한국광물학회지 제 14 권 제 1 호 (2001)
J. Miner. Soc. Korea, 14, 12-20 (2001)

영동 일라이트 광석의 표면 화학 특성: 영 전하점과 표면 전하 밀도

Surface Chemical Properties of the Youngdong Illite Ore: The pH of Zero Proton Charge and Surface Site Density

조현구 (Hyen Goo Cho)* · 김은영 (Eun Young Kim)* · 정기영 (Gi Young Jeong)**

*경상대학교 지구환경과학과
(Department of Earth and Environmental Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea, E-mail: hgcho@nongae.gsnu.ac.kr)
**안동대학교 지구환경과학과
(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea)

요약 : 충북 영동군 동창광산에서 산출되는 일라이트(illite) 광석의 표면 화학 특성을 전위차 적정 실험과 FITEQL3.2 프로그램을 이용하여 연구하였다. 정량 X선 회절 분석에 의한 일라이트 광석의 광물 조성은 석영 46.6%, 일라이트 41.6%, 카올리나이트(kaolinite) 11.8%이며, N_2/BET 방법에 의하여 구한 비표면적은 6.52 m^2/g이다. 전위차 적정 실험 결과를 그란(Gran)법을 적용하여 구한 일라이트 광석의 영전하점(pH_{pznpc})은 pH 3.9이고, 총 표면 자리 밀도는 21.24 sites/nm^2이다. 표면 복합체 모델 중 일정 용량 모델을 적용해 일라이트 광석의 표면 특성에 알맞는 모델을 찾아보았다. 일라이트 광석의 표면을 사면체 자리와 팔면체 자리로 나누어 설정한 2 sites - 3 pK_as 모델은 변수값이 수렴되지 않았으므로, 부적절하다고 판단된다. 일라이트 광석의 표면을 하나의 균질한 흡착 표면으로 가정해서 설정한 1 site - 1 pK_a와 1 site - 2 pK_as 모델 사이에는 뚜렷한 차이는 없지만, 1 site - 1 pK_a 모델의 WSOS/DF 값이 17, 1 site - 2 pK_as 모델은 26으로서, 앞 모델이 보다 적절하다. 이 결과는 일라이트 광석 표면에서 수소의 해리와 첨가 반응 중 첨가 반응을 무시하여도 표면 반응을 설명하는데 큰 무리가 없음을 시사한다. 가장 적절하다고 판단되는 1 site - 1 pK_a 모델의 pK_a값은 4.17, specific capacitance는 6 F/m^2, 표면 자리 농도는 1.15×10^{-3} mol/L 이다.

주요어 : 일라이트, 전위차 적정, 영전하점, 표면 화학 특성, FITEQL3.2.

ABSTRACT : The surface chemical properties of illite ore from the Dongchang mine, Youngdong-gun, Chungcheongbuk-do were studied using potentiometric titration experiment and computer program FITEQL3.2. The illite ore consists of 46.6 wt.% quartz, 41.6 wt.% illite and 11.8 wt.% kaolinite on the basis of quantitative XRD analysis. Its specific surface area was measured as 6.52 m^2/g by N_2/BET method. The pH of zero proton charge and total surface site density of the illite ore were determined to 3.9 and 21.24 sites/nm^2 respectively, based on the acid-base titration experiment using Gran plot. The surface acidic properties of illite ore were simulated using the constant capacitance model. The 2 sites - 3 pK_as model, in which the surfaces were assumed to have tetrahedral and octahedral sites, was not reasonable because the adjustable parameters are not converged. The 1 site - 1 pK_a and 1 site - 2 pK_as models, in which the surfaces were homogeneous, showed slightly different results. The 1 site - 1 pK_a model was more reasonable than 1 site - 2 pK_as model, because WSOS/DF of the former model was 17, while the latter was 26. The optimized pK_a, specific capacitance, and surface site concentration in 1 site - 1 pK_a model were 4.17, 6 F/m^2, and 1.15×10^{-3}mol/L, respectively.

Keywords : Illite, Potentiometric Titration, pH of Zero Proton Charge, Surface Chemical Property, FITEQL3.2.

서 론

수용액 상에서 광물의 비표면적, 표면전하, pH 및 이온 세기(ionic strength)에 따른 산화물, 수산화물, 카올리나이트 또는 몬모릴로나이트 등의 순수한 단일 광물의 표면 특성은 이전의 많은 연구를 통해서 밝혀졌다(Stadler and Schindler, 1993: Schroth and Sposito, 1997: Avena and De Pauli, 1998: Sarkar *et al.*, 1999: Tombacz *et al.*, 2000). 최근에는 점토 광물의 표면 특성을 정량적으로 이해하고 중금속이온의 흡착 메커니즘을 규명하기 위하여 MINEQL, MICROQL, MINTEQA2, FITEQL 등과 같은 컴퓨터 프로그램을 이용한 모델링 작업도 병행해서 수행되고 있다(Westall *et al.*, 1976; Westall, 1979; Allison *et al.*, 1991; Herbelin and Westall, 1996). 그러나 단일 광물이 아닌, 지표에 흔한 광물혼합체의 물리, 화학적 특성을 규명하고, 광물/물 계면 간의 반응 메커니즘에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 그 이유는 아마도 이들에 관계되는 인자들이 너무 많고 또한 인자들 상호 간에 작용하는 상관관계가 매우 복잡하기 때문이다.

