

## Diffusivities of Co-60 through the Clay with varying bulk density.

Tae-Won Suk, Hong-Tae Kim and Se-Young Mho\*  
Korea Institute of Nuclear Safety.

\*Department of Environmental Engineering, Choongbuk National University  
(Received 7 September 1995; Accepted 3 January 1996)

### 점토층의 밀도 변화에 따른 Co-60의 확산속도

석태원, 김홍태, 모세영\*  
한국원자력 안전기술원, \* 충북대학교

**Abstract**— Diffusivity of ions of radioactive species is an important factor for designing radwaste repositories. Clay minerals are used as a backfill material. In this study, diffusion of Co-60 ions through the bentonite having various densities has been studied, using a diffusion cell.

The measured diffusivities of Co-60 ions decreased as the density of bentonite increased. The diffusivity of Co-60 ion decreased from  $8.79 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  to  $6.82 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  as the clay dry bulk density increased from 0.41 to 2.03 g/cm<sup>3</sup>. The diffusivity of Co ion was larger than that of Sr ion at low density, but the diffusivity of Co ion decreased rapidly as the density of clay increased and became smaller than that of Cs ion at high density. This phenomenon is thought to be caused by the rapid decrease of the fraction of mobile cation since the chemical combination of Co ions with oxygen or oxide on clay surface and the entrance of Co ions into the crystal structure of clay increase as the clay density increases. This change should be considered especially in designing the clay back fill for low and intermediate radwaste disposal facilities.

**Key words** : Cobalt-60, Strontium90, Cesium137, Diffusivity, Clay.

**요약**— Co-60은 원자력발전소에서 발생하는 부식생성물로서 중저준위 방사성폐기물에 함유된 가장 중요한 핵종중 하나다. 방사성폐기물처분장 충전물로 많이 사용되는 점토층을 통한 Co-60 확산실험을 하여 밀도변화에 따른 확산계수를 구하였다. Co-60의 확산실험 기간은 점토 밀도에 따라 최소 9시간에서 최대 120일이 걸렸으며, 확산계수는 저밀도인 0.41 g/cm<sup>3</sup>에서  $8.79 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 로부터 고밀도인 2.03 g/cm<sup>3</sup>에서  $6.82 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  까지 급격히 감소하는 현상을 보여주었다. 그리고, 기존에 수행한 연구와 비교 결과 다음과 같은 사실을 확인할 수 있었다. 첫째, 2가 이온인 Sr나 Co이온은 저밀도 점토층에서 1가 이온인 Cs 보다 큰 확산속도를 갖는다. 이러한 현상은 점토표면에 흡착되는 양이온들의 수화상태로 부터 설명할 수 있었다. 둘째, Co 이온의 경우 저 밀도에서는 Sr이온보다도 큰 확산계수를 보여준다. 이러한 현상은 Co이온의 수화반경이 Sr이온보다

크다는 사실로 해석할 수 있었다. 셋째, 밀도가 증가함에 따라  $Co^{++}$  이온의 확산계수는  $Cs$  이온보다도 작은 값으로 급격히 감소한다. 이러한 현상은 점토층의 밀도가 증가함에 따라 점토표면과 화학결합을 하는  $Co^{++}$  이온들이 급격히 증가하고, 점토의 결정속으로 잠적하여 점토의 일부가 되는 이온들이 급격히 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 이와같은 현상들은 표면확산이론으로 설명이 가능하며 특히 저밀도 점토층에서  $Co-60$ 의 확산속도가 크다는 것은 중·저준위 방사성 폐기물 처분장 설계나 안전성 평가에 매우 중요한 자료가 될 것이다.

중심단어 : Cobalt-60, Strontium-90, Cesium-137, 확산계수, 점토층, 표면확산, 핵종이동

## 서 론

$Co-60$ 은 원자력발전소에서 발생하는 부식생성물로서 중저준위 방사성폐기물에 함유된 중요한 핵종중 하나이다. 통상적으로 중·저준위 액체 방사성폐기물은 시멘트로 고화처리되어 최종적으로 천층처분 방식에 의해 자연환경과 격리된다. 처분장에 격리된 폐기물용기는 지하수와 접촉하게 되면 방사성물질들이 유출되어 공학적 방벽 및 지하매질을 통하여 환경으로 방출된다. 따라서, 공학적 방벽 및 지하매질을 통한 핵종 이동현상 연구는 방사성폐기물처분장 안전성 평가에 매우 중요하다. 공학적방벽으로는 주로 점토를 많이 사용하는데, 점토는 높은 공극율, 매우 큰 흡착능력, 낮은 투수율 및 양호한 팽윤현상때문에 폐기물 처분장의 충전물로서 널리 사용되고 있다. 특히, 방사성폐기물은 자연생태계와 장기간 격리되어야 하기때문에, 방사성폐기물처분장에서는 방사성핵종의 붕괴·소멸 시간을 최대한 확보하고, 물과의 접촉을 최대한 지연시키기 위하여 점토를 압축하여 사용하게 된다.

충전물로서 점토를 사용할 때, 지하수에 의하여 점토층이 물로 포화되는데, 이때 물의 흐름은 매우 느리기때문에 점토층을 통한 물질이동은 확산현상이 가장 중요하게 된다. 일반적으로 이러한 확산현상은 고체표면과 액체사이의 이온흡착현상 때문에 매우 복잡하다.

