

하동군 옥중 지역에서 산출되는 황토의 구리 흡착 특성

The Copper Adsorption onto 'Hwangto' in the Okjong Area, Hadong

조 현 구 (Hyen Goo Cho)* · 양 도 열 (Do-Yeul Yang) · 김 영 호 (Young-Ho Kim)

경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

(Department of Earth and Environmental Science and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약: 경남 하동군 옥중 일대에서 회장암의 풍화산물로 산출되는 황토에 대하여 깊이에 따른 광물 조성의 변화와 구리 흡착 특성에 대하여 연구하였다. 지표로부터 10 cm, 25 cm, 2~3 m 및 3 m 이하에서 채취한 시료를 정량 XRD 분석한 결과 대부분의 시료는 카올리나이트와 할로이사이트로 구성되어 있었다. 상부에서 채취한 시료에는 침철석이나 깃사이트 같은 수산화 철-알루미늄 광물이 포함되어 있는데 반하여 하부에서 채취한 시료에는 이 광물들이 거의 포함되어 있지 않았다. 석영의 함량은 심도가 깊어질수록 그 양이 많아지고, 카올리나이트의 함량은 반대되는 경향을 가진다. 구리 용액의 흡착 실험 결과, pH 4부터 제거량이 급증하기 시작하여 pH 6에 도달하면 90%에 도달하며, pH 7 이상일 경우 99% 이상 제거됨을 알 수 있다. 광물 조성의 차이가 흡착-제거 특성에 어느 정도 영향을 미치는 것으로 판단된다. 구리 이온의 농도가 높은 경우, 흡착 실험 결과와 MINTEQA2 프로그램에 의한 계산값은 잘 일치하였다. 그러나 구리 이온의 농도가 묽어질수록 일치하는 정도는 감소하였다. 이번 연구의 결과 침전은 구리 이온의 제거에 매우 결정적인 역할을 하는 것으로 밝혀졌으며, 구리 이온의 농도가 진한 경우 그 양상은 특히 더 심하였다. 구리 이온의 농도가 묽은 경우 실험값과 계산값 사이의 불일치는 변수값들의 선택, 충분하지 못한 반응 시간, 반응 자리에 대한 철저히 고려 못한 고려 등 여러 가지 원인이 있을 것으로 판단된다.

주요어: 황토, 광물조성, 정량 XRD 분석, 구리 흡착, MINTEQA2 프로그램

ABSTRACT: We researched the variation of mineral composition with depth and the Cu adsorption behavior of Hwangto in the Okjong area, Hadong. The 4 Hwangto samples were collected from depth 10 cm, 25 cm, 2~3 m and under 3 m from surface, and analyzed using the X-ray Diffractometer. The Hwangto samples were mostly composed of clay minerals such as kaolinite and halloysite. Two samples from 10 cm and 25 cm contained Fe or Al hydroxide minerals, for example goethite or gibbsite. As depth increases, the content of quartz decreases but that of kaolinite increases. The amount of Cu removal was rapidly risen from pH 4, and reached about 90% at pH 6 and above 90% at pH 7. It is regarded that the trend of Cu removal was affected by the difference in mineral composition. It was relatively well matched between experimental value and calculated value by MINTEQA2 program in the case of high Cu concentration. From this study the precipitation has important role for the

*교신저자: hgcho@gsnu.ac.kr

removal of Cu ions, particularly in the case of high Cu concentration. However, it was discord between experimental value and calculated one in the dilute concentration circumstances. The reason may be the mistake in parameters, insufficient reaction time, and inadequate consideration of reaction site in mineral surface.

Key words : hwangto, mineral composition, quantitative XRD analysis, Cu adsorption, MINTEQA2 program

서 언

요즘 매스컴에서 자주 인용되는 황토는 풍화잔류토의 의미를 가지는 것으로써, 똑같은 발음으로 학술적인 용어인 황토(loess, 풍성퇴적암)와는 전혀 다르다. 학술적 용어로 사용되는 황토(loess)는 “바람에 의하여 운반되어 퇴적된 담황색 내지 황회색을 띠는 실트질 퇴적물” (Bates and Jackson, 1987)로 정의하고 있지만, 우리나라에서 산출되는 토양이나 황토에 대하여 연구한 학자들의 결과를 보면(엄명호 외, 1992; 황진연 외, 2000), 풍성 기원의 퇴적물에서 나타나는 광물 조성이나 특성이 거의 없으므로, 학술적으로 사용되는 황토와는 다른다는 것을 알 수 있다. 우리나라에서 여러 가지 용도로 사용되는 황토는 주변의 산에서 쉽게 볼 수 있는 황색 내지 적갈색의 풍화토이다. 즉 우리나라 황토는 풍화잔류토이기 때문에 기존의 영어 ‘loess’ 보다는 새로운 용어 ‘Hwangto’를 사용하는 것이 더 적절하다고 판단된다(조현구 외, 2001).

