

사질토양에서의 pH조건에 따른 Zn의 이동특성

박민수 · 김동주

고려대학교 지구환경과학과

(1999년 7월 5일 접수, 1999년 9월 17일 채택)

Transport of Zn Ion under various pH Conditions in a Sandy Soil

Min-Soo Park · Dong-Ju Kim

Dept. of Earth and Environmental Sciences, Korea University

ABSTRACT

Adsorption onto the surfaces of solid particles is a well known phenomenon that causes the retardation effect of heavy metals in soils. For adequate remediation of soil and groundwater contamination, it is important to investigate the mobility of heavy metals that largely depends on pH conditions in the soil water since adsorption of heavy metals is pH-dependent. In this study, we investigated the transport of Zn ion under various pH conditions in a sandy soil by conducting batch and column tests. The batch test was performed using the standard procedure of equilibrating fine fractions collected from the soil with eleven different initial ZnCl₂ concentrations, and analysis of Zn ion in the equilibrated solutions using ICP-AES. The column test consisted of monitoring the concentrations of soil solutions exiting the soil column with time known as a breakthrough curve (BTC). We injected respectively ZnCl₂ and KCl solutions with the concentration of 10 g/L as a tracer in a square pulse type under three different pH conditions (7.7, 5.8, 4.1) and monitored the flux concentration at the exit boundary using an EC meter and ICP-AES. The resident concentration was also monitored at the 10cm-depth by Time Domain Reflectometry (TDR).

The results of batch test showed that ion exchange process between Zn and other cations (Ca, Mg) was predominant. The retardation coefficients obtained from adsorption isotherms (Linear, Freundlich, Langmuir) resulted in the various values ranging from 1.2 to 614.1. No retardation effect but ion exchange was found for the BTCs under all pH conditions. This can be explained by the absence of other cations to desorb Zn ion from soil exchange sites under the conditions of BTC experiment

imposing blank water as leachate in steady-state flow. As pH decreased, the peak concentration of Zn increased due to the competition of Zn with hydrogen ions (H^+) and the concentrations of other cations decreased. The peak concentration of Zn was increased by 12.7 times as pH decreased from 7.7 to 4.1.

Key Words : Heavy Metal, Adsorption, Retardation Effect, pH, Ion Exchange

요 약 문

중금속은 토양 내에서 비보존성 화학물질로 작용하므로 흡착에 의해 지연효과가 발생할 수 있고 흡착은 pH에 영향을 받는다고 보고된 바 있다. 그러므로 토양 및 지하수 오염을 예방하고 복구하기 위해서는 다양한 pH조건에서 중금속의 이동형태를 파악하는 것이 중요한 연구과제가 된다. 본 연구에서는 사질토양에서 pH에 따른 중금속의 이동특성을 연구하기 위하여 배치실험과 주상실험을 수행하였다. 배치실험의 경우 초기농도별로 11가지의 $ZnCl_2$ 40 mL 용액과 사질토양 10g을 교반기에서 72시간 반응시켜 평형상태에 도달하게 한 후 용액을 채취하여 Zn, Ca, Mg의 세 가지 양이온을 ICP-AES로 분석하였다. 주상실험은 3가지 pH조건 (7.7, 5.8, 4.1)에서 10 g/L의 KCl과 $ZnCl_2$ 를 추적자로 사용하여 순간주입 (pulse injection) 형태로 토양시료 상부에 투입한 후 Time Domain Reflectometry (TDR)를 사용하여 10 cm 깊이에서 잔존수농도를, EC-meter와 ICP분석을 통하여 20 cm 깊이의 하부 경계면에서 침출수농도를 분석하였다.

배치실험 결과, Zn은 Ca, Mg와 이온교환의 형태로 흡착이 발생하였고 등은 흡착방정식의 각 모델 (Linear, Freundlich, Langmuir)별로 최저 1.2에서 최고 614.1의 지연계수를 나타냈다. 주상실험에서도 모든 pH조건에서 Zn이온이 이온교환을 하여 흡착이 발생하였으나, 잔존수와 침출수 형태의 파곡곡선 모두에서 Zn이온의 침투농도 도달시간이 K^+ 이온과 일치하여 지연효과는 발생하지 않은 것으로 나타났다. 이는 정상류 상태로 부과한 낮은 배경농도의 용탈수내에 Zn보다 강한 이온교환능을 가지는 원소가 존재하지 않아 Zn의 탈착이 발생하지 않았기 때문이다. pH가 낮아수록 Zn는 용액내 수소이온 (H^+)의 증가로 치환능이 감소하여 침투농도가 높게 나타났고, 상대적으로 치환되는 Ca, Mg의 양은 줄어들었다. 따라서 본 연구에 적용된 배치실험과 주상실험의 조건하에서는 Zn이온이 이온교환반응에 의한 흡착이 발생하였으나 지연효과는 발생하지 않았고 가장 낮은 pH에서 침투농도가 최고 12.7배까지 증가하였다.

