

흑운모 풍화에 따른 Cs 이온의 흡착 특성

Sorption Characteristics of Cs on Weathered Biotite

김지연(Ji-Yeon Kim) · 김영규(Yeongkyoo Kim)*

경북대학교 지구시스템과학부

(School of Earth System Sciences, Kyungpook National University, Daegu, Korea)

요약 : 흑운모의 풍화과정이 Cs의 흡착에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 pH 2, 4, 그리고 1 M의 Na, K, Ca, Mg, Rb, Cs의 용액에서 각각 다른 기간 동안 반응을 시킨 흑운모에 대하여 10^{-3} M의 Cs 농도에서 흡착 실험을 실시하였다. XRD 분석 결과 일부의 시료에서 XRD 피크 변화가 발견되어 광물의 풍화 반응이 일어났음을 보여주었다. 여러 요소들 중 수용액 내 양이온 중이 가장 크게 광물학적 변화에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 실험에 사용한 양이온 중 Na 이온이 가장 큰 영향을 주었는데 Na의 경우 풍화 반응 후 XRD 피크의 너비 증가와 더불어 12 Å 피크와 14 Å 피크를 형성하였고 이는 hydrobiotite와 버미큘라이트의 형성에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 새로운 피크는 pH 2에서 반응한 시료보다 pH 4의 시료에서 강하게 나타났다. 이는 낮은 pH에서는 작은 입자나 모서리 등이 더 빨리 용해되어 추가적인 팽윤층의 형성을 감소시킨 것으로 해석된다. Mg의 용액에서 풍화된 흑운모의 경우 약간의 14 Å 피크가 형성됨을 확인할 수 있었고 XRD 결과를 종합하여 볼 때 Na, Mg, Ca 용액의 순서로 흑운모의 풍화가 증가되었으며 K, Rb, Cs의 경우 용액 내에서의 풍화가 크게 일어나지 않고 있음을 알 수 있었다. 풍화된 흑운모에 흡착된 Cs의 양은 XRD 상에서 보여지는 광물의 풍화 정도와 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났으며 Na에서 pH 2와 4에서 모두 Na 용액에서 반응시킨 흑운모가 가장 큰 흡착량을 보이고 다음으로 Mg, Ca 등으로 높은 흡착량 순서를 보였다. K, Rb, Cs의 용액에서는 Cs의 흡착이 상대적으로 매우 적게 일어났으며 이는 본 연구가 수행된 Cs의 농도(10^{-3} M)는 Cs이 강하게 흡착되는 것으로 알려진 닳은 모서리(frayed edge) 흡착자리가 포화되는 농도 이상으로 풍화로 생성되는 팽윤층이 중요한 역할을 하는 것으로 보인다. K, Rb, Cs 용액의 경우 중간이온과 동종이온이거나 닳은 모서리 등의 흡착 등으로 추가적인 팽윤층의 생성을 방해하고 닳은 모서리 흡착을 막아서 Cs의 흡착량이 적은 것으로 사료된다.

주요어 : 세습, 흑운모, 풍화, 흡착, 양이온

ABSTRACT : To investigate the effect of the weathering process of biotite on Cs sorption, sorption experiment of Cs with 10^{-3} M solution was carried out on the biotite reacted at different reaction times at pH 2 and 4, and 1 M solutions of Na, K, Ca, Mg, Rb, and Cs. Peak changes were observed for some samples by XRD, indicating that new mineral phase formed by biotite weathering. Among several factors, cations in solutions have the most significant influence on the mineralogical changes. The samples reacted with Na showed the most outstanding change with increasing peak width and

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

appearance of 12 Å peak and 14 Å peak. This new peaks indicate the formation of hydrobiotite and vermiculite. The new peaks had stronger peak intensity for the sample reacted at pH 4 than that at pH 2, probably due to the fast dissolution of small particles and edges and resultant decrease in the formation of expandable layers. The biotite reacted at Mg solution showed small intensity at 14 Å. Based on XRD results, the degree of biotite weathering was in the order of Na, Mg, and Ca. The samples reacted with K, Rb, Cs solutions did not show noticeable mineralogical changes caused by weathering. The amount of sorbed Cs on weathered biotite showed close relationship with the degree of weathering indicated by XRD. At both pH 2 and 4, the biotite reacted with Na solution showed the highest Cs sorption, and those with Mg and Ca solutions showed the next highest ones. The sorbed amounts of Cs on the bitote reacted with K, Rb, Cs solutions were relatively low. This indicates that at the Cs concentration (10^{-3} M) which we used for this experiment and which was much higher than the maximum Cs concentration sorbed on the frayed edge site, expandable layer plays more important role than frayed edge. In the cases of K, Rb, and Cs solutions, Cs sorption was decreased because K is the same cations as the one in the interlayer or the sorption of Rb and Cs on the frayed edge prevents the formation of expandable layers.