우리 주변에서 흔히 볼 수 있는 황토의 용도를 보면 황토방, 황토매트, 황토 내의, 오염된 토양 정화, 해수에 의하여 발생된 적조류 제거 등 여러 방면에 아주 널리 쓰이고 있다. 이렇듯 널리 사용되는 황토는 원적외선을 발생시키고, 유해 물질을 흡착-응집-침전시키는 특징을 가지고 있다고 알려져 있다. 그러나 황토의 이러한 효과를 과학적 근거 하에서 명확하게 설명해주는 연구는 매우 미비한 실정이다.

황토의 구성광물과 화학성분에 대한 연구는 몇몇 학자들에 의하여 수행된 바 있지만(황진연, 1997; 황진연 외, 2000), 황토의 흡착 특성에 대한 연구는 극히 제한적으로 수행되었다(박수자, 2001).

천연 광물 입자 표면과 물 사이의 반응은 수용액 환경 하에서 오염 물질의 흡착, 이동 및 분배에 중요한 역할을 하기 때문에 입자 표면의

반응 특성에 대하여 많이 연구되었다(Chorover and Sposito, 1995; Du *et al.*, 1997a). 점토광물들은 자연계에 존재하는 여러 종류의 금속원소를 흡착하여 수질을 안정적으로 유지하는 역할을 하기 때문에 많은 종류의 점토광물들에 대한 중금속 흡착 특성들이 연구되고 있다(단일 점토광물 표면에 대하여 수용액 상에서 일어나는 표면 메커니즘에 대한 연구는 많이 이루어져왔다(Bayens and Bradbury, 1997; Du *et al.*, 1997b; Ikhsan *et al.*, 1999; Poinssot *et al.*, 1999)). 이런 연구들은 대부분 단일 점토광물들을 이용하여 연구가 수행되었다. 그러나 지표 환경 하에서 점토광물들이 단일 광물로 산출되는 일은 극히 드물기 때문에 이런 연구 결과를 그대로 자연 환경에 적용하기는 힘들 것으로 판단된다. 이번 연구에서는 여러 광물의 집합체인 황토에 대하여 가장 많이 연구되고 있는 중금속 중의 하나인 구리 이온에 대하여 흡착 특성을 연구하였다. 우리나라의 경우 여러 곳에서 산출되고 있는데, 이중 하동 옥종 부근에서 대규모로 채광되고 있는 황토 광산에서 시료를 채취하여 광물 조성을 연구한 후, 광물조성이 다른 시료 4개를 선정하여 구리 흡착 실험을 실시한 후, 흡착 특성을 알아내기 위하여 컴퓨터 프로그램 MINTEQA2(Allison *et al.*, 1991)를 이용하여 모델링 실험을 실시하였다. 이 결과 황토에 의한 구리 이온의 제거량 및 제거 특성 즉, 흡착이나 침전에 의한 제거를 알아낼 수 있었다.

연구 재료 및 방법

이번 연구에 사용된 황토는 경남 하동군 옥종읍 일대에 분포하며, 황토방 아파트 건설에 주로 공급되고 있다. 이것은 선캠브리아기 회장암의 풍화작용에 의하여 형성된 풍화잔류토로써, 과거에는 고령토 광상의 상부에 존재하는 적갈색 또는 황갈색을 띠는 상부 풍화물질로 채광

대상에서 제외되었던 물질이다.

시료 채취

이번 연구를 위하여 황토 채석장에서 표토부터 깊이 3 m까지 시료 4개를 색깔 변화에 따라 채취하였다. 시료 A는 깊이 10 cm에서 채취하였는데, 이 시료는 높은 유기물 함량 때문에 암적색을 띤다. 시료 B는 깊이 25 cm에서 채취하였으며 황갈색을 띠며, 시료 C는 깊이 2~3 m 구간에서 채취하였으며 담황색을 가진다. 시료 D는 3 m 이하에서 채취하였는데, 백색을 띤다. 채취한 시료는 수분의 증발을 막기 위하여 폴리에틸렌 비닐 용기에 보관하여 실험실에서 각종 실험에 이용하였다.