점토층을 통한 방사성핵종의 이동현상을 밝히기 위하여, 핵분열 생성물로서 중·저준위 폐기물의 많은 부분을 차지하는  $Cs-137$ 이나  $Sr-90$ 에 대해서는 많은 연구가 있었다. 그러나,  $Co$ 동위원소에 대한 연구는 주로 토양과  $Co$ 동위원소와의 흡착현상에만

국한되어 왔다. 이러한 흡착연구는 1950년대부터 1960년대에 걸쳐 지질학 및 토양화학분야에서 많이 연구[1,2,3]되어 왔으며, 1970년대 부터 일반 유독성 폐기물 및 방사성폐기물의 처분이 사회문제가 되기 시작하면서 토질공학 및 원자력분야[4,5,6,7]에서 많은 연구가 수행되었다. 그러나, 공학적방벽으로 사용되는 점토층을 통한  $Co$  이온의 이동현상에 대한 연구는 거의 찾아볼 수 없다. 이러한 이유는 대부분의 사람들이  $Co$ 동위원소는 토양이나 지하매질에 강하게 흡착되어 거의 이동하지 않을 것이라는 선입관에 근거한다. 실제로 많은 연구들에 의하면  $Co$ 동위원소의 흡착분배계수는 점토를 함유하는 대다수의 토양에서 매우 큰 값을 나타낸다. 단순히 흡착분배계수가 지하매질을 통한 핵종이동의 지표가 된다면  $Co$  동위원소는  $Sr-90$  보다는 덜 위험한 핵종으로 볼 수 있다. 그러나, Kim등[8,9]은 압축된 점토를 사용한 핵종이동연구에서 점토를 통한 핵종이동속도는 흡착분배계수 보다는 점토내에서 이온상태로 존재하는 핵종의 수화상태·이동가능한 형태로 수화되어 있는지, 또는 이동할 수 없도록 수화되어 있는지·에 의하여 지배된다고 하였다. 따라서, 본 연구에서는 공학적방벽으로 사용되는 점토를 통한  $Co$ 의 이동속도를 평가하기 위하여 점토층을 사용한  $Co$ 의 확산실험을 수행하였으며, 점토의 밀도변화에 따른  $Co$ 의 확산계수를 구하여  $Sr$  및  $Cs$ 의 확산계수와 비교·분석하였다.

## 이론적 고찰

확산현상은 (1)식과 같이 Fick의 확산방정식으로

나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 D는 확산계수(m<sup>2</sup>/s)를 나타내며, t는 시간(s), C는 농도(mol/l), x는 거리(m)를 나타낸다. 일반적으로 양이온교환 특성을 갖는 토양이나 점토와 같은 다공성매질에서의 이온들의 확산현상은 현재 분배계수(Distribution Coefficient)에 의한 지연인자(Retardation Factor)를 주요한 변수로 사용한 공극확산으로 보는 관점과 흡착된 이온이 매질의 표면을 따라 표면확산을 한다는 두가지 관점에서 연구되고 있다.

다공성매질에서 흡착현상에 의한 지연효과를 고려한 지연인자를 사용한 확산식은 일반적으로 다음과 같이 표시된다.

$$\left(1 + \frac{K_d \rho_s}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \dots\dots\dots (2)$$

$$\therefore R_d \equiv 1 + \frac{K_d \rho_s}{\theta} \dots\dots\dots (3)$$

$$D_a \equiv \frac{D_e \theta}{\theta + K_d \rho_s} \dots\dots\dots (4)$$

여기서 R<sub>d</sub>를 지연인자라 하며, D<sub>a</sub>는 겉보기 확산계수(m<sup>2</sup>/s), ρ<sub>s</sub>는 건조밀도(g/cm<sup>3</sup>), 는 공극률, D<sub>e</sub>는 유효확산계수(m<sup>2</sup>/s) 그리고 K<sub>d</sub>는 분배계수(cm<sup>3</sup>/g)이다.

(4) 식에서 알 수 있듯이 지연인자(R<sub>d</sub>)가 크면 클수록 다공성매질 (충전물이나 지하매질 또는 토양등)이 핵종을 지연시키는데 유리하다. 그러나, 현재까지 각국에서 수행된 많은 연구[4,5,6,10,11, 12,13,14,15,16]에 의하면 R<sub>d</sub>가 작은 양이온 핵종이나 음이온들이 R<sub>d</sub> 값이 큰 양이온보다 점토를 사용한 충전물내에서의 확산계수값이 오히려 작은 결과를 보여주어 상기와 같은 이론의 유효성에 대한 의문이 제기되고 있다. 이에따라 표면확산 이론이 대두되게 되었다.

일반적으로 다공성 매질이며 강한 양이온흡착

능력을 갖고 있는 점토층이 물로 포화될 경우 이온들이 이동할 수 있는 경로는 점토입자들 사이의 거대공극(macro pore)과 점토입자들속에 존재하는 미세공극(micro pore), 두가지로 볼 수 있다. 즉, 음이온의 경우 점토가 양이온교환 특성을 갖고 있기 때문에 점토입자들 속의 미세공극으로는 이동할 수 없고, 입자들 사이의 거대공극을 통해서만 이동할 수 있다. 반면에 양이온은 거대공극뿐 아니라 이온교환 흡착에 의하여 미세공극내로도 들어갈 수 있으며, 흡착과 탈착을 반복하면서 점토 입자의 표면을 따라 이동할 수 있다. 이러한 표면확산 이론에 의하여 (1)식은 다음과 같이 표시된다[8].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e \theta_1 + K_d \rho_s D_s}{\theta_1 + K_d \rho_s} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \dots\dots\dots (5)$$

일반적으로 θ<sub>1</sub>은 K<sub>d</sub>ρ<sub>s</sub>보다 매우작기 때문에 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$D_a = \frac{D_e \theta_1 + K_d \rho_s D_s}{\theta_1 + K_d \rho_s} = \frac{D_e \theta_1}{K_d \rho_s} + D_s \dots\dots\dots (6)$$