Key words : Cs, biotite, weathering, sorption, cation

서 론

광물의 풍화는 지구 표면에서 원소의 이동과 순환 측면에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 이 중 흑운모는 조암광물 중 가장 중요한 광물 중 하나이며 다른 규산염 광물에 비해 풍화되기 쉬운 광물이다. 흑운모는 삼팔면체 층상 규산염 광물로서 백운모와 같은 이팔면체 층상 규산염 광물보다 풍화가 더욱 잘 일어나는 것으로 알려져 있으며 따라서 흑운모가 상대적으로 풍화에 약하고 풍화에 의한 원소 이동에 더 중요한 역할을 한다(Arnold, 1960; McBride, 1994; Malmström and Banwart, 1997; Murakami *et al.*, 2004; Sokolova *et al.*, 2010).

운모는 풍화과정 중 수용액 내의 수소이온 또는 양이온과 운모의 K^+ 간의 치환을 일으킨다. 층 사이의 K^+ 이 Mg^{2+} 로 치환되고, Fe^{2+} 이 Fe^{3+} 이온으로 산화되며, Al^{3+} 이 사면체판 자리로 들어가는 과정을 통해 층 전하를 감소시키게 된다. 또는 풍화되면서 모서리가 풍화되어 운모 구조 내의 K^+ 이온을 방출하는 닳은 모서리 자리(frayed edge site)를 형성하는 것으로 알려져 있다(Sawhney, 1970, 1972; Kim *et al.*, 2007). 이렇게 풍화된 흑운모는 다른 어떤 광물보다도 Cs에 대한 흡착력이 뛰어난 것으로 알려져 있다(Francis and Brinkley 1976; Kim *et al.* 2007). 자연에 존재하는 운모류에 집적되어 있는 ^{137}Cs 의 연구는 Francis and Brinkley (1976)에 의하여 처음 수행되었다. Francis and Brinkley (1976)은 하천 퇴적물의 연구를 통하여

운모류의 함량이 높은 퇴적물에서 ^{137}Cs 의 함량이 상대적으로 높게 나온 것을 근거로 운모류가 ^{137}Cs 을 선택적으로 강하게 흡착한다고 제시하였다. 이 보다 후에 수행된 Kim *et al.* (2007)의 연구에서는 굵은 해저퇴적물의 다양한 시료에 대하여 광물학적 성분과 ^{137}Cs 의 농도를 분석한 결과 유기물이 적은 경우 ^{137}Cs 의 함량과 흑운모의 함량이 서로 선형관계를 보이는 것을 발견하였고 흑운모가 선택적으로 ^{137}Cs 을 흡착할 수 있음을 보여주었다.

방사성 원소 중 ^{137}Cs 은 유독성의 방사성 핵종으로 30년의 비교적 긴 반감기를 가지고 있으며, 용존 특성이 매우 높아 자연환경에서 쉽게 이동되는 특징을 지닌다(Beasley and Jennings, 1984; Maiti *et al.*, 1989; Santschi *et al.*, 1990). 또한 이 물질은 최근 국내에서도 많은 논란이 되고 있는 방사성 폐기물에서 방출되는 주요 방사성 핵종으로서 자연에 유출되었을 때 이로부터 발생할 수 있는 환경적 피해를 최소화하기 위하여 이의 거동에 대한 이해가 매우 중요하다(Sawhney, 1972; Francis and Brinkley, 1976; Kim *et al.*, 2006, 2007; Chang *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2014).

여러 광물 중에서 특히 일라이트가 Cs을 가장 강하게 고정시킨다고 알려져 있으며(Sawhney, 1970, 1972; Francis and Brinkeley, 1976; Staunton and Roubaud, 1997; Poinssot *et al.*, 1999) 흑운모의 경우 일라이트와 같은 2:1 층형의 층상구조를 가지며 운모류가 풍화되면서 모서리가 풍화되어 K 이온이 방출되며 버미클라이트와 비슷한 닳은 모

서리 자리를 형성하는 것으로 알려졌다(Sawhney, 1970, 1972). 이 흡착자리는 Cs과 크기가 비슷하여 Cs이 선택적으로 흡착이 되고 이는 다른 원소에 의하여 쉽게 탈착되지 않는다.

기존에 수행된 흑운모의 풍화에 대한 연구는 우선 야외연구에 있어서는 자연에서 관찰된 데이터를 바탕으로 하여 흑운모의 풍화과정 및 이에 의한 지구적 관점에서의 원소의 이동에 대해 연구한 것이 주였다(Blum and Erel, 1997; Murphy *et al.*, 1998). 또한 실내 실험의 경우 pH에 의한 영향이 주로 연구되었고 추가로 산소 및 미생물 등의 영향에 대한 연구도 수행되었다(Malmström *et al.* (1996) Malmström and Banwart, 1997; Murakami *et al.*, 2004; Hopf *et al.*, 2009; Sugimori *et al.*, 2009).

흑운모의 경우 풍화에 의하여 실제 자연환경에서 존재하는 다양한 변수들에 따라 버미큘라이트 뿐만 아니라 다른 점토광물이나 산화철 광물들도 형성될 수 있으므로 생성되는 광물 중에 따라 풍화되는 과정 중에 일어나는 Cs의 흡착 특성은 많이 차이가 날 수 있다. 특히 흑운모는 상대적으로 풍화에 민감하기 때문에 풍화과정 중에 Cs의 흡착변화는 매우 크다. 그럼에도 불구하고 기존의 흑운모 풍화에 따른 Cs의 흡착연구는 수행된 바가 없다. 최근에는 Kim and Kim (2015)에 의하여 풍화된 흑운모에 대하여 Cs의 흡착실험이 수행되었다. 그러나 이 연구에서는 Cs의 농도가 10^{-5} M에서만 수행되어 다양한 농도의 Cs 용액에서 Cs의 흡착 특성이 어떻게 달라지는지 추가적인 정보가 필요하다. 본 연구에서는 수용액 속 다양한 양이온의 존재, pH 및 풍화 기간의 차이가 비교적 높은 Cs 수용액에서 Cs의 흡착에 어떠한 영향을 주는지 알아보고자 하였다.

