

캐올리나이트의 세슘-137 및 스트론튬-90 흡착에 대한 삼중층 표면복합반응 모델링: 지하수 이온성분 및 pH의 영향

Triple-layer Surface Complexation Modeling on the Adsorption of Cs-137
and Sr-90 onto Kaolinite: Effect of Groundwater Ions and pH

정찬호 (Chan Ho Jeong)* · 박상원 (Sang Won Park)** · 김수진(Soo Jin Kim)***

*대전대학교 지질공학과

(Department of Engineering Geology, The University of Taejeon, Taejeon, 300-716, Korea)

**계명대학교 환경과학과

(Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Taegu, 704-701, Korea)

***서울대학교 지질학과

(Department of Geological Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

요약 : 광물-물 계면의 전기이중층 구조에서 이온흡착현상을 표면복합체 형성반응 (surface complexation reaction)으로 설명하는 SCM 이론은 흡착반응 현상을 이론적으로 설명하기 위한 것이다. 이 연구에서는 지하수의 주요이온인 Ca^{2+} , Na^+ , K^+ 의 농도변화 환경에서 캐올리나이트에 의한 Cs-137 및 Sr-90 흡착거동을 삼중층(Triple-layer) SCM 이론에 근거한 모델링을 통하여 이온들의 결합반응상수를 구하였다. 모델링결과는 캐올리나이트의 Cs-137, Sr-90 흡착은 삼중층구조에서 outer-sphere complex 형태로 β 면에 결합하는 방식이 잘 적용됨을 보인다. 모델링에 의해 결정된 Cs 및 Sr의 고유 결합반응상수, K_{Cs}^{int} 및 K_{Sr}^{int} 는 각각 $10^{2.10}$, $10^{2.30}$ 이며, 지하수 이온들의 $K_{K^+}^{int}$, $K_{Ca^{2+}}^{int}$, $K_{Na^+}^{int}$ 의 값은 각각 $10^{2.80}$, $10^{3.10}$, $10^{3.32}$ 으로 결정되었다. 이는 배치실험에서 보여주는 핵종의 캐올리나이트-물 계면간에서의 흡착우선성인, $Cs^+ > Sr^{2+}$ 과 지하수 이온들의 경쟁우선성인 $K^+ > Ca^{2+} > Na^+$ 과 잘 일치한다. TL-SCM 모델링결과는 지하수 이온의 농도변화 및 pH 조건에서 대체적으로 성공적이거나 pH 9 이상의 알칼리성 환경에서 Sr 흡착에 대한 배치 실험결과와는 차이를 보인다. 이는 $SrCO_3$ 로서의 침전 또는 $SrOH$ 와 같은 complex 형성과 관련된 것으로 보인다.

ABSTRACT : The adsorption of Cs-137 and Sr-90 onto kaolinite in presence of major groundwater cations (Ca^{2+} , K^+ , Na^+) with different concentrations was simulated by using triple-layer surface complexation model (TL-SCM). The site density (8.73 sites/nm^2) of kaolinite used for TL-SCM was calculated from its CEC and specific surface area. TL-SCM modeling results indicate that concentration dependence on ^{137}Cs and ^{90}Sr adsorption onto kaolinite as a function of pH is best modeled as an outer-sphere surface reaction. This suggests that Cs^+ and Sr^{2+} are adsorbed at the β -layer in kaolinite-water interface where the electrolytes, NaCl, KCl and $CaCl_2$ bind. However, TL-SCM results on Sr adsorption show a discrepancy between batch data and fitting data in alkaline condition. This may be due to precipitation of $SrCO_3$ and complexation such as $SrOH^+$. Intrinsic reaction constants of ions obtained from model fit are as follows: $K_{Cs}^{int} = 10^{2.10}$, $K_{Sr}^{int} = 10^{2.30}$, $K_{K^+}^{int} = 10^{2.80}$, $K_{Ca^{2+}}^{int} = 10^{3.10}$ and $K_{Na^+}^{int} = 10^{3.32}$. The results are in the agreement with competition order among groundwater ions ($K^+ > Ca^{2+} > Na^+$)

Na⁺) and sorption preference of nuclides (Cs-137 > Sr-90) at kaolinite-water interface showed in batch test.

서 언

광물-물 반응계에서 이온 흡착현상을 이론적으로 설명하고 예측하기 위한 표면복합 반응모델 (Surface Complexation Model)에 대한 연구는 광물 표면의 기능기 (Functional Groups)와 이온 사이에 흡착을 화학적 또는 전기적 결합에 의한 일종의 복합체 (Complex) 형성반응으로 취급한다 (Davis *et al.*, 1978; Davis and Leckie, 1979; 1980; Sposito, 1984; Kent *et al.*, 1986; Dzombak and Morel, 1987; 1990; Hayes, 1987; Hayes and Leckie, 1987; Hayes *et al.*, 1987; 1988).

