

# 세슘(<sup>133</sup>Cs)과 일라이트의 비가역적 흡착 기작 연구

이제신, 박상민, 전은기, 백기태\*

전북대학교, 전북 전주시 덕진구 백제대로 567

\*kbaek@jbnu.ac.kr

## 1. 서론

원자력 발전이 국내 발전량에서 차지하는 비중이 세대를 거듭할수록 증가하는 가운데 방사성 핵종의 유출은 다양한 경로를 통해 발생한다. 특히, 방사성 물질 중에서도 감마선을 내뿜으며 인간에게 위협적인 방사성 세슘(<sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs)은 반감기가 약 30 년으로 긴 편이며, 수중에서 높은 이동성과 토양에서 강한 결합력을 보이며 제거가 쉽지 않으므로 다른 방사성 물질에 비해 주의해야 할 물질이다. 세슘은 대기 중으로 확산이 된 이후 입자 상태나 혹은 빗방울과 함께 토양 중으로 낙진이 된다. 토양 중에 낙진이 된 세슘은 그 중 무려 85%가 토양에 강하게 결합하여 그 이동성을 잃고, 나머지 15% 만이 토양 입자와 함께 하천이나 강을 따라 수계에서 퇴적토가 된다[1]. 후쿠시마 원전사고가 있는 후 일본에서는 원전 주변 부지에서 세슘의 깊이 별 분포를 연구하였다. 그 결과 세슘은 깊이 10 cm 이내, 특히 2 cm 이내에서 강한 결합을 통해 이동성을 잃는 것을 보여주었다[2]. 토양 중에서도 점토광물과 강한 결합을 하고 있고, 점토광물 중에서도 일라이트(Illite)에서 비가역 반응을 보이는 세슘의 흡착기작을 파악하기 위해 앞서 세슘이 결합하고 있는 일라이트에 대해 먼저 연구할 필요가 있다. 세슘과 강한 결합력을 통해 비가역 반응을 보이는 일라이트는 사면체면과 팔면체면이 2:1로 결합하고 있는 2:1 격자층 점토광물로서, 격자 층간에는 포타슘(K<sup>+</sup>)이 산소원자와 공유결합을 하고 있어 습윤 상태가 되어도 팽윤되지 않는 비팽창형 광물에 속한다. 또한 격자 층간이 포타슘으로 꽉 차있는 바이오타이트(Biotite)와 달리 바이오타이트가 여러 풍화과정을 겪으면서 끝부분의 포타슘을 잃고 벌어진 부분이 존재하는데 이 곳을 Frayed Edge Site (FES)라고 부른다. 약 1.4 nm의 사이즈로 알려진 FES는 세슘의 비가역적 흡착기작의 주요원인으로 알려져 있지만[3] 명백한 증거와 이유가 제시되지 못하고 있으며, 이 곳에서 탈착 역시 힘들기 때문에 많은 연구가 집중되는 곳이다. 따라서 본 실험의 목적은 세슘으로 오염된 토양을 정화하기 위해

서 역으로 세슘이 점토광물과 어떻게 결합을 하는지 그 기작을 규명하고, 특히 일라이트의 FES에서 세슘에 대한 선택성과 비가역적 흡착 기작 원인에 대한 추가적인 증거를 제시하고자 한다.

## 2. 본론

몬모릴로나이트의 경우 건조 상태에서 1.2 nm의 층간 간격을 보이고 있지만 습윤 상태가 조성되면 1.4 nm 까지 팽윤되는 것을 확인하였다. 이는 습윤 상태가 조성되면 층간 간격이 충분히 팽윤되고, 세슘을 비롯한 여러 양이온이 점토광물의 표면과 같이 이온교환 경쟁을 할 수 있다. 이에 반면 일라이트의 경우 건조 상태와 습윤 상태에서 모두 0.93 nm의 층간 간격을 보이고 있어 습윤 상태가 되어도 팽윤되지 못하고 끝부분만 풍화되면서 FES가 발생하게 되며, 세슘이 층간 간격으로 쉽게 진입하지 못하게 된다. 일라이트의 FES를 RIP분석을 통해 계산한 결과 0.06 mol/kg의 함유량을 보였으며, 이렇게 존재하는 FES에서 세슘이 선택적이고 집중적으로 흡착이 되는 것을 살펴보기 위한 TEM-EDS 결과이다. (Fig. 1) 일라이트 입자의 투과 이미지에서 하얗게 주름 잡힌 부분이 Edge site로 추정되고 있다. 초록색의 세슘이온 분포도를 통해 기대와 같이 Edge site 부근에 더 집중적으로 흡착되어 있는 것을 확인할 수 있다.

