을 측정하였는데 용출량 변화는 온도구간에 따른 광물상 변화, 반응시간, 반응 용액의 종류에 따라 상이한 용출량을 보였다. 전반적으로 1 M NaCl과 반응한 시료에서 Na와의 이온교환 반응에 의하여 용출이 더 컸으나 어느정도 Cs의 고정 효과가 있는 것으로 나타났다. 처리 온도가 높을수록 Cs의 용출량은 증가하다 다시 감소하였는데 이는 각 온도에서 형성된 광물상과 밀접한 관련이 있으며 버네사이트가 형성되면서 용출량은 증가하나 버네사이트가 감소함에 따라 용출량은 다시 감소하고 고온에서 하우스마나이트로 상변화되면서 Cs의 용출량은 급격히 줄어들었다. 이러한 연구 결과는 Cs를 이온교환시킨 토도로카이트의 고온 처리를 통하여 Cs를 효과적으로 고정하고, 확산을 막는 물질로 활용할 수 있음을 보여준다.

핵심어: 토도로카이트, 고온처리, 상변화, Cs 용출, 이온교환

Abstract: Todorokite is a manganese oxide mineral containing Mg^{2+} in a tunnel structure in which MnO_6 octahedra share corners. In order to investigate the suitability and efficiency of high temperature-treated todorokite as a material for adsorption and fixation of Cs, Cs was ion exchanged and the amount of leached Cs from todorokite was measured. The todorokite used in this study was synthesized by transforming Na-birnessite to Mg-buserite and used as a precursor. After high temperature treatment, Cs exchanged todorokite changed to birnessite and hausmannite as the temperature increased. The amount of leached Cs was investigated for Cs exchanged todorokite which was reacted with distilled water and 1 M NaCl solution at different reaction times. In general, for the samples reacted with 1 M NaCl solution, the fixation of Cs was quite effective, although the amount of leached Cs was greater due to the ion exchange reaction with Na. As the treatment temperature increased, the amount of leached Cs increased and then decreased again, which was related to the mineral phases formed at each temperature. As birnessite was formed, the amount of leached Cs increased, but as birnessite decreased, that decreased again. As the mineral phase changed to hausmannite, the amount of Cs decreased rapidly. The results of our study show that Cs exchanged todorokite can be used as a material that effectively fixes Cs and prevents its diffusion by high temperature treatment.

Keywords: Todorokite, High temperature treatment, Phase change, Cs leaching, Ion exchange

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

서 론

세계 3대 원전 사고로 알려진 1979년 미국 스리마일 섬 원전사고, 1986년 우크라이나 체르노빌 원전 사고, 2011년 후쿠시마 제1원자력 발전소 사고로 인하여 방사성 원소의 유출로 주변 수계와 토양에 심각한 수준의 환경오염이 발생함에 따라 방사성 원소 처리의 중요성이 대두되었다(Kovalchuk *et al.*, 1998; Tazoe *et al.*, 2012; Beresford *et al.*, 2016). 뿐만 아니라 추후 건설될 방사성 폐기물 처분장에서의 방사성 원소 유출 또한 다양한 원인으로 인하여 일어날 수 있기 때문에 유출된 방사성 원소에 대한 격리 및 처리 등이 매우 중요하다.

자연에 유출된 방사성원소를 제어하기 위하여 이 원소들의 거동에 대한 이해가 요구된다. 그 예로 ^{137}Cs 은 높은 용해성을 보여 자연에 유출될 경우 토양환경 및 물을 매개체로 한 환경에 대하여 상당한 유동성을 가지기에 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있으며 (Bostick *et al.*, 2002; Takahashi *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2022), 이는 토양입자에 의해 제어될 수 있어 토양 환경과 연관 지어 방사성 원소의 거동에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다(Kim *et al.*, 1996; Kim and Kirkpatrick, 1997; Takahashi *et al.*, 2015). 토양을 포함하는 지질환경에 방사성 원소가 유입되었을 경우 지질 매체를 구성하고 있는 광물과의 다양한 반응을 통하여 방사성 물질의 거동이 큰 영향을 받는다. 그 중 흡착이 방사성 원소의 거동에 가장 큰 영향을 미치는 반응이며, 제올라이트(zeolite)와 같은 방사성 원소와 반응성이 뛰어난 다양한 광물들에 관한 흡착 연구가 많이 수행되어 왔다(Lee *et al.*, 2017; Baek *et al.*, 2018; Belousov *et al.*, 2019; Kwon *et al.*, 2021).

이러한 광물 중 산화망간 광물은 광물의 표면적이 크고 금속이온에 대한 높은 양이온 교환능력을 보이기 때문에 토양과 수상 침전물에서 Cs를 포함한 양이온들에 대한 높은 흡착 용량과 포집 능력이 있으며 자연에서 방사성 물질을 포함한 양이온의 순환에 중요한 역할을 한다(Goldberg, 1954; Jenne, 1968; Young and Harvey, 1992; Toner *et al.*, 2006; Manceau *et al.*, 2007; Islam *et al.*, 2018; Min and Kim, 2022).