스멕타이트나 일라이트와 같은 2 : 1층형 점토 광물이 물 속에 분산될 때, 광물의 표면은 음전하를 띠고, 이 주위를 확산된 양이온 집합체가 둘러싸게 되는데, 음전하를 띤 표면과 그 주위의 양전하를 띤 집합체를 이중층이라고 부른다. 콜로이드 현탁액의 안정도와 고체의 이온 교환 특성은 이중층과 밀접하게 관련된다(Drever, 1997).

영 전하점(point of zero charge: pzc)은 광물 표면의 순 전하가 0인 지점의 pH값이다. 만약, 표면 전하가 광물 표면에서 양성자(H^+) 교환에 의해서만 발생된다면 pznpc(point of zero net proton charge)로 정의할 수 있다. 단순한 산화광물의 pH_{pzc}는 양전하와 중심이온의 이온 반경과 관련된다. 산화 광물의 영 전하점은 각 성분의 가중 평균값이다. 영 전하점은 수화상태, 벽개 그리고 결정도에 따라 약간씩 이동한다(Stumm and Morgan, 1996). 일반적으로 알려진 석영의 pH_{pzc}는 2.9~3.0, 카올리나이트의 pH_{pzc}는 4.5~6, 그리고 일라이트의 pH_{pzc}는 3.16에서 3.7(Du *et al.*, 1997)로 다양하다. 그러나 일라이트의 pH_{pzc}를 9.6으로 상당히 높게 보고한 연구결과도 있다(Motta and Miranda, 1989). 이처럼 순수한 단일 광물의 영 전하점과 표면 전하 밀도는 많은 연구를 통해서 알려져 있지만, 여러 광물이 함께 산출되는 광물혼합체에 대한 표면 특성을 연구한 경우는 드물다. Chorover and Sposito(1995)는 대부분 카올리나이트와 2 : 1층형 광물로 구성된 토양을 연구한 바가 있지만, 실험과 계산에 의한 pH_{znc}만 언급하고 있다. Wen *et al.*(1998)은 여러 광물로 구성된 퇴적물을 하나의 균질한 표면으로 간주해서 FITEQL을 실행시켜, 이 프로그램이 복합광물에도 적절함을 보여주고 있다. 한편 Davis *et al.*(1998)은 주로 석영과 장석으로 구성된 토양의 경우, 균질한 표면으로 가정하는 것보다 불균질한 표면으로 가정하는 것이 더 적절하다고 보고하고 있다. 이처럼 광물혼합체의 화학적 표면 특성에 관해서는 아직 일관된 적용을 하지 못하고 있는 실정이다.

전위차 적정(potentiometric titration) 실험은 광물 표면과 수용액 사이의 지화학적 반응을 이해하는데 매우 중요하다. 광물의 표면 전하 성분은 전하 균형의 개념을 근거로 결정된다. 카올리나이트와 같은 1 : 1형 점토 광물과 산화물/수산화물 표면은 pH에 따라 양방향성(amphoteric)의 특성을 가지고 있다. 즉, 광물 표면의 pH가 pH_{pzc} 보다 작으면 수소의 첨가(protonation) 반응이 우세하게 작용해서 표면은 양전하를 띠고, pH가 pH_{pzc} 보다 크면 수소의 해리(deprotonation) 반응이 우세해서 표면은 음전하를 띠게 된다(Schindler *et al.* 1987: Carrol-Webb and Walther, 1988: Zachara *et al.*, 1988). 그러나 2 : 1형 점토 광물인 일라이트는 pH와 무관한 영구전하와 pH에 의존적인 비영구전하가 있기 때문에 좀 더 복잡한 양상을 띠게 된다.

전위차 적정 실험 자료는 양방향성을 가진 수산기 그룹(=SOH)의 수소 해리/첨가 반응 상

수와 영구 전하로 인한 양성자 교환 반응에 의해 산출된다. 영구전하는 사면체 판에서 동형치환과 격자의 불완전함으로 인해 발생한다. 이를 보상하기 위해 층간 양이온으로 K^+나 Na^+가 들어가게 된다. 양이온 교환 반응은 강한 산성 영역이나 강알칼리 영역에서 주로 발생한다. 따라서 강한 산성이나 알칼리 용액에서는 영구 전하에 의한 이온 교환 반응도 고려해야한다(Stadler and Schindler, 1993; Avena and De Pauli, 1998).