광물조성

황토의 깊이에 따른 광물조성 변화를 알아보기 위하여 정량 XRD 분석을 실시하였다. X선 회절 분석기는 경상대학교 지구환경과학과에 있는 흑연 단색화 장치가 부착된 SIMENS D-5005 X선 회절 분석기를 이용하였다. 분석 조건은 전압 40 kV, 전류 35 mA, 2θ 범위는 5~80°, 주사 속도는 0.01°/sec, 슬릿 0.3-1-0.6°, Cu-Kα선($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 이용하여 스텝 스캔 방식에 의하여 자료를 수집하였다. X선 회절 분석기로 얻은 자료는 SIROQUANT version 2.0 프로그램(Taylor and Clapp, 1992)을 이용하여 정량 분석하였다.

Cu 흡착 실험

현장에서 채취하여 폴리에틸렌 비닐병에 보관한 시료 100 g에 증류수 900 g을 첨가한 용액을 만들어 2시간 동안 교반기를 이용하여 분산시킨 후, 24시간 동안 가만히 두었다. 상층용액(황토 현탁액)을 분리시켜, 이 중 50 mL를 건조기 속에서 건조시킨 후 고체의 양을 측정하였다. 이 과정에서 가라앉은 부분과 황토 현탁액 속에 들어있는 광물의 농도는 같은 것으로 가정하였다. 황토 현탁액 속에 포함된 광물의 농도는 A, B, C 및 D 시료에서 각각 2 g/L, 1.223 g/L, 1.648 g/L 및 1.673 g/L로 계산되었다.

황토 현탁액 30 mL에 농도가 다른 구리 용액 20 mL를 첨가하여, 50 mL 구리 용액 내 구리

이온의 농도가 10^{-2}M , 10^{-3}M , 10^{-4}M 및 $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 이 되도록 만들었다. 컷다. 구리 용액의 pH를 4~10 사이로 조절하기 위하여 0.1M HCl과 0.1M NaOH 용액을 사용하였다.

pH를 조절하여 만든 구리 용액과 황토 현탁액을 혼합하여 15분 동안 반응시킨 후, 분당 속도 3,000회로 15분 동안 원심분리하여 상층용액을 분리하여 경상대학교 공동실험관의 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-AES, Inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry)를 이용하여 구리 이온의 농도를 측정하였다.

MINTEQA2 프로그램을 이용한 Cu 흡착 특성 시뮬레이션

MINTEQA2는 자연환경 하에서 오염물질의 거동을 물리적·화학적 또는 생물학적인 과정으로 이해하게 해주는 컴퓨터 프로그램이다. 이것은 어떤 이온이 화학분석에 의하여 구별되지 않는 고체 물질에 흡착된 상태로 존재하는지 또는 침전된 상태로 존재하는지를 구별할 수 있게 해주는 매우 효율적인 프로그램이다.

MINTEQA2 프로그램을 수행하는데 필요한 입력 자료(input data)는 고체의 표면적, 표면자리밀도(surface site density), 모든 광물종(mineral species)의 고유상수(intrinsic constant) 및 전기이중층의 용량(capacitance)이다. 이 프로그램에서는 5개의 다른 광물종에 대하여 동시에 시뮬레이션(simulation) 할 수 있으며, 각 광물종은 2개의 서로 다른 표면 자리를 가질 수 있다. 제한된 표면 자리를 점유하기 위한 경쟁과 표면의 전기적 전하에 영향을 미치는 어떤 이온의 흡착 때문에 광물종 상호 간에 반응(interaction)이 존재한다.

결과 및 토론

깊이에 따른 광물조성의 변화

모암인 회장암이 풍화를 받아 형성된 고령토, 황토 및 표토에 대하여 깊이 별로 채취한 시료의 정성적인 광물조성의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 풍화산물 시료 4가지에 대하여 XRD 정량 분석한 결과는 Table 1에 표시되어 있다. 회장암은 대부분 사장석으로 구성되어 있지만, 석영, 녹니석 및 각섬석이 일부 포함되어 있다.