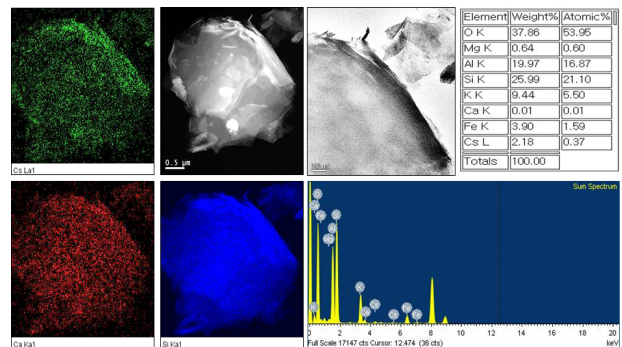


Fig. 1. TEM-EDS mapping as distribution of Cs(green), Ca(red), Si(blue) on the y-Illite.

점토광물 중에서 일라이트가 세슘을 선택적으로

흡착 시키듯이 세슘 역시 양이온 중에서 선택적으로 FES에 흡착되는 인자가 존재한다. 먼저, 양이온은 수화상태에서 이동성을 갖게 되는데, 따라서 제한된 사이즈의 층간 간격으로 진입하기 위해서는 양이온의 수화반경이 큰 영향을 미치게 된다. 점토 광물의 층간 간격과 양이온의 수화반경은 많은 연구를 통해 문헌에 발표된 바 있다[4]. 일라이트의 FES에 자유롭게 드나들기로 잘 알려진 포타슘의 수화반경은 0.33 nm로 이와 비슷한 암모늄이온과 세슘이온 역시 다른 양이온에 비해 쉽게 FES에 들어갈 찬스를 얻을 수 있음을 말해준다. 이렇게 수화반경을 통해 선택받은 양이온은 흡착 부위를 두고 경쟁을 하게 되는데, 체적 대비 전하량이 클수록, 즉 전하밀도가 클수록 흡착 부위에서 우위를 점할 수 있다. 문헌에 제시된 수화반경과 전하 값을 토대로 포타슘을 기준으로 한 양이온들의 상대적 전하밀도를 계산하였다. (Table 1)

Table 1. Relative charge density of cations as standard by potassium ( $K^+$ )

Cations	Hydrated radius (nm)	Relative charge density (K, e/nm <sup>3</sup> )
$K^+$	0.331	1
$NH_4^+$	0.331	1
$Ca^{2+}$	0.412	1.03
$Mg^{2+}$	0.428	0.91
$Cs^+$	0.329	1.02

세슘의 전하밀도 값은 수화반경이 비슷한 포타슘, 암모늄 보다 크기 때문에 흡착부위에서 경쟁했을 때, 상대적으로 우위를 점할 수 있음을 말해준다. 세슘은 FES로 진입한 후에 기존의 비수화상태로 존재하는 포타슘과 치환이 되는데, 포타슘이 세슘에 비해 수화에너지가 크기 때문에 상대적으로 수화세슘의 물분자를 빼앗고 수화상태로 되기 쉽다. 이에 반면 세슘은 자신의 수화기를 포타슘에게 내어주고 FES에 흡착이 된다.

### 3. 결론

일라이트는 습윤 상태에서 팽윤되는 몬모릴로나이트와 달리 2:1 격자층 비평창형 점토광물로서 포타슘의 유실로 가장자리가 풍화되어 벌어진 Frayed Edge Site(FES)가 존재하며, 1.4 nm 사이즈의 FES는 세슘의 비가역 흡착반응을 유도한다. 세슘은 한정된 사이즈 (1.4 nm)의 FES 혹은 격자 층간으로 진입하기 위해서 수화반경을 통해 선택받

은 양이온들 ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ) 보다 상대적으로 전하밀도가 크기 때문에 흡착부위에서 우위를 점할 수 있다. FES에 진입한 수화 세슘이온은 비수화상태로 존재하는 포타슘과 자리바꿈을 하는데, 포타슘은 세슘보다 수화에너지가 크기 때문에 상대적으로 세슘의 물분자를 빼앗고, 수화상태로 되기가 쉽다. 이에 반해 세슘은 자신의 수화기를 포타슘에게 내어주고 FES에 비가역적으로 흡착이 된다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 한국원자력연구원의 원자력연구개발사업의 지원으로 수행되었다.

### 5. 참고문헌

- [1] R.M.Cornell, "Adsorption of cesium on minerals: A review", Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 171(2), 483-500, 1993.
- [2] Takeshi Ohno, Yasuyuki Muramatsu, Yoshinori Miura, Kazumasa Oda, Naoya Inagawa, Hiromu Ogawa, Atsuko Yamazaki, Chiaki Toyama, Mutsuto Sato, "Depth profiles of radioactive cesium and iodine released from the Fukushima Daiichi nuclear power plant in different agricultural fields and forests", Geochemical Journal, 46, 287-295, 2012.
- [3] Masahiko Okumura, Hiroki Nakamura, Masahiko Machida, "Mechanism of strong affinity of clay minerals to radioactive cesium; First-principles calculation study for adsorption of cesium at frayed edge site in muscovite", Journal of the physical society of japan, 82(2), 2013.
- [4] Berrin Tansel, "Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects", Separation and purification technology, 86, 119-126, 2012.