이 연구의 목적은 단일 광물이 아닌 광물혼합체인 일라이트 광석의 표면 화학 특성을 연구하는 것이다. 전위차 적정 실험을 통해서 영전하점, 총 수소이온 농도, 양성자 표면 자리 밀도 및 총 반응자리 밀도를 계산하였다. 이런 실험값들을 FITEQL3.2 프로그램에 입력해서 표면 복합체 모델(surface complexation model)이 복합광물에도 적용 가능한지 살펴보았다.

연구 재료 및 방법

시료는 충청북도 영동군 산익리의 동창 일라이트 광산에서 노천 채광되고 있는 일라이트 광석이다. 일라이트 광체는 선캠브리아기의 운모 편암의 열수변질작용에 의하여 형성된 것으로서, 모암 내에 렌즈상으로 부존하고 있다(Cho, 2000).

일라이트 광석의 광물 조성을 알아보기 위하여 정량 X선 회절분석을 실시하였다. X선 회절분석 자료는 단색화장치가 부착된 SIMENS D-5005 X선 회절분석기를 사용하여 얻었으며. 정량분석은 SIROQUANT 프로그램(Taylor and Clapp, 1992)을 이용하였다. 정량 X선 회절분석 결과, 일라이트 광석은 일라이트 42.6 wt.%, 석영 45.8 wt.%, 카올리나이트 11.6 wt.%로 구성되어 있다. BET방법을 사용해서 측정한 일라이트 광석의 비표면적은 6.52 m^2/g 이다.

일라이트 광석의 영전하점과 표면 전하 밀도를 알아보기 위하여 전위차 적정 실험과 컴퓨터 프로그램 FITEQL3.2을 이용한 모델링을 실시하였다.

전위차 적정 실험

전위차 적정 실험은 Du *et al.*(1997)의 방법을 약간 수정하여 다음과 같이 실시하였다. 먼저 일라이트 광석을 #240체(63 μm)로 거른 후, 광물-물 비를 10 g/L로 만들어 교반기를 이용하여 분당 420회 속도로 회전시켜 일라이트 광석 현탁액을 준비한다. 현탁액은 교반기로 회전시키면서 하루동안 pH 변화를 측정하여, pH가 안정된 후 실험 2일 전에 냉장 보관한다. 현탁액 25 mL에 0.1 M $NaNO_3$ 5 mL를 넣고 증류수로 초기 부피를 48.5 mL로 조절한다. 시료 내에 N_2 가스를 주입시키며 pH가 안정화될 때까지 기다린다. 실험하는 동안 CO_2가 반응에 참가하는 것을 방지하기 위하여 N_2가스를 계속 주입한다. 0.025 M HCl 용액을 0.05 mL 씩 첨가시키면서 시료의 pH를 3 이하로 떨어뜨린다. 첨가한 HCl을 양을 기록한다(V_a). 0.025 M NaOH 용액을 0.05 mL씩 첨가하면서 pH를 8.5까지 조정한다. NaOH를 첨가할 때마다 첨가한 양(V_b)과 평형에 도달한 pH를 기록한다.

대부분의 점토광물들은 큰 이온 교환 능력을 가지고 있다. 일반적으로 보고된 일라이트의 양이온 교환 용량은 10～40 meq/100 g이고, 카올리나이트는 1～10 meg/100 g(Drever, 1997)이다. 그러나 이 값들은 pH와 층간 양이온의 종류와 성질에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로 배경 전해질 농도가 높을수록 이온 교환 반응은 무시할 수 있을 정도로 작아진다(McBride, 1995). 이 실험에서는 강한 산성 영역과 알칼리 영역에서 이온 교환 반응을 최소화하기 위해서 배경전해질 용액을 0.1 M 과 0.01 M $NaNO_3$로 충분히 높은 농도로 설정했다.

FITEQL3.2 프로그램

FITEQL3.2 프로그램(Herbeline and Westall, 1996)은 실험 자료를 이용하여 선택한 모델의 지화학적 평형 상수들을 최적화시켜주는 프로그램이다. 실험으로 구한 값과 계산값의 차를 제곱하여 합한 값이 최소화될 때까지 사용자가 변수(parameter)를 변화시키면서 최적화 시킨다. 여기에 들어가는 변수들은 표면 복합체에 대한 평형 상수 값과 각 성분들의 농도, 그리고 specific capacitance가 있다. 수렴된 값들에 대한 계산값의 적절성은 계산값과 실험치의 차를 합한 값(weighted sum of squares of residuals, WSOS)을 자유도(degree of freedom, DF)로 나눈 WSOS/

DF라는 값으로 알 수 있다. FITEQL3.2로 구한 계산값이 수렴된 후 출력 파일은 입력 상수, 실험치와 계산치 간의 가중평균값, 수렴된 값 및 최적화 된 값들 사이의 표준편차를 보여준다. 일반적으로 WSOS/DF 값이 0.1에서 20 범위에 들어오면 최적화가 잘된 것으로 판단된다.

