

일라이트 표면에서 알칼리 금속들의 경쟁 및 흡착 특성

김영규*

경북대학교 지질학과(ygkim@knu.ac.kr)

1. 서론

풍화 등으로 지질학적 환경에 유출된 알칼리 금속 이온은 토양이나 암석을 구성하고 있는 광물의 표면과 반응하며 이러한 반응은 이들 원소의 거동을 결정하는 가장 중요한 반응중의 하나이다(Kim et al, 1996a b; Kim and Kirkpatrick, 1997, 1998). 이러한 광물들은 대부분 세립질의 표면적이 큰 점토광물이나 산화철 광물들이며 특히 점토광물 중 지표면에서 가장 많은 양으로 존재하는 일라이트는 이들 원소의 거동을 결정짓는 가장 중요한 광물이라 할 수 있다. 알칼리 금속중에서 Cs의 경우 자연에 존재하는 것은 대부분 ^{133}Cs 이지만 일부 일부 인공방사성 핵종 중 ^{135}Cs 및 ^{137}Cs 이 체르노빌핵발전소 사건 및 과거의 많은 핵실험 이후 환경적으로 중요한 원소 중 하나로 부각 이러한 관점에서 지질학적 환경에서의 원소 거동과 더불어 오염물질의 거동을 이해하는 측면에서도 아주 중요한 반응중의 하나이다. 본 연구는 ^{133}Cs 를 위주로 하여 이들이 일라이트 표면에서 다른 알칼리 금속들과 어떻게 상호 경쟁하며 반응하는지를 핵자기공명(NMR)을 이용하여 연구하였다.

^{133}Cs 은 100% 자연산이며 스핀수가 7/2로 quadrupole 원소이지만 비교적 quadrupole moment가 작아서 상대적으로 폭이 좁은 피크를 얻을 수 있으며 다른 원소에 비하여 신호의 민감도가 높은 원소이다. 기존 연구에 의하며 Cs의 경우 일라이트 표면에서 inner-sphere complexes와 outer-sphere complexes로 존재하며 이들은 습도 등의 외부환경에 아주 민감함을 보여주고 있다(Kim et al 1996a, 1996b; Kim and Kirkpatrick, 1997).

2. 실험방법

Cs과의 경쟁 이온으로 다른 알칼리 금속이온인 Li, Na, K, 그리고 Cs를 준비하였다. 이들의 이온들과 Cs 이온과의 흡착실험을 위하여 CsCl만 50ml있는 용액과 다른 용액이 50ml있는 용액을 end member로 하여서 중간에 20, 50, 80%의 용액 즉 LiCl의 경우 LiCl과 CsCl의 혼합비가 총 50ml 중에서, 50ml:0ml, 40ml:10ml, 25ml:25ml, 10ml:40ml, 0ml:50ml로 섞어서 총 50ml용액을 만들었다. 다른 이온에 대하여도 CsCl 0.1M 50ml를 제외하고는 Li과 같은 비율로 각 이온당 4개의 용액을 준비하였다. 흡착 광물로는 위에서 언급하였듯이 일라이트로 하고 각각의 반응은 Boron과 같은 방법으로 진행하나 충분한 시간을 주기위하여 5일 동안 반응을 진행시켰다. 이는혹시 있을 수 있는 frayed edge site에의 흡착을 완전하게 시키기 위하였다. 반응이 끝난 후 시료가 가라앉았으면 살짝 원소분석용 용액시료를 따라내고 완전히 가라앉지 않았을 경우에는 원심분리기에서 낮은 rpm으로 회전시켜 상부의 맑은 용액을 분석용으로 따라내고 나머지를 필터링하였다. ^{133}Cs NMR의 경우 다른 어떤 원소보다 용액의 농도에 민감하게 ppm의 변화를 일으킨다. 이러한 변화는 심지어는 건조공기 내에서 MAS(magic-angle spinning)으로 시료를 회전 시킬때 건조한 공기에 의하여 피크의 위치 및 강도가 달라지는 것을 목격하였다. 따라서 정확하지는 않지만 가능하면 이러한 습도에

의한 영향을 최소화 하기 위하여 데시케이터 바닥에 증류수에 K_2CO_3 를 용해시켜 과포화 상태로 만들고 두껍을 열은 시료들을 데시케이터 안에 넣고 이 습도에서 며칠정도를 놓아두어 (약 45%의 상대습도 유지) 시료의 NMR 측정시 상대습도를 가능한한 일정하게 유지하였다. 시료의 분석은 기초과학지원연구원 대구분소의 600MHz 초전도 고체전용 NMR을 사용하였다. 600MHz에서의 ^{133}Cs 의 라마 주파수는 78.69MHz를 사용하였으며 약 7kHz 이상으로 시료를 돌려주어서 시그널을 얻었다. 0.1M CsCl 용액을 외부표준물질로 사용하였으며 추가로 ^{87}Rb NMR의 시그널로 Rb을 포함한 시료의 경우에는 같은 조건에서 얻었다. ^{87}Rb 의 외부표준도 0.1M RbCl 용액으로 하였다. ^{133}Cs 와 ^{87}Rb 의 경우 약 45%의 상대습도를 분석 바로 전까지 유지하였다가 시료를 분석하였다.