그 중 토도로카이트(todorokite)는 망간광상, 함 망간 암석의 풍화산물, 그리고 토양과 퇴적물에서 흔하게 산출되는 광물로(Turner and Buseck, 1979, 1981; Turner *et al.*, 1982), +2, +3, +4 산화수의 망간이온이 혼합된

MnO_6 팔면체가 모서리를 공유하며 $3 \times 3(6.9 \text{ \AA} \times 6.9 \text{ \AA})$ 의 일차원 터널구조를 이루고 있어 구조 내에 물과 K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} 등의 양이온을 포함할 수 있는 산화망간 광물이다(Post and Bish, 1988; Post *et al.*, 2003). 토도로카이트의 특성을 통해 중금속이나 방사성 핵 종을 흡착시켜 오염을 방지하려는 목적으로 광물학, 화학, 환경공학 등의 분야에서 많은 연구가 수행되고 있으며 (Feng *et al.*, 1995; Dyer *et al.*, 2000; Chitrakar *et al.*, 2014; Yu *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2022), 최근 연구에 따르면 서로 다른 방법으로 합성한 토도로카이트에 대한 Cs 흡착 및 양이온 경쟁실험 결과, 이 광물은 적어도 두 종류의 Cs 흡착자리를 보유하고 있으며, Sr, Cs, Rb에 대한 높은 흡착선호도를 보이는 것으로 보고되었다(Min and Kim, 2020, 2022).

자연환경에 유출된 Cs를 흡착 후 고정, 격리하기 위해서는 Cs이 망간 광물 격자내에 치환된 후 추가적인 고정 작용이 있어야 한다. 광물의 열처리도 이중 하나의 방법으로 일부 제올라이트에 대하여 흡착 후 고온 열처리를 통하여 Cs이 효과적으로 격리될 수 있음이 보고되어 있다(Gu *et al.*, 2000; Liguori *et al.*, 2013).

본 연구는 토도로카이트의 Cs 흡착 및 고정물질로의 적합성과 효율성을 연구하기 위하여 Cs를 이온교환 시킨 토도로카이트에 대하여 고온 처리 후 이의 Cs의 용출 방지 및 고정 능력을 알아보고자 수행되었다. 본 연구를 위하여 Cs를 이온교환시킨 토도로카이트 시료를 고온에서 특정 온도 구간별로 가열하고, 일반 지표수와 바닷물을 가정하여 증류수와 NaCl 수용액에서 시간을 달리하여 용출시킨 후 광물변화와 함께 Cs의 용출 정도를 관찰하였다.

실험방법

Mg-토도로카이트 합성

토도로카이트 합성에 필요한 전구물질인 Na-버네사이트(birnessite)를 합성하기 위하여 Ma *et al.*(1999) 방법을 사용하였으며, 층 간에 Na를 보유한 버네사이트의 합성을 위해 해당 연구방법의 KMnO_4 시약을 NaMnO_4 (Sigma-Aldrich, 40 wt% in H_2O) 시약으로 대체하여 합성하였다. 300 mL 0.316 M NaMnO_4 수용액을 300 mL 0.3 M NaOH와 100 mL 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Samchun, 99.9%), 100 mL 증류수와 혼합하여 30 분 동안 추가로 교반 시킨 뒤 60 °C에서 20 일간 두었다. 위의 과정으로 합성된 혼합물을 60 °C에서의 에이징을 마친 후 상등

액과 침전물을 0.2 μm 멤브레인 필터(membrane filter, Advantec, Mixed Cellulose Ester)에서의 진공여과(vacuum filtration)를 통해 분리하였다. 이후 1차 증류수로 여러 번 세척하여 pH 7로 안정시켜 Na-버네사이트를 합성하였다.

Na-버네사이트에서 토도로카이트로의 열 변성이 일어나기 위해서는 물 이중층을 보이는 부저라이트(buserite) 구조의 형성이 필요하다. 해당 구조는 2가 양이온과 버네사이트 층 간 양이온의 이온교환으로 조성이 가능하기에 앞서 합성된 Na-버네사이트를 건조시키지 않고 젖은 상태로 1 M $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$) 수용액 1 L에 넣어 마그네틱 바를 이용하여 24 시간 300 rpm으로 교반 시켰다. 위 과정을 통하여 버네사이트 층 간에 존재하는 Na^+ 이온을 Mg^{2+} 이온으로 치환시켜 물 분자 이중층의 Mg-부저라이트 상태로 유도하였다. 해당과정을 마친 혼합물은 0.2 μm 멤브레인 필터에서의 진공 여과를 이용하여 수용액과 부저라이트를 분리하고, 앞서 언급한 전체적인 이온교환과정을 3번 반복하여 Mg^{2+} 이온이 완전하게 교환될 수 있도록 하였다. 이후 이온 교환을 마친 Mg-부저라이트를 3차 증류수 1 L와 섞어준 뒤 0.2 μm 멤브레인 필터에서의 진공 여과를 3번 거쳐 불필요하게 잔류하는 Mg^{2+} 이온을 제거하였다.