모델 설정

일라이트 광석 현탁액의 표면 특성을 알아내기 위하여 이번 연구에서는 표면 복합체 모델 중 일정 용량 모델(constant capacitance model)을 선택하였다. 이 모델을 선택한 이유는 다음 2 가지이다. 첫째, 일정 용량 모델은 삼중층 모델(triple layer model)보다 입력 변수가 적기 때문에 복잡한 광물 조성을 가지는 이번 시료에 적합할 것으로 생각된다. 둘째, 이번 연구에 이어 계속될 구리 흡착 실험의 경우 양이온 교환 반응의 영향을 최소화하기 위해 전해질 이온의 농도를 매우 높게 설정해야 한다. 그러므로 이온 세기가 높은 용액에 적절한 모델을 선정해야 하는데, 일정 용량 모델이 가장 적절한 것으로 판단된다.

이번 연구에서는 3 가지 모델 즉, 1 site - 1 pK_a 모델, 1 site - 2 pK_as 모델 및 2 sites - 3 pK_as 모델을 가정하여 일라이트 광석의 표면 특성을 비교 연구하였다. 일라이트 광석 표면이 균질한 하나의 표면(≡SOH)을 이루며, 표면에서 수소의 해리 반응만 일어난다고 가정하여 1 site - 1 pK_a 모델을 설정했다. 표면이 균질하지만, 수소의 해리와 첨가 반응이 모두 일어난다고 가정하여 1 site - 2 pK_as 모델을 설정했다. 일라이트 광석이 석영과 점토광물로 구성되어 있으므로, 표면을 사면체 자리(≡SOH)와 팔면체 자리(≡AlOH)로 나누고, 사면체 자리는 수소 해리 반응(pK_{a1})만 고려하고, 팔면체 자리는 수소 첨가(pK_{a1}) 반응과 해리(pK_{a2}) 반응을 모두 고려하여서, 2 sites - 3 pK_as 모델을 설정했다.

결과 및 토론

전위차 적정 실험 결과

그란법(Gran, 1952)은 용액의 전위차 적정 실험을 이용하여 당량점을 계산하는데 많이 사용되고 있다(Chorover and Sposito, 1995; Du *et al.*, 1997). 전위차 적정 실험 결과를 그란법으로 도시한 결과는 Fig. 1에 제시되어 있으며, V_{e1}과 V_{e2}는 회귀직선법에 의하여 구하였다. 회귀직선법에 의하여 구한 V_{e1}을 zero titration point(ZTP)로 결정했다. 왜냐하면, 적정 실험 동안 첨가된 NaOH가 처음에는 과량의 HCl과 반응할 것이고, 그 후 첨가된 OH^-는 광물 표면과 반응하고 잔존량은 계 내의 pH에 기여하기 때문이다. 그란법에 의하여 계산된 일라이트 광석 현탁액의 pH_{PZC}는 3.90이다.

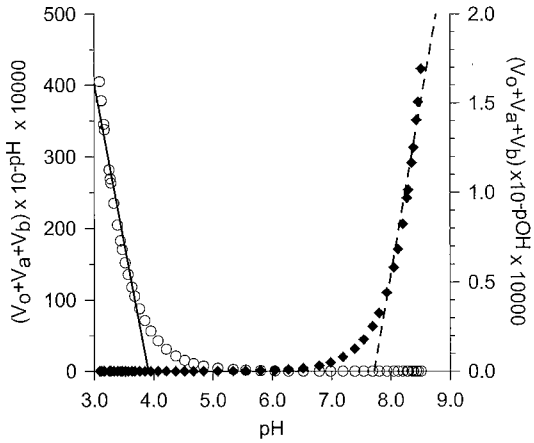

Fig. 1. Gran plot of a titration system with 5 g/ L illite ore suspension in 0.01 M $NaNO_3$. V_{e1}: the zero titration point, V_a: the volume (mL) of HCl, V_b: the volume (mL) of NaOH, V_o: the initial volume (mL) of suspension.

전위차 적정 실험과 그란법으로 구해진 결과를 이용해서 총 양성자 농도, 양성자 표면 전하 밀도, 그리고 총 표면 자리 농도를 구할 수 있다.

용액 내에서 광물 표면과 반응한 총 양성자 농도(TOTH)는 아래와 같이 계산했다.

$$TOTH = -(V_b - V_{e1})C_b/(V_o + V_a + V_b)$$

여기서, V_a는 적정 과정 중 pH를 3 이하로 떨어뜨리기 위해 첨가한 HCl의 총 첨가 부피(mL), V_b는 pH를 3 이하로 떨어뜨린 후 역 적정(back titration) 과정 동안 첨가한 NaOH의 첨가 부피(mL)이다. 그리고 V_o는 현탁액의 초기 부피(48.5 mL), C_b는 mM로 표시한 NaOH의 농도이다.

