

양이온 교환능을 갖는 K-Birnessite 콜로이드에 의한 수용성 우라늄(VI) 이온의 흡착 연구

강광철^{1,5} · 김승수³ · 백민훈³ · 권수한⁴ · 이석우^{1,2} ★

¹공주대학교 그린홈에너지기술연구소, ²공주대학교 화학과, ³한국원자력연구원,
⁴충북대학교 화학과, ⁵(주)마이크로필터
(2010. 8. 12. 접수, 2010. 12. 2. 승인)

Sorption of aqueous uranium(VI) ion onto a cation-exchangeable K-birnessite colloid

Kwang Cheol Kang^{1,5}, Seung Soo Kim³, Min Hoon Baik³, Soo Han Kwon⁴ and Seog Woo Rhee^{1,2} ★

¹Green Home Energy Technology Research Center, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

²Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

³Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-350, Korea

⁴Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 360-764, Korea

⁵Microfilter, Jinchun 365-842, Korea

(Received August 12, 2010; Accepted December 2, 2010)

요약: 양이온 교환능력을 갖는 합성 K-birnessite를 이용하여 수용성 우라늄 이온(UO_2^{2+})에 대한 흡착 거동을 조사하였다. K-birnessite는 KMnO_4 수용액과 염산을 반응시켜 합성하였으며, 합성된 K-birnessite의 구조, 비표면적 및 표면전하 등 물리화학적 특성을 규명하였다. K^+ 이온은 층상구조를 갖는 MnO_2 층간에 존재하였으며, BET 비표면적은 $38.30 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 우라늄 흡착실험 조건인 pH 5.00, 이온세기 0.010 M NaClO_4 에서 측정된 K-birnessite의 표면전하는 -1.65 C/m^2 이었다. 우라늄 이온은 K-birnessite 층간의 K^+ 와 이온교환 반응을 통하여 흡착하였으며, 분배계수는 일반적인 이온교환물질과 유사하였다. 본 연구결과는 고준위 방사성 폐기물 지하처분장으로부터 유출될 수 있는 방사성물질의 이동을 저지하는 방법으로 활용될 수 있을 것이다.

Abstract: This paper describes the sorption behaviors of aqueous uranium ions on the K-birnessite. K-birnessite was synthesized by adding a concentrated HCl to an aqueous solution of KMnO_4 . Physicochemical characteristics of the K-birnessite, such as structure, specific surface area and surface charge, were investigated. K-birnessite is a layered material and the K^+ ions exist in the interlayer of layered K-birnessite. BET specific surface area of the K-birnessite was $38.30 \text{ m}^2/\text{g}$. The surface charge of K-birnessite was -1.65 C/m^2 at pH 5.00 and ionic strength of 0.010 M NaClO_4 , at which the sorption experiments of uranium ions were carried out. Uranium ions were incorporated into the interlayer of the K-birnessite by cation-exchange reaction with K^+ ions, and the distribution coefficient is quite similar to those of common ion-exchange materials. The results might be applicable in the retardation of migration of radioactive materials from the underground disposal site of high-level radioactive waste.

Key words: K-birnessite, ion-exchange, uranium, surface charge, distribution coefficient.

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-850-8491 Fax : +82-(0)41-856-8613

E-mail : jisnrhee@kongju.ac.kr

www.kci.go.kr

1. 서 론

사용후핵연료를 포함한 고준위 방사성 폐기물은 지하 수백 미터의 지중에 매립될 것으로 예상된다. 그러나 오랜 시간이 경과한 후 지하수의 유입으로 인하여 지중에 매립된 방사성 핵종과 지하수 사이에 화학적 평형이 도달하면, 일부 방사성 물질이 지하수계에 노출될 수 있으며, 수계의 순환과정을 거쳐 자연 생태계에도 영향을 미치게 될 것이다. 따라서, 방사성 폐기물로부터 자연 생태계를 안전하게 보호하기 위해서는 반드시 방사성 폐기물을 고립시켜 처리해야 한다. 현재, 방사성 폐기물들의 처리를 위해 폐기물 자체 보호, 인공방벽 및 천연방벽의 설치와 같은 다중방벽 등의 기술들이 이용되고 있으며, 이를 통해 방사선의 위험으로부터 안전성이 확보되어야 한다.^{1,4}