연구방법

흑운모 풍화

본 실험을 위해 사용된 흑운모는 브라질 미나스 제라이스주에서 산출된 흑운모로써, Minservice를 통해 구입하였다.

풍화 실험을 위한 시료를 만들기 위해 신선한 흑운모를 예리한 가위로 가로 세로 2 cm 크기 이하의 입자로 절단하여 증류수와 함께 믹서로 5분 정도 갈아준 뒤 동결 건조시킨 후 아게이트 모르타르로 입자를 파쇄하였다. 파쇄된 시료를 체를 이용하여

55~100 μm 크기의 입자를 선별하였고 선별한 광물 입자를 증류수와 함께 플라스틱 병에 담아 초음파 세척기에 넣어 광물 입자에 붙어 있는 미세 입자(55 μm 이하)를 분리시킨 후 피펫으로 그 상등액을 제거한 후 다시 시료를 상온에서 건조하여 사용하였다.

다양한 양이온 용액 중 풍화 특성을 알아보기 위해 1 M 농도의 KCl, CaCl₂, NaCl, MgCl₂, RbCl, CsCl 용액을 만들었다. 파쇄된 흑운모 0.2 g을 각각의 KCl, CaCl₂, NaCl, MgCl₂, RbCl, CsCl 1 몰 농도 용액 50 ml를 플라스틱 병에 넣은 뒤 0.001 M 농도의 HNO₃ 용액을 사용하여 pH 2, 4로 조절하여 40°C 온도의 오븐에서 20, 40, 60, 80, 100, 120 일간의 기간 동안 반응시켰다.

반응이 끝난 후 0.45 μm 필터로 필터링 하여 상등액과 고체 시료를 분리하였다. 풍화된 고체 시료는 필터링하는 과정에서 증류수를 부어 세척하는 방법으로 총 3차례 세척한 뒤 상온에서 건조시켰다. 건조시킨 흑운모 시료는 아게이트 모르타르를 이용하여 문쳐져 있는 광물 입자를 풀어주었다.

반응 후 광물상의 변화를 알아보기 위하여 분말 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 실시하였다. XRD분석(PHILIPS, X'pert APD)은 기초과학지원연구원 대구센터에서 CuK α X선, 가속전압 40 kV, 전류 25~30 mA, 슬릿 0.5°, 주사속도 0.02 °/sec, 주사범위 5~60° 2 θ 로 실온의 분석조건으로 분석을 실시하였다.

Cs 흡착

풍화 실험을 통해 각각 다른 기간 동안 풍화된 총 72개의 흑운모 시료는 Cs과의 흡착반응을 알아보기 위해 10^{-3} M의 CsCl 수용액 농도에서 0.001 M 농도의 HNO₃ 용액으로 pH 7로 조절하여 흡착 실험하였고 0.01 M의 NaCl용액을 배경용액으로 사용하였다. CsCl 용액에서 풍화시킨 흑운모 시료는 광물 표면에 묻어 있는 Cs를 제거하기 위해 증류수와 혼합하여 24시간 뒤, 필터링하는 과정에서 증류수를 부어 3차례 세척한 후 건조시킨 다음 흡착 실험에 사용하였다. KCl, CaCl₂, NaCl, MgCl₂, RbCl, CsCl 용액에서 풍화시킨 흑운모 시료는 시료에 대한 CsCl 수용액의 비를 0.1 g/50 ml로 하여 항온수조기에서 25°C, 80 rpm 속도로 36시간 동안 반응시켰다.

반응 후 각각의 용액을 3000 rpm의 속도로 5분 동안 원심분리 시킨 후 피펫으로 상등액을 분리시

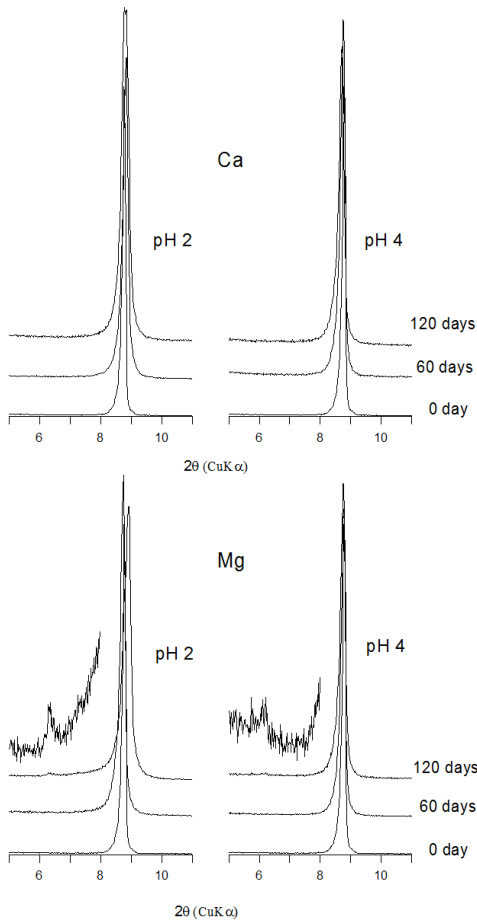


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of biotite reacted at pH 2 and pH 4 with the Ca and Mg solutions at different reaction times.