주제어 : 중금속, 흡착, 지연효과, 이온교환

1. 서 론

중금속은 휴폐광산이나 폐기물 매립지의 침출수 등에 의해 토양에 유입되고 지표와 지하수를 연결해주는 불포화층을 통해 이동하여 지하수를 오염시킨다.¹⁾ 지하수로 유입된 중금속은 토양과 화학적 반응을 하는 비보존성 화학물질로 작용을 하여 흡착반응 (sorption process)을 일으킨다는 것은 널리 알려진 사실이다. 포괄적 의미의 sorption은 토양표면에

서의 보유기작 (retention mechanism)이 밝혀지지 않았을 때 adsorption, surface precipitation, polymerization의 경우를 통칭하는 용어로 작용하는 힘에 따라 물리적 힘에 의한 것과 화학적 힘에 의한 것으로 구분된다.²⁾ 이온교환 (ion exchange) 등을 일으키는 electrostatic outer-sphere complexes와 반 데르 발스 인력이 전자에 속하며 inner-sphere complexes, 공유결합, 수소결합 등이 후자에 속한다. 이러한 흡착작용은 지하수를 따라 이동하는 중

금속의 이동속도를 지하수흐름보다 느리게 하는 지연효과의 원인이 되어 중금속의 거동양상을 복잡하게 한다.³⁾ 흡착은 유기물, 흡착형태, 광물, 온도 등에 의해 영향을 받으며 특히 pH의 영향에 민감하므로⁴⁾ 중금속에 의한 지하 대수층의 오염발생시 효과적인 대처를 위해서는 다양한 pH조건에서 중금속의 흡착형태와 거동특성에 대한 연구가 필수적이다. 이를 위하여 본 연구에서는 사질토양에 ZnCl₂를 적용하여 배치실험과 pH별 주상실험을 수행하였다. 사질토양은 대수층의 주구성원⁵⁾이며 Zn는 주로 산업 폐기물, 금속 도금, 산성 광산 폐수^{6,7)}로부터 오염이 되며 다량 섭취할 경우 위경련, 메스꺼움 등을 유발하는 중금속이다. 배치실험과 주상실험을 동시에 수행하여 중금속의 분배계수와 지연계수를 구하려는 기존의 연구가 수행되었으나 배치실험과 주상실험 간의 결과가 잘 일치한다고 결론을 내리기에는 많은 어려움이 있다. Kim and Baek (1998)⁸⁾의 경우 사질토양 내에서 Zn이온은 지연이 발생하지 않았고 단지 농도저하만을 나타내어 이를 설명할 수 있는 유일한 방법은 감쇄계수를 적용하는 것이라 하였으며 Pavlik and Baker (1992)⁹⁾에 의한 실험에서도 역시 기존의 등은 흡착 방정식으로 구한 지연계수로 주상실험으로부터의 지연효과를 설명할 수 없었다. 또한 Puls et al. (1991)¹⁰⁾는 중금속인 Pb와 Cd의 흡착이 pH에 크게 영향을 받는다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 배치실험으로 획득된 분배계수에서 지연계수를 도출하고 이를 다시 주상실험의 지연효과와 비교·검증하였고 침출수의 ICP-AES 분석결과로부터 pH별 Zn의 이동특성을 파악하였다.

2. 이 론

파과곡선 (Breakthrough Curves)은 일정 깊이에서 시간별 농도변화를 측정해 얻어진다. 보존성 화학물질의 경우 다공성 매질체에서 이동방정식은 식 (1)과 같다. 그러나 비보존성 화학물질의 경우 지연효과에 의해 식 (2)와 같이 지연계수 (R) 항이 추가된다. 지연계수는 분배계수로부터 유도되는데 항상 1보다 커서 식 (2)의 양변을 R로 나눌 경우 V

와 D값이 작아짐을 알 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \geq 1) \quad (2)$$

여기서 C는 오염물질의 농도, V는 대류속도, D는 확산속도, R은 지연계수, t는 시간, x는 거리를 의미한다. 지연계수 (R)는 용적밀도 (ρ_b), 공극률 (θ) 그리고 배치실험에서 구해지는 분배계수 (K_d)로부터 계산된다. 추적자가 순간주입 방식 (pulse injection type)으로 투입되었을 때 CDE (convective-dispersive equation) 모델에 의해 구한 윗 식들의 해석해는 다음과 같다.¹¹⁾

$$i) C(x, t) = C_0 A(x, t) \quad (0 < t < t_0) \quad (3a)$$

$$ii) C(x, t) = C_0 A(x, t) - C_0 A(x, t - t_0) \quad (t > t_0) \quad (3b)$$

$$A(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - Vt}{2(DRt)^{1/2}} \right] + \left(\frac{V^2 t}{\pi DR} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(Rx - Vt)^2}{4DRt} \right]$$

$$- \frac{1}{2} \left(1 + \frac{Vx}{D} + \frac{V^2 t}{DR} \right)$$

$$\exp \left(\frac{Vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx + Vt}{2(DRt)^{1/2}} \right]$$

$$- \text{Resident Concentration}$$

$$A(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - Vt}{2(DRt)^{1/2}} \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \exp \left(\frac{Vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx + Vt}{2(DRt)^{1/2}} \right]$$

$$- \text{Flux Concentration}$$

여기서 C₀는 추적자의 주입농도, t₀는 추적자의 주입시간 (injection duration)이다. R=1인 경우, 지연효과가 발생하지 않는 보존성 화학물질의 해석해가 된다.