국내에서는 고준위 방사성 폐기물을 결정질 암반에 처분하는 것을 기본적인 처분 개념으로 설정하고 있다. 밀폐된 용기에 포장된 폐기물은 심지층에 굴착된 수평갱도(drift), 또는 수직시추공(borehole)에 정치된다. 암반층과 포장물 사이의 빈 공간은 압축된 벤토나이트(compact bentonite)와 같은 완충재를 채워지며, 이와 같은 완충재는 다중방벽 처분 개념에 있어서 인공방벽 시스템(EBS, engineered barrier system)을 구성하는 주요 요소이다.^{2,5}

높은 수축능과 팽윤성 등으로 인하여 벤토나이트는 처분장의 완충재 및 뒷채움재료의 활용이 고려되고 있는 물질이다. 만약 방사성 핵종이 완충재 층을 통과할 경우, 이들 핵종은 암반균열을 따라 지하수의 흐름을 통해 토양층을 거쳐 최종적으로 자연 생태계로 노출될 것이다. 중금속이나 긴 반감기를 갖는 방사성 핵종 등은 생태계에 오랜 시간 동안 분해 또는 제거되지 않고 축적되기 때문에 생물체에 유해 요소가 된다. 자연 생태계의 안전성 측면에서 수용액-광물 사이의 계면에서 일어나는 미량 유해 물질의 상호작용은 매우 중요한 연구 분야이다.⁶ 이와 같은 유해 물질 중에서 반감기가 매우 긴 방사성 핵종(U-235의 경우 7.1×10^8 년)이 생태계에 노출될 경우 그 영향은 매우 오랜 기간 동안 지속될 수 있다.⁶

우라늄은 수용액의 pH, 온도, 이온세기, 산화환원 전위 등에 따라 다양한 화학종으로 존재할 수 있으며,^{7,8} 자연계에서 우라늄은 주로 U(IV)와 U(VI)로 존재한다. 대기 중 탄산농도가 높지 않은 수용액 pH 2~5 사이의 산성 영역에서는 UO_2^{2+} , $UO_2(OH)_2(aq)$, $UO_2(OH)_3^-$ 와 같이 6가(U(VI))로 존재하는 것으로 알

려져 있다.⁷ pH 5~6 사이에서는 주로 $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 와 $(UO_2)_3(OH)_5^+$ 로 존재하며, pH가 6~8 사이인 경우에는 $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ 가 주요 화학종이며, pH가 8 이상의 염기성 영역에서는 $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ 와 같은 음이온 화학종이 지배적인 것으로 나타난다.⁸

이와 같이 수용액에 존재하는 우라늄 화학종의 거동과 제거를 연구하기 위하여 처분장에서의 우라늄 거동 규명에 관한 연구, $Ti(OH)_4$ 및 $Fe(OH)_3$ 을 흡착제로 이용한 흡착 연구, 합성수지를 이용한 흡착 연구가 수행된 바 있다.^{9,11}

일반적으로 사용되는 무기물질 흡착제는 점토광물이며, 처분장에서도 천연에 존재하는 점토광물의 사용을 고려하고 있다. 하지만, 인위적으로 물질에 요구되는 특성을 부여할 수 있기 때문에 birnessite와 같은 합성 무기물질 흡착제의 연구가 매우 활발히 진행되어 왔다. Birnessite 광물은 층상구조를 이루고 있는 망가니즈산화물을 포함하는 물질이며, 합성 birnessite는 $R_yMnO_2 \cdot xH_2O$ ($y = 0.2 \sim 0.7$, $x = 0.4 \sim 0.8$)의 화학식을 갖는 망가니즈 화합물이다.¹² 이 화학식에서 R는 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 전이금속으로 이온교환성 이온과 비이온교환성 이온으로 구별될 수 있다. Birnessite는 합성방법에 따라 다양한 구조와 독특한 물리화학적 특성을 지니고 있다. 이와 같은 특성으로 인하여 최근 십여 년간 birnessite를 비롯한 망가니즈 화합물을 기반으로 리튬이차전지의 전극물질, 전기기록 출력표시장치, 전기촉매 및 흡착제 등의 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹³⁻¹⁶