진공 여과를 마친 Mg-부저라이트를 증류수 300 mL에 넣어 환류냉각용 500 mL 플라스크로 옮겨 담은 후, 가열 플레이트를 이용하여 마그네틱 바로 교반 하며 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 72 시간 가열하였다. 상변화를 마친 망간산화물을 상온에서 식혀준 뒤 0.2 μm 멤브레인 필터에 진공여과 후 3일 이상의 동결 건조과정을 거쳐 완전히 수분을 제거하였다. 이후 XRD 분석을 통해 토도로카이트가 합성되었는지 확인하였다. XRD 분석은 합성된 토도로카이트를 분말 형태로 만든 후 경북대학교 공동실험실습관의 X-선 회절분석기(Rigaku, D/MAX-2500V/PC)를 이용하였으며 Cu-K α 40 kW, 2 θ 5-60 $^{\circ}$, 주사속도 0.02 $^{\circ}$ /sec 조건으로 분석을 수행하였다.

토도로카이트의 Cs 이온교환

CsCl과 토도로카이트 시료는 각각 12.0 g씩 500 ml의 증류수에 넣고 항온수조기에서 25 $^{\circ}\text{C}$, 180 rpm의 속도로 일주일 동안 흡착시켰다. 기존에 수행된 연구에서는 본 연구에서 수행된 조건 하에서 토도로카이트가 Cs으로 충분히 이온교환 될 수 있다고 보고하였다(Min and Kim, 2022). 여과 시에는 토도로카이트 표면에 흡착되지 않

고 잔류하는 Cs을 제거하기 위해 증류수로 시료를 4번 세척한 후 충분히 동결 건조하여 추가적인 실험에 사용하였다.

온도에 따른 광물 상 변화

앞선 실험을 통해 합성한 토도로카이트의 열적 거동을 알아보기 위해 경북대학교 공동실험실습관의 열중량-시차주사열량 분석기(Thermal Analyzer System, TGA-DSC, Q600, TA Instruments)를 이용하였으며 분석조건은 공기 흐름 속도 20 mL/min, 승온 속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 실온-800 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 측정하였다. Cs을 이온교환시킨 토도로카이트 시료는 소성로에 500-1100 $^{\circ}\text{C}$ 구간 내에 100 $^{\circ}\text{C}$ 간격으로 1 g씩 나누어 넣은 후 4 시간 동안 가열하였고 앞서 진행한 XRD 분석과 동일한 조건의 XRD 분석을 통하여 광물 상 변화를 관찰하였다.

용출 실험

염수 환경과 담수 환경에서의 용출 특성을 알아보기 위하여 Cs을 이온 교환시켜 고온 처리한 각 토도로카이트 시료를 NaCl 1 M 50 ml와 증류수 50 ml에 0.1 g씩 넣었다. 이 시료들을 시간에 따른 Cs의 용출량 변화 양상을 관찰하기 위하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온수조기에서 하루, 일 주, 한 달간 반응시킨 후 여과하였다. 여과한 용액 속에 용출된 Cs의 농도는 한국기초과학지원연구원 서울센터의 ICP-MS(Perkin Elmer, Elan DRC II)를 통해 측정하였다.

결과 및 토의

토도로카이트 합성

합성한 토도로카이트는 XRD 분석을 통해 다른 광물 상없이 순수한 토도로카이트가 합성되었음을 확인하였다(Fig. 1). XRD 분석 결과 토도로카이트의 특정 피크($2\theta=9.27^{\circ}$, 18.55° , 37.35°)가 잘 나타남을 확인하였다.

온도에 따른 광물 상의 변화

Fig. 2은 합성한 토도로카이트의 열중량-시차주사열량(TGA-DSC) 분석 결과이다. Post *et al.*(2003)은 토도로카이트를 가열 시 지속적으로 Mn의 환원이 발생되어 O원자가 O $_2$ 를 이루어 빠져나감에 따라 MnO $_2$ 광물체가 이루는 터널구조가 서서히 붕괴되고 그에 따른 탈수가 일어난다 하였다. 또한 Feng *et al.*(2004)은 630 $^{\circ}\text{C}$ 에서 질량감소가 급격하게 발생하며, 상변화를 동반한

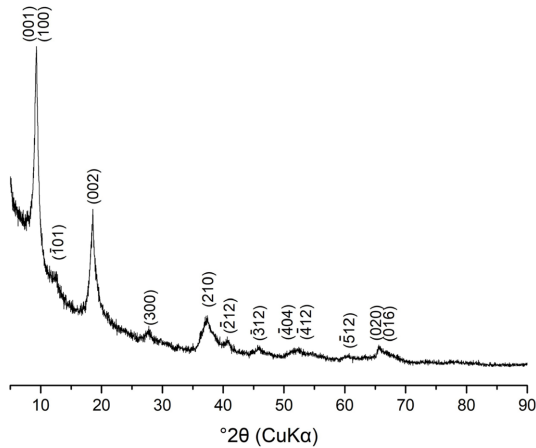


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) pattern of synthesized todorokite.