3. 실험방법 및 재료

배치실험과 주상실험에 사용된 토양은 직경 2 mm 이하의 입자들로 구성되었으며 Fig. 1과 같은 입도 분포를 보여 USDA (U. S. Department of

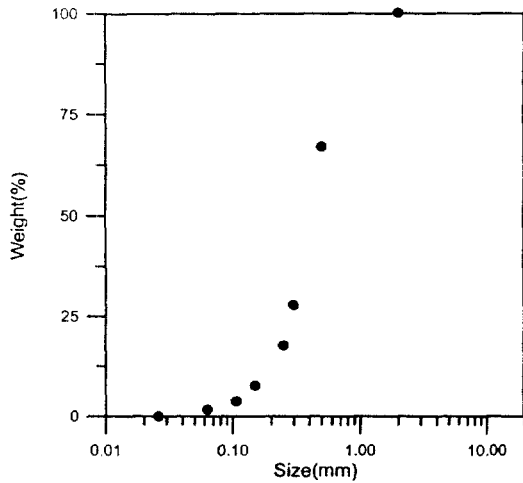


Fig. 1. Particle size distribution of the studied sandy soil.

Agriculture)에서 제안한 토양 분류법에 의해 사질 토양 (sandy soil)으로 분류된다. 배치실험은 고체상 (solid phase)과 액체상 (liquid phase)에 존재하는 오염물질의 비인 분배계수 (K_d)를 구하기 위해 수행되었다. 흡착농도 (C^*)와 평형농도 (C_e) 사이의 관계식인 등온흡착방정식 (adsorption isotherm)으로부터 분배계수를 구하였으며 다시 식 (2)에 의하여 지연계수로 산정하였다. 분배계수와 지연계수를 구하는 모델들은 Linear, Freundlich, Langmuir adsorption isotherm의 3가지가 사용되었으며 Table 1에 모델별 분배계수와 지연계수 공식이 나타나 있다. 각 모델별로 N , α , β 의 계수들을 필요로 하며 이들은 등온흡착방정식의 기울기와 절편으로부터 구해진다 (Fig. 5). 배치실험은 pH, 고액비 (solid-solution ratio), 반응시간 등의 조건에 의해 영향을 받는다.¹⁰⁾ 본 연구의 경우 초기 농도별로 11가지 (10, 30, 70, 100, 200, 400,

700, 1000, 1500, 2500, 5000 ppm)의 $ZnCl_2$ 40 mL 용액과 건조 사질토양 10 g을 교반기에서 72시간 동안 반응시켜 배치실험을 하였다. 평형상태에 도달 후 용액을 채취하여 Zn, Ca, Mg의 세 가지 양이온을 ICP-AES로 분석하였으며 위에서 제시된 3가지 등온흡착모델로부터 분배계수와 지연계수를 도출하였다. 배치실험동안 용액의 pH범위는 6.0 8~7.80로 중성에 근접한 값을 보여주었다. KCl의 경우 보존성 화학물질로 흡착이 거의 발생되지 않는다고 보고되었기에 실험을 수행하지 않았다.¹²⁾

주상실험은 높이와 지름이 20 cm인 PVC cylinder에 사질토양을 채워 수행되었으며 이 때 시료는 0.27의 공극률과 1.93 g/cm³의 용적밀도 (bulk density)를 나타내었다. 추적자 주입에 앞서 mariotte system을 이용하여 일정수두 (3 cm)의 정상류 상태 (steady state)를 유지하였으며 투수계수는 4.32 m/day로 나타났다. 토양의 유실을 막기 위해 20 cm 시료하부에 나일론 천을 깔았으며 깔대기와 비이커를 설치하여 침출수의 채취를 용이하게 하였다 (Fig. 2). 또한 잔존수의 관찰을 위해 10 cm 깊이에 Time Domain Reflectometry (TDR)을 설치하였다. TDR은 광전자파 발생장치로부터 발진된 광전자파가 매질을 거친 후 반향되었을 때의 파형을 분석함으로써 매질에 대한 정보를 알아내는 장치로 보존성 화학물질의 농도와 함수량 측정에 성공적으로 사용되어 왔다.¹³⁻¹⁷⁾ TDR로부터 측정된 저항을 농도로 환산하기 위하여 pulse input method (PIM)를 사용하였으며 농도환산에 필요한 검정계수 (calibration coefficient)는 식 (4)로부터 구했다.

$$\beta_c = \frac{C_0 t_0}{\int_0^t \left[\frac{1}{R(t)} - \frac{1}{R(t_i)} \right] dt} \quad (4)$$

