

## 개질 점토와 인산염계 화합물을 이용한 토양 내 방사성 핵종(Co, Sr)의 고정화

강경찬<sup>1</sup> · 신원식<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>한국생산기술연구원 해양플랜트기자재R&D센터

<sup>2</sup>경북대학교 건설환경에너지공학부

## Immobilization of Radionuclides (Co, Sr) in Soil using Pillared Clays and Phosphate-based Compounds

Kyungchan Kang<sup>1</sup> · Won Sik Shin<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Offshore Plant Resources R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology, 16, Mieumsandan 5-Ro 41Beon-Gil, Gangseo-Gu, Busan 46744, Republic of Korea

<sup>2</sup>School of Architecture, Civil, Environmental and Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

### ABSTRACT

Methods that induce the transformation of heavy metals into less soluble forms provide an important strategy for stabilizing heavy metals in soil and reducing their leaching potential. Immobilization of heavy metals in contaminated soils involves adding appropriate immobilizing agents to reduce the solubility and mobility of heavy metals, thereby preventing their leaching and diffusion. In this study, based on previous research, we evaluated the immobilization characteristics of cobalt and strontium by examining factors such as the injection amount, reaction time, and mixture of immobilizing agents, including Mn-PILC, Fe-PILC, fish bones, and diammonium phosphate (DAP) fertilizer. All immobilizing agents used in the experiment were found to partially immobilize cobalt and strontium based on their adsorption properties. The immobilization of cobalt and strontium by Mn-PILC and Fe-PILC occurred relatively quickly (within 2 days) and showed a continuous decrease over a period of 30 days. Generally phosphate-based compounds took a longer immobilization time than PILC. The evaluation of immobilization using a mixture of modified clay and phosphate showed that the mixture of modified clay and DAP resulted in the lowest leaching rates of cobalt (below 10%) and strontium (below 20%) according to the TCLP test. The results suggest that it can be utilized in the development of immobilizing agents for the stable immobilization of cobalt and strontium in soil environments.

**Key words :** Immobilization, Cobalt, Strontium, PILC, Fishbone

### 1. 서 론

일반적으로 원자력발전소와 병원 및 연구소의 운영 중에 방사성 물질에 의해 오염된 폐기물이 발생하는데, 여러 가지 요인에 의한 부적절한 관리, 사고 등의 요인으로 주변 환경으로 유출되어 토양이나 지하수가 방사성 핵종으로 오염될 수 있다. 실제 사례로 1986년 체르노빌(Chernobyl)

원자력 발전소 폭발 사고, 2005년 아르헨티나 에제이자(Ezeiza) 방사성 폐기물 처분장 사고, 2011년 일본 후쿠시마 원자력발전소 폭발 사고 등이 있는데, 주변 환경으로 유출된 방사성 핵종이 토양 뿐만 아니라 담수원을 오염시켜 심각한 피해를 발생시켰다. 일반적인 오염 토양 복원기술은 적용되는 원리에 따라서 크게 물리화학적 복원기술과 생물학적 복원기술로 나눌 수 있다. 물리화학적 복원기술은 오염물질이 가지는 물리화학적 특성을 이용하여 용해성과 이동성을 낮추어 주변 환경으로의 유출을 감소시키거나, 토양 내에서 추출, 분리, 제거시켜 복원하는 것이다. 생물학적 복원기술의 경우 토착 미생물이나 새로 주입한 미생물 종들을 이용하여 오염물질을 생분해시켜 독성을 감소시키거나 제거하는 원리를 이용하는 방법이다. 하지만, 중금속

주저자: 강경찬, 한국생산기술연구원

\*교신저자: 신원식, 경북대학교, 교수

E-mail: wshin@knu.ac.kr

Received : 2024. 11. 29 Reviewed : 2024. 12. 15

Accepted : 2024. 12. 26 Discussion until : 2025. 02. 28

과 같은 무기 오염물질의 제거에는 효과적이지 못하고, 복원에 비교적 많은 시간이 소요되며, 오염물질의 생분해 단계에서 발생하는 중간 산물의 독성 평가가 지속적으로 이루어져야 한다는 단점이 있다. 그러므로 방사성 핵종과 같은 무기 오염물질의 처리에 있어서는 물리화학적 복원기술이 각광받고 있다. 대표적인 물리화학적 복원기술로는 굴착(excavation), 토양세척(soil washing), 토양세정(soil flushing), 고형화/안정화(solidification/stabilization), 열탈착(thermal desorption), 토양증기추출법(soil vapour extraction), 전기동력학(electrokinetics) 등이 있다. 이처럼 많은 기술들이 연구되고 개발되고 있지만, 오염 토양 복원에 대한 유일한 해법은 없다. 그러므로 오염 물질의 특성, 환경 조건, 복원 현장 조건에 가장 적합한 기술을 선택, 또는 조합하여 적용해야 이질성이 매우 높은 토양환경에 적합한 복원 기술을 찾을 수 있다.

토양 내 중금속의 용출 특성은 토양 기질의 함수율, pH, 점토질 함량, 유리질 철망간 산화물, 투수율 등에 의존하게 된다. 중금속의 종류와 이동성(mobility)은 중금속에 의해 오염된 토양의 복원을 실시하고자 할 때 중요하게 고려되는데, 중금속의 용해도(solubility)가 낮은 형태로 변화를 유도하는 방법이 토양 내 중금속의 안정화와 용출 감소에 중요한 대안이 되고 있다. 중금속으로 오염된 토양에 대한 고정화(immobilization)의 개념은 오염토양에 적절한 고정화제를 첨가해 토양 내 중금속의 용해도(solubility)와 이동성(mobility)을 낮춰 용출, 확산되지 않도록 고착화시키는 것이다. 최근 중금속 오염 토양의 고정화제로서 apatite, clay, biosorbent 등의 이용가능성이 활발히 연구되고 적용되어 기술로서 개발되고 있다.

무기물질 중 하나인 점토(clay)는 이온교환성 물질로서 양이온에 대한 흡착능과 이온 교환성, 흡수성이 크고 표면적이 넓어 중금속을 효과적으로 처리 할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 실제로 montmorillonite, smectite, kaolinite 등에 대한 중금속 흡착 연구가 선행되었다(Dzombak and Hudson, 1995; Dyer and Chow, 1999; Kraepiel et al., 1999; Tsai et al., 2001; Bhattacharyya and Gupta, 2008). Vengris (2001)은 점토의 표면을 산, 염기, 양이온 계면활성제 등을 이용한 화학적인 방법으로 개질(modification)할 수 있으며, 이를 통해 점토의 흡착용량을 개선시킬 수 있다고 하였고, James and Stahl(1991)은 manganese oxide와 iron oxide 등의 표면 전하가 큰 금속 산화물로 개질된 점토(Pillared Clay, PILC)는 일반 점토보다 더 큰 표면 전하를 가지게 되므로 높은 중금속의 고정화 효율을 기대할 수 있다고 했다. 또한, Lothenbach et al.(1997)은 중금속의 고정화에

있어서 pH 5 이하에서는 개질되지 않은 montmorillonite가 나은 결과를 보였지만, pH 6 이상에서는 Al로 개질된 montmorillonite가 개질되지 않은 montmorillonite보다 더 큰 효과를 나타냈다고 했다.

중금속으로 오염된 토양 내의 인산염 투여를 이용한 고정화는 보다 용해도가 낮은 2차 광물의 생성을 유도하는데 있다. Raicevic et al.(2005)은 금속 양이온의 고정화 메커니즘은 이온 교환(ion exchange), 흡착(adsorption), surface complexes의 형성 등 복잡한 원인이 있으며 각각의 양이온에 따라 다르게 작용하지만, 다양한 형태의 ionic species를 가지는 중금속과 방사성 핵종의 특성으로 인해 apatite가 중금속 또는 방사성 핵종으로 오염된 토양의 복원에 있어서 효과적으로 사용될 수 있다고 설명했다. Apatite에 의한 중금속 이온의 제거 메커니즘은 여러 연구 결과들에서 dissolution-precipitation에 의해 중금속 이온이 제거됨을 보이고 있다(Ma et al., 1993; Xu and Schwartz, 1994). 또한, Raicevic et al.(2006)은 apatite에 의한 U(uranium) 고정화가 dissolution-precipitation에 의한 인회우라늄광(autunite) 또는 그의 화합물 생성과 Ca와 동형치환에 의한 solid solution의 형성으로 apatite 표면에  $(\text{UO}_2)^{2+}$ 의 형태로 흡착되는 두 가지 메커니즘이 포함되는 고정화 반응이 일어난다고 보고하였다. 특히, 후자의 메커니즘에 중점을 두고, 상업용으로 제조된 fishbone-derived apatite를 이용한 U의 고정화 연구를 수행하여 natural apatite의 한 종류인 fishbone apatite가 저농도의  $(\text{UO}_2)^{2+}$ 로 오염된 넓은 지역의 in situ 복원에 매우 적절한 고정화제라고 하였다. 이는 fishbone apatite가 synthetic apatite보다 경제적이고, 비교적 쉽게 인산염을 용출시키며, 불용성의 광물결정 형성을 가능하게 하는 nanocrystal을 가지기 때문이라고 했다. 그 외에도 Admassu and Breese(1999)와 Vijayaraghavan et al. (2005)에 의해 중금속의 제거에 natural apatite로써 fishbone과 crab shell의 연구도 이뤄졌는데, fishbone이 수용액 상에서 2가 금속의 제거에 대해 효과적이고, 비교가 된 apatite보다 경제적이라고 하였다. 또한, An et al.(2001)은 crab shell을 이용해 수용액 상의 Cu와 Co에 대한 흡착 실험을 수행해 중금속 제거를 위한 apatite로써의 가능성을 보였고, Amerkhanova et al.(2018)은 천연 apatite ore를 이용하여 Co, Fe, Ni에 대한 수용액 상의 흡착 실험을 수행하였다. Levi-Minzi and Petruzzelli(1984)는 인산염계 비료의 한 종류인 인산이암모늄(diammonium phosphate, DAP)를 이용한 연구를 통해 토양 내 Cd의 용해도를 낮춰 용출성을 낮추었다고 했다.