여기서, l은 거대공극률을 나타내며 D<sub>s</sub>는 표면 확산계수(m<sup>2</sup>/s)이다. 식(6)에서 보듯이 겉보기확산계수는 표면확산(surface diffusion)항과 분배계수를 포함하는 공극확산 (pore diffusion)항으로 구성된다. 겉보기확산계수의 이러한 구성은 대부분의 표면확산을 제기하는 연구에서 세부적인 변수들의 표현의 차이는 있지만 일반적인 것이다. 식(6)에서 실제로 K<sub>d</sub> 값이 매우 크기때문에 공극확산에 의한 확산항은 무시할 만한 정도가 되고 표면확산계수가 겉보기확산계수의 대부분을 지배하게 된다. 이러한 연구보고는 Kim등8의 연구 및 Eriksen등[15]의 연구에서 알 수 있다. 이와같은 표면확산이론의 주안점은 이온들이 흡착물질에 많이 흡착하는 현상하고 강하게 흡착하는 현상은 구분이 되어야 한다는 것이다. 분배계수만으로는 이온들이 강하게 흡착되었는지 약하게 흡착되어 있는지는 알수가 없다. 분배계수가 크더라도 강하게 흡착되어 있지 않으면 쉽게 움직일 수 있으며, 심지어는 흡착이

안되는 이온들보다 빠르게 이동하는 현상도 있을 수 있다는 것이다.

## 실험장치 및 방법

### 실험장치 및 방법

본 연구에서는  $D_a$  값을 측정하기 위하여 그림 1 과 같은 Back to back 확산실험법을 사용하였다. 확산실험장치는 점토를 압축할 수 있는 압축장치, 점토를 물로 포화시키는 두께 2cm, 직경 2.7cm 의 확산셀(diffusion cell), 방사성핵종을 확산시킬 수 있는 두께 4cm, 직경 2.7cm 확산셀, 확산셀 홀더, 공극크기가 2nm인 다공성 금속 여과기, 다공성 지지판(점토의 높은 팽윤압에 의한 금속필터의 손상을 막기 위함) 그리고, 점토를 0.05 mm 까지 얇게 밀어내어 자를 수 있는 압축기 등으로 구성되어 있다. Back to back 확산실험장치를 이용한 연구는 여러문헌[10,15,17,18]에서 찾아볼 수 있다.

본 실험에서 사용한 점토는 Na-bentonite 로서 American Colloid Co. 에서 생산하는 Wyoming Bentonite MX-80 이며, MX-80은 표 1과 같은 조성을 갖고 있으며, 2nm 이하의 montmorillonite의 비율은 90% 이상이다.

MX-80은 보통 모래알 크기의 입자형태로 판매되기 때문에 Ball mill을 이용하여 약 100 mesh 이하로 만든다. 다음에 압축장치를 이용하여 점토를 2 cm 확산셀에  $0.4 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$  사이의 밀도를 택

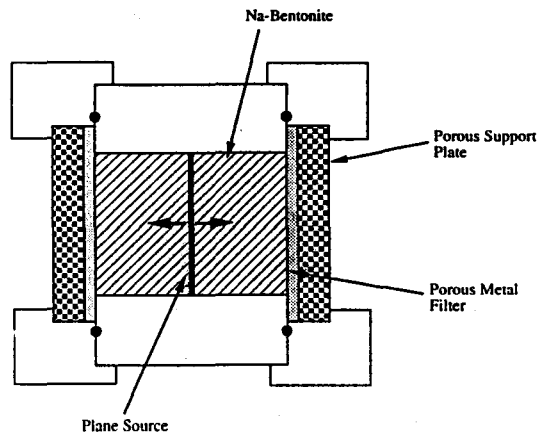


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for diffusion experiment.

Table 1. Compositon of Na-Bentonite(MX-80)[16].

Element	wt %	Element	wt %
SiO <sub>2</sub>	62.90	CaO	1.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.60	Na <sub>2</sub> O	1.53
TiO <sub>2</sub>	0.09	K <sub>2</sub> O	0.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.35	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.53
FeO	0.32	S	0.05
MnO	0.006	F	0.11
MgO	3.05		

하여 압축하였다. 점토가 들어 있는 2cm 확산셀에 홀더를 조합하여 밀도에 따라 최하 20일에서 90일까지 물로 포화시켰다.

점토층사이에 들어갈 방사선원 제조는 점토와 물과 Co-60용액을 섞어, 점토 슬러리를 만들어 비닐판 또는 아세테이트지 위에 얇게 분포시킨다. 약 하루가 지나면 수분이 제거된 겔 상태가 된다. 이때 확산셀의 직경과 같은 원형칼로 모양을 만들어 둔다. 약 3일정도 지나면 수분이 완전히 제거되면서 얇은 막이 생성되어 비닐판으로부터 떨어진다. 이렇게 만들어진 Co-60의 원판형 방사선원의  $\beta$ 방사능은 검출효율이 약45%인 Berthold LB 770-2 low  $\alpha/\beta$  계측기에서 약 10,000 cpm/ea 정도였다.

2cm 확산셀내에 있는 점토가 물로 완전히 포화된 다음, 홀더를 풀고 4cm 확산 셀내로 방사선원을 가운데 삽입한 상태에서 유압식 압축기로 밀어 넣는다. 홀더를 체결하고 물속에서 밀도에 따라 9시간에서 최고 120일 까지의 확산기간을 주었다.

충분한 확산기간이 지난후, 홀더를 풀고 압축기를 이용하여 0.5mm 간격으로 밀어내면서 점토를 잘라낸다. 잘라낸 점토의 무게를 즉시 측정하고, 105 °C에서 24시간 건조시킨후 무게를 측정하여 점토의 건조밀도, 수분함량 및 공극율을 결정하였다.