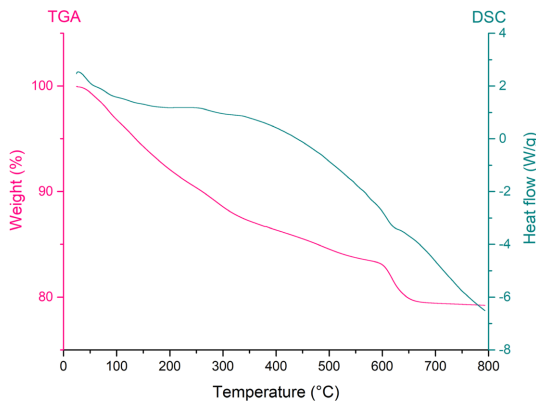


Fig. 2. Thermogravimetric analysis (TGA) curve and differential scanning calorimetry (DSC) curve for the synthesized todorokite.

토도로카이트 터널구조의 완전한 붕괴가 일어난다 하였다. 따라서 본 실험에서의 TGA-DSC 결과 보여지는 실온-600 °C 구간의 점진적인 감소곡선은, 지속적인 O 원자의 손실에 따른 점진적인 토도로카이트 터널구조 붕괴로 인한 탈수에 의한 것이라 할 수 있다. 또한 토도로카이트 터널구조의 완전한 붕괴는 625 °C에서의 급격한 감소를 통해 확인할 수 있다. 이러한 경향은 다른 연구에서 수행된 토도로카이트 TGA-DSC 분석에서도 확인할 수 있다(Bish and Post, 1989; Shen *et al.*, 1993; Duncan *et al.*, 1998; Vilen *et al.*, 1999).

Fig. 3은 Cs을 이온교환시킨 토도로카이트를 가열하였을 때의 각 온도 별 광물 상 변화를 나타낸 XRD 패턴이다. Cs을 이온교환시킨 토도로카이트는 가열 온도

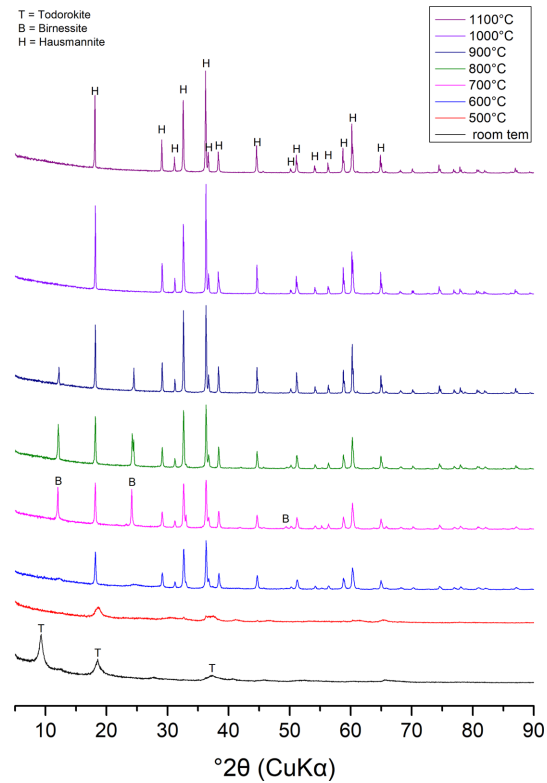


Fig. 3. X-ray diffraction (XRD) patterns of high temperature-treated todorokites at different temperatures.

가 증가함에 따라 XRD의 피크 양상이 바뀌며 각 온도에서 안정한 광물 상으로 연속적으로 변화함을 보인다. 상온에서 토도로카이트로 존재하던 시료는 500-1100 °C의 구간에서 하우스마나이트(hausmannite)로 나타나며, 600-900 °C 구간에서는 하우스마나이트가 아닌 새로운 피크가 형성되고 이 피크는 다시 온도가 증가함에 따라 사라졌다. 새로운 광물상은 12.03°, 24.12°의 2θ에서 주 피크를 보여주며, 이는 버네사이트의 특징적인 피크로 해석 가능하나 새로운 광물 상일 가능성도 있어, 해당 생성물이 버네사이트임을 확인하기 위해 추가적인 실험을 진행하였다. 해당 피크가 가장 잘 나타나는 700 °C 가열시료를 1 M MgCl 용액과 하루 동안 마그네틱 바로 교반하여 부저라이트화를 시켜주었다. 그 후 이 시료를 대상으로 XRD 분석을 다른 시료와 같은 조건으로 수행하였다(Fig. 4). 부저라이트화 시킨 시료는 단일 물층을 보유한 버네사이트와 비교하였을 때 두 개의 물층을 보유한 부저라이트가 되면서 버네사이트의 특징적 피크들의 이동이 잘 관찰되어 추가 실험결과 600-