본 연구에서는 국내 토양 환경에 적합한 방사성 핵종 오염토양 복원 기술의 개발을 궁극적인 목적으로 방사성

핵종 오염 토양의 원위치 안정화를 위한 고정화 기술의 기초연구를 수행하였다. 구체적으로 이전 연구 결과를 바탕으로 코발트와 스트론튬의 고정화를 위해 Mn-PILC, Fe-PILC, fishbone, DAP의 주입량, 반응 시간, 고정화제 혼합 등에 따른 고정화 특성에 대해 평가를 수행하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

#### 2.1.1. 자연 토양 및 방사성 핵종 오염 토양, 천연 및 개질 점토

본 연구에서 사용한 자연 토양 및 방사성 핵종 오염 토양은 이전 연구(Kang, 2023)에서 사용한 샘플과 동일하게 준비하였다. 특히 방사성 핵종 오염 토양의 경우 대구광역시 소재 A정수장 부근 야산에서 채취한 자연 토양을  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich, 99%)로 인공적으로 오염시켜 제조하였다. 또한, 천연 점토는 Montmorillonite-KSF(Aldrich Chemical Co.)를 사용하였고, 개질 점토의 경우 천연 점토를 망간 산화물을 이용한 방법과 철 산화물을 이용한 방법으로 개질하여 사용하였다. 천연 점토의 개질을 위한 예비 세척 및 개질에 대한 세부적인 방법은 이전 연구(Kang, 2023)와 동일하게 적용하여 준비하였다. Mn-PILC는  $\text{MnCl}_2$  (Shinyo chemical Co., <98%)와 NaOH를 사용하여, 혼합, 침전, 건조를 통해 제작하였고, Fe-PILC는  $\text{FeCl}_3$  (Duksan Chemical Co., <98%)과  $\text{FeSO}_4$  (Duksan Chemical Co., <98%)를 사용하여 유사한 방식으로 제조하였다. 자연 토양 및 개질 점토는 모두 표준 70 mesh 체로 체거름(sieving)한 후 플라스틱 용기에 보관하여 사용하였다. 각 재료들의 물성치는 Table 1에 나타내었다.

#### 2.1.2. 인산염계 화합물

천연 및 개질 점토와 비교를 위해 사용된 인산염계 화합물로서 상업용 비료인 DAP (Diammonium phosphate, 4 mmol as P/kg 비료, (주)풍농)와 생선뼈를 사용하였다.

특히, DAP는  $\text{PO}_4^{3-}$ 를 수용성 인산염으로서 40%이상 함유하고 있어 상업용 비료 중 수용성 인산염량이 가장 큰 비료 중의 하나이며, 경제적이다. DAP는 표준 70 mesh 체로 체거름(sieving)하여 사용하였다. 생선뼈는 이전 연구(Kang, 2023)와 동일하게 처리하여 준비하였다.

### 2.2. 실험 방법

#### 2.2.1. 고정화제 적정 주입량 평가

각각의 고정화제에 대한 적정 주입량을 선정하기 위해 다양한 농도로 고정화 실험을 수행하였다. 개질 점토의 경우 코발트와 스트론튬으로 각각 오염시킨 토양 1 g이 담긴 centrifuge tube에 Mn-montmorillonite와 Fe-montmorillonite를 각각 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.5 g/g 주입하고, 혼합기(voltex mixer, Wisemix, VM-10)를 이용하여 균일하게 혼합한 후, 수분함량이 50%가 되도록 제조된 pH 5.5 MES buffer를 주입하여 2일 동안 고정화 실험을 수행하였다. 인산염의 경우 개질 점토와 동일한 방법으로 실험을 수행되 고정화제의 농도는 달리 적용했다. DAP와 생선뼈는 동일하게 0.008, 0.016, 0.032, 0.064, 0.1 g/g을 주입하여 7일 동안 고정화 실험을 수행했다. 고정화 반응 시간을 개질점토와 달리 적용한 이유는 인산염의 경우 개질점토에 의한 고정화 보다 많은 시간이 소요됨으로 인해 2일 동안의 반응으로는 적정 수준의 고정화가 완료되지 않아 인산염 주입량에 상관없이 비슷한 농도의 코발트와 스트론튬이 용출되었기 때문이다. 또한, DAP와 생선뼈의 경우 PILC보다 비중이 작아 동일 중량을 주입할 때 부피의 차이가 크므로 상대적으로 적은 중량으로 비교했다. 고정화제 주입량에 따른 고정화율과 고정화 기작의 평가는 TCLP(EPA method)법과 연속추출(Sequential extraction)법을 이용하여 평가했다. 분석을 위해 시료는 3000 rpm, 20분간 원심분리 한 후, 0.2  $\mu\text{m}$ 의 막여과지(Whatman, Cellulose Nitrate Membrane Filter)를 이용하여 여과하고, ICP(PerkinElmer, Optima 2100 DV)로 분석하였으며, 모든 실험은 2번 이상 반복 수행했다.

**Table 1.** Surface area, CEC, pore volume, and size of various samples.

Sample	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	CEC (mmol as Na/100 g)	Pore volume and size			
			Total pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Volume of micropores ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Fraction of micropore volume (%)	Average pore diameter (nm)
Natural soil	19.55	7.2	0.039	0.01	25.6	3.9
Montmorillonite	163.7	75.3	0.144	0.1	69.6	3.7
Mn-PILC	24.3	112.1	0.038	0.01	22.2	18.0
Fe-PILC	29.8	86.6	0.086	0.03	34.7	10.5
Fishbone	20.4	15.2	0.045	0.02	41.9	9.3

**Table 2.** Extraction methods

Extraction method	Reference	Reagent and Method
Aqua Regia	Melaku et al. (2005)	Add HNO <sub>3</sub> and HCl to 2 g of sample at a ratio of 1:3 and elute using a microwave
TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure)	US EPA method (1986)	Add 0.0643 M NaOH to 0.1M glacial acetic acid to adjust the pH to 4.93, then add 20 ml to 1g of sample and elute while stirring at 200 rpm for 18 hours at room temperature
Sequential extraction	Tessier et al. (1979)	Exchangeable Add 8 ml of 1 M MgCl <sub>2</sub> and extract at 23°C for 1 hour
		Carbonate Add 1 M NaOAc adjusted to pH 5 and extract for 3 hours at room temperature
		Reducible Add 20 ml of 0.04 NH <sub>2</sub> OH·HCl and extract at 96 °C for 6 hours
		Organic material Add 3 ml of 0.02 M HNO <sub>3</sub> and 8 ml of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) and extract at 95°C for 3 hours. After cooling the sample, add 10 ml of 3.2 M NH <sub>4</sub> OAc (20% HNO <sub>3</sub> ) and extract by stirring at 200 rpm for 30 minutes at room temperature
		Residual residue Add 20 ml HF (40%) and 4 ml HClO <sub>4</sub> (70%) and extract at 85°C for 10 hours

**2.2.2. 시간 변화에 따른 고정화**

시간 변화에 따른 코발트와 스트론튬의 고정화를 평가하기 위해 적정 주입량 실험에 의해 선정된 주입량에 의해 고정화 실험을 수행하였다. 고정화 실험 방법은 적정 주입량 선정 실험과 동일하게 적용하되 개질 점토는 0.5 g/g, 인산염은 0.1 g/g을 주입하여 2일, 7일, 30일 동안 고정화 실험을 수행했다. 고정화 시간에 따른 고정화율과 고정화 기작의 평가는 TCLP(EPA method)법과 연속추출(Sequential extraction)법을 이용하여 평가했다.

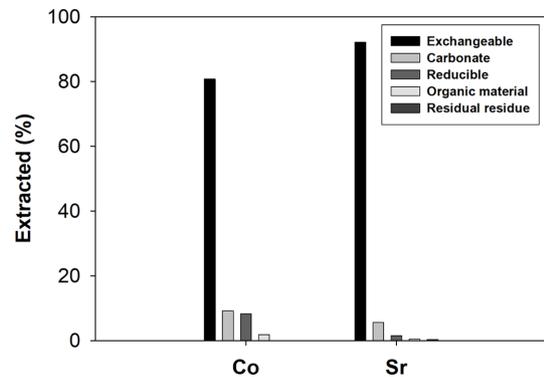
**2.2.3. 혼합 고정화제에 의한 고정화**

고정화 실험에 사용된 개질 점토와 인산염계 화합물을 혼합시켜 고정화 실험을 수행하였다. 모든 실험 방법은 선행된 고정화 실험과 동일하게 적용했고, 개질 점토와 인산염계 화합물을 동일하게 각각 0.1 g씩 주입하여 2일, 7일, 30일 동안 고정화 실험을 수행했다. 고정화 시간에 따른 고정화율과 고정화 기작의 평가는 TCLP(EPA method)법과 연속추출(Sequential extraction)법을 이용하여 평가했다.