잘라낸 점토의 방사능 측정은 상기  $\beta$ -선 측정장치를 사용하여 10분간 측정하였다.  $\beta$ -선측정은 시료의 기하학적 구조(geometry)에 영향을 받기때문에, 시료접시에 균일한 두께로 퍼주는 작업이 필요하다. 시료를 균일하게 퍼주는 방법은 건조된 점토가 있는 시료접시에 아세톤을 첨가하여 슬러리상태로 만들어 점토입자들이 고르게 시료접시에 퍼지도록 흔들어 준다. 아세톤이 모두 휘발되어 건조된 다음 측정한다. 일단 시료접시 바닥이 보

이지 않고, 상면이 거의 수평이 유지되면 기하학적 구조나 자체차폐에 의한 오차는 거의 무시할 만하게 된다. 이러한 사항은 동일 시료에 여러번 아세톤을 첨가하여 흔들어서 같은 상태를 유지하여 수차 재 측정함으로써 확인할 수 있다. 그리고, 측정시 측정편차는 5% 이내였다.

**확산계수 결정**

점토층내에서 그림 1 과 같이 확산이 일어난 경우 최초의 방사선원의 세기를 M 이라하고, 선원의 두께가 매우 얇다고 가정하면 함수로 취급할 수 있다. 시간 t 가 흐른다음 거리 x 에 따른 농도는 다음과 같이 풀 수 있다[19].

$$C = \frac{M}{2(\pi D a t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D a t}\right) \dots\dots\dots (7)$$

(7)식에 log 를 취하면 다음과 같이 된다.

$$\ln C = \ln\left(\frac{M}{2(\pi D a t)^{1/2}}\right) - \frac{x^2}{4 D a t} \dots\dots\dots (8)$$

식 (8)에서 lnC를 x<sup>2</sup>에 따라 그래프를 그려서 최소자승법에 의하여 기울기를 구하였으며, 기울기로부터 Da 값을 구하였다.

**실험결과 및 검토**

확산계수는 점토를 0.5mm 간격으로 밀어내면서 절단하여 거리 제곱에 따른 농도 구배로부터 구하였다. 그림 2 는 점토밀도 0.94에서 거리제곱에 따른 농도 변화이다. 거리제곱에 따른 농도는 cpm/g 으로서 각 거리에서의 β-선 측정값에서 각 밀도에서 점토의 자연방사능 값을 뺀 값이다. 오염되지 않은 점토의 자연방사능은 밀도에 따라 0.5mm 점토 절편당 약 10 cpm에서 20 cpm 정도이다. 표 2는 점토밀도에 따른 Co-60의 확산계수이다. 측정시 발생하는 측정편차나 무게의 불균일에 의한 오차등을 가능한 줄이기 위해 단위 g당으로 측정값을 환산하여 확산계수를 구하였는데, 직접 측정된 점토절편의 측정값을 사용하였을 경우하고

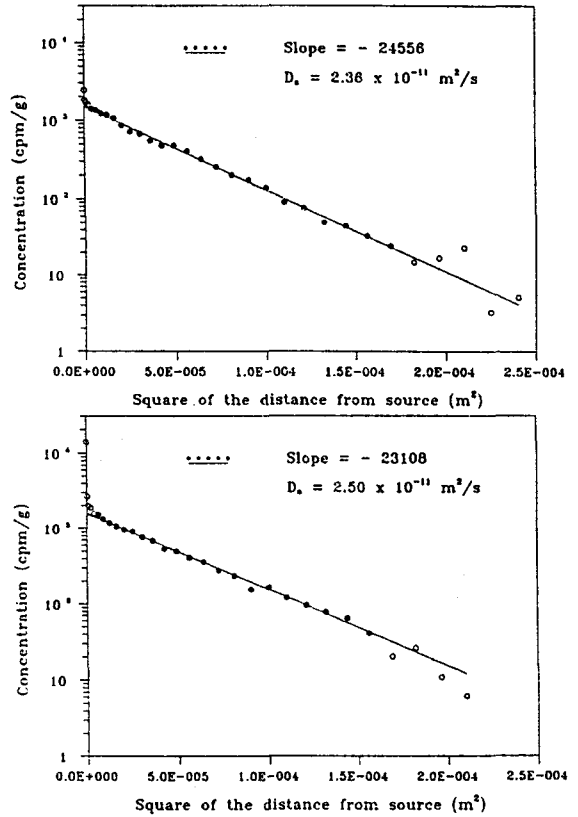


Fig. 2 Profile of Co-60 at clay density of 0.94 g/cm<sup>3</sup>

큰 차이는 발생하지 않았다. 이러한 현상은 위에서 언급한 사소한 오차들은 확산계수 계산에 큰 영향을 주지 않는다는 것이다. 확산계수는 각 거리 제곱에 따른 농도구배로부터 구해지기 때문이며, 이러한 오차들이 크다면 그래프에서 데이터들이 직선상에서 크게 벗어나는 현상으로 발견될 것이다. 본 실험에서 최소자승법에 의한 regression coefficient는 0.97)~0.999로 매우 양호한 결과를 보여주었으며, 그림 2에서 보듯이 데이터들이 직선상에서 크게 벗어나지 않음을 알 수있다.

Co-60의 실험기간은 밀도에 따라 최소 9시간에서 최대 120일이 걸렸으며, 확산계수는 저밀도인 0.41 g/cm<sup>3</sup>에서 8.79 x 10<sup>11</sup> m<sup>2</sup>/s로부터 고밀도인 2.03 g/cm<sup>3</sup>에서 6.82 x 10<sup>14</sup> m<sup>2</sup>/s 까지 급격히 감소하는 현상을 보여주었다. 그림 3은 Kim등[8,9]이 Cs-137 및 Sr-90을 사용한 확산실험 결과와 본연구의 결과를 비교 표시한 것이다. Kim등의 연구에서 사용한 장치 및 재료는 전적으로 본 실험의 것들과

Table 2. Apparent diffusivity of Co-60 with varying density.