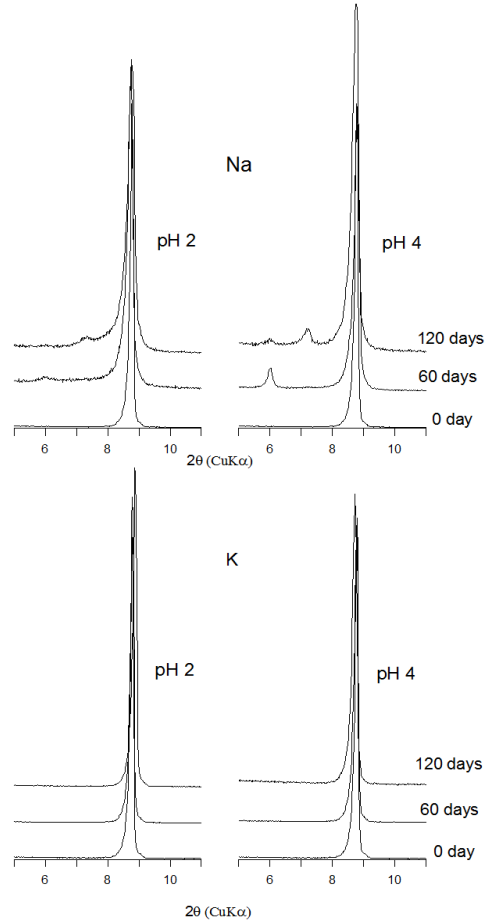


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of biotite reacted at pH 2 and pH 4 with the Na and K solutions at different reaction times.

킨 후 Cs 이온의 농도를 측정하였다. Cs 흡착 실험 후 분리된 상등액은 기초과학지원연구원 서울센터에서 ICP MS (PERKIN ELMER, ELAN 6100)을 이용하여 Cs 이온의 농도를 측정하였다.

연구 결과

XRD 분석

Fig. 1부터 3은 각각 다른 수용액과 반응한 흑운모의 XRD 피크로서 주요 변화가 일어나는 저각의 특징을 파악하기 위하여 5°에서 11°까지의 피크 패턴을 반응 전(0 day) 그리고 반응 후 6개의 시간 간격중 대표적으로 60일과 120일 후의 결과를 도시하

였다. 제시된 것과 같이 일부 풍화된 시료에서는 저각에서 약간의 변화를 보여주나 K, Ca, Cs과 Rb 수용액에서 반응시킨 흑운모의 XRD 패턴에는 눈에 띄는 변화가 나타나지 않는다. Na 수용액에서 반응시킨 시료의 경우 pH 2와 4 조건에서 모두 12 Å 또는 14 Å에서 추가적인 피크가 나타났는데 이것은 풍화에 의하여 팽윤층(expandable layer)이 형성된 것을 뜻한다. 그러나 풍화가 많이 진행되었을 것이라 판단되는 pH 2보다는 pH 4에서 이러한 저각의 피크가 좀 더 뚜렷하게 보이는 것이 특징적이었다.

Mg 수용액에서 반응시킨 시료에서는 pH 2에서 미약하게나마 14 Å의 피크만이 관찰되었다. pH 4의 경우도 pH 2의 경우보다는 미약하지만 같은 위치에 피크가 나타나 Na를 제외하고 다른 용액에

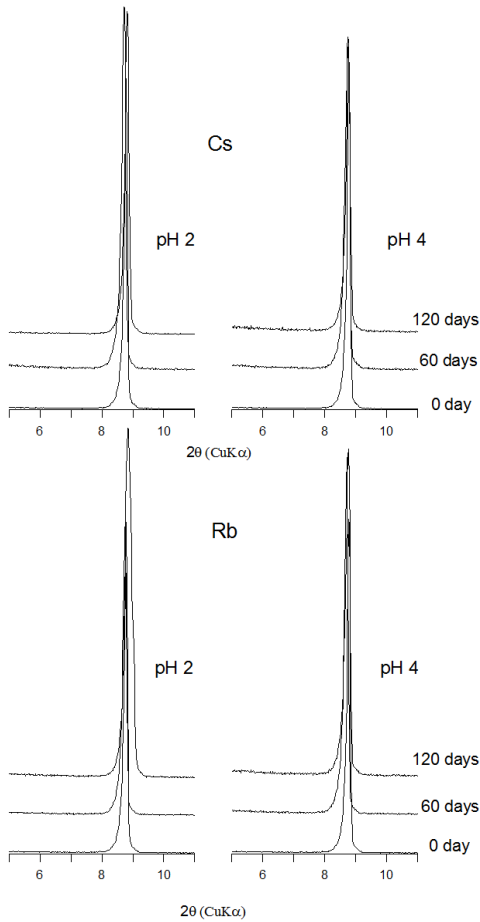


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of biotite reacted at pH 2 and pH 4 with the Rb and Cs solutions at different reaction times.