광물입자의 표면은 수용성환경에서 전기적 전하를 띠게 된다. 이러한 표면전하는 이온들의 흡착거동을 지배하는 가장 중요한 요소중에 하나이다. 광물의 표면전하는 크게 두 가지 다른 요인으로부터 생겨날 수 있는 것으로 잘 알려져 있다: (1) 결정 격자 내부의 이온치환에 의한 격자전하, (2) 광물 표면이 H⁺, OH⁻와 같은 Potential Determining Ions (PDI)의 흡착에 의한 전기적 전하의 발생이다. PDI 이온을 흡착한 광물표면은 수소이온 해리 반응을 통하여 음의 전하 또는 양의 전하를 갖는 양면적인 거동 (Amphoteric Behavior)을 보여준다. 즉, 수용액내에서 산화광물이나, 격자내 치환이 거의 없는 캐올리나이트 광물의 수산기 (Hydroxyl Group)는 PDI 이온에 의해 ≡SOH₂⁺, ≡SOH⁰, ≡SO⁻ 등의 양성, 중성, 음성의 표면전하를 가지며, 표면층 주변에는 이와 반대전하를 띠는 이온들이 분포하게 되어 광물-용액 계면 (Interface)에서는 전기적 이중층 (Electrical Double Layer) 구조를 형성하게 된다. 전기이중층 구조에 의한 반대전하의 분포로 인해 입자-용액사이에 전기적 전위차가 생기게 된다.

전기이중층 구조의 개념은 고전적인 Gouy-Chapman 모델 (Gouy, 1910; Chapman, 1913)과 Stern-Grahame 모델 (Stern, 1924; Grahame,

1947)로부터 출발하여 현재에는 (1) 전기적 일정-용량 모델 (constant-capacitance model), (2) 확산이중층모델 (diffuse double layer model), (3) 삼중층모델 (Triple-layer Model), (4) 사중층모델 (four-layer model) 등이 적용되어 지고 있다 (Fig. 1). 전기적 일정-용량 모델은 높은 이온강도에서 적용되며, 결합면 전하 (coordinative surface charge)와 분리된 대응이온 전하 (dissociated counterion charge) 사이에 이중층구조를 평행한 plate capacitor로 해석한다 (Schindler and Kamber, 1968; Hohl and Stumm, 1976; Sposito, 1984; Schindler and Stumm, 1987). 확산이중층모델은 전기이중층구조를 표면층인 Stern layer와 용액내 대응이온이 분포하는 확산층 (diffuse layer)으로 구별하며, Stern Layer에는 이온들이 특이흡착 (specific adsorption)을 하며, 확산층에서는 비특이흡착성 (nonspecific adsorption) 대응이온이 분포한다 (Stumm *et al.*, 1970; Huang and Stumm, 1973; Harding and Healy, 1985; Dzombak and Morel, 1986; 1990). 삼중층모델에서는 전기이중층 구조를 α -plane, β -plane (or inner Helmholtz plane), d -plane (outer Helmholtz plane) 등 3개의 층으로 구별하며, 흡착이온종에 따라서 결합되는 방식을 inner-sphere 혹은 outer-sphere complex로 선택하여 모델링할 수 있다. 즉, 금속이온이 α -면에 결합되는 강한 화학적 흡착 (chemisorption)의 경우에는 inner-sphere complex의 형태로, 금속이온이 β -면에 약한 정전기적 결합 (electrostatic bonding)에 의한 흡착의 경우에는 Outer-sphere complex의 개념으로 흡착방식에 차이를 구별한 모델이다. 사중층모델에서는 삼중층구조의 β -plane을 세분화하여 outer-sphere complex 형태의 양이온이 음이온보다 입자표면에 더 가까이 강한 결합을 하는 것으로 구분화 하였다 (Yates, 1975; Davis and Leckie, 1979; 1980; Davis

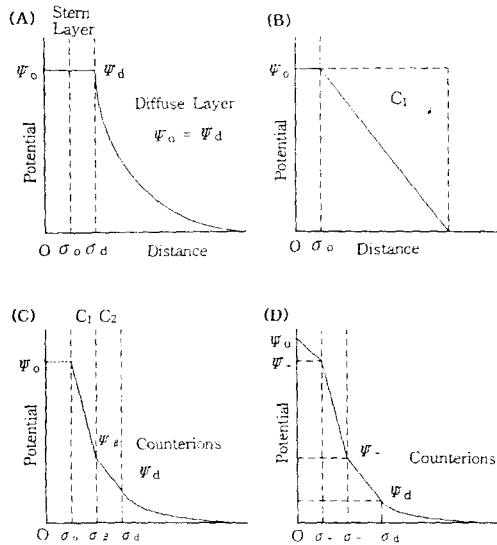


Fig. 1. Structure of surface complexation models at the solid/solution interface : (a) Diffuse-Layer Model, (b) Constant-Capacitance Model, (c) Triple-Layer Model, (d) Four-Layer Model.

et al., 1978; Westall, 1986; Hayes, 1987; Hayes *et al.*, 1987; Zachara *et al.*, 1987; Payne and Waite, 1990).

모든 SCM 모델에서 입자표면은 용해된 이온과 반응하여 표면복합체를 형성할 수 있는 기능기로 구성되어 있는 것으로 간주하며, 표면복합반응과 이온화반응은 질량작용의 법칙에 의해 설명된다. 또한 표면전하 및 표면전기전위는 표면기능기의 화학반응에서 매우 중요한 요소로 취급한다. 질량작용식에 의해 결정된 결합반응상수는 열역학 상수와 관련된 실험적 값으로 볼 수 있다.