양성자 표면 전하밀도(proton surface charge density, σH, 단위 Coulomb/m^2)는 다음과 같은 식으로 구했다(Stumm and Morgan, 1996).

$$\sigma H = (F/SA)([\equiv SOH_2^+]-[\equiv SO^-])$$
$$= (F/SA)(Ca-Cb-[H^+]+[OH^-])$$
$$= (F/SA)(TOTH-[H^+]+[OH^-])$$

여기서, F는 패러데이 상수(96,485 Coulomb/mol), S는 일라이트 현탁액의 농도(g/L), A는 광물의 비표면적(m^2/g), Ca와 Cb는 각각 적정 실험 동안 첨가한 산(HCl)과 염기(NaOH)의 농도(mol/l)이다. 그리고 $[\equiv SOH_2^+]$ 와 $[\equiv SO^-]$는 표면 자리 농도(mol/l)이다. pH 변화에 따른 양성자 표면 전하 밀도의 변화는 Fig. 2에 나타나 있다.

총 표면 자리 밀도(surface site density: Ns) (He *et al.*, 1997)는 광물 표면에 노출된 기능기(functional group)나 깨어진 가장자리의 밀도를 분석함으로써 계산된다(Davis *et al.*, 1998). 비표면적이 측정되면 광물의 자리 밀도를 측정함으로써 광물 표면의 기능기의 농도를 측정할 수 있다. 일라이트 광석의 총 표면 자리 밀도는 다음과 같은 식에 의해서 21.24 sites/nm^2으로 계산되었다.

$$Ns=(N_T \times NA)/(SA \times Cs \times 10^{18}) \text{ (sites/nm}^2\text{)}$$

위 식에서, N_T는 총 표면 자리 농도(mol/L), SA는 일라이트 광석의 비표면적(6.52 m^2/g), Cs는 일라이트 현탁액의 농도(5 g/L), NA는 아보가드로 수(6.022×10^{23} sites/mol), 그리고 10^{18}은 m^2을 nm^2으로 전환한 값이다.

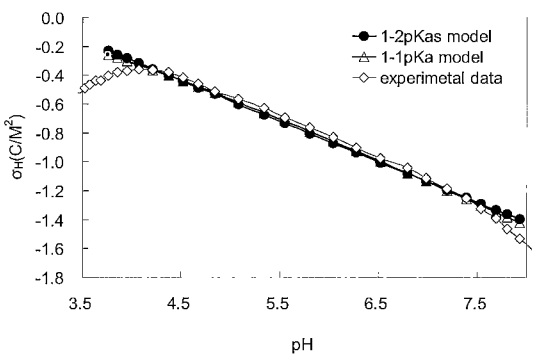

Fig. 2. The proton surface charge density(σ_H)(C/m^2).

Table 1. Surface parameters and reactions used in 1 site - 1 pK_a model.

Surface area(m^2/g)	6.52
Surface site concentration(mol/L)	optimized
Mineral concentration(g/L)	5
Specific capacitance (C: F/m^2)	optimized
Surface acidic reaction	
$\equiv SOH \leftrightarrow \equiv SO^- + H^+$	log K_a^{int}= optimized
Aqueous phase equilibria	
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	log K=13.8

모델 해석 및 토론

FITEQL 3.2 프로그램을 실행시키기 위하여 비표면적, 광물의 농도, 총 양성자 농도, pH 값 등의 입력상수를 입력하여, specific capacitance(C)와 수소 첨가 및 해리 반응에 대한 평형 상수 값(K), 그리고 총 반응 자리 농도를 변화시켰다.

Table 1은 1 site - 1 pK_a 모델로 가정해서 입력시킨 adjustable parameter이고, Table 2는 mass balance와 mole balance를 맞추기 위해 입력한 matrix이다. Table 3과 4는 1 site - 2 pK_as 모델의 adjustable parameter와 matrix 입력값, Table 5와 6은 2 sites - 3 pK_as 모델로 가정해서 입력한 parameter와 matrix이다.

1 site - 1 pK_a 모델은 표면 복합체 모델에서 표면 자체를 균질하다고 가정하기 때문에 순수한 광물 표면의 특성 연구에 널리 사용되고 있

Table 2. Stoichiometry matrix of acid-base chemistry on aqueous illite ore by 1 site - 1 pK_a model.

	Components			
Species	H^+	$\equiv$SOH	P=exp ($-F\psi/RT$)	log K
H^+	1	0	0	0
OH^-	−1	0	0	−14
$\equiv$SOH	0	1	0	0
$\equiv SO^-$	−1	1	−1	optimized
	TOTH	TOT($\equiv$SOH)	TOTP= σ_H(AS/F)	

Table 3. Surface parameters and reactions used in 1 site - 2 pK_as model.