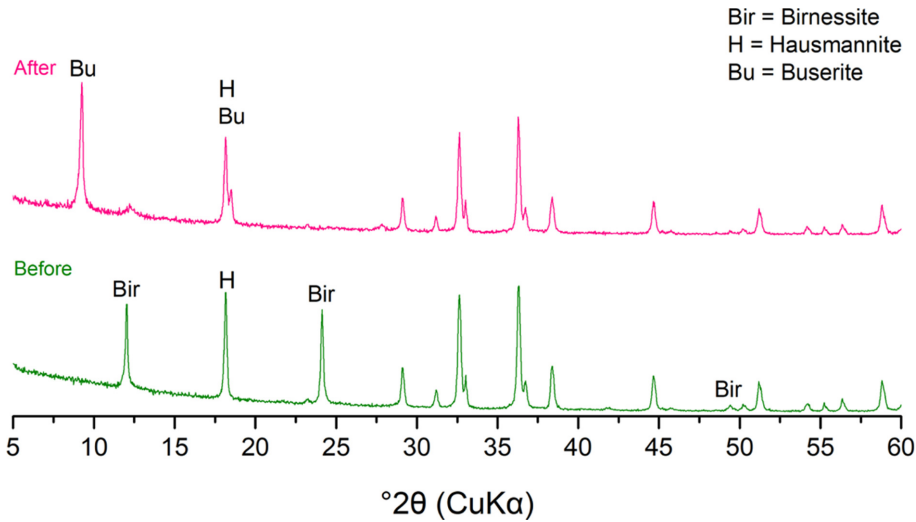


Fig. 4. X-ray diffraction (XRD) patterns of high temperature-treated todorokite at 700 °C and busserite formed from this sample by Mg²⁺ exchange.

900 °C에서 보여지는 생성된 새로운 피크의 광물은 버네사이트로 확인되었다. 기존에 수행된 토도로카이트의 가열 실험에서는 실온-547 °C까지의 온도범위로, 해당구간 내에서 하우스마나이트만 형성되어지는 것으로 알려졌다(Post *et al.*, 2003), 더 높은 온도에서의 광물상 변화에 따른 버네사이트의 형성은 앞서 연구된 바가 없다.

TGA-DSC 분석과 XRD 패턴분석을 통해 해석한 결과, Cs으로 이온 교환된 토도로카이트는 가열 시 O원자의 손실로 서서히 구조가 붕괴되어 500-1100 °C 구간에서 하우스마나이트가 형성되며, 625 °C를 넘어서는 온도부터는 급격한 터널구조 붕괴와 함께 600-900 °C 구간에서 추가적으로 버네사이트가 형성되었다. 형성된 버네사이트 또한 가열 온도에 따라 그 비율이 줄어들며 추후 궁극적으로 모두 하우스마나이트로의 상변화를 보였다. 이처럼 고온에서 같은 온도에서도 두 개의 서로 다른 광물상으로 존재하는 것은 아마도 토도로카이트를 구성하는 MnO₆ 팔면체에서의 Mn의 다양한 산화수와 그에 따른 구조적인 결합이 존재하며, 각각의 산화수와 구조적결합의 정도에 따라 동일한 합성시료에서도 다른 열적 안정성을 보이는 것이 가능하기 때문으로 사료된다(Post *et al.*, 2003). 또한 토도로카이트에 이온 교환된 Cs의 경우 일반적인 타 양이온에 비하여 이온 반경이 크기에 그에 따라 온도에 따른 광물상 변화 양상의 차이도 존재할 수 있을 것으로 예상된다.

열처리된 토도로카이트의 Cs 용출 특성

Fig. 5는 온도에 따른 광물 상 변화와 반응시간, 반응 수용액 성분에 따른 Cs의 용출량을 나타낸 그래프이다. 실험 결과, 반응시간, 수용액 성분 그리고 특정 온도에 안정한 각 광물 상의 변화에 따라 Cs의 용출량에 변화가 있음을 보여준다. 일반적으로 반응 시간의 경우 시간이 길어질수록 Cs의 용출량이 대체로 증가하였으며, 증류수에서 일주일 반응시킨 시료의 경우 하루 반응시킨 시료보다 약 1.3배의 Cs이 더 용출되었고, 한 달 반응시킨 시료는 하루 반응시킨 시료보다 약 1.5배의 Cs이 더 용출되었다. 증류수의 경우 수용액 속에 이온교환 가능한 이온들이 충분치 않아서 Cs이 천천히 오랜 시간에 걸쳐 방출되는 것으로 생각된다. 이에 비하여 NaCl 용액에서 반응시킨 경우는 하루 동안 반응시킨 시료와 비교하였을 때, 일주일 반응 시료에서 1.3배, 한 달 반응 시료에서는 1.2배의 Cs이 더 용출되었다. 이는 수용액 내의 Na와의 이온교환이 증류수보다는 조금 빠르게 평형에 도달하여 생긴 결과로 판단된다.