비하여 흑운모의 풍화에 상대적으로 크게 영향을 미쳤음을 보이고 있다.

추가적으로 생성된 피크 외에도 Na와 Mg 용액에서 반응시킨 시료는 XRD 피크의 너비도 다른 시료들에 비하여 증가했음을 보여준다. Ca의 경우 팽윤층은 발견되지 않았지만 피크 너비는 K, Cs, Rb 용액에 비하여 상대적으로 증가하였음을 보여주고 있다. 따라서 Ca의 경우도 흑운모의 풍화에 어느 정도 영향을 미쳤으리라 짐작할 수 있다.

Cs 흡착

Fig. 4는 양이온 종별 기간에 따른 Cs의 흡착량을 나타낸 그래프다. 흡착 실험 결과 특별하게 주

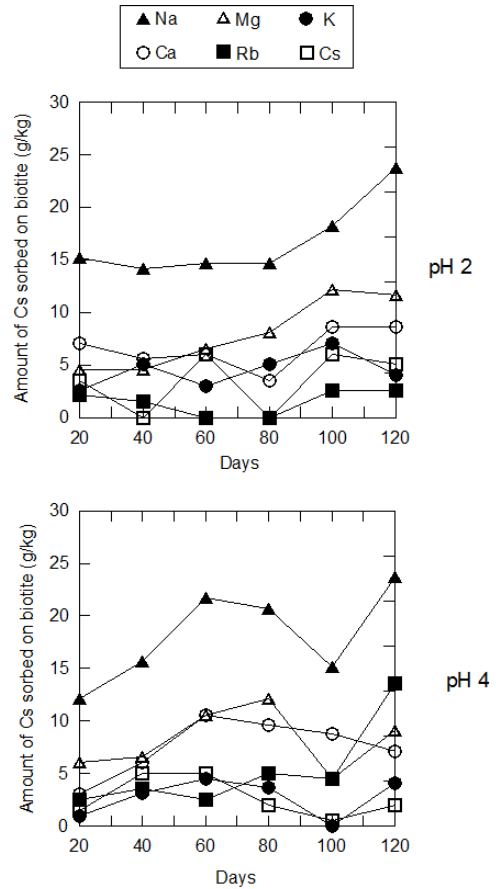


Fig. 4. The amount of Cs sorbed on the weathered biotite at the indicated weathering conditions.

목할 만한 것은 pH 2에 흡착된 양과 pH 4에 흡착된 양이 큰 차이가 없다는 것이다. 시간에 따른 흡착량의 경우 Na, Mg 등에서 일부 시간에 따라 흡착량이 증가하는 경향을 보이나 다른 양이온의 경우 시간에 따른 특별하게 눈에 띄는 경향을 발견할 수는 없었다. pH 2에서 반응시킨 흑운모에 흡착된 Cs의 양과 pH 4에서 반응시킨 흑운모에 흡착된 Cs의 양을 비교 하였을 때 큰 차이가 없는 것으로 보아 pH에 따른 Cs의 흡착량 변화는 크지 않은 것으로 판단된다.

각 양이온 수용액과 반응한 흑운모에 흡착된 Cs의 양은 pH 2의 경우 Na 용액에서 가장 높았고 다음으로 Mg 용액, 그리 Ca가 상대적으로 다른 양이온 보다 높았으며 K, Rb, Cs의 경우 큰 차이는 없었지만 대체적으로 K용액에서 미미하게 높은 흡착량을 보였다. pH 4의 경우 전체적인 경향은

pH 2와 크게 다르지 않았다. Na 용액과 반응한 흑운모에 가장 많은 Cs이 흡착되었으며 Na와 Ca가 그 다음 그리고 K, Rb, Cs의 경우 큰 차이를 보이지 않고 가장 적은 양이 흡착된 것으로 나타났다. 따라서 pH에 따라서 흡착된 Cs 양에 따른 양이온 용액 순서는 역시 크게 차이가 나지 않는 것으로 나타났다.