본 연구에서는 Jeong *et al.* (1998)에 의해 이미 연구된 바 있는 캐올리나이트에 의한 ¹³⁷Cs 및 ⁹⁰Sr의 흡착에 대한 지하수의 주요 양이온인 Na⁺, K⁺, Ca²⁺의 농도변화 영향에 대한 뱃치실험결과를 삼중층-표면복합 반응모델 (triple layer-surface complexation model)을 적용하여 최적의 모델링 조건하에서 핵종 및 지하수 이온의 고유결합 반응상수를 결정하고자 하였다. 이온들의 결합반응상수

는 궁극적으로 흡착반응의 정도를 지시하므로 실험적 흡착현상을 이론적으로 뒷받침하게된다. 사용된 SCM 프로그램은 HYDRAQL (Paplis, *et al.*, 1988)이다. 캐올리나이트는 결정질암반의 단열충전 광물중 대표적인 광물로 알려져 있으며 (Jeong *et al.*, 1994a, 1995). 핵폐기물 처분장으로 부터 지하수에 의한 핵종유출시 암석권 내에서 핵종과 흡착반응을 통하여 핵종의 이동을 지연시킬 수 있는 주요 광물중 하나로 인식되어 본 연구를 위하여 선택되었다. 이 연구는 과학기술부의 방사성폐기물 기금에 의한 방사성폐기물 처분과 관련한 연구과제의 일부로 수행되었다.

흡착실험조건

SCM 모델링을 위해 이용된 흡착실험 자료는 Jeong *et al.* (1998)에 의해 실시된 결과를 이용하였다. 사용된 고령토 시료는 미국의 Ward's Natural Science Establishment Inc.으로 구입한 Georgia산 캐올리나이트이다. Jeong *et al.* (1994b)에 의해 측정된 Georgia산 캐올리나이트의 양이온교환능력 (CEC)은 11.5 meq/100g. BET-N₂ 흡착에 의한 비표면적은 7.99m²/g이다. Jeong *et al.* (1988)에 의한 뱃치실험조건은 ¹³⁷Cs 및 ⁹⁰Sr 흡착에 대한 지하수 주요 양이온들 (Na, K, Ca)의 농도변화의 영향을 알아보기 위해 NaCl, KCl 및 CaCl₂ 용액을 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ M 농도로 준비하였고, 모든 용액은 두 세트르 준비되어 10⁻⁶ M 농도의 CsCl과 SrCl₂을 배경용액으로 사용되었다. 여기에 방사성추적자로 ¹³⁷Cs 및 ⁹⁰Sr을 약 0.01 μCi/cc을 첨가하여 Spike 용액으로 만들었다. pH 조건은 점토-용액 평형상태에서 4.5±0.5, 6.0±0.5, 7.0±0.5, 9.0±0.5, 10.5±0.5로 하였고, 광물-용액 비는 0.33 g/10 ml이었다.

모델링을 위한 입력자료

반응자리밀도 (Site Density)

SCM 모델에서 반응자리밀도는 가장 중요한 입

력자료중의 하나이다. 1:1 층상광물인 캐올리나이트의 흡착자리는 알루미늄 (aluminol)과 실나놀 (silnaol)로 이루어져 있다. 따라서 캐올리나이트의 흡착자리를 고려할 때는 두 개의 흡착자리수를 함께 고려하여야 한다. Xie and Walther (1992)은 수용액상에서 캐올리나이트의 실나놀과 알루미늄의 흡착자리수 비는 용액의 pH와 반응시간에 따라서 큰 차이를 보여 준다고 하였다. 아울러 그들은 전위차 적정실험결과 캐올리나이트의 흡착자리로 이용될 수 있는 표면적이 BET-방법 등으로 측정된 표면적보다 훨씬 크다고 주장하였다. 이는 H^+ 또는 OH^- 이온들의 캐올리나이트 층상사이에 침투성이 가스상보다 큰 것에 기인한다고 해석하였다. 그러나 금번 연구에서는 Williams and Williams (1978) 등의 실험자료를 근거로 캐올리나이트의 흡착자리밀도는 $AlOH$ 와 $SiOH$ 자리에서 동일한 비율로 생성된 것으로 가정하였고, 캐올리나이트의 내부격자내 치환이 없는 이상적인 구조를 가정하였다. 즉,

$$N_s = AlOH + SiOH \quad (AlOH = SiOH) \quad (1)$$

여기서, N_s : 총흡착자리밀도
 $AlOH$: 알루미늄자리
 $SiOH$: 실라놀자리

캐올리나이트의 반응자리밀도에 대해서 Sposito (1984)는 최대 흡착자리밀도로 0.6 sites/nm^2 를 제시하였고, 전체표면적중 7.8%만이 반응할 수 있는 edge site로 가정하였다. 그러나 이 가정은 흡착실험결과와 잘 일치하지 않는 것으로 알려져 있다. Riese (1982)는 그의 실험적 바탕으로 6.0 sites/nm^2 를, Carroll-Webb and Walther (1988)는 결정학적 계산을 통하여 19.8 sites/nm^2 를 각각 캐올리나이트의 흡착자리밀도로 제시하였다. 이와같이 흡착자리 밀도는 연구자들의 접근방법에 따라서 상당한 차이를 보여준다. 본 연구에서는 Van Olphen (1963)에 의해 정의된 다음 관계식으로부터 캐올리나이트의 흡착자리밀도를 계산하였다:

$$CEC = \frac{F}{A} ([(Al, Si)-O^-] + [MO^-]) + \sigma_s^+ \quad (2)$$

여기서, F : Faraday 상수(eq/mole),
 A : 비표면적,
 $[(Al, Si)-O^-]$: 격자내 치환에 의한 영구전하
 $[MO^-]$: pH 의존성 흡착자리(mole/g),
 σ_s^+ : 확산층 (Diffuse Layer) 내 분포하는 양이온.