$\rho_s, \text{g/cm}^3$	time	$1/(4 \text{ Dat})$	$D_a, \text{m}^2/\text{s}$
0.41	9 hr	87239	$8.84 \times 10^{-11}$
		87810	$8.79 \times 10^{-11}$
0.71	47.5 hr	26291	$5.56 \times 10^{-11}$
		27646	$5.29 \times 10^{-11}$
0.94	5 day	24556	$2.36 \times 10^{-11}$
		23108	$2.50 \times 10^{-11}$
1.17	8 day	31898	$1.13 \times 10^{-11}$
		29371	$1.23 \times 10^{-11}$
1.48	13 day	74007	$3.01 \times 10^{-12}$
		73590	$3.02 \times 10^{-12}$
1.70	49 day	102250	$5.78 \times 10^{-13}$
		127312	$4.64 \times 10^{-13}$
1.88	78 day	189418	$1.96 \times 10^{-13}$
		198535	$1.89 \times 10^{-13}$
2.03	120 day	322500	$7.48 \times 10^{-14}$
		353397	$6.82 \times 10^{-14}$

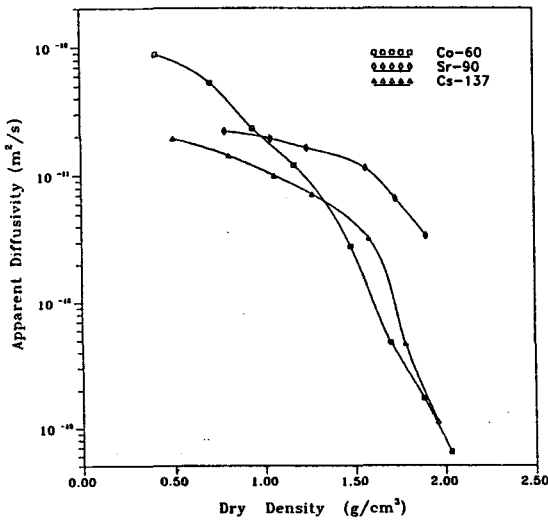


Fig. 3 Apparent diffusivities of cations with increasing dry density of clay.

동일하다. 그림3 에서 보듯이 1가 이온인 Cs-137은 밀도증가에 따라 급격하게 확산계수가 감소하는 반면, 2가이온인 Sr-90은 밀도변화에 따라 서서히 감소하는 경향을 보여준다. 그리고, Sr-90과 같은 2가이온인 Co-60은 매우 특이한 밀도에 따른 확산계수 변화를 보여준다. 저밀도에서는 확산계수가 Sr-90보다 훨씬 크나 밀도가 증가하면서 급격히

감소하여 고밀도에서는 Cs-137과 거의 같은 작은 값을 보여준다. 상기와 같은 실험결과는 다음과 같이 해석할 수 있다.

금속화합물들은 수용액속에서 해리되어 이온상태가 된다. 이온들은 물분자와의 전기적인 반응에 의해 수화된다. 수화된 이온들이 (-)전하를 띤 점토표면에 흡착할 때는 그림 4와 같이 두가지 형태로 흡착하게 된다. (a)와 같이 물분자층을 사이에 두고 느슨하게 흡착되는 경우와 (b)와 같이 수화된 일부 물분자층을 떼어버리고 직접적으로 점토표면과 강하게 흡착하는 경우이다. (a)와 같은 경우는 흡착이 느슨하게 되어 있어 쉽게 움직일 수 있다. 반면에 (b)와 같은 경우는 점토표면과 강하게 흡착하기때문에 거의 움직일 수 없다. 따라서, (a)와 같이 흡착된 양이온들은 흡착,탈착을 거듭하면서 (-)전하를 띤 매질의 표면을 따라 움직이게 되며 결국 표면확산의 주 원인이 된다. 즉, 점토의 양이온 흡착특성때문에 양이온들이 점토표면에 흡착되지만 (a)와 같이 느슨하게 흡착될 경우에는 양이온들의 이동통로-미세공극에서 대부분 흡착이 일어난다-를 제공함으로써 오히려 확산을 촉진시키는 결과를 유발한다. 이러한 원리에 의해 분배계수가 큰 양이온들이 분배계수가 작은 양이온보다 확산계수가 클 수도 있는 이유를 설명할 수 있다.

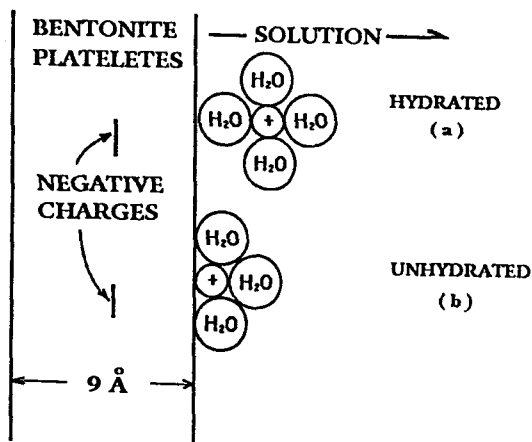


Fig. 4 Possible position for adsorbed cation.

Kim 등[8]의 연구에서 Cs-137의 분배계수는 662 cm<sup>3</sup>/g이고 Sr-90은 555 cm<sup>3</sup>/g으로 큰차이를 보이지 않고 있다. 또한, Wyoming Bentonite MX-80을 사용한 여타 연구[10,20,21]에서도 Cs 및 Sr의 분배계수는 큰 차이가 없음을 보고하고 있다. 그림 3에서 보듯이 분배계수가 별 차이가 없는 Cs-137 및 Sr-90의 이온들이 밀도에 따라 다르게 변화하는 현상을 볼 수 있는데, 이는 수화된 이온들의 크기와 수화된 이온의 특성으로 설명할 수 있다. 수화된 이온의 크기는 다음 식으로부터 구할 수 있다[22].

$$\gamma_h = \frac{0.820 |Z|}{\lambda^0 \eta^0} \left( \frac{\gamma}{\gamma_s} \right) \dots\dots\dots (9)$$

여기서  $\gamma_h$ 는 수화된 이온의 반경(Å),  $\gamma_s$ 는 Stoke식으로 구한 수화이온 반경(Å), Z는 원자가,  $\lambda^0$ 는 이온의 이동도(limiting mobility; cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>V<sup>-1</sup>),  $\eta^0$ 는 물의 점도(25°C에서 0.008937 g cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) 그리고, ( $\gamma/\gamma_s$ )는 보정인자이다.