본 연구에서는 다양한 구조를 갖는 기능성 전이금속 산화물 중 층상구조를 갖는 K-birnessite 화합물을 합성하여, 이의 특성 규명과 수용성 우라늄 이온과의 흡착 반응을 고찰함으로써 K-birnessite가 흡착제로서의 활용성 및 응용성을 확인하였다. 흡착실험 결과를 바탕으로 우라늄 이온에 대한 분배계수(K_d)를 계산하여 다른 흡착제의 결과와 비교분석하였다. 따라서 본 연구의 결과는 지하처분장에 매립된 고준위 방사성 폐기물에 포함될 수 있는 우라늄 핵종의 지하수계 또는 토양과의 계면에서 일어나는 방사성물질의 화학적 상호작용에 대한 정보를 제공해 줄 것이다.

2. 실험

2.1. 시약 및 K-birnessite의 합성

본 실험에 사용된 시약인 NaOH, HNO₃, HCl, KMnO₄, $(UO_2(NO_3)_2) \cdot 6H_2O$, HClO₄, NaClO₄ 등은 모

두 시약급(reagent grade)이며, Sigma-Aldrich사 (St. Louis, MO, USA)로부터 공급받아 추가적인 정제없이 사용하였다. K-birnessite는 산성 용액에서 환원방법으로 합성하였다.¹³ 15.81 g (0.1 mol)의 과망가니즈산포타슘(KMnO₄)을 250 mL의 증류수에 완전히 녹인 후, 얻어진 용액을 가열판에서 끓을 때까지 가열하였다. 용액이 끓기 시작하면 25 mL의 30% 염산 용액(또는 8.2 M HCl 용액)을 분당 2.5 mL의 속도로 주입하였다. 염산 용액을 모두 주입한 후 가열판에서 30분 동안 혼합물을 교반하면서 반응을 완결시켰다. 반응이 종료된 혼합물은 실온에서 2시간 동안 방치한 후, 생성된 갈색 침전물을 여과하였으며, 증류수로 5회 세척하고, 60 °C에서 24시간 동안 건조하였다.

2.2. K-birnessite의 구조 및 표면 특성 분석

분말 XRD 분석은 XDS 2000(Scintag Inc, Switzerland) 장치를 사용하여 분석하였다. Cu K α 선을 이용하여 4.0 kV와 35 mA의 전력으로 측정하였으며, 단색화 장치는 흑연을 사용하였으며, 필터는 Ni 금속을 사용하였다. 슬릿은 1 mm 크기의 분산슬릿과 0.2 mm 크기의 반사슬릿을 사용하였다. 2 θ 의 범위 10–60°에서 주사속도는 0.05 deg/sec로 측정하였다.

비표면적 측정은 ASAP2020 (Micromeritics Instrument Co., GA, USA) 장치를 사용하여 분석하였다. 시료를 77 K에서 탈기 시킨 후, 질소 기체를 흡착·탈착하여 비표면적, 기공구조, 기공면적 등을 측정하였다.

2.3. 표면전하 측정

0.1 g의 K-birnessite를 150 mL 비커에 넣은 후, 100 mL의 0.1 M NaClO₄ 용액을 넣고 1.0 M HClO₄ 용액을 첨가하여 pH 2.5 이하가 되도록 적정하였다. 산 용액을 첨가하여 1시간 동안 교반시킨 후 30분 동안 방치하여 pH를 측정하였다. 또한, 1.0 M NaOH를 20 μ L씩 첨가하면서 pH가 10 이상이 될 때까지 평형상태의 기전력(electromotive force)을 측정하였다.