**3. 실험 결과 및 고찰**

**3.1. 인공적으로 오염시킨 자연토양**

본 연구에 제조된 방사성 핵종 오염 토양은 aqua regia, TCLP 및 연속추출 용출법에 의해 평가되었다. Aqua regia에 의해 용출시킨 결과 코발트는 9.918 g/kg soil, 스트론튬은 9.78 g/kg soil의 농도로 자연토양에 함유된 것으로 나타났고, TCLP에 의한 용출 결과 전체 오염 농도에



**Fig. 1.** Sequential extraction of Co and Sr from artificially contaminated natural soil.

대해 코발트는 78.9%, 스트론튬은 71.8%가 용출되었다. 또한, 연속추출 결과는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 대부분의 코발트 (80.7%)와 스트론튬 (92.1%)이 exchangeable 단계에 있어 쉽게 용출될 수 있음을 알 수 있다.

**3.2. 고정화제의 특성 분석**

본 연구에서 사용된 고정화제로서 개질점토인 Mn-PILC와 Fe-PILC, 그리고 인산염계 화합물로서 DAP와 생선뼈의 결정 형태를 SEM으로 촬영하여 Fig. 2에 나타내었다. Mn-PILC와 Fe-PILC는 점토 특유의 층상 구조가 보이며 전체적으로 크기가 큰 결정을 이루고 있음을 알 수 있고, DAP는 각진 형태의 덩어리진 결정들이 비교적 규칙적으로 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한, 생선뼈의 경우 사용된 고정화제 중 결정의 크기가 가장 크게 나타났는데, 전체적으로 불규칙한 형태의 결정을 가지면서, 결정의 표면에는

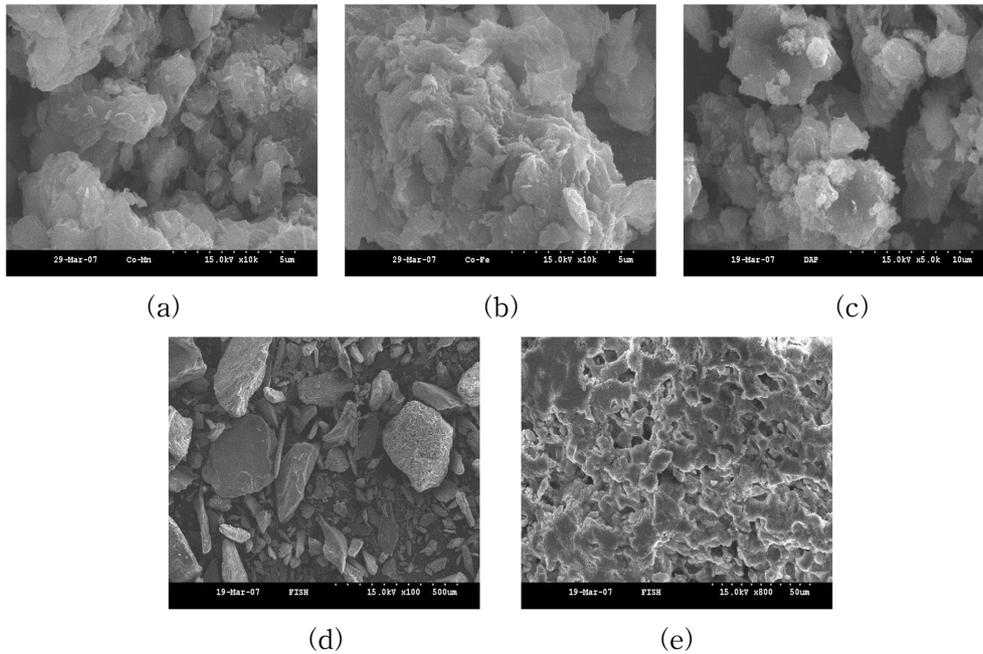


Fig. 2. SEM images of amendments : (a) Mn-PILC (x10k), (b) Fe-PILC (x10k), (c) DAP (x5k), (d) fishbone (x100), (e) fishbone (x800).

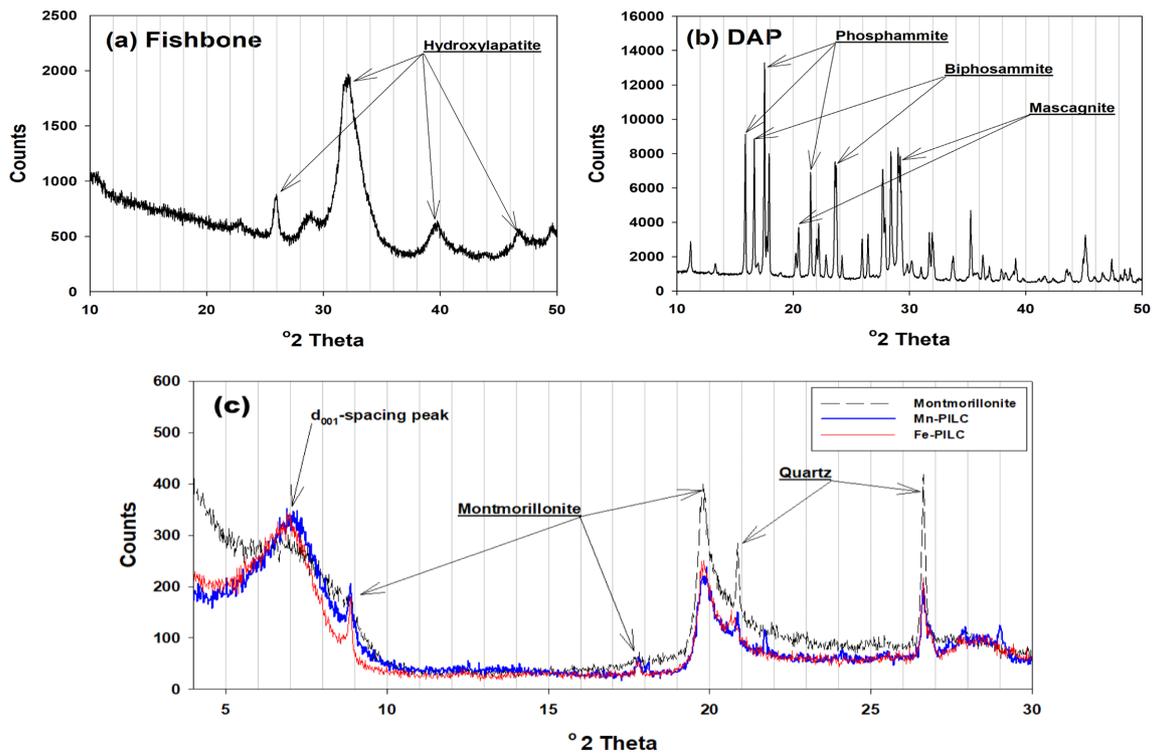


Fig. 3. XRD patterns of (a) fishbone, (b) DAP, (c) montmorillonite, Mn-PILC, and Fe-PILC.

많은 공극이 존재하는 것으로 관찰되었다.

생선뼈의 XRD 분석 결과 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 나타난 피크 (peak)의 폭이 비교적 넓고, 거친 형태를 가지며 전체적인 피크 값이 낮은 것을 보아 SEM 분석 결

과와 동일하게 결정의 규칙성이 좋지 않은 것으로 판단된다. 하지만, 주요 피크가 측정각도(2θ) 25.99, 31.96, 39.83, 46.64에서 Hydroxylapatite로 나타나 방사성 핵종 고정화에 대해 인산염계 화합물로 사용될 수 있음을 보였다.