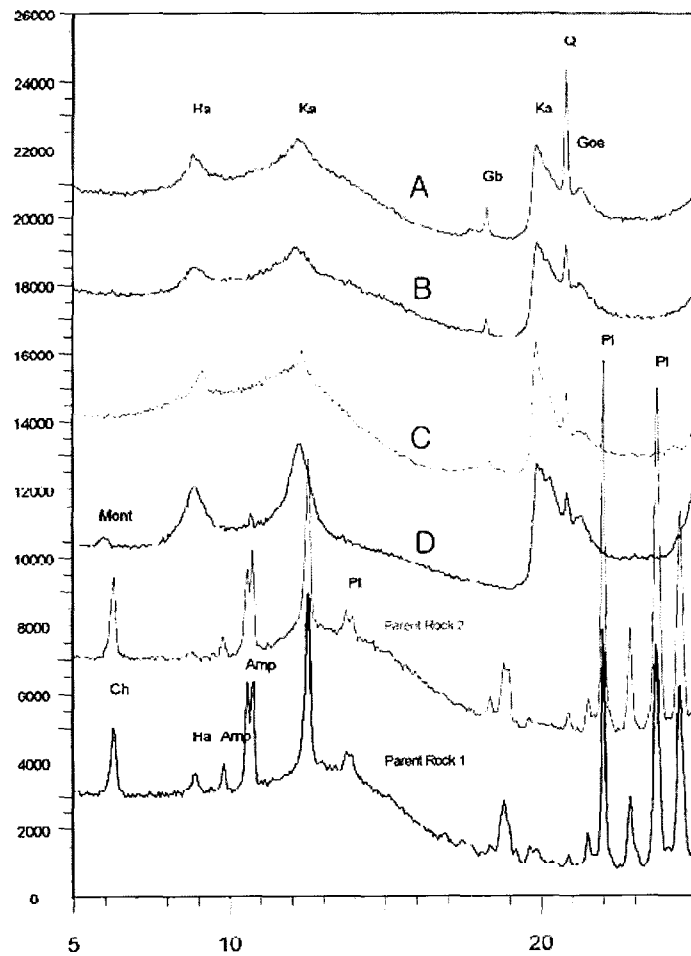


Fig. 1. X-ray diffraction patterns showing mineralogical compositional variation with depths. Q: Quartz, Pl: Plagioclase, Ka: Kaolinite, Ha: Halloysite, Amp: Amphibole, Ch: Chlorite, Mont: Montmorillonite, Gb: Gibbsite, Geo: Goethite.

Table 1. Mineralogical composition of the 'Hwangto' with depths (wt%)

Sample	Depth	Quartz	Kaolinite	Halloysite	Illite	Goethite	Gibbsite	Montmorillonite
A	10 cm	16.8	13.5	58.3	5.7	3.5	2.3	—
B	25 cm	8.4	45.2	22.7	14.8	8.3	0.7	—
C	2~3 m	8.5	47.6	15.5	28.5	—	—	—
D	>3 m	3.4	45.9	36.4	13.3	—	—	1.1

제일 하부에서 채취한 시료 D는 카올리나이트, 할로이사이트, 일라이트와 같은 점토광물이 95% 이상을 차지하고 있으며, 석영의 함량은 3.4%로써 4개의 풍화산물 시료 중 그 양이 가장 작다. 이 시료 내에는 철이나 알루미늄의 산화

또는 수산화광물이 포함되어 있지 않기 때문에 백색을 띤다. 심도 2~3 m에서 채취한 시료 C는 D에 비하여 할로이사이트의 양은 적고 일라이트의 함량은 많다. 이 시료는 육안상 담황색을 띠는데, 이는 침철석(goethite)의 영향일 것으로

판단되지만 정량분석 자료에 검출될 정도로 많지는 않다. 시료 B는 4 시료 중 침철석의 양이 가장 많은 것이기 때문에 황적색을 띤다. 시료 A는 B에 비하여 침철석의 함량은 적지만 유기물의 함량이 매우 많아 암적색을 띠는 것으로 생각된다. 시료 A는 할로이사이트의 함량이 가장 많다.

깊이에 따른 광물조성을 살펴보면 석영은 심도가 얕을수록 그 양이 많아지고, 카올리나이트의 함량은 반대되는 경향을 가진다. 침철석이나 깃사이트와 같은 수산화 철 또는 알루미늄 광물은 심도가 얕은 쪽에는 그 양이 많지만 심도가 깊어지면 그 양이 현저하게 줄어든다.

카올리나이트와 할로이사이트는 회장암을 구성하는 사장석, 각섬석, 녹니석의 최종 풍화산물 중의 하나이다. 정량 XRD 분석 결과를 보면 심도가 깊어짐에 따라 카올리나이트의 양은 증가하지만 할로이사이트의 양은 감소하는 경향을 가진다. 이것은 카올리나이트가 할로이사이트보다 깊은 환경에서 안정하다는 것을 시사한다 (Keller, 1977).