0.1 g의 K-birnessite를 150 mL 비커에 넣은 후, 이온세기 조절을 위하여 100 mL의 0.01 M NaClO₄ 용액을 넣어 바탕용액을 제조하였다. 산 용액을 첨가하지 않은 상태에서 1시간 동안 교반시킨 후, 0.22 μ m 주사기필터로 고체와 액체를 분리하였다. 여과된 용액에 1.0 M HClO₄ 용액을 첨가하여 pH 2.5 이하가 되도록 하였다. 1.0 M NaOH를 20 μ L씩 첨가하면서 pH가 10 이상이 될 때까지 평형상태의 기전력을 측정하였다.

2.4. K-birnessite에 의한 우라늄(VI) 이온의 흡착 능력 측정

공기 중에 존재하는 산소의 영향을 제거하기 위하여 모든 우라늄 흡착실험은 비활성 기체(N₂)로 채워진 글러브 박스(glove box)에서 실시하였다. 우라늄 수용액은 10⁻² M의 저장용액(stock solution)으로 제조하였으며, 각 실험에 사용 시에는 탈이온수를 이용하여 희석한 후 사용하였다. 각 실험에서 0.02 g의 K-birnessite를 30 mL 폴리에틸렌 용기에 넣고, 0.010 M NaClO₄ 용액 20 mL를 넣고, 우라늄의 농도를 10⁻⁶~10⁻³ M로 유지한 후 pH 5.0 \pm 0.2로 조절하였다. 이 용액을 25 °C의 진탕배양기(shaking incubator)에 넣고, 50 rpm의 속도로 흔들어 주며, 일정 간격으로 pH를 측정하며 9일 동안 흡착 반응을 진행시켰다. 반응이 종결된 후, 0.22- μ m 주사기필터로 여과하여 여과액을 얻었다. 여과액을 ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectrometer; ELAN6100DRC, Perkin Elmer, USA)로 분석하여 K-birnessite에 대한 흡착량 및 분배계수(K_d: mL/g)를 계산하였다. 분배계수는 다음과 같이 정의된다.^{17,18}

$$K_d = \frac{[U]_{\text{solid}}}{[U]_{\text{sol'n}}} = \frac{([U]_{\text{sol'n}}^0 - [U]_{\text{sol'n}})}{[U]_{\text{sol'n}}} \times \frac{M}{[C]}$$

여기서 K_d는 흡착분배계수(mL/g), [U]_{sol'n}는 수용액에서의 우라늄 이온의 농도(mol/L), [U]_{solid}는 고체 흡착제에 흡착된 우라늄 이온의 농도(mol/g), [C]는 용액의 단위 부피당 존재하는 고체의 농도(mg/L), [U]_{sol'n}⁰는 우라늄 이온의 초기농도(mol/L), M은 L/mg을 mL/g으로 전환하는 단위 환산 인자(= 10⁶)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 층상 구조를 갖는 합성 K-birnessite

과망가니즈산포타슘 존재 하에 염산을 환원제로 사용하여 합성된 K-birnessite는 우전하로 하전된 망가니즈 산화물 층으로 이루어져 있으며, 층간에 양이온 및 물분자가 존재한다. XRD 분석에서 2 θ = 12.5° (7.2 Å), 25.0° (3.6 Å), 37.0° (2.4 Å)와 66.0° (1.4 Å)에서 피크가 나타났다. 이는 합성된 K-birnessite가 층상 구조로 이루어져 있음을 의미하며, 결정도가 높은 결정질 형태도 합성되었음을 의미한다.^{19,21}