Table 1. Adsorption isotherm models and related retardation coefficients

Adsorption Isotherm		Linearized Equation	Retardation Coefficient
Linear	$C^* = K_d C_e$		$1 + \frac{B_d}{\theta} K_d$
Freundlich	$C^* = K C_e^N$	$\log C^* = \log K + N \log C_e$	$1 + \frac{B_d K N C_e^{N-1}}{\theta}$
Langmuir	$C^* = \frac{\alpha \beta C_e}{1 + \alpha C_e}$	$\frac{C_e}{C^*} = \frac{1}{\beta} C_e + \frac{1}{\alpha \beta}$	$1 + \frac{B_d}{\theta} \left(\frac{\alpha \beta}{(1 + \alpha C_e)^2} \right)$

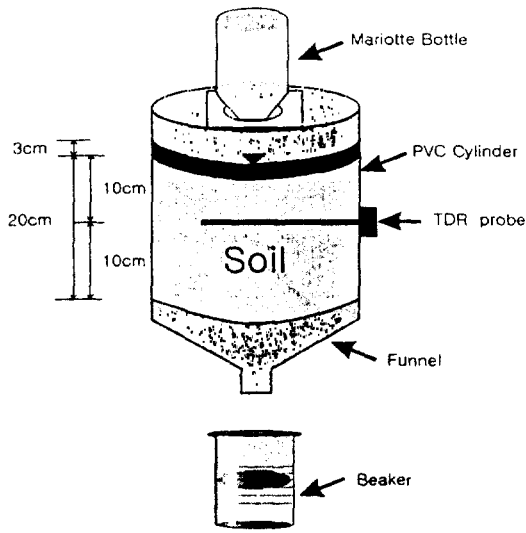


Fig. 2. Experimental set-up for column test to determine saturated hydraulic conductivity and breakthrough curve (BTC).

여기서 β_c 는 검정계수이며, C_0 는 추적자의 주입농도, t_0 는 추적자의 주입시간, $R(t_0)$ 는 초기저항, $R(t)$ 는 시간 t 에서의 저항이다. 이때 시간 t 에서의 농도는 식 (5)와 같이 주어진다.

$$C(t) = \beta_c \cdot \left[\frac{1}{R(t)} - \frac{1}{R(t_0)} \right] \quad (5)$$

잔존수 농도 측정에 사용된 TDR은 탐침 길이 150 mm, 지름 5 mm, 탐침 간격 25 mm의 규격을 가지며 측정기는 Tektronix 1502B모델이었다. 또한 EC-meter와 ICP분석을 통해 침출수 농도도 분석하였다. 잔존수와 침출수 농도 형태의 파과곡선을 얻기 위해 tap water를 사용하여 정상류 상태 (steady state)를 부과한 후 10 g/L의 추적자 ($ZnCl_2$, KCl) 314 mL를 순간주입 (pulse injection) 방식으로 투입하였으며 추적자 투입완료 후 다시 tap water를 일정수두로 유지하였다. $ZnCl_2$ 를 추적자로 사용한 주상실험은 자연상태의 pH 7.7 (7.37~8.02)과 염산 (HCl)을 사용하여 pH조절을 한 pH 5.8 (5.60~5.91), pH 4.1 (4.06~4.14)의 3가지 조건에 대하여 실험을 수행하여 pH별 Zn의 이동특성을 비교하고자 하였다.

4. 결과 및 토의

배치실험 결과 투입된 Zn의 초기농도가 클수록 흡착량과 Ca, Mg의 농도는 커졌으나 그 증가폭은 급격히 줄어드는 것으로 나타났다 (Fig. 3). 또한 반응 전 Zn이온의 몰농도와 반응 후 각 양이온 몰농도의 합 ($Zn+Ca+Mg$)이 일치하는 것으로부터 Zn이온과 Ca, Mg이온 사이에는 1:1 이온교환이 발생하였음을 알 수 있다 (Fig. 4). 이는 ICP 분석시 Zn, Ca, Mg의 제한된 양이온만을 분석하였으나 이 양이온들이 반응의 대부분을 차지하여 다른 양이온

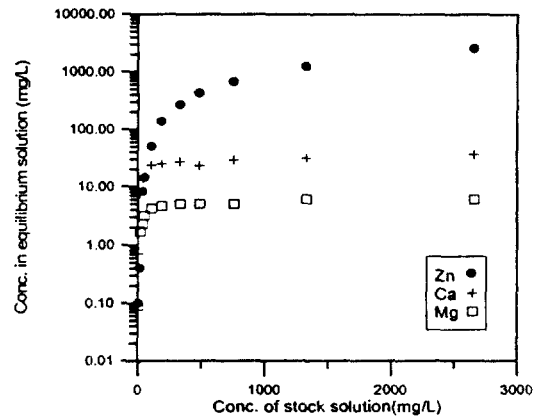


Fig. 3. Relationship between initial and equilibrium concentrations obtained from the batch test.