3. 결과 및 토의

Li과 경쟁 흡착시킨 시료의 ^{133}Cs MAS NMR 스펙트럼은 Fig. 1에서 보여지는 것과 같이 전체적으로 Cs만 흡착시켰을 때와 비교하여 크게 차이가 없음을 보여주고 있으며 이러한 결과는 inner-sphere complex로 볼 수 있는 오른쪽의 좁은 피크와 outer-sphere complex인 왼쪽의 넓은 피크의 강도 변화가 없는데서 볼 수 있다. 그러나 Na의 경우는 기존에서 발표된 것과 같이 각각의 피크의 상대적인 강도의 차이가 Na%의 증가와 함께 inner-sphere complex의 강도도 증가함을 보이고 있다 (Fig. 2). 이러한 현상은 Na의 경우 대부분 높은 수화에너지에 의하여 큰 수화반경을 갖으며 outer-sphere complex로 흡착이 되고 Cs와 같이 inner-sphere complex로 흡착이 되지 않기 때문에 Cs와의 경쟁은 주로 outer-sphere Cs와의 경쟁만 존재하고 따라서 상대적으로 inner-sphere complex의 Cs의 강도가 증가하게 되는 것으로 해석할 수 있다. 이와 같은 현상은 Na의 경우뿐만 아니라 K와 Rb의 경우에도 똑같이 적용할 수 있다. 즉 각각의 상대적 이온의 몰%가 증가할수록 inner-sphere complex의 Cs가 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 수화된 이온의 반경이 이온의 반경에 반비례하기 때문에 수화된 이온반경이 가장 작은 Cs이 강하게 inner-sphere complex로 흡착이 되고 상대적으로 Na, K, Rb 등은 inner-sphere complex보다 outer-sphere complex와 좀더 흡착에 경쟁하기 때문이다.

그러나 이러한 inner-sphere complex와 outer-sphere complex의 상대적 비의 변화는 Na, K, Rb에서 같은 양상으로 변화하는 것은 아니다. Fig. 13에서 보는 것과 같이 같은 습도일 때 각 이온들의 피크 강도 변화 양상은 Na와 K는 크게 다르지 않음을 보여준다. 그러나 Rb의 경우는 상대적으로 Na와 K와 비교 하였을 경우 그 변화 양상은 훨씬 적은 것을 볼 수 있다. 특히 Rb 80%의 경우는 K와 Na가 80% 경우와 비교하였을 경우 특히 적은 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Rb의 경우 알칼리 금속 중에서 가장 Cs과 이온의 반경이 비슷한 원소이고 따라서 일부 Rb의 경우 outer-sphere complex 뿐만 아니라 inner-sphere complex와도 경쟁을 하게 되는 것을 의미한다. 그러나 100% Cs로만 흡착을 시켰을 때와 비교하였을 때와 비교해서는 outer-sphere complex와의 경쟁이 더 활발한 것을 알 수 있다. K의 경우도 어느 정도 inner-sphere complex와 경쟁을 하고 있는 것으로 보이는데 이것은 Cs의 표면 농도가 감소할수록 chemical shift가 더욱 음의 값 쪽으로 치우치는 것에서 알 수 있다. K의 경우 K %가 증가할수록 계속적으로 outer-sphere complex 뿐만 아니라

inner-sphere complex도 지속적인 chemical shift의 변화를 보여준다. ^{133}Cs 의 경우 표면의 농도가 낮을 경우 chemical shift가 음의 값 쪽으로 이동하는 것이 일반적인 현상이다 (Kim et al, 1996a, b, Kim and Kirkpatrick, 1997). 그러나 Na의 경우는 inner-sphere complex의 피크변화는 없다. 이것은 K의 경우 Na에 비하여 outer-sphere complex에 대한 Cs와의 경쟁력은 증가하여 outer-sphere complex 피크강도를 낮추어 주는 역할을 하지만 또한 inner-sphere complex도 약간의 경쟁을 하게 되어 전체적으로는 피크의 강도가 같은 것을 보이게 된 것으로 판단된다. 그러나 ^{87}Rb 의 NMR 결과에서는 0에 가까운 하나만의 넓은 피