3.2. K-birnessite의 기체 흡착 특성

합성된 K-birnessite의 비표면적과 기공부피, 그리고

기공면적을 비표면적 측정 장치를 이용하여 77K에서 탈기시켜 상대압력(p/p_0)에 따른 질소의 흡착·탈착과정을 거쳐 측정하였다. 다른 분말 흡착제에 비해 비표면적이 크지는 않으나, 흡착 형태를 분류하면 가역적인 Type III 등온선의 형태를 취하고 있으며, 이는 Type II와는 달리 전 상대압력(p/p_0) 영역에서 등온선이 옴직한 형태를 취하고 있다. 이러한 형태의 등온선은 다분자층 흡착의 한 형태로 일반적이지는 않지만, 흡착제와 흡착물질 사이의 인력이 흡착에 중요한 역할을 하는 형태이다.²² 또한 상대압력(p/p_0)이 0.4 이상에서 이력현상의 발생으로 대기공이 형성되었음을 알 수 있다.

3.3. K-birnessite 콜로이드의 표면전하

결정성 고체 표면에서의 전하는 표면전하(surface charge)와 구조 내 특성에 의한 전하(structural charge)로 각각 고체의 표면 성질이 결정된다.^{23,24} 따라서 본 연구에서 합성된 K-birnessite를 수용액에 분산시켜 이와 같은 특성을 고찰하였다. Fig. 1에 합성된 K-birnessite의 pH 변화에 따른 양이온(H^+)의 흡착량(total proton concentration in system)을 나타내었다. 각각의 그래프는 시료의 흡착량에 대한 대조군 값의 차이를 구하여 나타내었다. 실험 결과, pH 범위에 상관없이 이온세기가 증가함에 따라 H^+ 이온의 흡착량이 감소하였다. 이것은 표면 근처에서 Na^+ 이온 농도 증가에 따라 Na^+ 이온과 H^+ 이온이 이온교환 반응을 일으켜 표면의 H^+ 농도가 줄어들기 때문이다.²⁴

비연속적 역적정값에서 일반적인 표면전하(σ_H)는

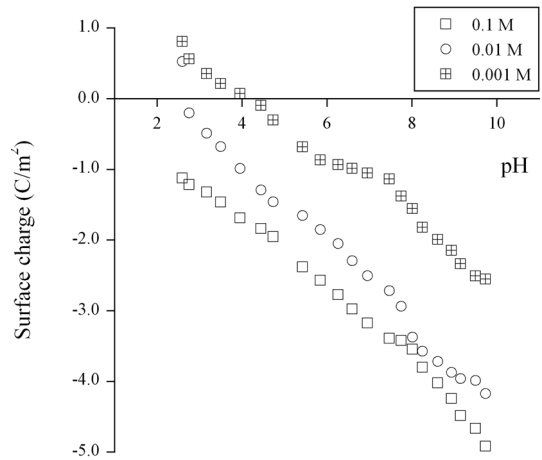


Fig. 2. Surface charge distribution of K-birnessite as a function of pH at 25 °C. 0.1 g K-birnessite/100 mL solution. Ionic strength: indicated in the plot.

다음식과 같이 표현된다.

$$\sigma_H = \frac{F}{A} \Delta[H^+]$$

여기서 F는 Faraday 상수(96,480 C/mol), A는 비표면적이다.²⁴ K-birnessite의 비표면적을 위의 식에 적용하여 이온세기와 pH 변화에 따른 표면전하를 구하였다(Fig. 2). Fig. 2에서는 합성된 K-birnessite의 영전하점(PZC, point of zero net charge)을 나타낸 것으로 pH 5이상의 영역에서는 이온세기와는 관계없이 표면전하 값은 모두 음의 값을 나타내었다. 따라서 합성된 K-birnessite는 이온세기가 증가할수록 불안정한 표면을 갖게 되며, pH 5 이상에서 양이온을 흡착할 수 있는 표면 상태로 존재할 것이다.