반응 수용액 성분에 따른 Cs의 용출량은 증류수보다 NaCl 용액에서 약 1.8배 더 큰 값을 보이는데, 이는 용액 내 높은 농도의 Na에 의해 이온교환 효과가 증가하기 때문이다. 특히 NaCl 용액에서의 그래프 양상 차이는 형성된 광물상에 따라 영향을 받는 정도의 차이가 존재하기 때문으로 사료된다.

각 광물 상의 변화에 따른 Cs의 용출량을 보면 증류

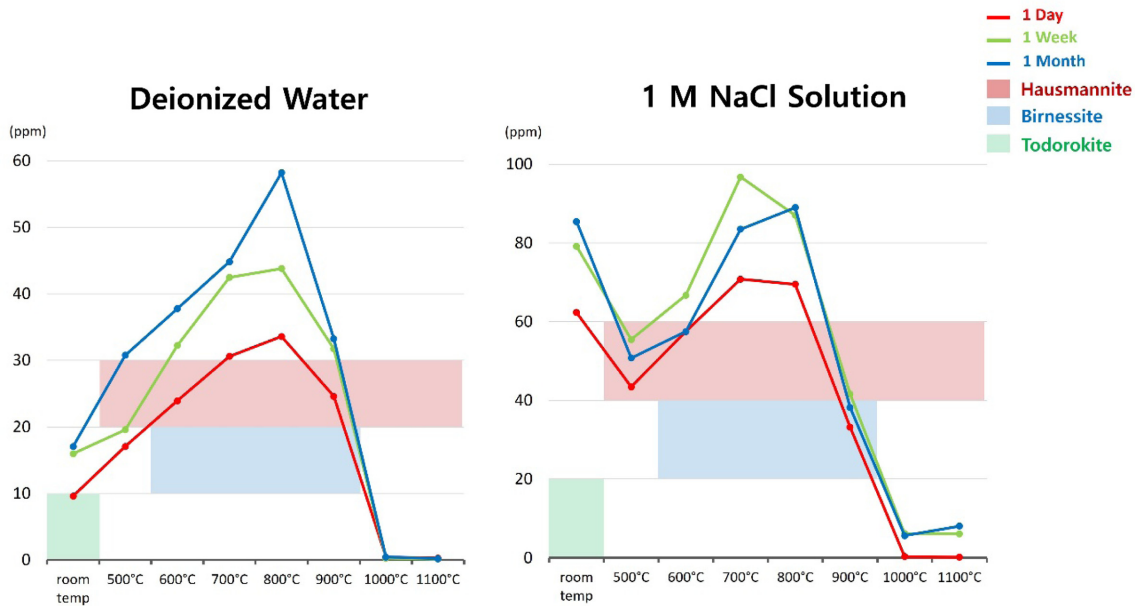


Fig. 5. The amount of leached Cs from todorokite treated at different temperatures, and reacted with different reaction times and reaction solutions.

수에서의 경우 실온-800 °C 구간에서 지속적으로 증가하는 반면 NaCl 용액은 실온-500 °C 구간에서는 감소하다가 500-700 °C 구간에서 다시 증가한다. 이러한 전반적인 용출량의 증가는 베네사이트의 형성과 관련이 있는 것으로 보인다. 베네사이트는 MnO_6 팔면체가 모서리를 공유하는 층상구조로 이루어져 있으며 전기적 균형을 맞추기 위하여 베네사이트 층 사이에 다양한 양이온이 들어갈 수 있다(Yu *et al.*, 2017). Yu *et al.*(2017)은 토도로카이트와 베네사이트의 Cs 보유능 실험결과, 동일한 연속 추출법 과정 중 1 M NaCl 용액에서 베네사이트의 경우 이온교환으로 보유한 Cs이 73% 용출되었으나, 토도로카이트의 경우 이온교환으로 보유한 Cs의 41%가 용출 되었으며, 이는 토도로카이트의 두 Cs 흡착 자리 중 강한 흡착자리에서의 Cs보유능이 베네사이트 보다 강하기 때문에 이온 교환이 적게 일어난 것임을 보였다. 해당실험 결과를 통해 층상 구조의 베네사이트는 터널 구조의 토도로카이트에 비하여 이온 교환이 더 쉽게 이루어지며, 그에 따라 Fig. 5에서 베네사이트가 형성된 온도 구간의 Cs의 용출량이 증가한 것으로 해석된다. 이후 800-1100 °C 구간은 두 용액에서 모두 용출량이 감소하며 증류수와 반응한 시료에서는 거의 용출량이 0에 가까운 결과를 보여준다. 이러한 결과는 $c = 10 \text{ \AA}$ 간격의 층상구조인 베네사이트(Al-