격자치환에 의한 영구전하는 캐올리나이트에서는 거의 무시되며, pH 의존형 흡착자리인 $[MO^-]$ 가 캐올리나이트의 주요 흡착자리로 가정하였다. 이중층구조에서 확산층 (Diffuse Layer)내 분포하는 양이온 (σ_s^+)이 양이온교환능 (CEC)에 미치는 영향은 Stern layer 에 분포하는 양이온의 영향에 비해 아주 작아 거의 무시하였다. 식 (2)의 해를 구하기 위해 Jeong *et al.* (1994b)에 의해 측정된 캐올리나이트의 CEC 11.5 meq/100g , 비표면적 $7.99 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 이용하였다. 식 (2)로부터 계산된 캐올리나이트의 총반응자리수는 8.73 sites/nm^2 이다. 이 값은 기존에 제안된 반응자리밀도의 평균치에 근접한 값이므로 SCM 모델링을 위해 타당성 있는 값으로 사용하였다. 그러나 실제 모델링을 위해서는 반응자리밀도는 벅치실험에서 적용된 조건을 반영한 흡착자리의 총물농도 $[SOH]$ 로 다시 계산하여야 한다:

$$[SOH] = \frac{a \cdot A_{sp} \cdot N_s}{N_A} \times 10^{18} \quad (\text{moles}/\ell) \quad (3)$$

여기서, a (입자/용액비) : 33g/liter ,
 A_{sp} (비표면적) : $7.99\text{m}^2/\text{g}$,
 N_s (반응자리밀도) : 8.73 sites/nm^2 ,
 N_A (Avogadro 수) : $6.022 \times 10^{23}/\text{mole}$,
 10^{18} 은 nm^2 을 m^2 로 변환하기 위한 환산값

식 (3)으로부터 계산된 총흡착자리 모랄농도는

3.822×10^{-3} mole/liter이다. 이는 벤티흡착실험 조건에서의 값이다.

표면이온화 반응상수 (Surface Protolysis Constant)

입자표면에서의 이온화반응은 용액의 pH에 따라서 표면전하를 양 또는 음의 특성을 띄게 한다. 즉, $\text{SOH}_2^+ \rightleftharpoons \text{SOH} + \text{H}^+$ 혹은 $\text{SOH} \rightleftharpoons \text{SO}^- + \text{H}^+$, 여기서 SOH_2^+ , SOH , SO^- 는 양성, 중성, 음성의 표면전하를 각각 나타낸다. 그리고 SOH에서 S는 캐올리나이트의 팔면체구조의 Al^{3+} 또는 사면체구조의 Si^{4+} 를 의미한다. 표면에서의 이온화반응을 질량작용식으로 나타내면 다음과 같다:

$$\text{SOH}_2^+ \rightleftharpoons \text{SOH} + \text{H}^+ \quad K_{a1}$$

$$K_{a1}^{\text{int}} = \frac{[\text{SOH}][\text{H}^+]}{[\text{SOH}_2^+]} \exp(-F\psi_0/RT) \quad (4)$$

$$\text{SOH} \rightleftharpoons \text{SO}^- + \text{H}^+ \quad K_{a2}$$

$$K_{a2}^{\text{int}} = \frac{[\text{SO}^-][\text{H}^+]}{[\text{SOH}]} \exp(-F\psi_0/RT) \quad (5)$$

여기서, K_{a1}^{int} 및 K_{a2}^{int} : 고유 표면이온화상수.

F : Faraday 상수.

ψ_0 : 표면전위.

R : 모랄가스상수.

T : 절대온도

캐올리나이트의 표면이온화반응은 SiOH와 AlOH와 같은 두 개의 다른 기능기로 고려하여야 한다. 본 논문에서는 캐올리나이트의 SiOH 자리에 대한 이온화반응상수를 Reise (1982)가 이중외사법(double extrapolation technique)으로 구한 값을 사용하였다. AlOH 자리에서의 표면반응상수는 Davis and Leckie (1980)에 의해 얻어진 값을 사용하였다. 이용된 표면이온화 반응상수값은 Table 1에 요약되어 있다.

Layer Capacitance

모델링에 필요한 요소들로서 Inner Layer Capacitance, C_1 와 Outer Layer Capacitance, C_2 의 값이 요구된다. C_2 값은 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 으로 일반적으로 모든 표면에서 거의 일정한 것으로 가정한다 (Davis and Leckie, 1978). C_1 값은 다른변수들이 고정된 상태에서 $80 \sim 240 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 범위의 값을 갖는다 (Zachara *et al.*, 1987). C_1 값은 모델링 마지막 단계에서 조정되어지는 값이다. 이상의 SCM 모델링에 필요한 입력자료는 Table 1에서 정리하였다.

TL-SCM 모델링 및 결과

Fig. 2는 TL-SCM 모델에서 캐올리나이트/용액 계면간에서 핵종의 흡착에 대한 모식도이다. TL-SCM 모델링을 위해서는 먼저 흡착자리 총몰수, 물-광물 비율 등을 입력하고 이온들의 결합형태인

Table 1. Parameters for surface-complexation model.