3.4. K-birnessite 콜로이드에 의한 우라늄 이온의 흡착 거동

Fig. 3에서는 K-birnessite와 농도별 우라늄 수용액의 반응 시 시간에 따른 우라늄 이온의 흡착농도 변화를 나타내었다. 실험 결과, 실험 조건에서 9일이 경과된 후 초기 농도의 99% 이상 흡착하였다. 이것의 분배계수를 계산하면 우라늄 농도가 고농도인 292 mg/L일 경우 약 1.3×10^4 mL/g 값을 가지며, 저농도인 0.192 mg/L일 경우 48시간 이내에 거의 흡착이 완결되며 1.3×10^7 mL/g의 값을 가짐을 알 수 있었다. 이는 벤토나이트를 이용하여 수행한 흡착실험의 결과인 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^7$ mL/g의 분배계수 유사한 결과이며,²⁵ 화강암으로 우라늄흡착 실험을 실시한 결과⁸인

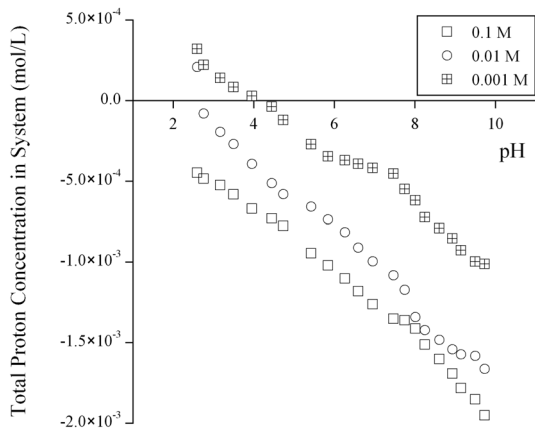


Fig. 1. Effect of pH and ionic strength on the concentration of the total protons added to the system of the K-birnessite at 25 °C. 0.1 g K-birnessite/100 mL solution. Ionic strength: indicated in the plot.

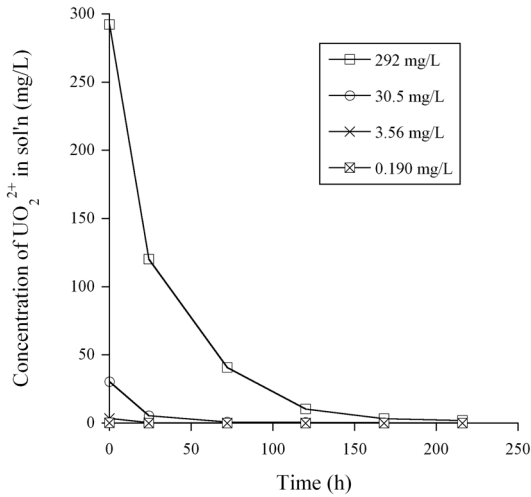


Fig. 3. Sorption behavior of the U(VI) ions on the K-birnessite as a function of time at 25 °C. 0.02 g K-birnessite/20 mL solution. Initial concentration of U(VI) ion: indicated in the plot.

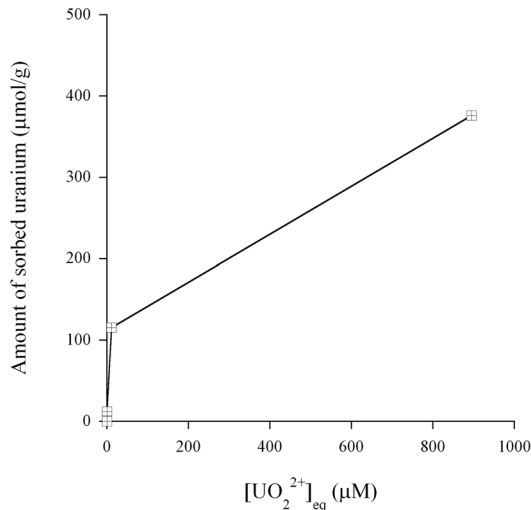


Fig. 4. Sorption Isotherm of U(VI) ions on the K-birnessite at 25 °C. K-birnessite: 0.02 g.