토 의

자연 상태에서 풍화된 흑운모의 경우 본 실험에서 Na 용액과 반응하여 풍화된 것과 같은 12 Å의 피크가 관찰되었다(Jeong and Kim, 2003). 이것은 풍화과정 중에서 K 이온이 빠져나오면서 hydrobiotite가 생성되는 것을 지시하는 것으로 알려졌다. 또한 인위적으로 흑운모의 K를 제거하고 Na이온으로 교환시키는 실험을 통해 층간에 수화된 Na 이온이 들어갈 경우 12 Å의 피크가 나타나는 것으로 알려졌다(Cho and Komarneni, 2009). 따라서 본 실험에서 보여지는 12 Å의 피크는 hydrobiotite나 또는 Na가 흑운모의 층간에 들어가서 형성된 팽윤층임을 지시하고 있다. 14 Å의 경우 Na가 층간에 있는 경우는 아니고 아마도 흑운모의 풍화과정 중에 용출된 Mg이 층간으로 들어가 버미클라이트를 형성하였을 것으로 사료된다. Na 수용액과 반응시킨 흑운모의 경우 다른 양이온 용액에서 풍화된 것보다 팽윤층의 강도가 크게 나타난다. 이는 양이온 중 Na의 경우 K와 같은 알칼리 금속으로서 성질이 비슷하지만 수화된 반경이 K보다 커서 층사이의 결합력을 K 이온보다 상대적으로 약화시켜 층간의 팽창을 쉽게 가져오는 것으로 생각되며 따라서 결과적으로 흑운모의 표면적 증가를 가져와 풍화를 촉진시킨 것으로 생각된다. 서로 다른 시간의 두 시료에서 서로 다른 피크가 관찰되는 것은 시간에 따른 영향은 아니라 판단된다. 이 두 가지의 경우가 다르게 만들어지는 이유는 추후 추가적인 연구를 해야 할 것으로 생각되나 각 시간별 풍화 광물들은 서로 다른 플라스틱 병 안에서 반응이 일어났기 때문에 약간의 구성광물의 입도, 용액의 차이 등이 이런 결과를 가져오지 않았다 생각된다. 흑운모의 경우 pH가 낮은 경우 풍화 및 용해작용이 더 활발하게 일어난다(Malmström *et al.*, 1996; Malmström and Banwart, 1997). 따라서 pH 2의 경우 pH 4의 경우와 비교하여 더 많은 풍화가 진행되었을 것으로 예상되지만 실제 XRD의 결과는 pH에 따라서

Na나 Mg의 경우 그리 뚜렷한 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 이는 아마도 낮은 pH에서 급격한 용해도 증가에 기인한 것으로 생각된다(McBride, 1994). 초기에 급격한 용해도 증가가 일어나고 따라서 pH 2인 경우 팽윤층을 만들 수 있는 작은 입자들이 pH 4의 경우보다 쉽게 용해되어 제거되기도 하고 또한 판 모서리의 증가된 용해작용으로 pH 2에서 상대적으로 K 이온의 제거 속도가 판의 용해속도에 비하여 크지 않았을 것으로 생각된다. 팽윤층의 생성만을 고려했을 때 양이온 중 Na가 수용액에서 흑운모의 풍화에 가장 큰 영향을 미쳤으며 다음으로는 Mg이 큰 영향을 준 것으로 나타났다. 피크의 너비 또한 풍화가 진행되면서 증가하게 되는데(Jeong and Kim, 2003) 팽윤층의 형성과 더불어 피크의 너비에서도 차이를 보이고 이러한 경향은 역시 Na, Mg, Ca 수용액 등에서 두드러진 것으로 보인다.

Na, Mg, Ca 수용액에 비하여 K, Rb Cs 수용액에서 반응시킨 경우 피크 너비나 팽윤층의 존재 등으로 미루어 보았을 때 주목할만한 변화는 일어나지 않은 것으로 보인다. 이것은 양이온의 크기와 관계가 있는 것으로 보인다. K의 경우 층간 내 양이온이 K이므로 층간 내 K이온의 용출을 방해하는 요인으로 작용한다. 따라서 용액에 K가 있을 경우 팽윤층의 형성과 같은 풍화작용이 일어나지 않을 것이라 예상할 수 있다. Cs의 경우 K 보다 반경이 커서 K를 쉽게 치환시키기 힘들며 일라이트나 흑운모와 같은 2:1 층상규산염광물의 낮은 모서리에 강하게 흡착할 수 있다. 따라서 모서리에 강하게 흡착된 Cs은 다른 이온들이 층간으로 들어가는 것을 방해하며 또한 층간의 K를 용출되지 못하게 하는 효과가 있을 것으로 사료된다. 따라서 Cs과 크기가 비슷한 Rb의 경우 또한 팽윤층을 생성시키는 풍화과정을 억제할 수 있을 것으로 생각된다.

이러한 풍화과정은 추후 Cs의 흡착과정과 연관시킬 수 있다. 본 연구에 사용된 Cs의 농도는 10^{-3} M로서(Sawhney, 1970, 1972; Kim and Kim, 2015) 등이 사용한 10^{-5} M 농도와는 차이가 있다. 10^{-5} M의 농도에서는 대부분의 Cs이 낮은 모서리에 강하게 흡착이 되어 이 농도에서는 다른 점토광물보다도 Cs이 2:1 층상규산염 광물에 강하게 흡착될 수 있다.

Fig. 4에서처럼 pH 2에서 반응시킨 흑운모에 흡착된 Cs의 양과 pH 4에서 반응시킨 흑운모에 흡착된 Cs의 양을 비교하였을 때 큰 차이가 없는 것