Parameters	Values	References
Surface area (m^2/g)	7.99	Jeong <i>et al.</i> (1994b)
Solids (g/liter)	33.0	Jeong <i>et al.</i> (1998)
Surface site density (sites/nm^2)	8.73	this study
Total molar concentration of adsorption sites (mole/liter)	3.822×10^{-3}	this study
Capacitances ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		
Inner layer (C_1)	80~240	Zachara (1987)
Outer layer (C_2)	20	Davis and Leckie (1978)

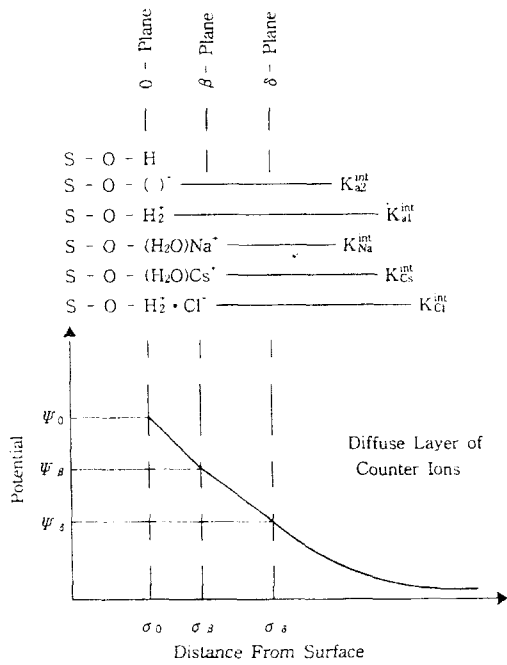


Fig. 2. Representation of kaolinite/aqueous electrolyte (NaCl) interface for Cs adsorption within TL-SCM.

Inner- or Outer-surface complex의 형태를 선택해야 한다. 그리고 표면이온화 반응식과 상수를 입력한후, 핵종 및 경쟁 양이온들의 반응식과 농도를 입력한다. 각 반응식에서 이온들의 고유 결합반응상수 (K_M^{int})를 Best-fit 조건에서 결정하여야 한다. 고유 결합반응상수가 결정되면, 최종적으로 다른 변수들이 모두 고정된 상태에서 80~240 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 범위의 C_1 값을 이용하여 Curve-fitting을 최종 마무리 한다.

본 연구에서는 Table 1에 주어진 흡착자리 총물수, 물-광물 반응비 등의 입력변수에 대한 값을 모두 이용하고 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 등의 배경이온과 ^{137}Cs , ^{90}Sr 핵종 모두를 삼중층구조에서 β -면에 Outer-sphere complex의 형태로 결합방식을 설정하였다. 특히 본 논문의 초점인 ^{137}Cs , ^{90}Sr 흡착에 배경양이온들의 이온강도 영향을 모델링하기 위해서 배경양이온 농도범위의 중간값인 10^{-2} M 의 농도에서 배경양이온 및 핵종의 고유결합반응상수

를 시행착오 (Try and Error) 방법에 의해 Best-fit 조건하에서 결정하고, 구해진 고유 결합반응 상수조건을 고정시키고 배경양이온의 10^{-1} M 및 10^{-3} M 농도에서도 ^{137}Cs , ^{90}Sr 흡착에 미치는 영향을 모사하였다. 모델링 조건은 10^{-2} M 에서의 조건과 동일하나 inner layer capacitance (C_1) 값만 배경이온의 농도에 따라서 최종적으로 조절되었다.

캐올리나이트의 흡착자리 [SOH]에서 배경이온들 (NaCl , KCl , CaCl_2)의 고유 결합반응상수는 다음식으로 구할 수가 있다 :

$$\text{SOH} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{SO}^- \text{Na}^+ + \text{H}^+ \quad K_{\text{Na}}^{\text{int}}$$

$$K_{\text{Na}}^{\text{int}} = \frac{[\text{SO}^- \text{Na}^+][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{Na}^+]} \exp(-F(\psi_0 - \psi_\beta)/RT) \quad (5)$$

$$\text{SOH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^- \quad K_{\text{Cl}}^{\text{int}}$$

$$K_{\text{Cl}}^{\text{int}} = \frac{[\text{SOH}_2^+ - \text{Cl}^-]}{[\text{SOH}][\text{Cl}^-]} \exp(F(\psi_0 - \psi_\beta)/RT) \quad (6)$$

그리고 흡착자리에서 Cs^+ 및 Sr^{2+} 의 고유 흡착반응상수 ($K_{\text{Cs}}^{\text{int}}$, $K_{\text{Sr}}^{\text{int}}$)는 다음과 같다:

$$\text{SOH} + \text{Cs}^+ \rightleftharpoons \text{SO}^- \text{Cs}^+ + \text{H}^+ \quad K_{\text{Cs}}^{\text{int}}$$

$$K_{\text{Cs}}^{\text{int}} = \frac{[\text{SO}^- \text{Cs}^+][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{Cs}^+]} \exp(-F(\psi_0 - \psi_\beta)/RT) \quad (7)$$

$$\text{SOH} + \text{Sr}^{2+} \rightleftharpoons \text{SO}^- \text{Sr}^{2+} + \text{H}^+ \quad K_{\text{Sr}}^{\text{int}}$$

$$K_{\text{Sr}}^{\text{int}} = \frac{[\text{SO}^- \text{Sr}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{SOH}][\text{Sr}^{2+}]} \exp(-F(\psi_0 - \psi_\beta)/RT) \quad (8)$$

TL-SCM을 이용하여 Outer-sphere complex 형태로 앞에서 기술된 조건하에서의 캐올리나이트/물 계면간에서 Cs^+ 및 Sr^{2+} 의 흡착에 대한 지하수 이온들의 (Ca^{2+} , K^+ , Na^+)의 농도변화의 영향을 pH함수로서 모델링한 결과는 Fig. 3과 같다. TL-SCM에 의한 모델링시 흡착에 대한 민감도는 흡착