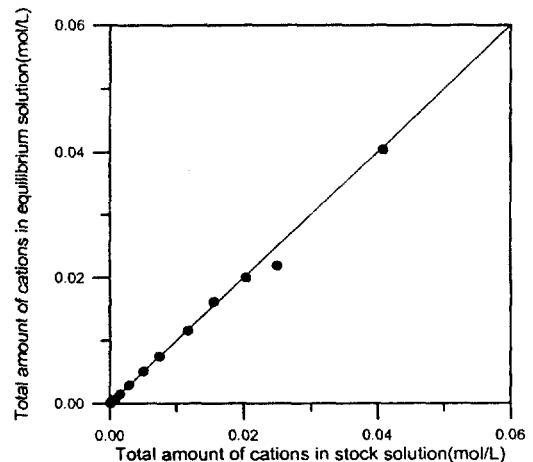


Fig. 4. Comparison of initial with equilibrated mole concentrations for cations.

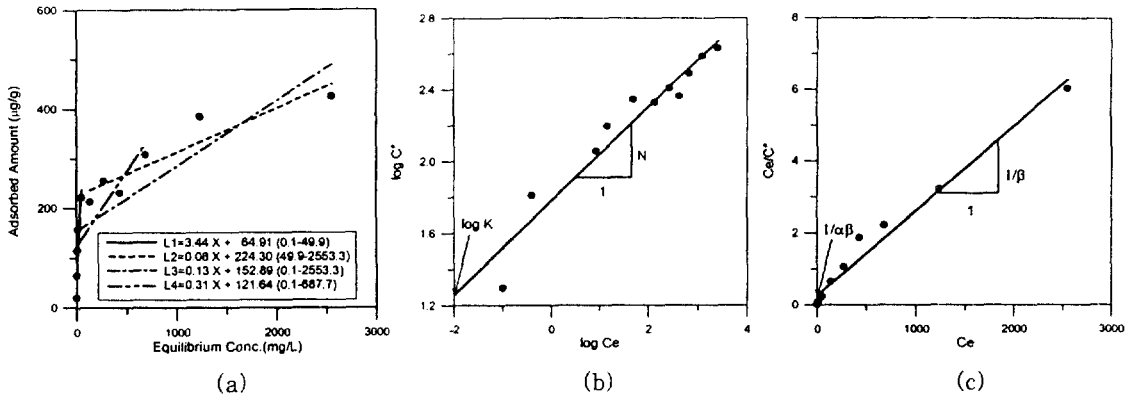


Fig. 5. Adsorption isotherms fitted to the measured data using three different models: (a) Linear adsorption isotherm. The values in parenthesis denote equilibrium concentration range which is regressed, (b) Freundlich adsorption isotherm. N and log K mean the slope and intercept, (c) Langmuir adsorption isotherm. $1/\beta$ and $1/\alpha\beta$ mean the slope and intercept.

Table 2. Retardation coefficients calculated from three different adsorption isotherm models

Sorbed amount (μg/g)	Equilibrium concentration (mg/L)	Linear		Freundlich		Langmuir	
		K_d	R_r	K_d	R_r	K_d	R_r
19.80	0.10	3.44(L1)	25.58	85.77	614.10	4.00	29.50
64.44	0.40	0.08(L2)	1.60	30.82	221.29	3.97	29.34
113.88	8.30	0.13(L3)	1.90	3.28	24.47	3.44	25.57
156.96	14.43	0.31(L4)	3.20	2.18	16.60	3.10	23.14
220.60	49.85			0.87	7.25	1.85	14.23
307.04	678.72			0.13	1.91	0.07	1.52
383.88	1232.20			0.08	1.59	0.03	1.20

들의 존재는 무시할 수 있다는 것을 의미한다. Fig. 5에 각 모델별 등온흡착방정식이 제시되었으며 이로부터 각 계수 (N , α , β)와 분배계수를 구했다. 이렇게 구한 분배계수로부터 도출한 지연계수는 모델별로 큰 차이를 보여주었다 (Table 2). Freundlich, Langmuir adsorption isotherm의 경우 Linear adsorption isotherm과는 다르게 평형농도별로 다른 지연계수 값을 보였으며 평형농도가 높을수록 지연계수는 감소하는 경향성을 보였다. 또한 Linear isotherm의 경우도 구간별로 다양한 지연계수 값을 보였는데 기울기가 급한 (분배계수 값이 큰) L1 구간에서는 25.58, 완만한 L2 구간에서는 1.6의 지연계수를 보였다. 전구간의 회귀분석 결과인 L3 (1.9)와 주상실험에서 나타난 침투농도까지의 회귀 분석결과인 L4 (3.2) 역시 다른 지연계수를 나타냈

Table 3. Estimated advection coefficients, V (cm/min), of $ZnCl_2$ and KCl BTCs when fitted with CDE model

	KCl	ZnCl ₂		
		pH 7.7	pH 5.8	pH 4.1
Resident	1.10	1.04	1.02	1.34
Flux	1.08	1.16	1.09	1.14

다. 결과적으로 배치실험을 통해 구한 지연계수는 최저 1.2에서 최고 614.1의 차이를 보였다.