Surface area(m^2/g)	6.52
Surface site concentration(mol/L)	optimized
Mineral concentration(g/L)	5
Specific capacitance (C: F/m^2)	optimized
Surface acidic reaction	
$\equiv SOH + H^+ \leftrightarrow \equiv SOH_2^+$	log K_{a1}^{int}= optimized
$\equiv SOH \leftrightarrow \equiv SO^- + H^+$	log K_{a2}^{int}= optimized
Aqueous phase equilibria	
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	log K =13.8

다. 표면이 균질하고, 전위차 적정 실험 결과 표면 전하 밀도가 pH_{PZC} 이하에서도 음전하를 띠고 있으므로(Fig. 2), 수소 해리 반응만 일어난다고 가정해서 설정한 모델이다.

계산 결과 1 site - 1 pK_a 모델의 WSOS/DF 값은 17로서 1 이상 20 이하의 범위에 들어오는 적절한 모델 설정으로 나타났다(Table 7). 총 표면 자리 농도(TOTSOH)는 1.33×10^{-3}, capacitance는 6, 그리고 표면의 본질상수(intrinsic constant, K_{a1}^{int})는 -4.13이다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 pH가 증가할수록 음전하를 띤 표면 자리 농도($[SO^-]$)가 증가함을 볼 수 있다. 이 그림에서 $[SO^-]$의 최대값은 pH 8.05에서 4.9×10^{-4}로 나타난다. Fig. 2의 양성자 표면 전하 밀도에서 pH 4 이하와 pH 7.54 이상에서는 FITEQL3.2로

Table 4. Stoichiometry matrix of acid-base chemistry on aqueous illite ore by 1 site - 2 pK_as model.

	Components			
Species	H+	≡SOH	P=exp (-F Ψ/RT)	log K
H^+	1	0	0	0
OH^-	-1	0	0	-14
≡SOH	0	1	0	0
$\equiv SOH_2^+$	1	1	1	optimized
$\equiv SO^-$	-1	1	-1	optimized
	TOTH	TOT (≡SOH)	TOTP= σ_H(AS/F)	

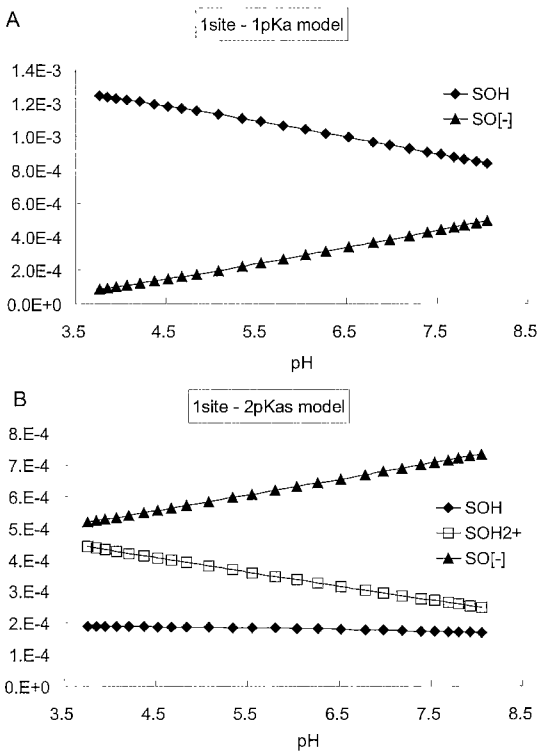

Fig 3. Surface speciation as a function of pH in 1 site - 1 pK_a (A) and 1 site - 2 pK_as models (B).

구한 계산값이 전위차 적정 실험으로 구한 실험값을 약간 벗어난다. 이것은 배경 전해질 농도를 높여 이온 교환 반응을 무시했지만, 강산성 영역에서 일라이트의 이온 교환 반응이 일어나고 있음을 지시한다. 이외에도 일라이트 광석 내에 들어있는 석영의 영향을 고려할 수 있다. 왜냐하면 석영의 pH_{pzc}가 2.9~3 정도로 매우 낮기 때문이다(Stumm and Morgan, 1996).

1 site - 2 pK_as 모델은 하나의 반응 자리를 가진 균질한 표면에서 수소 해리와 첨가 반응이 모두 일어난다고 가정한 모델이다. 모델링 결과 WSOS/DF 값은 26으로 계산되었지만, 양성자 표면 전하 밀도는 강산성 영역에서 작은 오차를 제외하고 1 site - 1 pK_a 모델과 거의 같은 결론을 얻었다(Fig. 2). Fig. 3에서 알 수 있듯이 pH가 증가할수록 음전하를 띤 표면 자리 농도($[SO^-]$)가 증가함을 볼 수 있다. 이 그림에서 $[SO^-]$의 최대값은 pH 8.05에서 4.9×10^{-4}로 나타난다. 총 표면 자리 농도(TOTSOH)는 1.15×10^{-3}, capacitance는 4.96, 그리고 표면의 본질

Table 5. Surface parameters and reactions used in 2 sites - 3 pK_as model.