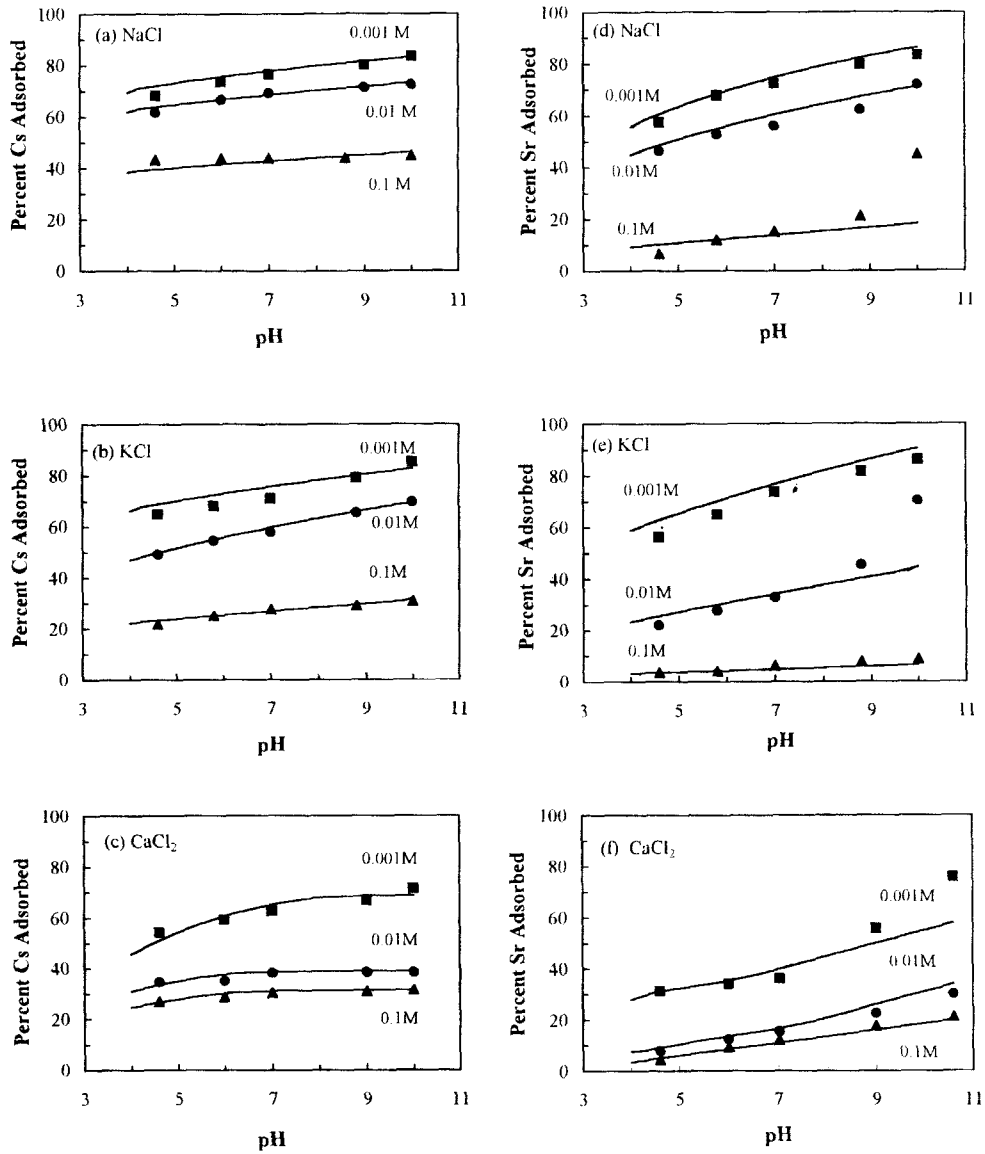


Fig. 3. SCM modeling and experimental data of Cs and Sr adsorption onto kaolinite in the presence of NaCl, KCl and CaCl₂ background electrolytes as a function of pH (circle solids, rectangular solids, and triangle solids indicate experimental data, solid lines SCM modeling results). Percent Cs (or Sr) adsorbed indicates the amounts of Cs (or Sr) adsorbed onto kaolinite from aqueous solution.

자리밀도, 복합체의 결합형태에 따라 크게 영향을 받으며, Layer capacitance는 모델링 마지막 단계에서 곡선모양에 미세한 영향을 미친다. 모델링 결과 Cs의 흡착특성은 모든 pH조건 및 이온성분

하에서 벡치실험 결과와 잘 일치한다. 그러나 Sr 흡착에 대해서는 pH 9 이하의 이온 성분하에서는 비교적 잘 일치하나 pH 9 이상의 알카리성 환경에서는 벡치 실험결과보다 낮은 흡착특성의 모델링

Table 2. Surface reactions used in adsorption modeling.