수화된 이온의 크기를 구하는 방법은 여러가지가 있으며, 방법에 따라 차이가 있을 수 있으나 (9) 식으로부터 구한 값과 같이 크기의 순서에 있어 변동은 없다. (9)식으로부터 구한 Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> 및 Co<sup>2+</sup> 이온의 크기는 표 3과 같다. 표 3에서 보듯이 2가 이온들은 1가 이온인 Cs-137보다 수화반경이 크다. 양이온들의 점토표면에 흡착하는 특성에 있어서, 2가이온들에 대하여 Sr<sup>2+</sup>과 같은 2가이온은 Pinnavaia 등[23]의 ESR연구에 의하면, 그림 5와 같이 강한 용매화(solvation) 특성때문에 비록 점토의 공극크기가 물분자 1개를 수용할 수 밖에 없을 정도로 작을때에도 수화된 상태로 존재할 수 있다고 한다. 반면, Cs<sup>+</sup>과 같은 1가이온들은 수화반경이 작은데, Mamy[24]등에 의하면 낮은 함수량에서 1가이온들은 점토층사이에서 그림 6과 같이 물분자의 얼음결정구조같은 구조를 이루어 거의 움직일 수 없는 상태가 된다는 것이다. 즉, 2가이온들은 점토층의 미세공극이 작아지는 고밀도에서도 수화된 물분자를 잃지 않고 물분자를 사이에 두고 점토표면과 정전기적으로 느슨하게 흡착하기때문에 움직일수 있다. 반면에 1가이온들은 점토의 미세공극이 작아지는 고밀도가 될수록 수화된 물분자들을 떼어버리고 직접 점토표면과 결합함으로써 움직일수 없는 상태가 된다. 1가이온의 점토 밀도증가에 따른 움직일수 없는 이온들의 증가현상은 Shainberg 등[25]의 연구에서 잘 알 수 있다. 따라서, 점토의 밀도가 높아질수록 1가이온인 Cs-137은 급격히 확산계수가 작아지고, 반면에 2가 이온인 Sr-90은 서서히 감소되는 현상이 설명될 수 있다.

그러나, Sr-90과 같은 2가이온인 Co-60은 그림 3에서 보듯이 무한희석용액에서의 확산계수( Co<sup>2+</sup>; 7.38×10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, Sr; 7.98×10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s, Cs; 2.05×

Table 3. Radii of hydrated ions calculated by Stoke's equation[22].

Ion	$\lambda^0$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup> )	$\gamma_s$ (Å)	$\gamma/\gamma_s$	$\gamma_h$ (Å)
Cs <sup>+</sup>	77.20	1.20	2.10	2.50
Sr <sup>2+</sup>	59.45	3.09	1.36	4.20
Co <sup>2+</sup>	55.00	3.34	1.30	4.35

\* Values of parameters for the calculation were taken from "Electrolyte Solution" by R. A. Robinson and R. H. Stoke [22].

10<sup>9</sup> m<sup>2</sup>/s)는 별 차이가 없는데도 불구하고, 점토 밀도에 따른 확산계수가 저밀도에서는 Sr-90보다 크지만 고밀도로 갈수록 급격히 감소하는 현상은 상기와 같은 원리만으로는 해석하기 어렵다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 첫째로, 저밀도에서 Sr-90보다 Co-60의 확산계수가 큰 이유는 (6)식과 같은 표면확산 이론으로 설명할 수 있다. 수화된 이온과 수화되지 않은 이온의 크기를 살펴보면, Sr<sup>2+</sup>이온의 수화되지 않은 상태의 반경은 1.13 Å이다. 반면에 Co<sup>2+</sup>이온의 수화되지 않은 반경은 0.78 Å로 매우 작다. 따라서, 수화된 상태에서의 물분자층의 두께는 표 3에서 보듯이 Co<sup>2+</sup>이온이 훨씬 두껍다. 이러한 수화된 이온의 물분자층의 두께는 점토표면에 양이온들이 얼마나 강하게 흡착되어 있는가를 나타낸다. 즉, Co<sup>2+</sup>이온들은 강하게 수화되어 두꺼운 물분자층을 형성하고 있으므로 점토표면과 Sr<sup>2+</sup>이온보다 느슨하게 흡착되어 있기 때문에 쉽게 움직일 수 있다. 따라서, 저밀도에서는 Co-60의 확산계수가 Sr-90보다 큰 이유를 설명할 수 있다. 둘째로 점토의 밀도가 증가하면서 Co-60의 확산계수가 급격히 작아지는 이유는 Hodgson등[26,27]의 연구로부터 추측할 수 있다. Hodgson등은 Montmorillonite에 대한 Co<sup>2+</sup>이온의 흡착현상 연구에서 특이한 현상을 발견하였다. 그들은 Co<sup>2+</sup>이온들이 점토표면에 정전기적으로 흡착하는 것들 외에 점토표면이 OH기로 이루어져 있기 때문에 Co(OH)<sup>2+</sup>와 같은 화학결합을 함으로서 점토의 일부가 되는 이온들과 Co<sup>2+</sup>이온들의 크기가 작기때문에 일부이온들이 점토의 결정구조속으로 들어가 점토의 일부가 되는 것들이 있다고 보고하였다. 이와같은 현상을 본 연구 결과와 비교하면 다음과 같은 결론을 낼 수 있다. 점토밀도가 증가함에 따라 점토 입자간의 미세공극 거리가 감소함에 따라 Co<sup>2+</sup>이온들의 점토표면과의 화학결합이 급격히 증가하고 또한, 점토 결정구조속으로 잠적하는 이온들도 증가함에 따라 움직일 수 있는 이온의 비율이 급격히 감소한다. MX-80 점토입자의 미세공극은 밀도 2.0g/cm<sup>3</sup>에서 약 3.24 Å 정도[18]가 되며, 이 크기는 수화되지 않은 Co<sup>2+</sup>이온의 크기 1.56 Å보다 크지만 수화된 Co<sup>2+</sup>이온보다는 훨씬 작다. 따라서, 고밀도에서는 움직일