Surface area(m^2/g)	6.52
Surface site concentration(mol/L)	optimized
Mineral concentration(g/L)	5
Specific capacitance (C: F/m^2)	optimized
Surface acidic reaction	
$\equiv SOH \leftrightarrow \equiv SO^- + H^+$	log K_{a2}^{int}= optimized
$\equiv AlOH + H^+ \leftrightarrow \equiv AlOH_2^+$	log K_{a1}^{int}= optimized
$\equiv AlOH \leftrightarrow \equiv AlO^- + H^+$	log K_{a2}^{int}= optimized
Aqueous phase equilibria	
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	log K =13.8

상수, K_{a1}^{int}와 K_{a2}^{int}는 각각 −2.13과 3.73이다. 총 표면 자리 농도는 1 site - 1 pK_a 모델과 거의 비슷하다(Table 7). 이로 미루어 볼 때 수소 첨가 반응은 표면 반응에서 무시할 수 있을 것으로 판단된다.

2 sites - 3 pK_as 모델은 일라이트 광석 표면을 aluminol(AlOH)과 silanol(SiOH)로 나누어 2개의 반응 자리로 나누고, aluminol은 수소 해리 및 첨가 반응 모두를 고려하였다. 그러나 silanol은 일반적으로 석영과 비슷한 화학적 성질을 가지며, 석영의 pH_{pzc}가 3 정도로 매우

Table 6. Stoichiometry matrix of acid-base chemistry on aqueous illite by 2 site - 3 pK_as model.

	Components				
Species	H+	≡AlOH	≡SiOH	P=exp (-Fφ/RT)	log K
H+	1	0	0	0	0
OH^-	-1	0	0	0	-14
≡SiOH	0		1	0	
$\equiv SiO^-$	-1		1	-1	
≡AlOH	0	1		0	0
$\equiv AlOH_2^+$	1	1		1	optimized
$\equiv AlO^-$	-1	1		-1	optimized
	TOTH	TOT (≡AlOH)	TOT (≡SiOH)	TOTP= σ_H(AS/F)	

Table 7. The comparison of surface acidic constants.

Model	≡SOH pK_{a1}^{int}	≡SOH pK_{a2}^{int}	C(F/m^2)	TOTSOH	WSOS/DF
1site - 1 pK_a	-4.13		6	1.33×10^{-3}	17
1site - 2 pK_a	-2.13	3.73	4.96	1.15×10^{-3}	26

낮기 때문에 수소 해리 반응만을 고려하여 이 모델을 설정하였다. 그러나 이 모델은 변수값이 수렴되지 않았으므로, 표면이 불균질하다는 모델 설정은 부적절하다고 판단된다.

1 site - 1 pK_a와 1 site - 2 pK_as 모델에 대하여 FITEQL3.2로 계산한 acidic constants pK_{a1}, pK_{a2} 값과 capacitance 및 총 반응 자리 농도는 Table 7에 제시되어 있다.

전위차 적정으로 구한 일라이트 광석의 pH_{pzc}는 3.9이다. pH_{PZC} 값은 구성 광물의 pH_{PZC}의 평균값이다. 표면 양성자 밀도는 pH_{PZC}값 이하에서도 음전하를 띠는 것으로 계산되었다(Fig. 2). 이것은 초기 모델 설정에서 높은 농도의 전해질 이온을 사용해서 일라이트 표면의 영구전하에 의한 양이온 교환 반응을 무시하였지만, 영구전하의 양이온 교환 반응도 어느 정도 작용했을 것으로 판단되며, 또한 일라이트 광석 내에 포함된 석영의 pH_{PZC}가 매우 낮은 영향도 있기 때문으로 생각된다.

모델 설정을 통한 일라이트 광석 표면의 특성은 광석 표면을 FITEQL3.2로 계산한 결과, 1 site - 1 pK_a 모델과 1 site - 2 pK_a 모델 사이의 차이는 없었다. 그러나 표면이 불균질하다고 설정한 2 site - 3 pK_as 모델은 적절하지 못했다. 따라서 일라이트 광석는 일라이트, 석영, 카올리나이트가 혼합된 광물혼합체이지만 이들이 모두 규산염 광물로 표면이 균질하다고 가정하는 것이 일라이트 광석의 표면 특성을 이해하는데 더 적합한 것으로 판단된다. 이 같은 연구결과는 여러 광물의 혼합체에도 FITEQL3.2 프로그램을 이용하여 그 표면 화학 특성을 규명할 수 있음을 보여주고 있다. 아울러 광물혼합체의 표면이 불균질한 것(2 sites)이 더욱 적당하다고 한 Davis *et al.*(1998)의 결과 보다 균질하다는 것(1 site)이 더욱 적당하다고 주장한 Wen *et al.*(1998)의 결과와 일치하지만, 이에 대해서는 좀 더 많은 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