배치실험 결과로부터 주상실험에서 지연효과가 존재할 수 있음을 이론적으로 예측할 수 있다. 그러나 주상실험 결과 Zn 이온의 침투농도 도달시간이 잔존수와 침출수 모두에서 보존성 화합물질인 K 이온과 일치하여 지연효과는 발생하지 않은 것으로 나

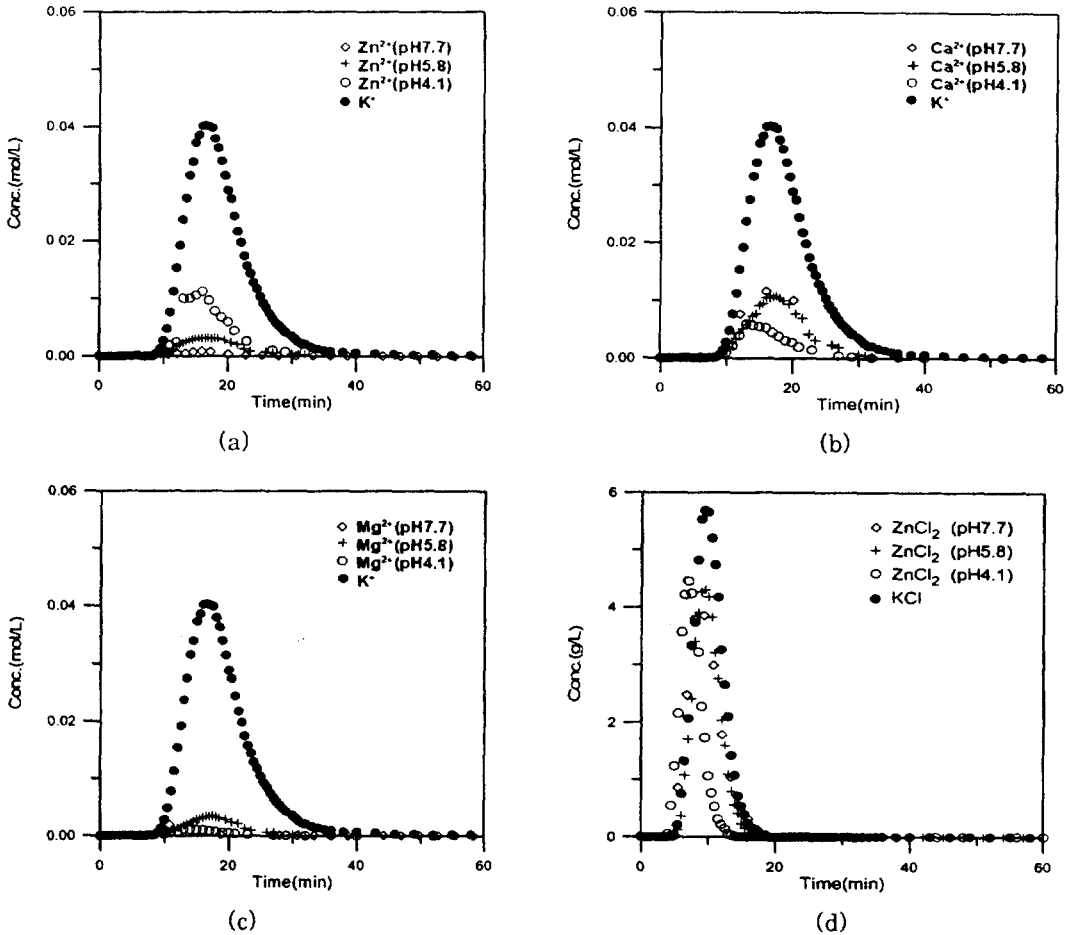


Fig. 6. pH dependency of the measured BTCs of flux and resident concentrations: (a) Zn, (b) Ca, (c) Mg and (d) resident concentrations.

타났다. 식 (3)에 의해 구해진 각 주상실험 별 대류 속도가 Table 3에 제시되어 있다. 침출수의 ICP 분석결과 Zn와 Ca, Mg사이에 이온교환이 발생하여 pH가 낮아질수록 Zn의 침투농도는 증가하고 Ca, Mg의 농도는 감소하는 경향성을 보였다 (Fig. 6). 이러한 경향성은 Zn이온이 수소이온 (H⁺)과의 경쟁으로 인해 치환능이 작아졌기 때문으로 생각된다. 이는 기존 연구결과와도 일치하며 Puls et al. (1991)¹⁰⁾은 pH가 증가할수록 kaolinite가 음전하를 띠게 되어 Pb와 Cd의 흡착이 증가하였으며 이온교환반응이 지배적이었음을 보고하였고 Igarashi and Mahara (1994)¹⁸⁾는 사질토양에 Sr을 적용하여 주상실험과 배치실험을 수행해 본 결과 Sr, Ca, Mg간에 이온교환의 형태로 흡착이 발생했다고 보고하였다. 또한 Hammer et al. (1994)¹⁹⁾은 Cd의 주