구리 흡착 특성

황토 시료의 분산 실험을 통하여 황토 현탁액 속에 포함된 광물의 농도는 A, B, C 및 D 시료에서 각각 2 g/L, 1.223 g/L, 1.648 g/L 및 1.673 g/L로 계산되었다. 황토 현탁액과 농도를 달리 하는 구리 용액을 15분 동안 반응시킨 후 제거된 구리 이온의 양을 측정된 결과, pH 4부터 제거량이 급증하기 시작하여 pH 6에 도달하면 90%에 도달하며, pH 7 이상일 될 경우 99% 이상 제거됨을 알 수 있다(Fig. 2).

시료 A의 흡착 실험 결과, 농도가 10^2M 이나 10^3M 처럼 진한 경우(Fig. 2 A, B), pH가 증가할수록 제거량은 계속 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 구리 이온의 농도가 10^4M 이나 $5 \times 10^5\text{M}$ 처럼 묽은 경우(Fig. 2 C, D), pH가 증가할수록 제거량은 같이 증가하다가 일정 pH 이상 (pH>7 또는 pH>8)에서는 제거량이 오히려 감소한다.

시료 B의 흡착 실험에서는 농도가 10^2M 이나 10^3M 처럼 진할 때, pH와 Cu 이온의 제거량은 비례하는 경향을 보인다(Fig. 3). 그러나 구리 이온의 농도가 10^4M 이나 $5 \times 10^5\text{M}$ 처럼 묽은 경우

pH 5와 7 사이에서 Cu 이온의 제거량이 오히려 감소한다. 특히 구리 이온의 농도가 10^4M 일 때에는 pH 9 이상에서 제거량이 다시 감소된다.

시료 C와 D의 경우 구리 이온의 농도가 $5 \times 10^5\text{M}$ 인 때를 제외하면 pH와 Cu 이온의 제거량은 정비례 관계를 나타낸다(Fig. 4, 5). 그러나 구리 이온의 농도가 $5 \times 10^5\text{M}$ 인 경우, pH 9 이상에서 제거량이 감소한다. 일반적으로 구리 이온의 농도가 높은 경우에는 보다 낮은 pH에서 제거량이 거의 100%에 도달하지만, 구리 이온의 농도가 묽은 경우에는 같은 pH 조건에서도 제거량이 작은 경향을 나타낸다.

구리 흡착 실험 결과와 광물 조성 결과를 비교할 경우, 광물의 조성과 구리 이온이 제거되는 비율 사이에는 특별한 상관관계가 있는 것 같지는 않다. 다만 시료 A와 B가 비슷한 제거 특성을 가지고 시료 C와 D가 같은 경향을 나타낸다. 이 두 그룹 사이의 광물 조성 상의 가장 큰 차이는 A와 B 시료가 침철석이나 깃사이트와 같은 수산화 철 또는 알루미늄 광물을 포함하고 있는데 비하여, 시료 C와 D는 이런 광물을 거의 포함하고 있지 않다는 것이다. 이런 광물 조성의 차이가 일정 pH 이상에서 구리 이온의 제거량 감소에 직접적인 역할을 하는지는 이번 실험 결과만으로 단언할 수는 없지만 어느 정도 영향을 미치는 것으로 생각된다.

앞에서 지적한 바와 같이 MINTEQA2 프로그램을 이용한 광물 표면에서의 흡착 시뮬레이션은 최대 5가지 광물에 대해서만 가능하다. 시료 A와 B는 6가지 광물로 구성되어 있기 때문에 양적으로 가장 적게 포함되어 있는 깃사이트를 제외하고 MINTEQA2 프로그램을 수행하였다. 나머지 5가지 광물의 함이 100%가 되도록 재계산한 후 Cu 흡착 시뮬레이션을 실시하였으며, 그 결과는 Table 2에 제시되어 있다. 총 표면 자리 농도(N_T)는 다음과 같이 계산된다.

$$N_T \text{ (moles/L)} = (N_s S_A C_s) / N_A$$

이 때 N_s (표면자리밀도, surface site density)는 m^2 당 자리 수, S_A 는 고체의 비표면적, C_s 는 현탁액 내 고체의 농도(g/L), N_A 는 아보가드로수 (6.02×10^{23})이다.