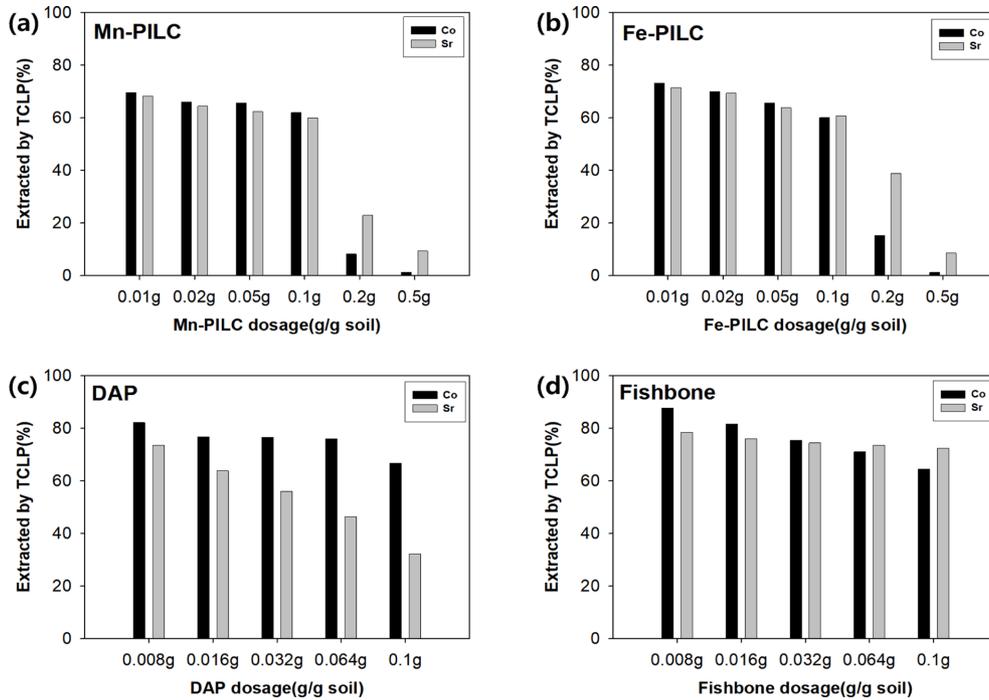


Fig. 4. TCLP extraction of Co and Sr from artificially contaminated natural soil after immobilization using (a) Mn-PILC, (b) Fe-PILC, (c) DAP, and (d) fishbone.

DAP의 경우 생선뼈와는 달리 피크의 폭이 좁고 피크 값도 높은 것으로 보아 SEM 분석 결과에서 나타난 것과 같이 결정성과 규칙성이 좋은 것으로 사료된다. 또한, 주요 피크의 분석 결과, Phosphammite ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)가 70%를 차지하는 것으로 나타났고, Biphosammite (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)가 14%로 나타났으며, Mascagnite ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)가 14%로 나타났다.

Montmorillonite, Mn-PILC, Fe-PILC의 XRD 분석 결과 Fig. 3(c)에서 보는 바와 같이 주요 피크는 Quartz (SiO<sub>2</sub>)와 Montmorillonite로 나타났다. 또한, 개질 점토의 면간거리를 나타내는 peak (d001)가 Mn-PILC에서는 측정각도 (°2θ) 7.05에서 12.53 Å으로 나타났고, Fe-PILC의 경우 측정각도 (°2θ) 7.02에서 12.58 Å으로 나타났는데, 이는 두 개질 점토의 면간 거리(d-spacing)가 Mn-PILC는 1.253 nm이고, Fe-PILC는 1.258 nm로 거의 유사하게 나타났음을 의미한다.

### 3.3. 고정화제 적정 주입량 평가

코발트와 스트론튬으로 오염된 토양에 고정화제의 적정 주입량을 선정하기 위해 고정화 실험을 수행하였고, TCLP 용출과 연속추출을 통해 고정화를 평가하였으며 결과를 Fig. 4~6에 나타내었고, 연속추출에 의한 고정화 분율은 Table 3에 나타내었다. Mn-PILC와 Fe-PILC 모두 주입량이 증가함에 따라 코발트와 스트론튬 모두 용출량이 감소

함을 보였으며, 0.5 g 주입 시 코발트와 스트론튬의 급격한 용출량 감소를 보였다. 이는 Fig. 5와 6에서 보는 바와 같이 개질 점토의 주입량이 적을수록 그리고 스트론튬이 코발트에 비해 상대적으로 연속추출 5단계 중 이동성과 용출성이 비교적 큰 exchangeable과 carbonate 단계에 존재하기 때문에 많은 양의 코발트와 스트론튬이 TCLP에 의해 용출되는 것으로 사료된다.

인산염계 화합물의 평가도 동일하게 수행하였는데, DAP와 생선뼈의 주입량이 증가함에 따라 코발트와 스트론튬 모두 용출량이 감소하였다. 특히, 0.1 g/g의 DAP 주입시 코발트의 66.8%와 스트론튬의 32.3%가 용출되었고, 0.1 g/g의 생선뼈 주입시 코발트는 64.5%, 스트론튬은 72.5%가 TCLP에 의해 용출되었다. DAP는 주입량에 상관없이 스트론튬이 코발트보다 TCLP에 의해 적게 용출됨을 알 수 있는데, 이는 Fig. 5와 6에서 보는 바와 같이 스트론튬이 코발트보다 exchangeable 단계에 비해 carbonate 단계와 reducible 단계에 존재하는 비율이 높기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.4. 시간 변화에 따른 고정화

시간 변화에 따른 코발트와 스트론튬의 고정화를 평가하기 위해 적정 주입량 실험에 의해 선정된 주입량(개질 점토: 0.5 g/g soil, DAP: 0.1 g/g soil, 생선뼈: 0.1 g/g soil)을 각각 주입하여 2일, 7일, 30일 동안 고정화 실험을 수행

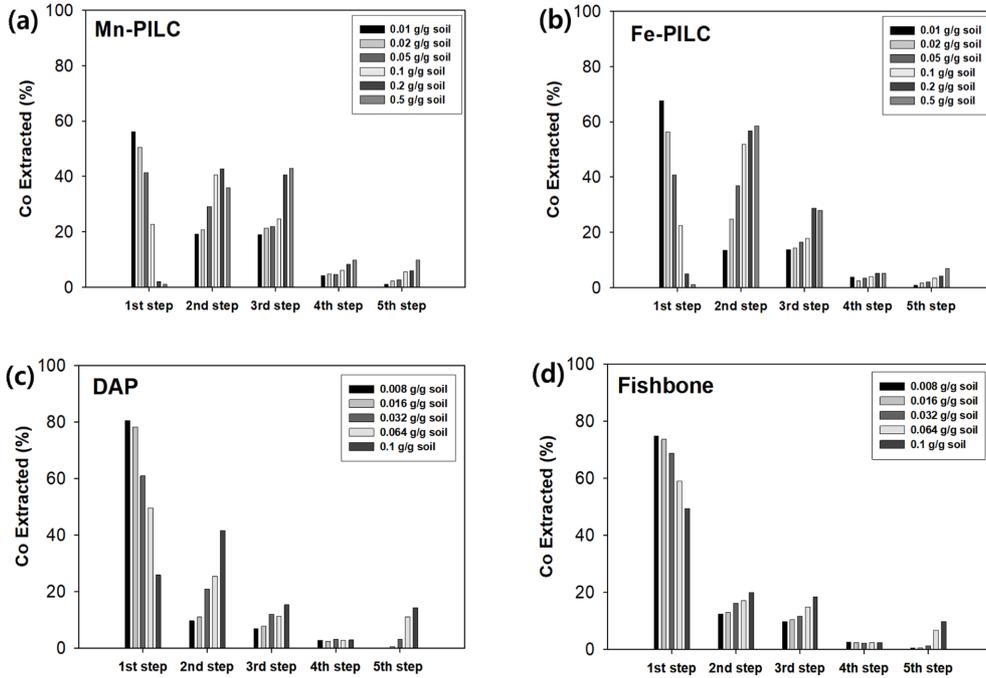


Fig. 5. Effect of amendment dosage on sequential extraction after Co immobilization using (a) Mn-PILC, (b) Fe-PILC, (c) DAP, and (d) fishbone (1st: exchangeable, 2nd: carbonate, 3rd: reducible, 4th: organic material, 5th: residual).

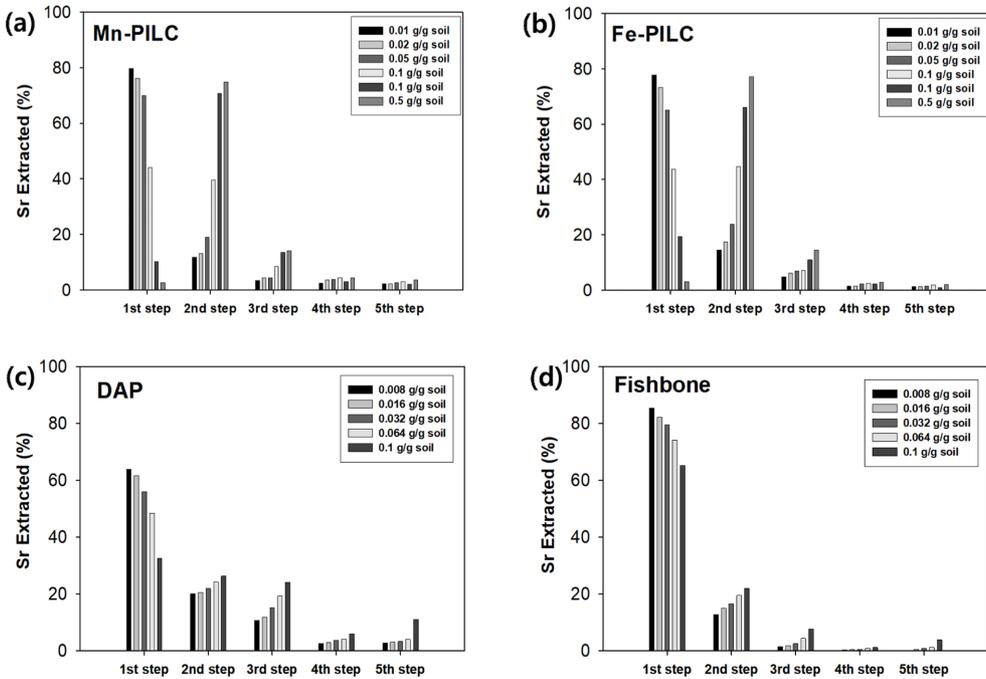


Fig. 6. Effect of amendment dosage on sequential extraction after Sr immobilization using (a) Mn-PILC, (b) Fe-PILC, (c) DAP, and (d) fishbone (1st: exchangeable, 2nd: carbonate, 3rd: reducible, 4th: organic material, 5th: residual).