Surface Reaction	Log(K ^{int})	Sources
<u>Surface protolysis reactions</u>		
SiOH + H ⁺ = SiOH ₂ ⁺	-1.75	Riese(1982)
SiOH = SiO ⁻ + H ⁺	-6.25	Riese(1982)
AlOH + H ⁺ = AlOH ₂ ⁺	-5.70	Davis and Leckie(1978)
AlOH = AlO ⁻ + H ⁺	-11.4	Davis and Leckie(1978)
<u>Electrolyte Surface reactions</u>		
SOH + Na ⁺ = (SiO ⁻ · Na ⁺) ⁰ + H ⁺	-3.32	This Study
SOH + K ⁺ = (SiO ⁻ · K ⁺) ⁰ + H ⁺	-2.80	This Study
SOH + H ⁺ + ClO ₄ ⁻ = (SOH ₂ ⁺ · ClO ₄ ⁻) ⁰	7.90	Davis (1978)
SOH + Ca ²⁺ = (SiO ⁻ · Ca ²⁺)O + H ⁺	-3.10	This Study
<u>Outer-sphere surface reaction</u>		
SOH + Cs ⁺ = (SiO ⁻ · Cs ⁺) ⁰ + H ⁺	-2.10	This Study
SOH + Sr ²⁺ = (SiO ⁻ · Sr ²⁺) ⁺ + H ⁺	-2.30	This Study

결과를 보인다. 이는 Sr이 알칼리성 환경에서 물속에 소량 용존될 수 있는 탄산이온 (CO₃²⁻)과 함께 SrCO₃로 침전되거나 가수분해반응에 의해 Sr(OH)와 같은 형태로 complex를 형성함으로써 TL-SCM 모델로서 반영할 수 없는 메커니즘에 기인하는 것으로 해석된다.

TL-SCM 모델링의 목적은 궁극적으로 다른 변수들을 정해진 값으로 고정된 조건에서 흡착이온종의 고유 결합반응상수를 결정하고자 함이다. 모델링에 의해 결정된 Cs⁺ 및 Sr²⁺의 고유 결합반응상수, K_{Cs}^{int} 및 K_{Sr}^{int}의 값은 각각 10^{-2.10}, 10^{-2.30}이다. 이는 Cs⁺ 이온이 Sr²⁺ 이온보다 흡착성이 강하다는 사실을 의미한다. 아울러 배경양이온인 K⁺, Na⁺, Ca²⁺의 고유 결합반응상수인 K_K^{int}, K_{Ca}^{int}, K_{Na}^{int}의 값은 각각 10^{-2.80}, 10^{-3.10}, 10^{-3.32}으로 결정되었다. 이는 배치흡착실험에서 보여준 Cs⁺ 및 Sr²⁺ 흡착에 대한 지하수 이온들의 경쟁성향인 K⁺ > Ca²⁺ > Na⁺과도 잘 일치한다. 특히 지하수 이온들의 10⁻² M 농도 조건에서 결정된 고유결합 반응상수는 배경이온들의 농도변화 조건에서도 실험결과를 잘 뒷받침한다. 지하수 이온들의 농도변화는 광물-물 계면전위에 영향을 미쳐 궁극적으로는 흡착 이온종의 활동도에 영향을 미치고, 표면흡착자리에 대해 흡착되는 이온과 배경양이온인 전해질 이온의 경쟁

등으로 흡착반응에 영향을 미친다. 이상에서 설명된 핵종과 지하수 이온들의 표면반응과 고유결합반응상수는 Table 2에 요약하였다.

결 론

캐올리나이트의 흡착자리밀도는 Van Olphen에 의해 제안된 식에 의하여 캐올리나이트의 양이온교환능 및 비표면적으로부터 8.73 sites/nm²로 계산되었다. TL-SCM 모델에서 ¹³⁷Cs 및 ⁹⁰Sr 흡착 및 지하수의 주요이온들 (Ca²⁺, Na⁺, K⁺)의 표면반응은 outer-sphere 형태가 잘 적용되며, 모델링에 의해 결정된 Cs⁺ 및 Sr²⁺의 고유 결합반응상수, K_{Cs}^{int}과 K_{Sr}^{int}는 각각 10^{-2.10}, 10^{-2.30}이고, 지하수 이온들인 K⁺, Na⁺, Ca²⁺의 고유 결합반응상수인 K_K^{int}, K_{Ca}^{int}, K_{Na}^{int}은 10^{-2.80}, 10^{-3.10}, 10^{-3.32}으로 결정되었다. 이는 배치흡착실험에서 보여준 Cs⁺ 이온이 Sr²⁺ 이온보다 흡착 우위성과도 잘 일치하며, Cs⁺ 및 Sr²⁺ 흡착에 경쟁이온의 역할을 하는 지하수 이온들의 경쟁성향인 K⁺ > Ca²⁺ > Na⁺ 경쟁순서를 잘 뒷받침한다. 특히 고유결합반응상수는 일부 알칼리성 환경을 제외하고 지하수 이온들의 농도변화 10⁻¹에서 10⁻³ 조건 및 pH 변화 조건에서 잘 적용됨을 보여준다. 그러나 Sr의 흡착

에 대한 TL-SCM 모델링은 pH 9 이상의 알칼리성 환경에서는 बै치 실험결과와의 차이를 보인다. 이는 SrCO₃로서의 침전 또는 가수분해에 의한 SrOH 형태의 complex 형성과 관련된 것으로 보인다.