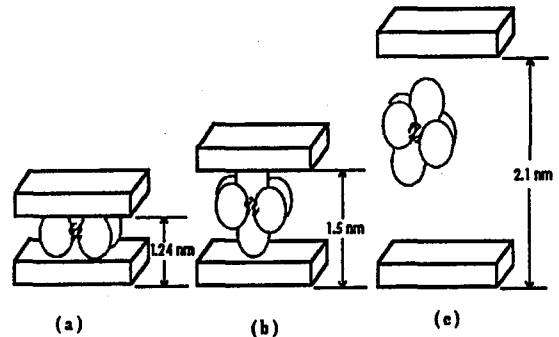


Fig. 5 Spatial arrangement of water molecules solvating bivalent exchangeable cation on montmorillonite as indicated by ESR spectroscopy; (a) one layer hydrate; (b) two layer hydrate; (c) 2.1 nm hydrate.[23]

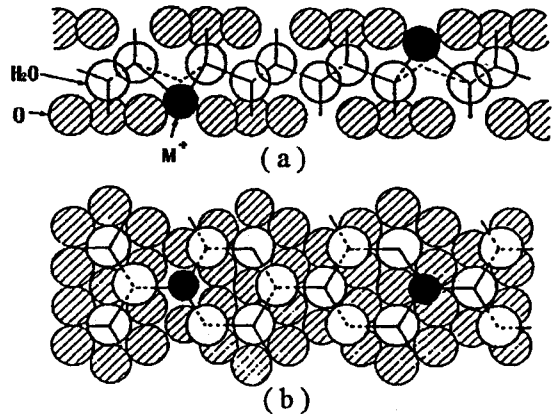


Fig. 6 Spatial arrangement of water molecules in the interlamellar space of montmorillonite containing monovalent exchangeable cation as determined by dielectric relaxation spectroscopy; (a) section view; (b) plan view.[24]

수 있는 이온이 거의 존재하지 않기때문에 확산계수가 거의 Cs<sup>+</sup>이온과 같은 정도로 작아진다고 해석할 수 있다. 이와같은 현상은 흡착분배계수가 중요시 되는 식(4)의 이론으로는 설명할 수 없다. Co<sup>2+</sup>의 분배계수는 크거나 작거나 표면확산이론에서는 중요하지 않다. (4)식으로 그림 3과 같은 현상을 설명하려면 밀도가 증가하면서 분배계수가 급격히 증가해야만 한다. 그러나, Soudek[28]등은 점토는 밀도 증가에 의해 분배계수가 거의 변하지 않는다고 하였으며, 본 실험에서는 점토를 압축하여 고밀도로 만든 것 이외에 분배계수에 영향을 줄 만한 어떠한 첨가물도 사용하지 않았다. 따라서,



점토의 밀도 증가에 따라 분배계수가 증가했다고는 볼 수 없다. 분배계수가 증가하지 않는다면 본 실험의 결과는 (6)식과 같은 표면확산이론으로 설명할 수밖에 없다. 따라서, 그림 3과 같이 점토 밀도에 따른 양이온들의 확산계수의 변화는 표면확산이론을 잘 반영해 주고 있으며, 점토층에서의 양이온들의 확산속도는 분배계수보다는 점토표면에 흡착된 양이온들의 수화된 상태에 의해 지배된다고 할 수 있다. 본 연구에 있어 중요한 결과의 하나는  $Co^{II}$  이온들이 저밀도 점토층에서 매우 빠르게 이동한다는 것이다. 현재까지  $Co^{II}$  핵종에 관하여 밀도에 따른 확산계수 변화에 대한 연구가 보고된 바가 없었기 때문에 이러한 현상은 특히 중요하다.  $Co$  핵종에 대한 확산실험보고는 약  $1.5\text{ g/cm}^3$  이상의 점토 건조밀도에만 국한되어, 단지  $Cs^+$  이온보다 확산계수가 같거나 작은 것으로 알려져왔다. 그러나, 본연구의 실험결과 저밀도에서는 오히려  $Sr^{II}$  이온보다 클 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 이러한 연구결과는 중·저준위 폐기물 처분장 건설물 설계나 안전성 평가시 매우 중요한 고려사항이 될 것이다.

## 결 론

점토는 높은 공극율, 매우 큰 흡착능력, 낮은 투수율 및 높은 팽윤압때문에 방사성폐기물 처분장의 충전물로서 많은 나라에서 사용하고 있다. 점토층을 통한 핵종이동 현상은 고체표면과 액체사이의 이온흡착현상때문에 매우 복잡하여, 일반 토양에서 사용되어온 지연인자를 이용한 확산이론이 잘 맞지 않는다. 밀도변화에 따른 Co-60 확산연구결과, 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

첫째, 2가 이온인  $Sr^{II}$  나  $Co^{II}$  이온은 저밀도 점토층에서 1가 이온인  $Cs^+$  보다 큰 확산속도를 갖는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 점토표면에 흡착되는 양이온들의 수화상태로부터 설명할 수 있었다.