하였고, TCLP와 연속추출에 의해 고정화 효율과 기작을 평가하여 Fig. 7-9에 연속추출에 의한 고정화 비율은 Table 4에 나타내었다.

적정 주입량 선정 실험의 결과와 마찬가지로 Mn-PILC

와 Fe-PILC를 각각 0.5 g씩 주입한 시간 변화에 따른 고정화 실험 결과, TCLP 용출에 의해 코발트와 스트론튬 모두 매우 적은 양이 용출되었다. 가장 많은 방사성 핵종이 용출된 2일 고정화 결과, Mn-PILC의 경우 코발트는

**Table 3.** Fraction of immobilized Co and Sr in artificially contaminated natural soil after immobilization using Mn-PILC, Fe-PILC, DAP, and fishbone

Fraction (%)	Mn-PILC(g/g soil)						Fe-PILC(g/g soil)						
	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	
Co	Exchangeable	56.31	50.68	41.35	22.78	2.23	1.16	67.78	56.38	40.95	22.62	5.09	1.05
	Carbonate	19.18	20.83	29.24	40.65	42.85	36.04	13.56	24.91	36.93	52.02	56.76	58.56
	Reducible	19.13	21.31	21.99	24.78	40.65	43.02	13.86	14.47	16.48	17.91	28.74	28.11
	Organic material	4.18	4.85	4.63	6.25	8.28	9.87	3.92	2.52	3.49	3.99	5.19	5.26
	Residual residue	1.19	2.32	2.79	5.54	5.99	9.92	0.89	1.73	2.15	3.46	4.23	7.02
Sr	Exchangeable	79.84	76.25	69.94	44.25	10.21	2.74	77.84	73.46	65.25	43.74	19.35	3.11
	Carbonate	11.86	13.28	18.97	39.73	70.85	74.87	14.63	17.51	23.95	44.73	66.16	77.18
	Reducible	3.39	4.47	4.37	8.56	13.68	14.22	4.83	6.15	6.99	7.25	11.14	14.68
	Organic material	2.55	3.59	3.95	4.39	3.16	4.51	1.44	1.53	2.26	2.44	2.42	2.94
	Residual residue	2.37	2.41	2.76	3.07	2.10	3.66	1.25	1.36	1.55	1.84	0.93	2.10

Fraction (%)	DAP (g/g soil)					Fishbone (g/g soil)					
	0.008	0.016	0.032	0.064	0.1	0.008	0.016	0.032	0.064	0.1	
Co	Exchangeable	80.57	78.24	61.02	49.59	25.86	74.85	73.66	68.75	58.94	49.42
	Carbonate	9.65	10.99	20.84	25.39	41.68	12.37	12.94	16.09	17.11	19.98
	Reducible	6.9	7.79	11.94	11.25	15.35	9.79	10.42	11.68	14.81	18.37
	Organic material	2.77	2.45	3.14	2.74	2.87	2.55	2.41	2.28	2.44	2.45
	Residual residue	0.11	0.53	3.05	11.03	14.24	0.45	0.57	1.19	6.7	9.78
Sr	Exchangeable	63.84	61.68	55.94	48.4	32.54	85.30	82.20	79.53	74.09	65.21
	Carbonate	20.04	20.52	21.93	24.16	26.3	12.78	14.95	16.52	19.49	22.07
	Reducible	10.74	11.84	15.16	19.32	24.08	1.43	1.81	2.53	4.37	7.72
	Organic material	2.53	2.88	3.71	4.11	6.01	0.38	0.44	0.51	0.86	1.19
	Residual residue	2.85	3.08	3.27	4.00	11.07	0.12	0.59	0.90	1.18	3.81

1.54%, 스트론튬은 9.3%가 용출되었고, Fe-PILC의 경우 코발트는 2.69%, 스트론튬은 10.75%가 용출되었다. 이는 용출성이 가장 큰 exchangeable 단계에 코발트와 스트론튬이 매우 적은 양이 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 또한, TCLP 용출 결과, 시간에 따른 용출량의 변화는 크지 않지만, Mn-PILC의 경우 코발트는 2일에서 30일 동안 용출량이 0.75% 감소하였고, 스트론튬은 0.22%가 감소하였으며, Fe-PILC의 경우 코발트는 2일에서 30일 동안 0.19%가 감소하였고, 스트론튬은 0.28%가 감소하였다.

시간 변화에 따른 고정화의 연속추출 결과, 코발트는 Mn-PILC와 Fe-PILC로 고정화했을 때 Carbonate와 Reducible 단계에서 약 80%이상이 고정화되며, 반응시간이 2일에서 30일로 증가함에 따라 Mn-PILC 고정화의 경우 96.2%의 코발트가, Fe-PILC 고정화의 경우 97.2%의 코발트가 Carbonate, Reducible, Organic material 단계에서 고정화되는 것으로 나타났다.

또한, 스트론튬의 경우 Mn-PILC와 Fe-PILC로 고정화했을 때 약 70%이상의 스트론튬이 Carbonate 단계에서 고정화되며 반응시간이 2일에서 30일로 증가함에 따라 Mn-PILC의 경우 Carbonate 단계의 스트론튬이 5.49% 증가하며 고정화되었고, Fe-PILC의 경우 5.41%의 스트론튬이 Carbonate 단계에서 증가하며 고정화되었다. 이는 Reducible, Organic material, Residual residue 단계에서 고정화된 스트론튬의 일부가 Carbonate 단계로 이동되며 고정화되는 것을 나타낸다. 이처럼 코발트가 스트론튬에 비해 개질점토로 고정화했을 때 단일 단계(Carbonate)보다는 다양한 부분(Carbonate, Reducible, Organic material)에 의해 고정화되는 것으로 나타났다.

인산염에 의한 고정화에 있어 시간 변화에 따른 코발트와 스트론튬의 고정화의 경우 TCLP에 의한 코발트와 스트론튬의 용출량이 개질점토에 비해 용출량이 많고, 변화 폭도 큰 것을 알 수 있다. 또한, 개질점토에 의한 코발트와

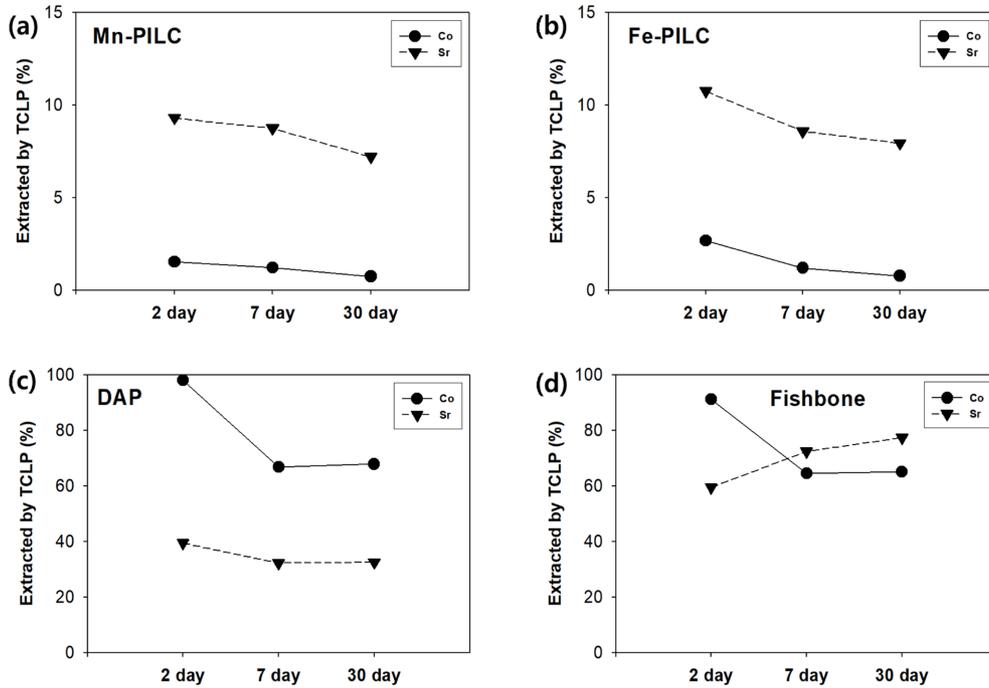


Fig. 7. TCLP extraction of Co and Sr from artificially contaminated natural soil after immobilization using (a) Mn-PILC, (b) Fe-PILC, (c) DAP, and (d) fishbone.