사 사

이 연구는 1999년 동창 산업사의 연구비 지원(연구 과제명: 동창 일라이트 광상의 지질 조사 및 광석 품위 조사)에 의하여 수행되었으며, 연구비를 지원하여 주신 동창 산업사의 한위생 사장님께 감사드립니다. 또한 야외조사와 시료 채취에 많은 도움을 주신 동창산업사의 박영덕 부장님께도 감사드립니다. 이 연구를 위하여 산업광물은행에 소장된 일라이트 시료를 이용하여 비교 검토하였다. 시료를 제공해준 산업 광물은행에도 감사를 드립니다.

ICP를 분석해 준 경상대학교 공동실험실습관의 임선택 선생님과 XRD 정량분석에 많은 도움을 준 옥정만에게도 감사를 드립니다. 아울러 이 논문을 심사하고, 유익한 지적을 해 주신 경북대의 김영규 교수님과 서울대의 장수범 박사님께도 감사드립니다.

참 고 문 헌

Allison, J. D., Brown, D. S., and Novo-Gradac, K. J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Mannual. Washington, DC, U.S. Environmental Protection Agency.

Avena, M. J. and De Pauli, C. P. (1998) Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. Jour. Colloid and Interface Sci., 202, 195-204.

Carrol-Webb, S. A. and Walther, J. V. (1988) A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rate. Geochem. Cosmochim. Acta, 52, 2609-2623.

Cho, H. G. (2000) Adsoprtion of Cu, Zn, Fe, Cd and Pb onto the illite from the Dongchang mine, Korea. N. Jb. Miner. Mh., 2000, 34-48.

Chorover, J. and Sposito, G. (1995) Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils. Geochem. Cosmochim. Acta, 59, 875-884.

Davis, J. A., Coston, J. A., Kent, D. R., and Fuller, C. C. (1998) Application of the surface complex mineral assemblages. Environ. Sci. Tech., 32, 2820-2828.

Drever, J. I. (1997) The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments. Prentice Hall, N, J. 551p.

Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., and Tang, H. (1997) Acid-base properties of aqueous illite surfaces. Jour. Colloid Interface Sci., 187, 221-231.

Gran, G. (1952) Determination of the equivalence point in potentiomertic titration, Part II. Analyst, 77, 661-671.

Herbelin, A. L. and Westall, J. C. (1996) FITEQL - A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Report 96-01, Department of chemistry, Oregon Stante University, Corvallis, OR 97311.

McBride, M. B. (1994) Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York, 406p.

Motta, M. M. and Miranda, C. F. (1989) Molybdene adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite: constant capacitance modelling. Soil. Sci. Soc. Amer. Jour., 53, 380-385.

Sarkar, D., Essington, M. E., and Misra, K. C. (1999) Adsorption of mercury(II) by variable charge surface of quartz and gibbsite. Soil. Sci. Soc. Am. Jour., 63, 1626-1636.

Schindler, P. W., Liechti, P., and Westall, J. C. (1987) Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. Natherlands Jour. Agric. Sci., 35, 219-230.

Schroth, B. K. and Sposito, G. (1997) Surface charge properties of kaolinite. Clays Clay Miner., 45, 85-91.

Stadler, M. and Schindler, P. W. (1993) Modeling of H^+ and Cu^{2+} adsorption on calcium-montmorillonite. Clays Clay Miner., 41, 288-296.

Stumm., W. and Morgan, J. J. (1996) Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters (3rd ed.). A Wiley-Interscience Publication, 1022p.

Taylor, J. C. and Clapp, R. A. (1992) New features and advanced applications of SIROQUANT: a personal computer XRD full profile quantitative analysis software package. Advances in X-ray Analysis, 35, 49.

Tombacz, E., Dobos, A., Szekere, M., Narres, H. D., Klumpp, E., and Dekany, I. (2000) Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminum oxide. Colloid Polym. Sci., 278, 337-345.

Wen, X., Qing Du, Q., and Tang, H. (1998) Surface complexation model for the heavy metal adsortption on natural sediment. Environ. Sci. Tech., 32, 870-875.

Westall, J. C. (1979) MICROQL, Computation of adsorption equilibria in BASIC. EAWAG, Switzerland.

Westall, J. C., Zachary, J. L., and Morel, F. M. M. (1976) MINEQL: A computer program for the calculation fo chemical equilibrium composition of aqueous systems. Technical Note No. 18, M.I.T.

Zachara, J. M., Cowan, C. E., Schmidt, R. L., and

Ainsworth, C. C. (1988) Chromate adsorption by kaolinite. Clays Clay Miner., 36, 317-326.

2001년 1월 22일 원고접수, 2001년 3월 6일 게재승인.