상실험을 수행한 결과 pH가 증가함에 따라 침출수의 Cd의 농도는 감소하고 Ca의 농도가 증가한 것을 발견하였다. 특히 Zn이온은 Ca이온과 강한 역의 상관관계를 보이며 Mg이온의 경우 다소 약한 상관관계를 보이는데 (Fig. 7), 이는 원소별 이온전위 (ionic potential)의 차이 ($Zn^{2+} \geq Mg^{2+} > Ca^{2+}$)에 의한 것이다 (Table 4). Zn이온의 침투농도는 pH가 높은 경우부터 각각 58.6, 210.8, 741.5 ppm으로 나타났으며 pH 7.7을 기준으로 하였을 때 pH 5.8은 3.6배, pH 4.1은 12.7배의 침투농도 증가를 보여 pH 변화가 Zn이온의 이동특성에 아주 큰 영향을 주는 것으로 확인되었다. 장과 임 (1997)²⁰⁾은 풍화토에 Pb과 Cd을 적용하여 배치실험과 주상실험을 수행하였는데 배치실험을 통한 분배계수가 520.7 mL/g과 169.7 mL/g로, 주상실험을 통한

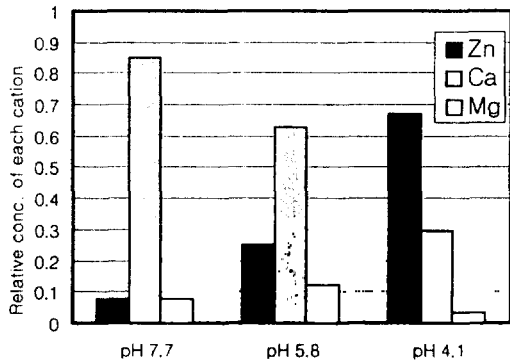


Fig. 7. Distribution tendency of cations under different pH conditions.

Table 4. Ionic potentials of cations calculated from ionic radii and charges

	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Ionic Radii (Å)	0.68~0.98	1.08~1.43	0.66~0.97
Ionic Potential	2.04~2.94	1.40~1.85	2.06~3.03

지연계수가 4.75와 8.44로 나타나 본 연구의 결과와 차이를 보였다. Pavlik and Baker (1992)⁹⁾은 투수성이 큰 사암시료에 Li을 적용한 배치실험과 주상실험을 수행하여 각각 4~5.9와 1.17의 서로 다른 지연계수를 획득하였다. 이러한 실험들간 (배치실험과 주상실험, 본 연구와 기존의 연구)의 불일치는 실험조건에 따라 실험 결과가 상당히 민감하며 조건 적용에 유의해야 함을 의미한다. Pavlik and Baker (1992)⁹⁾은 주상실험과 배치실험 결과 차이의 원인을 두 실험의 교액비, 비표면적 (specific surface area), 유효공극 등의 조건이 서로 다르기 때문이라고 설명하였다.

5. 결 론

배치실험 결과, Zn는 Ca, Mg와 이온교환의 형태로 흡착이 발생하였고 등온흡착방정식의 각 모델 (Linear, Freundlich, Langmuir)별로 최저 1.2에서 최고 614.1의 지연계수를 나타냈다. 이로부터

적용되는 모델에 따라 도출되는 지연계수는 큰 편차를 보이므로 모델 결정에 상당한 주의를 해야한다는 것을 알 수 있었다.

주상실험에서도 모든 pH조건에서 Zn이온이 토양 내에 존재하는 다른 양이온들과 이온교환을 하여 흡착이 발생하였으나, 잔존수와 침출수 형태의 파과곡선 모두에서 Zn이온의 침투농도 도달시간이 K이온과 일치하여 지연효과는 발생하지 않은 것으로 나타났다. pH가 낮을수록 Zn는 용액내 증가한 H⁺이온과의 경쟁으로 치환능이 감소하여 침투농도가 높게 나타났고, 상대적으로 치환되는 Ca, Mg의 양은 줄어들었다. 따라서 본 연구에 적용된 배치실험과 주상실험의 조건하에서는 Zn이온이 이온교환반응에 의한 흡착이 발생하였으나 지연효과는 발생하지 않았고 가장 낮은 pH에서 침투농도가 최고 12.7배까지 증가하였다. 배치실험과는 다르게 지연효과가 발생하지 않은 것은 정상류 상태로 부과한 낮은 배경농도의 용탈수 내에 Zn보다 강한 이온교환능을 가지는 원소가 존재하지 않아 Zn의 탈착이 발생하지 않았기 때문이었다. 이러한 결과들을 검증하기 위해 탈착이 발생하는 경우의 주상실험, 특히 연속주입방식 (step input method)의 주상실험 그리고 교액비나 유효공극 등의 조건을 달리해가며 수행한 배치실험 등이 향후 연구과제로 남아 있다.