참 고 문 헌

- Carroll-Webb, S. A. and Walther, J. V. (1988) A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2609-2623.
- Chapman, D. L. (1913) A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.*, 6 (25), 475-481.
- Davis, J. A., James, R. O. and Leckie, J. O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface : I. Computation of electrical double-layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid and Interface Sci.*, 63, 480-499.
- Davis, J. A. and Leckie, J. O. (1979) Speciation of adsorbed ions at the oxide water interface: in *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, E. A. Jenne, ed., ACS Symposium Series 93, Washington, D. C., 299-320.
- Davis, J. A. and Leckie, J. D. (1980) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions : *J. Colloid and Interface Sci.* 74, 32-43.
- Dzombak, D. A. and morel, F. M. M. (1986) Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: Equilibrium, kinetics, and modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 112, 588-598.
- Dzombak, D. A. and morel, F. M. M. (1987) Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems. *J. Hydraul. Eng.* 113, 430-475.
- Dzombak, D. A. and morel, F. M. M. (1990) *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, John Wiley, New York.
- Gouy, G. (1910) Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys.* 9, 457-468.
- Grahame, D. C. (1947) The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* 41, 441-501.
- Harding, I. H. and Healy, T. W. (1985a) Electrical double layer properties of amphoteric polymer latex colloids. *J. Colloids Interface Sci.* 107, 382-397.
- Hayes, K. F. (1987) Equilibrium, spectroscopic, and kinetic studies of ion adsorption at the oxide/aqueous interface. Ph. D. thesis, Stanford, CA.
- Hayes, K. F. and Leckie, J. O. (1987) Modeling ionic strength effect on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid and Interface Sci.* 115, 564-572.
- Hayes, K. F., Roe, A. L., Brown, G. E., Hodgson, K. O., Leckie, J. O. and Parks, G. A., (1987) In situ X-ray absorption study of surface complexes at oxide/water interfaces : Selenium Oxyanions on α -FeOOH. *Science*, 238, 783.
- Hayes, K. F., Papeis, C. and Leckie, J. O. (1988) Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid and Interface Sci.* 78, 717-726.
- Hayes, K. F. and Leckie, J. O. (1987) Modeling ionic strength effect on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J. Colloid and Interface Sci.* 115, 564-572.

- Hohl, H. and Stumm, W. (1976) Interaction of Pb^{2+} with Hydrous γ - Al_2O_3 . *J. Colloid and Interface Sci.*, 55, 281.
- Huang, C. P. and Stumm, W. (1973) Specific adsorption of cations on hydrous γ - Al_2O_3 . *J. Colloid and Interface Sci.*, 43, 409.
- Jeong, C. H., Kim, S. J. and Kho, Y. K. (1994a) Formation of clay minerals by water-rock interaction in the fracture of gneiss. *J. of Miner. Soc. of Korea*, 7, 49-61.
- Jeong, C. H., Cho, Y. H., Park, S. W. and Kim, S. J. (1994b) ^{137}Cs and ^{90}Sr sorption of kaolinite. *J. of Miner. Soc. of Korea*, 7, 91-96.
- Jeong, C. H., Kho, Y. K., Kim, S. J. and Kim, C. S. (1995) Hydrogeochemistry and water-rock interaction in the gneiss of the Samkwang mine area. *J. of Geol. Soc. Korea*, 31, 91-105.
- Jeong, C. H., Cho, Y. H. and Hahn, P. S. (1998) Influence of Ionic strength, pH, and complex-forming anions on the adsorption of cesium-137 and strontium-90 by kaolinite. *Econ. Environ. Geol.* 31, 11-20.
- Kent, D. B., Tripathi, V. S., Ball, N. B., and Leckie, J. O. (1986) Surface-complexation modeling of radionuclide adsorption in sub-surface environments. Stanford Civil Engineering Tech. Rept. # 294, Stanford, CA; also NUREG Rept. CR-4897, SAND 86-7175(1988).
- Paplis, C., Hayes, K. F. and Leckie, J. O. (1988) A program for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface. Tech. Rept. 306, Dept. of Civil Eng., Stanford University, Stanford, CA., 77p.
- Park, S. W., and Huang, C. P. (1989) The adsorption characteristics of some heavy metal ions onto hydrous Al_2O_3 surface. *J. Colloid and Interface Sci.*, 128, 245-257.
- Payne, T. E. and Waite, T. D. (1990) Surface complexation modeling of uranium sorption data obtained by isotopic exchange techniques. *Radiochim. Acta*, in press.
- Riese, A. C. (1982) Adsorption of radium and thorium onto quartz and kaolinite: A comparison of solution/surface equilibrium models. Doctorial thesis, Colorado school of mines, Golden, Colorado, 210p.
- Schindler, P. W. and Kamber, H. R. (1968) Die acidität von silanolgruppen. *Helv. chim. Acta* 51, 1781-1786.
- Schindler, P. W. and Stumm, W. (1987) The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In: *Aquatic Surface Chemistry*, W. Stumm(ed.), John Wiley, New York, p. 83-110.
- Sposito, G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 288p.
- Stern, O. (1924) Zur theory der elektrolytischen doppelschicht. *Z. Electrochem.* 30, 508-516.
- Stumm, W., Huang, C. P. and Jenking, S. R. (1970) Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta*, 42, 123p.
- Westall, J. C. (1986) Chemical and electrostatic model for reactions at the oxide-solution interface. In: *Geochemical Processes at Mineral Surface*, J. A. Davis

- and K. F. Hayes. ACS Symp. Ser. 323. Am. Chem. Soc., Washinton, D.C., p. 54-78.
- Williams D. J. A. and Williams K. P. (1978) Electrophoresis and zeta potential of kaolinite. *J. Colloid and Interface Sci.*, 68, 492-500.
- Yates, D. E. (1975) The struture of the oxide/aqueous electrolyte interface. ph. D. dissertation, Univ. Melbourne, Melbourne, Ausyralia.
- Zachara, J. M., Girvin, D. C., Schmidt, R. I. and Resch, C. T. (1987) Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in presence of major groundwater ions. *Environ. Sci. & Techn.*, 21, 589-594.
- Xie, Z. and Walther, J. V. (1992) Incongruent dissolution and surface area of kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3357-3363.