으로 보아 흡착자리의 변화가 pH의 영향을 받지 않는 것으로 나타난다. 즉 pH 2에서 흑운모의 용해도는 증가하였어도 실제 흡착될 수 있는 자리의 수는 큰 차이가 없음을 보여준다. 또한 Na 수용액과 Mg 수용액에서 반응시킨 흑운모의 Cs 흡착량을 보면 그 경향이 XRD 분석결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 흑운모의 풍화에 가장 큰 영향을 준 양이온인 Na 수용액에서 반응시킨 흑운모에서 가장 많은 Cs 흡착이 일어났고 그 다음이 Mg 수용액에서 반응시킨 흑운모에서 높게 나타났다. Na 수용액과 Mg 수용액에서 반응시킨 흑운모의 XRD 분석결과 팽윤층(expandable layer)이 형성된 경우 Cs 흡착량이 다른 양이온들 보다 높게 나타났음을 보여준다. Na의 경우 pH 2보다 pH 4에서 팽윤층(expandable layer)이 더욱 잘 형성되었으며 실제 흡착량의 경우 pH 4에서 조금 높게 나타남을 보이고 있다. 이는 앞에서 설명한 것과 같이 역설적으로 흑운모의 층의 모서리 용해가 pH 2에서 우세하게 일어나면서 팽윤층을 덜 형성시킨 것으로 해석된다. Mg 수용액에서 반응시킨 흑운모의 경우도 반응 결과 팽윤층(expandable layer)을 형성하였으며 이로 인하여 흡착량이 다른 양이온 수용액과 반응한 흑운모 보다 높은 것으로 보인다.

10^{-3} M의 Cs 농도에서 흡착실험이 진행된 본 연구의 경우 낮은 모서리층에 흡착될 양 이상의 농도이므로 이러한 경우 팽윤층에 추가적으로 이온교환 반응 등을 통하여 흡착이 된다. 따라서 팽윤층을 형성하는 경우 이 농도에서 Cs의 흡착은 훨씬 유리할 수 있다. 따라서 팽윤층의 큰 증가를 보인 Na 수용액에서 반응시킨 흑운모가 Mg 수용액에서 반응시킨 것보다 더 많은 흡착을 그리고 Mg 수용액에서 반응시킨 것이 다른 양이온 수용액에서 반응시킨 것보다도 더 많은 흡착량을 보이는 것으로 보인다. 따라서 풍화에 따른 광물의 구조변화가 흑운모의 낮은 모서리 보다 Cs 흡착에 더 큰 영향을 미친 것으로 해석할 수 있다. Cs 수용액속에서 풍화된 시료의 경우 증류수로 여러 번 세척했음에도 불구하고 Rb, K의 용액에서 반응한 흑운모와 더불어 Cs의 흡착이 거의 일어나지 않았다. Cs의 경우 낮은 모서리 자리에 강하게 흡착되는 것으로 알려져 있는데(Sawhney, 1970, 1972) 풍화과정 중 수용액속의 Cs이 강하게 흡착되었다면 세척과정 중에도 제거되지 않을 것이고 팽윤층의 형성도 없는 상태에서 추가의 Cs 흡착이 일어나지 않은 것으로 판단된다. Rb과 K의 경우도 이러한 낮은 모서리에

흡착이 되어 Cs의 흡착을 방해하거나 아니면 다른 양이온들보다 풍화를 덜 일으켜 추가적인 Cs의 흡착을 저해하였다고 판단된다. 따라서 광물의 구조 변화에 영향을 미치는 풍화되는 과정 중의 수용액속의 이온들이 Cs의 흡착에 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

결 론

서로 다른 조건의 용액에서 풍화된 흑운모의 풍화실험 결과 pH 및 수용액 속 양이온들, 그리고 반응 시간 등이 흑운모의 풍화에 중요한 역할을 하는 것을 보여주고 있다. 특히 수용액 속의 양이온이 가장 중요한 결과를 보여주고 있었는데, Na의 경우 XRD 피크의 너비 증가와 더불어 12 Å 피크와 14 Å 피크를 형성하였고 이는 hydrobiotite와 버미큘라이트의 형성에 기인한 것으로 판단된다. pH 4의 경우 pH 2보다 더 뚜렷한 팽윤층의 형성을 확인할 수 있었는데 이는 낮은 pH에서 작은 입자나 판의 모서리 등이 더 빨리 용해되어 추가적인 팽윤층의 형성을 저감시켰을 것으로 해석된다. Mg의 용액에서 풍화된 흑운모의 경우 약간의 14 Å 피크가 형성됨을 확인할 수 있었고 역시 피크의 너비 증가가 관찰되었다. Ca 용액에서 반응한 흑운모의 경우 이러한 새로운 광물형성에 따른 피크는 관찰할 수 없었지만 약간의 피크너비 증가는 관찰되었다. K, Rb, Cs 용액의 경우 추가적인 피크의 변화가 관찰되지 않았고 이는 K 이온의 용출을 막거나 아니면 Rb과 Cs 등이 낮은 모서리 흡착 등으로 추가적인 풍화를 방해하는 것으로 생각된다. 이러한 XRD 결과가 지시하는 풍화과정은 Cs의 흡착에도 매우 큰 영향을 주고 있어 풍화정도 및 팽윤층의 형성과 밀접한 관계가 있는 것을 보이고 있다. 특히 본 연구가 진행된 10^{-3} M Cs 용액의 경우 낮은 모서리의 최대가능 흡착량 이상의 농도이기 때문에 많은 Cs이 추가적으로 팽윤층에 흡착된 것으로 판단되며 팽윤층의 형성이 가장 컸던 Na 용액에서 반응한 흑운모의 경우 Cs의 흡착량이 가장 많은 것으로 나타났다. 팽윤층을 두번째로 많이 형성시킨 Mg 용액에서 반응한 흑운모가 그 다음의 흡착량을 보이고 다음으로 Ca 그리고 나머지 K, Rb, Cs의 경우 가장 낮은 흡착량을 보였다. 따라서 풍화에 따른 광물 변화계 Cs의 흡착에 중요하며 결과적으로 수용액속의 양이온의 종이 풍화된 흑운모의 Cs에 중요한 역할을 함을 보여주었다.