1.0-2.0 × 10² mL/g보다 큰 분배계수를 나타낸다. 일본 산 벤토나이트에 의한 우라늄흡착의 경우 pH의 증가와 우라늄의 농도가 커질수록 상대적 흡착량은 감소하는 결과가 연구된 바가 있으며,²⁶ 본 실험결과에서도 우라늄의 농도가 증가 할수록 흡착되는 양은 증가하지만 초기 농도에 대한 상대적 흡착률(%)은 감소하는 경향을 알 수 있었다. 흡착 결과들을 바탕으로 Fig. 4에 25 °C에서의 K-birnessite에 의한 우라늄 이온

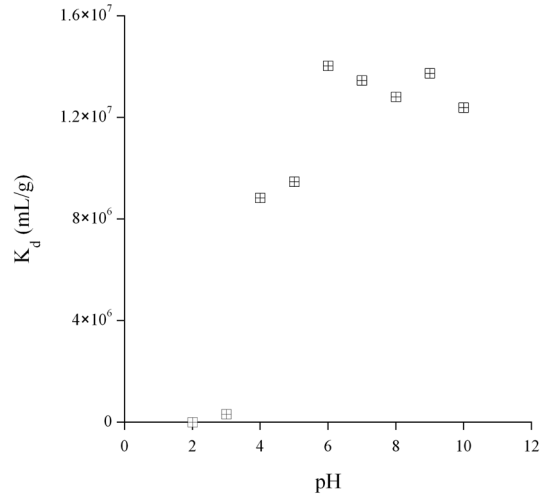


Fig. 5. The distribution coefficient (K_d) of the U(VI) ions sorbed on the K-birnessite as a function of pH. 0.02 g K-birnessite/20 mL solution. Initial concentration of U(VI) ion: 1.14×10^{-5} M.

의 흡착등온선을 나타내었다.

K-birnessite에 대한 우라늄의 분배계수를 용액의 pH를 변화시키며 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. pH가 증가함에 따라 분배계수는 증가하다가 중성 영역인 pH 6.0 근처에서 최대값인 1.4×10^7 mL/g의 값을 가진 후, 염기성 영역에서도 pH가 증가함에 따라 거의 일정한 값을 보여준다. 이것은 백²⁵ 등의 연구결과와 비슷한 결과로서, 일반적인 광물과 벤토나이트보다 K-birnessite의 분배계수가 매우 큰 것을 알 수 있다. 일반적인 스멕타이트(smectite)에 대한 우라늄 흡착의 모델링 및 분광학적 연구결과들에 의하면 이와 같은 현상은 고정 표면전하점(fixed charge sites)의 이온교환 반응과 모서리 수산화점(edge hydroxyl sites)의 착물형성 반응(complexation)에 기인한 것으로 알려져 있다.^{25,27-30}

4. 결 론

본 연구에서 염산용액을 이용한 환원반응으로 K-birnessite를 합성하였다. 합성된 K-birnessite에서 망가니즈 산화물은 층상구조를 형성하며, K⁺ 이온은 K-birnessite 층간에 삽입되어 다른 이온과 이온교환이 가능함을 확인하였다. 수용액에 분산된 K-birnessite 콜로이드의 표면 적정 결과 흡착실험 조건에서 음전하를 띠고 있어 양이온을 흡착하기에 유리함을 알 수