둘째,  $Co^{II}$  이온의 경우 저밀도에서는  $Sr^{II}$  이온보다도 큰 확산계수를 보여준다. 이러한 현상은  $Co^+$  이온의 수화반경이  $Sr^{II}$  이온보다 크다는 사실로 해석할 수 있었다.

셋째, 밀도가 증가함에 따라  $Co^{II}$  이온의 확산계수는  $Cs^+$  이온과 거의 같은 정도의 작은 값으로 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 점토층의 밀도가 증가함에 따라 점토표면과 화학결합을 하는  $Co^{II}$  이온들이 급격히 증가하고, 점토의 결정속으로 잠적하여 점토의 일부가 되는 이온들이 급격히 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

이와같은 현상들은 표면확산이론으로 설명이 가능하며 특히 저밀도 점토층에서 Co-60의 확산속도가 크다는 것은 중·저준위 방사성 폐기물 처분장 설계나 안전성 평가에 매우 중요한 자료가 될 것이다.

## 참 고 문 헌

1. W. D. Kemper and J. C. Van Schaik, "Diffusion of salts in clay water systems." Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 30, 534-540 (1966).
2. R. S. Mokady and P. F. Low, "Electrochemical determination of diffusion coefficients in clay-water systems." Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 30, 438-442 (1966).
3. L. K. Porter, W. D. Kemper, R. D. Jackson and B. A. Stewart, "Chloride diffusion in soil as influenced by moisture content." Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 24, 460-463 (1960).
4. I. Nerentnieks, "Diffusivities of some dissolved constituents in compacted bentonite." Nuc. Tec. 71, 458-470 (1985).
5. B. Torstenfelt and K. Anderson, "Diffusion measurement in Compacted bentonite", Scientific basis for nuclear waste management. 6, 295-302 (1985).
6. F. M. Jahnke and C. J. Badke, "Electrolyte diffusion in compacted montmorillonite engineered barrier", In coupled processes associated with nuclear waste repositories (C. Tsang, ed.), pp.287-297, Academic press inc., Orland (1987).
7. A. Muurinen, J. Rantannen and P. P. Hiltunen, "Diffusion mechanisms of strontium, cesium

- and cobalt in compacted bentonite", *Mat. Res. Soc. Symp.* 50, 617-624 (1985).
8. H. T. Kim, T. W. Suk, S. H. Park and C. S. Lee, "Diffusivities for ions through compacted Na-Bentonite with varying dry bulk density." *Waste Management*.13, 303-308 (1993).
  9. 김홍태외, "점토층에서 핵종이동에 관한 연구," 한국원자력안전기술원, KINS/AR-179 (1993).
  10. B. Torstenfelt and B. Allard, "Migration of fission products and actinides in compacted bentonite", *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., KBS TR 86-14* (1986).
  11. J. J. W. Higgo, "Clay as a barrier to radionuclide migration : A Review", *Department of the Environment U.K., DOE/RW 86.082* (1986).
  12. R. Pusch, "Mineral - water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na-bentonite." *Can. Geotech. J.* 19, 381-387 (1982).
  13. S. C. H. Cheung, D. W. Orcarson and R. S. Lopez, "Factors influencing mass diffusion in bentonite and mixtures of bentonite and sand", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 26, 711-718 (1984).
  14. A. Muurinen and J. Rantannen, etc, "Diffusion measurement in concrete and bentonite", *Scientific basis for nuclear waste management.* 6, 777-784 (1983).
  15. T. Eriksen, "Some notes on diffusion of radionuclides through compacted Clays", *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., KBS TR 89-24* (1989).
  16. R. Pusch, "Permanent crystal lattice contraction, A primary mechanism in thermally induced alteration of Na-Bentonite", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 84, 791-802 (1987).
  17. B. Torstenfelt, B. Allard and H. Kipatsi "Measurement of ion mobility in clay." *Soil Sci.* 513-516 (1985).
  18. 김홍태외, "방사성폐기물 처분장 충전물에서의 핵종이동에 관한 연구", 한국원자력 안전기술원, KINS/AR-119 (1992).
  19. J. Crank, *The mathematics of Diffusion*, Oxford Press, London (1975).
  20. T. Eriksen, A. Jacobsson and R. Pusch, "Ion diffusion through highly compacted bentonite", *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., KBS TR 81-06* (1981).
  21. B. Torstenfelt, B. Allard, K. Andersson, H. Kipatsi, L. Eliasson, U. Olofsson and H. Persson, "Radionuclide diffusion and mobilities in compacted bentonite", *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., KBS TR 83-34* (1983).
  22. R. A. Robison and R. H. Stokes, *Electrolyte Solution*, pp. 116-124, Butterworth Scientific Publications, London (1955).
  23. T. J. Pinnavaia, *Advanced chemical methods for soil and clay minerals research*, Stucki, J. W., Banwart, W. L., Eds-and D. Reidel, Boston, (1980).
  24. G. Sposito and R. Prost, "Structure of water adsorbed on smectites." *Chemical Reviews* 82, 553-573 (1982).
  25. I. Shainberg and W. D. Kemper, "Hydration status of adsorbed cations." *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 30, 707-713 (1966).
  26. J. F. Hodgson, "Cobalt reaction with montmorillonite." *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 24. 165-168 (1960).
  27. J. F. Hodgson, K.G. Tiller and M. Fellows, "The role of hydrolysis in the reaction of heavy metals with soil-forming materials." *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28, 42-46 (1964).
  28. A. Soudek, M. Jahnke and J. Radke, "Ion-exchange and diffusion in engineered backfill", *U. S. NRC, NUREG/CR-0052* (1983).