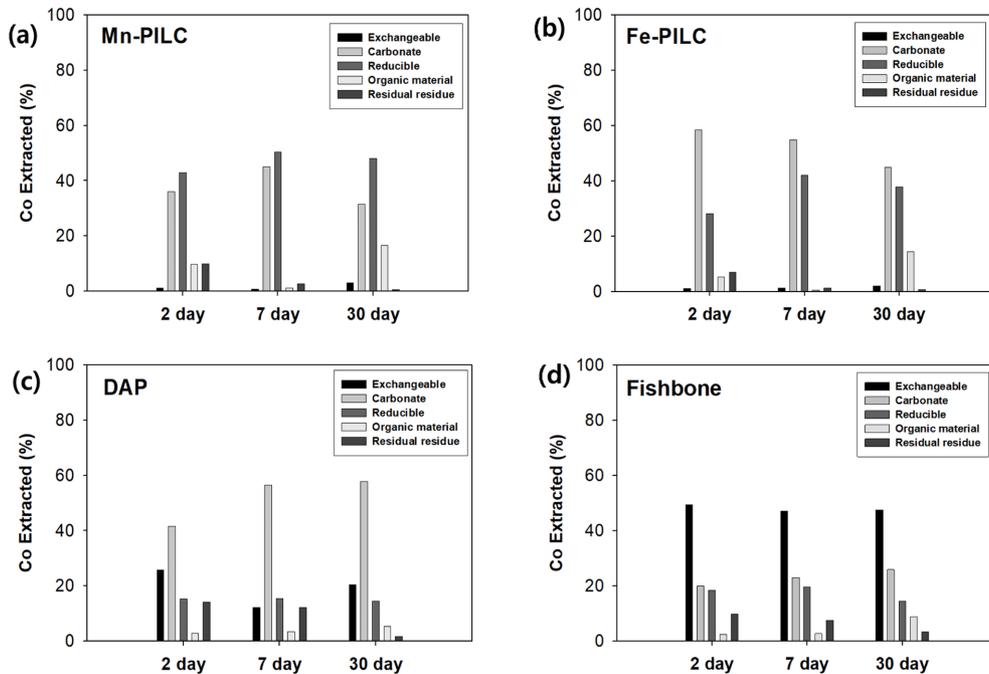


Fig. 8. Effect of contact time on sequential extraction after Co immobilization using (a) Mn-PILC, (b) Fe-PILC, (c) DAP, and (d) fishbone.

스트론튬의 고정화는 비교적 빠른 시간(2일 이내)안에 이뤄지지만, 인산염에 의한 고정화는 개질점토에 비해 오랜 시간(7일 이내)이 소요되는 것을 알 수 있다.

TCLP 용출 결과에 따르면 2일 고정화에 있어 DAP와

생선뼈 모두 코발트보다 스트론튬의 고정화 효율이 좋은 것으로 나타났고, 7일 이후에 있어서는 고정화 효율의 시간에 따른 변화도 크지 않았지만, 생선뼈에 의한 스트론튬의 고정화는 2일 이후 TCLP에 의한 스트론튬의

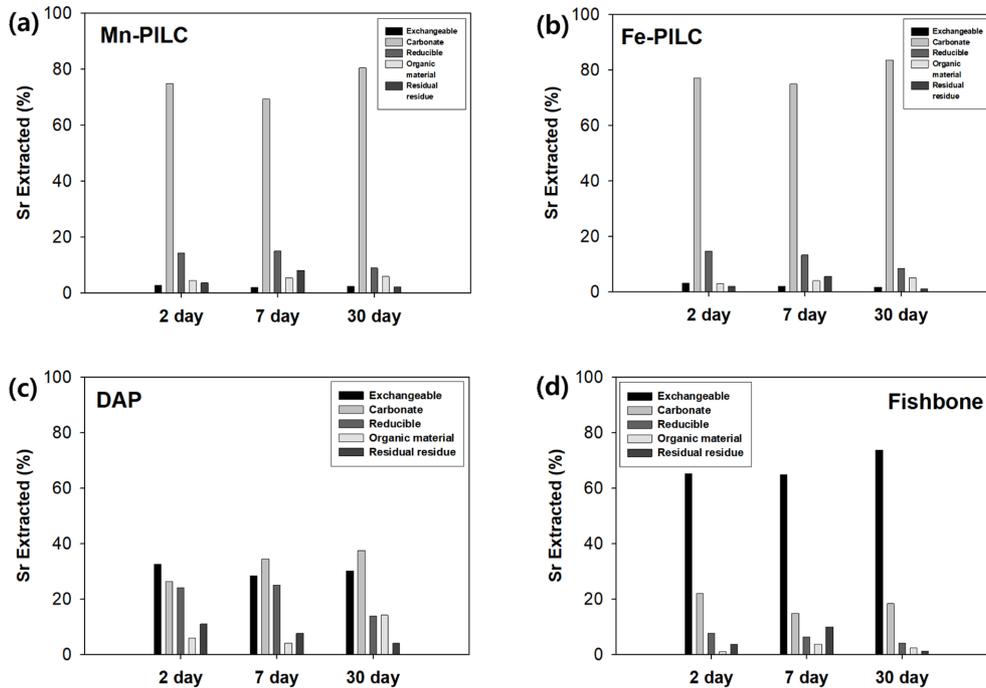


Fig. 9. Effect of contact time on sequential extraction after Sr immobilization using (a) Mn-PILC, (b) Fe-PILC, (c) DAP, and (d) fishbone.

Table 4. Fraction of immobilized Co and Sr in artificially contaminated natural soil after immobilization using Mn-PILC, Fe-PILC, DAP, and fishbone

Fraction (%)	Mn-PILC			Fe-PILC			DAP			Fishbone		
	2 d	7 d	30 d	2 d	7 d	30 d	2 d	7 d	30 d	2 d	7 d	30 d
Co												
Exchangeable	1.16	0.77	3.13	1.05	1.34	2.02	25.86	12.24	20.52	49.42	47.14	47.52
Carbonate	36.04	45.02	31.44	58.56	54.78	44.96	41.68	56.52	57.75	19.98	23.00	25.93
Reducible	43.02	50.35	48.07	28.11	42.11	37.80	15.35	15.5	14.56	18.37	19.6	14.43
Organic material	9.87	1.15	16.65	5.26	0.51	14.40	2.87	3.50	5.41	2.45	2.71	8.84
Residual residue	9.92	2.70	0.70	7.02	1.25	0.82	14.24	12.24	1.76	9.78	7.54	3.28
Sr												
Exchangeable	2.74	2.13	2.44	3.11	2.11	1.68	32.54	28.51	30.17	65.21	64.82	73.71
Carbonate	74.87	69.28	80.46	77.18	74.96	83.59	26.30	34.54	37.50	22.07	14.92	18.42
Reducible	14.22	15.00	8.92	14.68	13.28	8.43	24.08	25.05	13.89	7.72	6.45	4.10
Organic material	4.51	5.45	5.95	2.94	4.04	5.11	6.01	4.22	14.24	1.19	3.80	2.50
Residual residue	3.66	8.15	2.23	2.10	5.62	1.18	11.07	7.69	4.21	3.81	10.02	1.27

용출량이 유일하게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 9에 나타난 연속추출 결과처럼 생선뼈에 의한 스트론튬의 고정화에 있어 2일 동안에는 40% 이상의 스트론튬이 exchangeable 단계를 제외한 나머지(carbonate, reducible, organic material, residual residue) 단계에 존재했지만, 시간이 흐름에 따라 exchangeable 단계의 스트론튬이 증가하며 고정화되었기 때문이다.

### 3.5. 혼합 고정화제에 의한 고정화

개질점토와 인산염의 혼합물에 의한 고정화에 있어

시간 변화에 따른 코발트와 스트론튬의 고정화를 평가하였다. 고정화제의 주입량은 개질점토와 인산염을 중량비로 동일(각 0.1 g/g soil)하게 주입하여 2일, 7일, 30일 동안 고정화 실험을 수행하였고, TCLP와 연속추출에 의해 고정화 효율과 기작을 평가하여 Fig. 10~12에 나타내었으며, 고정화 분율은 Table 5에 나타내었다.

Fig. 10에서 보는 바와 같이 혼합물 MD(Mn-PILC + DAP)와 FD(Fe-PILC + DAP)를 주입한 경우 TCLP에 의한 코발트(10%이하)와 스트론튬(20%이하)의 용출량이 가장 낮게 나타났고, 혼합물 MF(Mn-PILC + fishbone)와 FF(Fe-

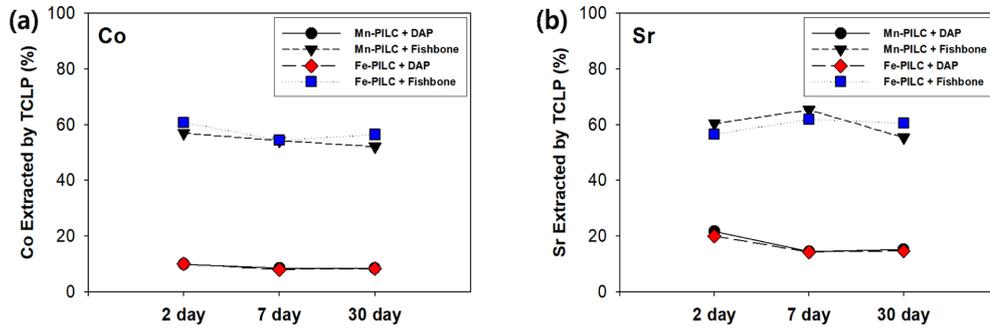


Fig. 10. TCLP extraction of (a) Co and (b) Sr from artificially contaminated natural soil after immobilization using mixture amendment.