사 사

본 연구는 교육부 과제 (BSRI-97-5422)와 일부 1998년도 한국학술진흥재단 (KRF-99-H0170500)의 연구비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

기 호 설 명

- C Concentration of solute in liquid phase (g/ℓ)
- C* Amount of solute adsorbed per unit weight of soil (μg/g)
- C_o Concentration of solute in solution in

equilibrium with the mass of solute adsorbed on to the solid (mg/ℓ)

C_0 Input concentration of the tracer (g/ℓ)

D Dispersion coefficient (cm²/min)

K Coefficient in Freundlich adsorption isotherm

K_d Distribution coefficient (mℓ/g)

N Coefficient in Freundlich adsorption isotherm

R Retardation coefficient

$R(t)$ Impedance at a given time(t)

$R(t_i)$ Impedance at an initial time(t_i)

t Time (min)

t_0 Tracer input duration (min)

V Pore water velocity (cm/min)

x Distance (cm)

α Adsorption constant for Langmuir adsorption isotherm

β Maximum solute adsorption from Langmuir adsorption isotherm

β_c Calibration coefficient (Ω g/ℓ)

θ Volumetric moisture content

ρ_s Bulk density (g/cm³)

참 고 문 헌

- Nielsen, D. R., van Genuchten, M. T. and Biggar, J. W., "Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone," *Water Resour. Res.*, **22**(9), 89~108 (1986).
- Sparks, L. D., *Environmental Soil Chemistry*, ACADEMIC PRESS, pp. 99~100 (1995).
- Fetter, C. W., *Contaminant Hydrogeology*, Macmillan Publishing Company, pp. 115~129(1993).
- Chairidchai, P. and Ritchie, G. S. P., "Zinc Adsorption by Lateritic Soil in the Presence of Organic Ligands," *Soil. Sci. Am. J.*, **54**, 1242~1248(1990).
- Fetter, C. W., *Applied Hydrogeology*, 3rd Ed., PRENTICE HALL, New Jersey, p. 110(1994).
- 황호송, 전효택, "시흥 Cu-Pb-Zn 광산 주변에서의 중금속원소들의 분산 및 존재형태와 흡착 처리," *자원환경지질학회지*, **28**(5), 455~467 (1995).
- Diamond, J. M., Bower, W., and Gruber, D., "Use of man-made impoundment in mitigating acid mine drainage in the North Branch Potomac River," *Environ. Management*, **17**, 225~238(1993).
- Kim, D. J. and Baek, D. S., "Retardation Effect and Mobility of a Heavy Metal in a Sandy Soil," *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, **5**(3), 155~161(1998).
- Pavlik, F. H. and Baker, G. F., "Use of batch equilibrium data in the retardation equation," *Water-Rock Interaction*, Kharaka & Maest (Eds.), Balkema, Rotterdam, pp. 59~62(1992).
- Puls, W. R., Powell, M. R., Donald, C., and Cynthia, J. E., "Effects of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite," *Water, Air, and Soil Pollution*, **57-58**, 423~430(1991).
- van Genuchten, M. Th. and Alves, W. J., "Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation," U. S. Dept. of Agriculture, *Tech. Bull.*, **1661**, 151(1982).
- 박재현, 非飽和 領域에서 溶存 汚染物質 舉動에 관한 實驗的 研究, 서울대학교 공학박사 학위논문, pp. 134~139(1998).
- Dalton, F. N. and van Genuchten, M. Th., "The Time-domain reflectometry method for measuring soil water content and salinity," *Geoderma*, **38**, 237~250(1986).

14. Topp, G. C., Davis, J. L. and Annan, A. P., "Electromagnetic Determination of Soil Water Content : Measurements in Coaxial Transmission Lines." *Water Resour. Res.*, **16**(3), 574~582(1980).
15. Kim, D. J., "Application of an automated time domain reflectometry to solute transport study at field scale : Experimental methodology and calibration of TDR," *Journal of Econ. Environ. Geol.*, **29**(6), 699~712(1996).
16. Kim, D. J., "Comparison of flux and resident concentration breakthrough curves in structured soil columns," *Journal of KoSES*, **2**(2), 81~94(1997).
17. Ward, A. L., Kachanoski, R. G. and Elrick, D. E., "Laboratory measurements of solute transport using time domain reflectometry," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **58**, 1031~1039(1994).
18. Igarashi, T. and Mahara, Y., "Comparison of measuring methods for strontium adsorption parameters," *Transport and Reactive Processes in Aquifers*, Dracos & Stauffer (Eds.), Balkema, Rotterdam, pp. 89~93(1994).
19. Hammer, K., von Lührte, R. and Isenbeck-Schröter, M., "Transport of Cd and Cu in a zone of calcite dissolution: Column experiments and modeling," *Transport and Reactive Processes in Aquifers*, Dracos & Stauffer (Eds.), Balkema, Rotterdam, pp. 105~110(1994).
20. 장연수, 임종주, "해성점토와 풍화토의 오염물 흡착능에 관한 실험 연구," *대한지하수환경학회지*, **4**(2), 78~84(1997).