사 사

본 연구는 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2013R1A1A2004723).

REFERENCES

- Arnold, P.W. (1960) Nature and mode of weathering of soil potassium reserves. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 11, 285-292.
- Beasley, T.M. and Jennings, C.D. (1984) Inventories of ²⁹³, ²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs, and ⁶⁰Co in Columbia River sediments from Hanford to the Columbia River estuary. *Environmental Science & Technology*, 18, 207-212.
- Blum, J.D. and Erel, Y. (1997) Rb-Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequences: The importance of biotite weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3193-3204.
- Chang, S., Choung, S., Um, W., and Chon, C.M. (2013) Effects of weathering processes on radioactive cesium sorption with mineral characterization in Korean nuclear facility site. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 26, 209-218 (in Korean with English abstract).
- Cho, Y. and Komarneni, S. (2009) Cation exchange equilibria of cesium and strontium with K-depleted biotite and muscovite. *Applied Clay Science*, 44, 15-20.
- Francis C.W. and Brinkley, F.S. (1976) Preferential adsorption of ¹³⁷Cs to micaceous minerals in contaminated freshwater sediment. *Nature*, 260, 511-513.
- Hopf, J., Langenhorst, F., Pollock, K., Merten, D., and Kothe, E. (2009) Influence of microorganisms on biotite dissolution: An experimental approach. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 69, S2, 45-56.
- Jeong, G.Y. and Kim H.B. (2003) Mineralogy, chemistry, and formation of oxidized biotite in the weathering profile of granitic rocks. *American Mineralogist*, 88, 352-364.
- Kim, H.S., Park, W.K., Lee, H.Y., Park, J.S., and Lim, W.T. (2014) Characterization of natural zeolite for removal of radioactive nuclides. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 27, 41-51 (in Korean with English abstract).
- Kim, J.Y. and Kim, Y. (2015) Sorption of cesium on weathered biotite: The effects of cations in solution. *Catena*, 2015, 107-113.
- Kim, Y., Choo S., Kang, H.D., Kim, W., Lee, H.R., Doh, S.H., Kim, K., Yun, S.G., Kim, D.S., and Jeong, G.Y. (2006) Radiocesium reaction with illite and organic matter in marine sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 659-665.
- Kim, Y., Kim, K., Kang, H.D., Kim, W., Doh, S.H., Kim, D.S., and Kim, B.K. (2007) The accumulation of radiocesium in coarse marine sediment: Effects of mineralogy and organic matter. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1341-1350.
- Maiti, T.C., Smith, M.R., and Laul, J.C. (1989) Colloid formation study of U, Th, Ra, Pb, Po, Sr, Rb, and Cs in briny (high ionic strength) groundwaters: Analog study for waste disposal. *Nuclear Technology*, 84, 82-87.
- Malmström, M., Banwart, S., Lewenhagen, J., Duro, L., and Bruno, J. (1996) The dissolution of biotite and chlorite at 25°C in the near-neutral pH region. *Journal of Contaminant Hydrology*, 21, 201-213.
- Malmström, M. and Banwart, S. (1997) Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 2779-2799.
- McBride, M. B. (1994) *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, p406.
- Murakami, T., Ito, J.-I., Utsunomiya, S., Kasama, T., Kozai, N., and Ohnuki, T. (2004) Anoxic dissolution processes of biotite: implications for Fe behavior during Archean weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 224, 117-129.
- Murphy, S.F., Brantley, S.L., Blum, A.E., White, A.F., and Dong, H. (1998) Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: II. Rate and mechanism of biotite weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 227-243.
- Poinssot, C., Baeyens, B., and Bradbury, M.H. (1999) Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3217-3227.
- Santschi, P.H., Bollhalder, S., Zingg, S., Luck, A., and Farrenkoth, K. (1990) The self cleaning capacity of surface waters after radioactive fallout. Evidence from European waters after Chernobyl, 1986-1988. *Environmental Science & Technology*, 24, 519-527.
- Sawhney B.L. (1970) Potassium and Cesium Ion selectivity in relation to clay mineral structure. *Clays and Clay Minerals*, 18, 47-52.
- Sawhney B.L. (1972) Selectivity sorption and fixation of cations by clay minerals : A Review. *Clays and Clay Minerals*, 20, 93-100.

Sokolova, T.A., Tolpeshta, I.I., and Topunova, I.V. (2010) Biotite weathering in podzolic soil under conditions of a model field experiment. *Eurasian Soil Science*, 43, 1150-1158.

Staunton, S. and Roubaud, M. (1997) Adsorption of ¹³⁷Cs on monmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays and Clay Minerals*, 45, 251-260.

Sugimori, H., Yokoyama, T., and Murakami, T. (2009)

Kinetics of biotite dissolution and Fe behavior under low O₂ conditions and their implications for Precambrian weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 3767-3781.

Received September 3, 2015, Revised September 22, 2015, Accepted September 25, 2015, Responsibility Editor: Chul-Min Chon