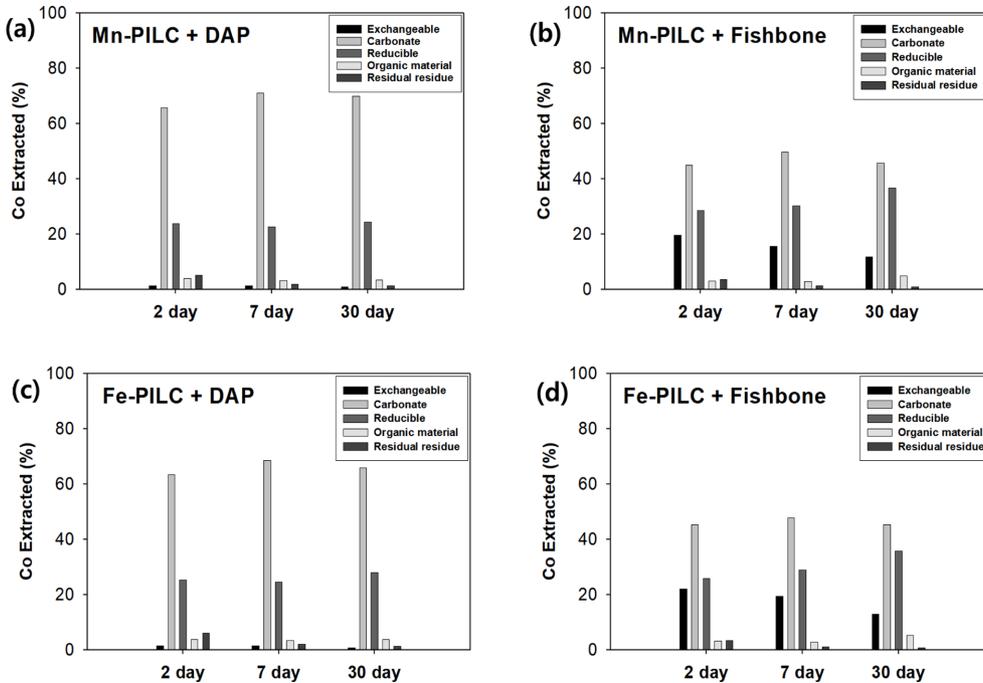


Fig. 11. Effect of contact time on sequential extraction after Co immobilization using mixture amendment. (a) Mn-PILC + DAP, (b) Mn-PILC + Fishbone, (c) Fe-PILC + DAP and (d) Fe-PILC + Fishbone.

PILC + fishbone)를 주입한 경우 MD와 FD보다는 많은 양의 코발트(50~60%)와 스트론튬(45~65%)이 용출되었지만, 인산염이 단독으로 사용된 고정화에 비해 적은 양이 용출되는 것으로 나타났다. 또한, 고정화에 걸리는 시간이 비교적 긴 인산염의 단점을 개질점토가 보완해 주고 있어 코발트와 스트론튬 모두에 대한 2일 고정화의 TCLP 용출량이 인산염 단독의 2일 고정화 용출량에 비해 감소하는 것으로 나타났다.

코발트의 연속추출 결과 Fig. 11에서 보는 바와 같이 개질점토와 DAP의 혼합물로 고정화 했을 때 고정화 시간이 증가할수록 큰 변화 없이 약 90%이상의 코발트가 carbonate와 reducible 단계에서 고정화되는 것으로 나타났다. 또한, DAP 단독의 고정화에서는 평균 19.5%의 코발

트가 exchangeable 단계에 존재하는 것으로 나타났지만, 혼합 고정화에서는 함께 주입된 개질점토에 의해 평균 1.2%의 코발트만이 exchangeable 단계에 존재하는 것으로 나타났다. 생선뼈의 경우 exchangeable 단계에 존재하는 코발트의 비율이 평균 48.0%에서 17.3%로 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 12의 스트론튬 연속추출 결과 비교적 용출이 쉬운 exchangeable 단계에 코발트 보다 많은 양이 존재하며 약 90% 이상의 스트론튬이 exchangeable, carbonate, reducible 단계에서 고정화되는 것으로 나타났다. 개질점토와 DAP의 혼합물에 의한 스트론튬의 고정화는 DAP 단독으로 주입된 스트론튬 고정화와 연속추출 단계별 스트론튬의 존재 비율에서 큰 차이를 보이지 않았지만, 개질점토와 생선뼈

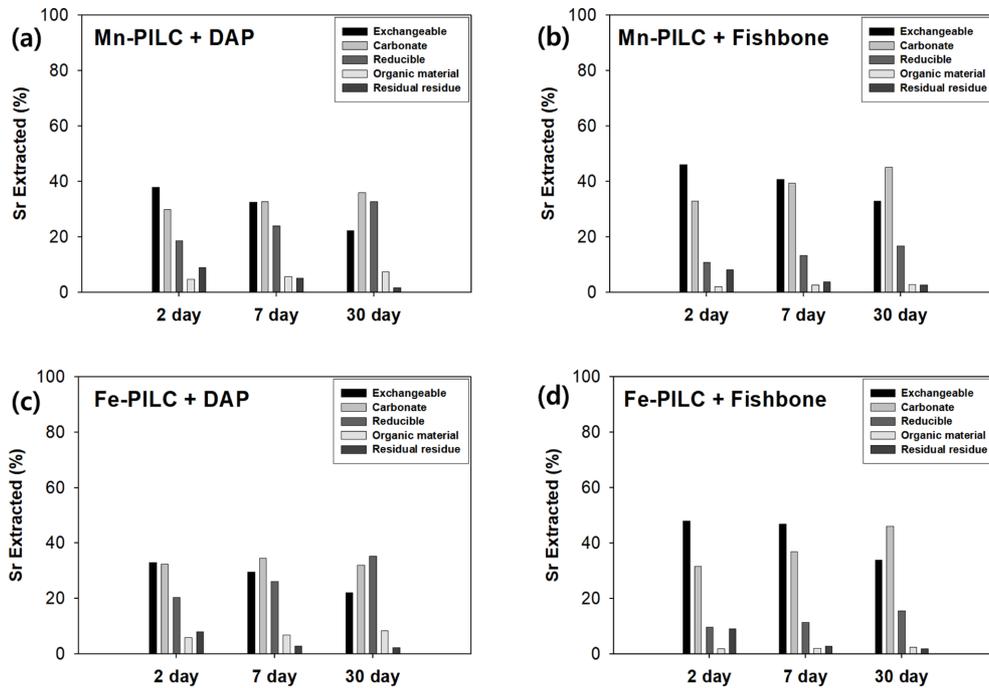


Fig. 12. Effect of contact time on sequential extraction after Sr immobilization using mixture amendment. (a) Mn-PILC + DAP, (b) Mn-PILC + Fishbone, (c) Fe-PILC + DAP and (d) Fe-PILC + Fishbone.

Table 5. Fraction of immobilized Co and Sr in artificially contaminated natural soil after immobilization using mixture amendment.

Fraction (%)	Mn-PILC + DAP			Mn-PILC + Fishbone			Fe-PILC + DAP			Fe-PILC + Fishbone			
	2 d	7 d	30 d	2 d	7 d	30 d	2 d	7 d	30 d	2 d	7 d	30 d	
Co	Exchangeable	1.35	1.28	0.95	19.69	15.61	11.71	1.51	1.46	0.74	22.07	19.35	12.85
	Carbonate	65.66	71.09	69.90	44.99	49.78	45.75	63.38	68.52	65.90	45.40	47.85	45.36
	Reducible	23.77	22.61	24.38	28.52	30.30	36.73	25.28	24.60	28.06	25.95	28.86	35.76
	Organic material	4.02	3.24	3.50	3.12	2.92	4.95	3.79	3.41	3.89	3.15	2.82	5.25
	Residual residue	5.20	1.78	1.27	3.69	1.39	0.85	6.04	2.00	1.40	3.43	1.12	0.76
Sr	Exchangeable	37.90	32.52	22.16	46.07	40.74	32.83	33.06	29.53	22.08	47.90	46.77	33.94
	Carbonate	29.87	32.69	35.95	32.93	39.50	45.02	32.52	34.56	32.00	31.51	36.92	46.13
	Reducible	18.68	23.91	32.71	10.80	13.28	16.72	20.44	26.06	35.33	9.61	11.46	15.65
	Organic material	4.66	5.69	7.42	1.99	2.59	2.78	5.90	6.96	8.31	1.82	2.06	2.44
	Residual residue	8.89	5.18	1.75	8.20	3.89	2.65	8.08	2.90	2.28	9.15	2.79	1.84

의 혼합물에 의한 고정화는 평균 67.9%의 스트론튬이 exchangeable 단계에 존재하던 생선뼈 단독의 고정화와 다르게 평균 41.4%의 스트론튬이 exchangeable 단계에 존재하는 것으로 나타났다. 또한, 생선뼈 단독의 고정화에서는 고정화 시간이 2일에서 30일로 증가할수록 exchangeable 단계에 존재하는 스트론튬이 증가하며 TCLP 용출량 증가로 나타났지만, 혼합 고정화에서는 함께 주입된 개질점토로 인해 exchangeable 단계에 존재하는 스트론튬이 감소하며 TCLP에 의한 스트론튬의 용출량이 증가하지 않는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 국내 토양 환경에 적합한 방사성 핵종 오염토양의 원위치 복원기술 개발의 기초연구로서 선정된 고정화제인 Mn-PILC, Fe-PILC, 생선뼈, 인산염 비료(DAP)의 기본 특성을 SEM, XRD 분석을 통해 평가했으며, 코발트와 스트론튬으로 오염된 토양에 대한 고정화 효과와 기작을 평가하였다. 특히, 고정화제 주입량과 반응 시간에 따른 고정화 효율과 기작을 각각 TCLP 용출법과 연속추출 용출법으로 평가하였다.