Attar, 2007)의 양이 줄어들고, 하우스마나이트만 남기 때문에 판단된다. 하우스마나이트는 가장 안정된 산화망간 광물로서 스피넬 구조를 가지고 있으며 2가 양이온이 사면체 자리에 그리고 3가 양이온이 팔면체 자리에 위치한다. 수화된 하우스마나이트의 경우 결정구조에 있어서 의사입방정(pseudocubic)한 결정구조를 보이지만 일반적으로 덜 발달되고 크기가 더 작기 때문에(Bricker, 1965) Cs 보유능이 수화된 층상 구조의 베네사이트 보다 더 강하며, 그에 따른 Cs 용출량의 감소가 발생한 것으로 사료된다. 이러한 용출량은 NaCl 수용액에서 증류수보다 더 높게 나타났으나 고온에서의 낮은 용출량은 염수 환경에서도 토도로카이트의 고온 처리가 Cs의 방출을 어느 정도 제어할 수 있음을 보여준다. 본 연구 결과는 토도로카이트의 고온에서의 광물상 변화는 Cs의 용출에 직접적인 영향을 미치며, 이러한 결과는 토도로카이트의 Cs의 효율적인 이온 교환과 열처리를 통한 Cs의 격리가 가능함을 지시한다.

결론

본 연구를 통하여 고온 처리된 토도로카이트의 Cs에 대한 이온교환 및 용출 특성을 확인하였다. XRD 분석을 통해 연구에 사용된 토도로카이트 합성 결과와 변화된

광물 상을 확인하였고, ICP 분석을 통해 고온 처리한 토도로카이트 내에 흡착된 Cs의 용출량을 확인하였다. 이를 통해 토도로카이트의 Cs의 격리 가능성을 확인하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

토도로카이트는 온도가 증가함에 따라 버네사이트, 하우스마나이트로 광물상의 변화가 나타나며, 900 °C 이상 가열 시, 열처리시 나타나는 층상구조의 버네사이트가 사라짐에 따라 흡착된 Cs의 용출량이 크게 감소하는데, 이때 형성된 하우스마나이트가 버네사이트에 비해 결정구조 내에 Cs를 가두어 두려는 성질이 강하기 때문에 보다 효과적으로 용출을 억제하는 것으로 나타난다. 이러한 특성을 이용하여 토도로카이트를 통해 특정 고온 환경에서 Cs의 유동성을 효과적으로 억제하는 것이 가능하다.

NaCl 용액에서의 용출량 증가 원인은 Na의 높은 농도에 따른 이온 교환 효과가 증가하기 때문이지만 어느 정도 고정효과가 있는 것으로 보이며 해수와 같은 환경에서도 Cs 유동성을 억제하는 것에 있어서는 좋은 효과를 보인다고 볼 수 있다.

본 연구를 종합하여 보았을 때 Cs과 이온 교환된 토도로카이트의 열처리를 이용하여 토도로카이트를 통한 방사성 원소 처리 시, Cs의 유동성을 효과적으로 억제하고 확산을 막는 물질로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

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

REFERENCES

- Al-Attar, L. and Dyer, A., 2007, Ion exchange in birnessite. *Land Contamination and Reclamation*, 15, 427-436.
- 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.
- Belousov, P., Semenkov, A., Egorova, T., Romanchuk, A., Zakusin, S., Dorzhieva, O., Tyupina, E., Izosimova, Y., Tolpe-shita, I. and Chernov, M., 2019, Cesium sorption and desorption on glauconite, bentonite, zeolite, and diatomite. *Minerals*, 9, 625.
- Beresford, N., Fesenko, S., Konoplev, A., Skuterud, L., Smith, J. 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.
- 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.
- Bricker, O., 1965, Some stability relations in the system MnO₂-H₂O at 25 and one atmosphere total pressure. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 50, 1296-1354.
- Chitrakar, R., Makita, Y. and Sonoda, A., 2014, Cesium adsorption by synthetic todorokite-type manganese oxides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 87, 733-739.
- Duncan, M., Leroux, F., Corbett, J. and Nazar, L., 1998, Todorokite as a Li Insertion Cathode: Comparison of a Large Tunnel Framework “” Structure with Its Related Layered Structures. *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 3746.
- Dyer, A., Pillinger, M., Newton, J., Harjula, R., Möller, T. and Amin, S., 2000, Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides. *Chemistry of Materials*, 12, 3798-3804.
- Feng, Q., Kanoh, H., Miyai, Y. and Ooi, K., 1995, Metal ion extraction/insertion reactions with todorokite-type manganese oxide in the aqueous phase. *Chemistry of Materials*, 7, 1722-1727.
- Feng, X., Liu, F., Tan, W., Liu, X. and Hu, H., 2004, Synthesis of todorokite by refluxing process and its primary characteristics. *Science in China Series D Earth Sciences-English Edition*, 47, 760-768.
- Goldberg, E.D., 1954, Marine geochemistry 1. Chemical scavengers of the sea. *The Journal of Geology*, 62, 249-265.
- Gu, B., Wang, L.-M. and Ewing, R., 2000, The effect of amorphization on the Cs ion exchange and retention capacity of zeolite-NaY. *Journal of Nuclear Materials*, 278, 64-72.
- Islam, M.A., Morton, D.W., Johnson, B.B., Mainali, B. and Angove, M.J., 2018, Manganese oxides and their application to metal ion and contaminant removal from wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 26, 264-280.
- Jenne, E.A., 1968, Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *Trace Inorganics in Water, Advances in Chemistry Series*, 73, 337-387.
- Kim, H., Kim, J., Hyun, S.P., and Kwon, K.D., 2022, Toward a mechanistic understanding of cesium adsorption to todorokite: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Hazardous Materials*, 436, 129250.
- Kim, Y., Cygan, R.T. and Kirkpatrick, R.J., 1996, ¹³³Cs NMR and XPS investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,