있었다. 또한, 수용액에서 우라늄 이온에 대한 흡착 실험 결과 1.3×10^4 mL/g로 큰 분배계수값을 가지며, 9일이 경과된 후 수용액에 존재하는 99% 이상의 우라늄 이온이 흡착되어 제거되었다. 본 실험결과를 통해 K-birnessite의 수용액 중 우라늄의 흡착능력을 확인하였으며, 벤토나이트와 유사한 흡착능력을 갖는 K-birnessite는 우라늄을 포함하는 폐기물의 처리에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업(2009-0093825)과 원자력연구개발사업의 지원을 받아 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 한필수 외, “고준위폐기물 처분기술 개발 : 지하 핵 중 거동 규명 연구”, KAERI/RR-2326/2002, pp. 74-98, 한국원자력연구소 (2002).
2. J. H. Rees, *J. Nucl. Mater.*, **130**(3), 336-345(1985).
3. R. Koester and G. Rudolph, *Nucl. Technol.*, **96**(2), 192-201(1991).
4. U. R. Berner, *Waste Management*, **12**(2-3), 201-219(1992).
5. W.-J. Cho, J.-O. Lee, P.-S. Hahn and K.-S. Chun, *Nucl. Technol.*, **116**(1), 115-126(1996).
6. S. K. Sahoo, *Indian J. Phys.*, **83**(6), 787-797(2009).
7. S. Takeda, S. Shima, H. Kimura and H. Matuaurt, “The aqueous solubility and speciation analysis for uranium, neptunium and selenium by the geochemical code (EQ3/6)”, JAERI-Research 95-069, 일본원자력연구소 (1995).
8. M.-H. Baik, W.-J. Cho and P.-S. Hahn, *J. Kor. Radioactive Waste Soc.*, **2**(2), 135-143(2004).
9. J.-H. Kim and W.-H. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **34**(7), 917-921(1996).
10. S. S. Kim, K. C. Kang, J. S. Kim, E. C. Jung and M. H. Baik, *Anal. Sci. Technol.* **21**(2), 143-147(2008).
11. J.-T. Kim, *Anal. Sci. Technol.*, **22**(1), 92-100(2009).
12. Q. Feng, H. Kanoh and K. Ooi, *J. Mater. Chem.*, **9**(2), 319-333(1999).
13. S. Ching, D. J. Petrovay, M. L. Jorgensen and S. L. Suib, *Inorg. Chem.*, **36**(5), 883-890(1997).
14. S. Cheng, *Catal. Today*, **49**(1-3), 303-312(1999).
15. M. Bodé, C. Cachet, S. Bach, J.-P. Pereira-Ramos, J. C. Ginoux and L. T. Yu, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(3), 792-801(1997).
16. G. V. Novikov, L. N. Kulikova, O. Yu. Bogdanova, G. I. Sychkova, O. M. Dara and I. G. Lugovskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **54**(2), 180-190(2009).
17. Q. Feng, K. Yanagisawa and N. Yamasaki, *J. Mat. Sci. Lett.*, **16**(2), 110-112(1997).
18. M.-H. Baik and P.-S. Hahn, *J. Kor. Nucl. Soc.*, **33**(3), 261-269(2001).
19. A. Nasser, G. Sposito and M. A. Cheney, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **163**(2-3), 117-123 (2000).
20. R. M. Mckenzie, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**(11), 1855-1857(1979).
21. W.-F. Tan, S.-J. Lu, F. Liu, X.-H. Feng, J.-Z. He and L. K. Koopal, *Soil Sci.*, **173**(4), 277-286(2008).
22. C. L. Peacock and D. M. Sherman, *Chem. Geol.*, **238**(1), 94-106(2007).
23. S. Mustafa, M. I. Zaman and S. Khan, *J. Colloid Interf. Sci.*, **301**(2), 370-375(2006).
24. 박종훈, 충남대학교 석사학위논문. 2005.
25. M.-H. Baik and W.-J. Cho, *J. Kor. Radioactive Waste Soc.*, **4**(3), 235-243(2006).
26. M.-S. Song, S.-M. Koh and W.-S. Kim, *J. Miner. Soc. Kor.*, **18**(3), 183-194(2005).
27. G. D. Turner, J. M. Zachara, J. P. Mckinley and S. C. Smith, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**(18), 3399-3414 (1996).
28. S. P. Hyun, Y. H. Cho, P. S. Hahn and S. J. Kim, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **250**(1), 55-62(2001).
29. C. Henning, T. Reich, R. Dähn and A. M. Scheidegger, *Radiochim. Acta*, **90**(9-11), 653-657(2002).
30. C. J. Chisholm-Brause, J. M. Berg, K. M. Little, R. A. Matzner and D. E. Morris, *J. Colloid Interf. Sci.*, **277**(2), 366-382(2004).