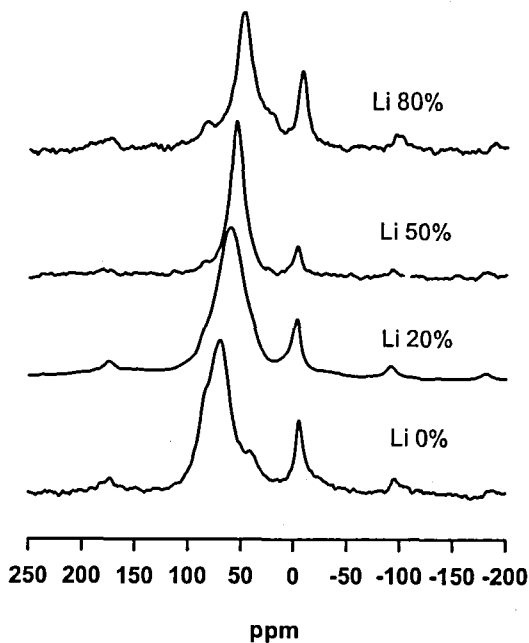


Fig. 1. 0.1M LiCl 용액과 지시된 몰%로 혼합된 용액에서 흡착된 용액에서의 ^{133}Cs MAS NMR

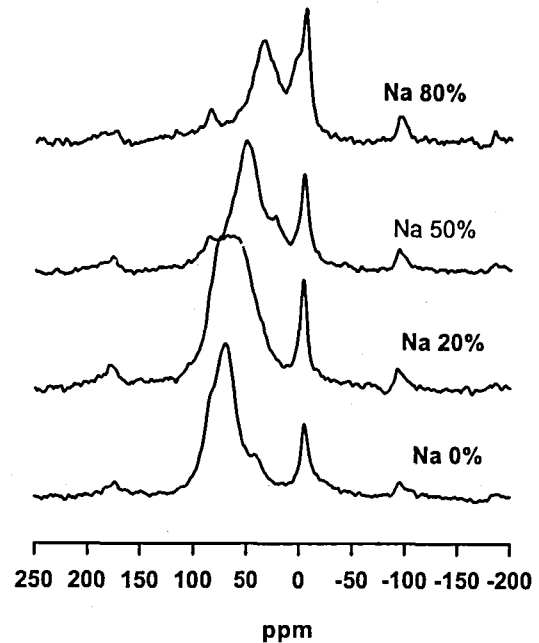


Fig. 2. 0.1M NaCl 용액과 지시된 몰%로 혼합된 용액에서 흡착된 용액에서의 ^{133}Cs MAS NMR

크만을 가지는 것으로 나타났다. ^{87}Rb 의 경우 ^{133}Cs 에 비하여 상대적으로 분자적 환경에 덜 민감하고 quadrupole coupling constant가 커서 inner-sphere complex와 outer-sphere complex와의 차이를 구별 하는 데는 어려운 것으로 판단된다. 그러나 ^{133}Cs NMR의 경우 충분히 이러한 구별이 가능 하였다. 다른 알칼리 금속의 경우 Cs와 같이 경쟁하여 흡착할 때 Li의 경우는 inner-sphere complex와 outer-sphere complex에 다같이 영향을 주지 못하고 Na의 경우 outer-sphere complex에 영향을 주며 K의 경우는 outer-sphere complex와 함께 약간의 inner-sphere complex에의 영향도 감지된다. 그리고 마지막으로 Cs와 이온의 크기가 제일 가까운 Rb의 경우 다른 어떤 알칼리 금속 보다도 inner-sphere complex와 많이 경쟁하는 것으로 나타났다.

4. 결론

^{133}Cs 핵종을 이용한 광물표면에서의 Cs과 다른 알칼리 금속이온과의 흡착연구에서는 이러한 다른 종의 알칼리 금속 이온들이 Cs의 흡착에 영향을 미치는 것으로 나타났으며 이러한 영향은 각 다른 이온들의 몰%의 차이에 의하여 그리고 각각의 존재하는 이온 종의 차이에 의하여 영향을 받는 것으로 나타났다. 전체적으로 Cs는 inner-sphere complex와 outer-sphere complex로 존재하며 Cs보다 반경이 작은 이온들은 작은 수화에너지에 의하여 수화된 이온의 반경은 크게 되고 이러한 결과로 주로 outer-sphere complex와 경쟁하는 것으로 나타났다. 그러나 Li과 같은 수화된 이온반경이 아주 큰 경우는 outer-sphere complex에도 영향을 못 미치는 것으로 나타났으며 이온반경이 커질수록(수화된 이온의 반경이 작아질수록) outer-sphere complex에서 inner-sphere complex로 미치는 영향이 증가하는 것으로 나타났다.

5. 참고문헌

- Kim, Y., Cygan, R.T., and Kirkpatrick, R.J., 1996a, ^{133}Cs NMR and XPS investigation of Cs adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60, 1041-1052.
- Kim, Y., Kirkpatrick, R.J., and Cygan, R.T., 1996b, ^{133}Cs NMR Study of Cs on the surfaces of kaolinite and illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 4059-4074.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 5199-5208.
- Kim, Y. and Kirkpatrick, R.J., 1998, High-temperature multi-nuclear NMR investigation of analcime. *Am. Mineral.*, 83, 339-347.