- 60, 1041-1052.
- Kim, Y. and Kirkpatrick, R.J., 1997, ^{23}Na and ^{133}Cs NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: Local environments, dynamics, and effects of mixed cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 5199-5208.
- Kovalchuk, I., Kovalchuk, O., Arkhipov, A. and Hohn, B., 1998, Transgenic plants are sensitive bioindicators of nuclear pollution caused by the Chernobyl accident. *Nature Biotechnology*, 16, 1054-1059.
- Kwon, S., Kim, C., Han, E., Lee, H., Cho, H.S. and Choi, M., 2021, Relationship between zeolite structure and capture capability for radioactive cesium and strontium. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124419.
- Lee, H.Y., Kim, H.S., Jeong, H.-K., Park, M., Chung, D.-Y., Lee, K.-Y., Lee, E.-H. and Lim, W.T., 2017, Selective removal of radioactive cesium from nuclear waste by zeolites: on the origin of cesium selectivity revealed by systematic crystallographic studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 10594-10608.
- Liguori, B., Caputo, D., Iucolano, F., Aprea, 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.
- Manceau, A., Kersten, M., Marcus, M.A., Geoffroy, N. and Granina, L., 2007, Ba and Ni speciation in a nodule of binary Mn oxide phase composition from Lake Baikal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1967-1981.
- Min, S. and Kim, Y., 2020, Physicochemical 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: Physicochemical and Engineering Aspects*, 650, 129652.
- Post, J.E. and Bish, D.L., 1988, Rietveld refinement of the todorokite structure. *American Mineralogist*, 73, 861-869.
- Post, J.E., Heaney, P.J. and Hanson, J., 2003, Synchrotron X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of todorokite. *American Mineralogist*, 88, 142-150.
- Shen, Y., Zenger, R., DeGuzman, R., Suib, S., McCurdy, L., Potter, D. and O'young, C., 1993, Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization, and applications. *Science*, 260, 511-515.
- Takahashi, J., Tamura, K., Suda, T., Matsumura, R. and Onda, Y., 2015, Vertical distribution and temporal changes of ^{137}Cs in soil profiles under various land uses after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 139, 351-361.
- Tazoe, H., Hosoda, M., Sorimachi, A., Nakata, A., Yoshida, M., Tokonami, S. and Yamada, M., 2012, Radioactive pollution from Fukushima Daiichi nuclear power plant in the terrestrial environment. *Radiation Protection Dosimetry*, 152, 198-203.
- Toner, B., Manceau, A., Webb, S.M. and Sposito, G., 2006, Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 27-43.
- Turner, S. and Buseck, P.R., 1979, Manganese oxide tunnel structures and their intergrowths. *Science*, 203, 456-458.
- Turner, S. and Buseck, P.R., 1981, Todorokites: A new family of naturally occurring manganese oxides. *Science*, 212, 1024-1027.
- Turner, S., Siegel, M.D. and Buseck, P.R., 1982, Structural features of todorokite intergrowths in manganese nodules. *Nature*, 296, 841-842.
- Vileno, E., Zhou, H., Zhang, Q., Suib, S.L., Corbin, D.R. and Koch, T.A., 1999, Synthetic todorokite produced by microwave heating: an active oxidation catalyst. *Journal of Catalysis*, 187, 285-297.
- Wang, J., Baskaran, M., Cukrov, N. and Du, J., 2022, Geochemical mobility of ^{137}Cs in marine environments based on laboratory and field studies. *Chemical Geology*, 614, 121179.
- Young, L.B. and Harvey, H.H., 1992, The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1175-1186.
- 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 March 10, 2023

Review started March 10, 2023

Accepted March 20, 2023

[저자 정보]

- 김성엽 : 경북대학교 지구시스템과학부/대학원생
- 김영규 : 경북대학교 지구시스템과학부/교수
- 박창윤 : 경북대학교 지구시스템과학부/조교수