SEM 분석 결과 Mn-PILC와 Fe-PILC는 점토 특유의 층상 구조를 보이고, DAP는 비교적 규칙적인 반면 생선뼈는 불규칙한 형태로 표면에 많은 공극이 존재하는 결정을 가지는 것으로 나타났다. Mn-PILC와, Fe-PILC의 XRD 분석 결과 두 개질점토의 면간 거리가 거의 유사하며, 개질점토의 montmorillonite보다 개선된 것을 확인하였다. 생선뼈의 경우 성분의 대부분이 Hdroxyapatite로 나타나 방사성 핵종 고정화에 대해 인산염계 화합물로 사용될 수 있음을 보였다.

코발트와 스트론튬으로 오염된 토양에 대한 고정화제 주입량 선정 실험 결과, 코발트와 스트론튬 모두 Mn-PILC, Fe-PILC의 주입량이 증가함에 따라 TCLP에 의한 용출량이 감소함을 보였으며, 0.5(g/g soil) 주입 시 코발트(1.2%)와 스트론튬(9.3%)의 급격한 용출량 감소를 보였다. 이는 이동성과 용출성이 비교적 큰 exchangeable 단계에 코발트와 스트론튬이 매우 적게 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 스트론튬의 용출성이 코발트보다 큰 것으로 나타나 스트론튬은 코발트에 비해 exchangeable 단계에 비교적 많은 양이 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

인산염계 고정화제로서 생선뼈와 DAP를 사용한 고정화 실험 결과, 개질 점토와 마찬가지로 주입량이 증가함에 따라 TCLP에 의한 용출량이 지속적으로 감소함을 보였고, 특히, 0.1 g/g soil의 DAP 주입 시 aqua regia에 의한 용출량 대비 66.8%의 코발트와 32.3%의 스트론튬이, 0.1 g/g soil의 생선뼈 주입 시 코발트 64.5%, 스트론튬 72.5%가 용출되었다. DAP와 생선뼈에 의한 고정화는 개질 점토에 의한 고정화 보다 많은 시간이 소요되는 것을 알 수 있었고, DAP의 경우 스트론튬 고정화에 유리하고, 생선뼈의 경우 코발트 고정화에 유리한 것으로 확인되었다.

시간 변화에 따른 고정화 실험 결과, Mn-PILC와 Fe-PILC에 의한 코발트와 스트론튬의 고정화는 비교적 빠른 시간(2일) 안에 이뤄졌고, 30일 동안 지속적으로 감소하는 것으로 나타났으며, 코발트가 스트론튬에 비해 개질점토로 고정화했을 때 단일 단계(Carbonate)보다는 다양한 단계(Carbonate, Reducible, Organic material)에 의해 고정화되는 것으로 나타났다. DAP와 생선뼈에 의한 고정화는 개질 점토에 의한 것보다 속도가 비교적 느리게 나타났는데, 2일에서 7일 동안의 고정화에 있어 TCLP에 의한 코발트와 스트론튬의 용출량 변화 폭이 크게 나타났고, 7일에서 30일 동안에는 코발트와 스트론튬 모두 용출량의 변화를 크게 보이지 않았다.

개질 점토와 인산염의 혼합물에 의한 고정화 평가 실험 결과, 개질점토와 DAP의 혼합물을 주입한 경우 TCLP에 의한 코발트(10%이하)와 스트론튬(20%이하)의 용출량이

가장 낮게 나타나 고정화 성능이 가장 좋은 것으로 확인되었다. 반면, 개질점토와 생선뼈의 혼합물을 주입한 경우 생선뼈 단독으로 사용된 것에 비해 고정화 효과가 더 좋은 것으로 나타났다. 이는 고정화에 걸리는 시간이 비교적 긴 인산염의 단점을 개질점토가 보완해 주고 있어 코발트와 스트론튬 모두에 대한 고정화 성능이 향상되는 것을 확인하였다.

이처럼 토양 환경에서 개질점토와 생선뼈의 코발트 및 스트론튬의 흡/탈착 특성을 확인한 이전 연구 결과와 같이 생선뼈의 경우 개질점토에 비해 흡착량이 상대적으로 많았지만(Kang, 2023), 쉽게 탈착되는 이유가 reducible, organic material, residual residue와 같은 단단한 결합 형태가 아닌 상대적으로 쉽게 용출 가능한 exchangeable 및 carbonate 형태의 결합을 가지기 때문인 것으로 확인되었다. 또한, 인산염계 화합물의 고정화제 단독 사용에 부족한 부분을 개질점토를 혼합하는 것으로 보완할 수 있다는 사실을 확인하였다. 이러한 실험 결과는 토양 환경에서 코발트와 스트론튬을 안정적으로 고정화하기 위한 고정화제 개발에 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

## 사 사

본 결과물은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 수생태계 건강성 확보 기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다 (No. 2021003040004).

## References

- Admassu, W. and Breese, T., 1999, Feasibility of using natural fishbone apa.tite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals, *J. Hazard. Mater.*, **B69**, 187-196. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00102-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00102-8)
- Amerkhanova, S.K., Uali, A.S., and Shlyapov, R.M., 2018, Sorption of heavy metal ions from water by natural apatite ore, *J. Water Chem. Technol.*, **40**, 70-76. <https://doi.org/10.3103/S1063455X18020030>
- An, H.K., Park, B.Y., and Kim, D.S., 2001, Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Water Res.*, **35**(15), 3551-3556. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00099-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00099-9)
- Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S., 2008, Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium, *Appl. Clay Sci.*, **41**(1-2), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.005>
- Dyer, A. and Chow, J., The uptake of radioisotopes onto clays and other natural materials II. Cesium, strontium and ruthenium

- onto soils and peat, 1999, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **242**(2), 321-328. <https://doi.org/10.1007/BF02345559>
- Dzombak, D.A. and Hudson, R.J.M., 1995, Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes, American Chemical Society, Washington DC, p.59.
- James, B.R. and Stahl, R.S., 1991, Zinc sorption by manganese-oxide-coated sand as a function of pH, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 1291-1294. <https://doi.org/10.2136/sssaj1991.03615995005500050016x>
- Kang, K.C., 2023, Assessment of radionuclides (Co, Sr) adsorption and desorption characteristics in soil using modified clay and fish bones, *J. Soil Groundwater Environ.*, **28**(6), 58-70.
- Kraepiel, A.M.L., Keller, K., and Morel, F.M.M., 1999, A model for metal adsorption on montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 43-54. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5947>
- Levi-Minzi, R. and Petruzzelli, G., 1984, The influence of phosphate fertilizers on Cd solubility in soil, *Water, Air, Soil Pollut.*, **23**, 423-429. <https://doi.org/10.1007/BF00284737>
- Lothenbach, B., Furer, G., and Schulin, R., 1997, Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1452-1462. <https://doi.org/10.1021/es960697h>
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., and Logan, T.J., 1993, In situ lead immobilization by apatite, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1803-1810. <https://doi.org/10.1021/es00046a007>
- Raicevic, S., Kaludjerovic-Radoicic, T., and Zouboulis, A.I., 2005, In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification, *J. Hazard. Mater.*, **B117**, 41-53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.07.024>
- Raicevic, S., Kaludjerovic-Radoicic, T., and Zouboulis, A.I., 2006, Theoretical stability assessment of uranyl phosphates and apatites: Selection of amendments for in situ remediation of uranium, *Sci. Total Environ.*, **355**, 1(3), 13-24. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.03.006>
- Tsai, S.C., Ouyang, S., and Hsu, C.N., 2001, Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite, *Appl. Radiat. Isot.*, **54**, 209-215. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(00\)00292-X](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(00)00292-X)
- Vengris, T., Binkien, R., and Sveikauskait, A., 2001, Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, *Appl. Clay Sci.*, **18**, 3(4), 183-190. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00036-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00036-3)
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., and Velan, M., 2005, Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles, *Bioresour. Technol.*, **97**(12), 1411-1419. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.001>
- Xu, Y. and Schwartz, F.W., 1994, Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions, *J. Contam. Hydrol.*, **15**(3), 187-206. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(94\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0169-7722(94)90024-8)