구리 흡착 실험 결과를 MINTEQA2 프로그램을 이용한 모델링 결과와 비교하였다. 구리 이

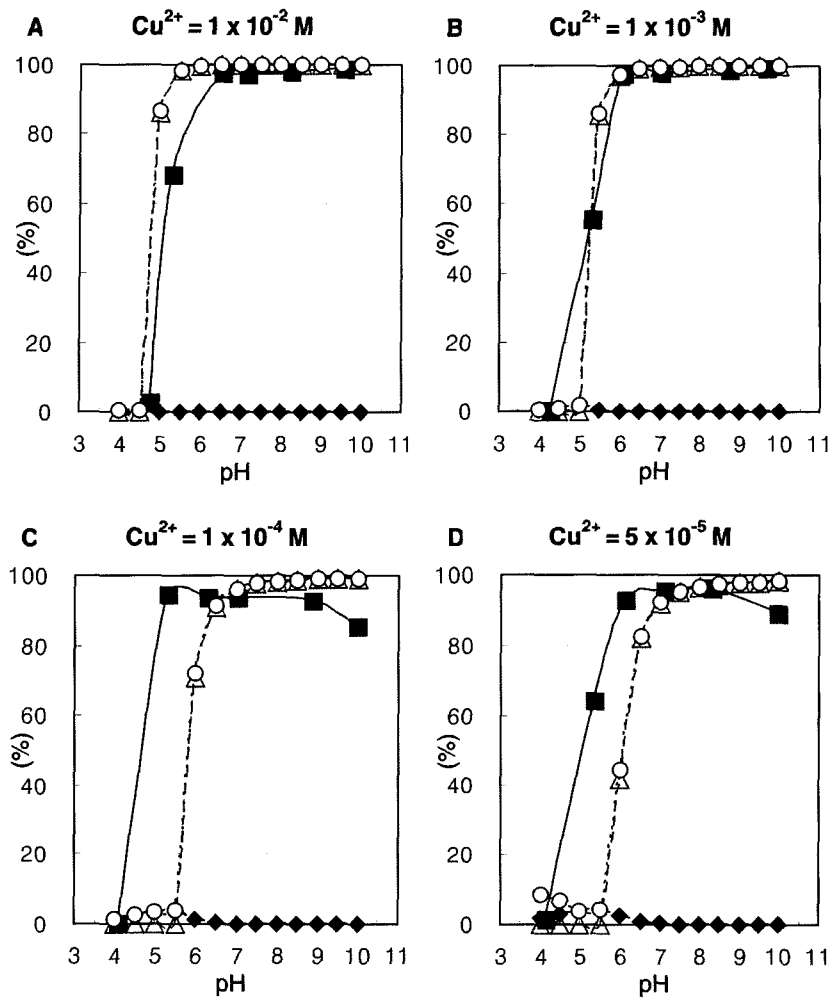


Fig. 2. Comparison of Cu adsorption experiments and the result of calculated values by MINTEQA2 program in sample A. (A) $\text{Cu}^{2+} = 1 \times 10^{-2} \text{M}$, (B) $\text{Cu}^{2+} = 1 \times 10^{-3} \text{M}$, (C) $\text{Cu}^{2+} = 1 \times 10^{-4} \text{M}$, (D) $\text{Cu}^{2+} = 5 \times 10^{-5} \text{M}$. Closed squares, experimental values; closed rhomboids, calculated adsorption value; open triangles, calculated precipitation value; open circles, calculated removal value.

온의 농도가 10^{-2}M 과 10^{-3}M 처럼 높은 경우, 흡착 실험 결과와 계산값은 잘 일치하였다. 그러나 구리 이온의 농도가 묽어질수록 일치하는 정도는 감소하였다. 구리 용액으로부터 구리가 제거되는 과정은 2가지 방법에 의하여 설명될 수 있다. 한 가지 방법은 구리 이온이 광물 내에 흡착되는 것이고, 다른 방법은 pH에 따라 침전되는 것이다. 후자에 의한 구리 이온의 제거는 많은 연구자들의 경우 그 중요성이 간과되는 때가 종종 있다(Majone *et al.*, 1996; Apark *et al.*,

1997).

이번 연구의 결과 침전은 구리 이온의 제거에 매우 결정적인 역할을 하는 것으로 밝혀졌으며, 구리 이온의 농도가 진한 경우 그 양상은 특히 더 심하였다. 일반적으로 구리 이온의 농도가 감소할수록 흡착에 의한 제거 비율은 증가하였으며, 흡착량은 구리 이온의 농도가 높아짐에 따라 증가하지만, 흡착량의 증가는 농도의 증가량에 비례하지는 않았다. 그 이유는 흡착할 수 있는 표면 자리의 수가 제한되어 있기 때문일

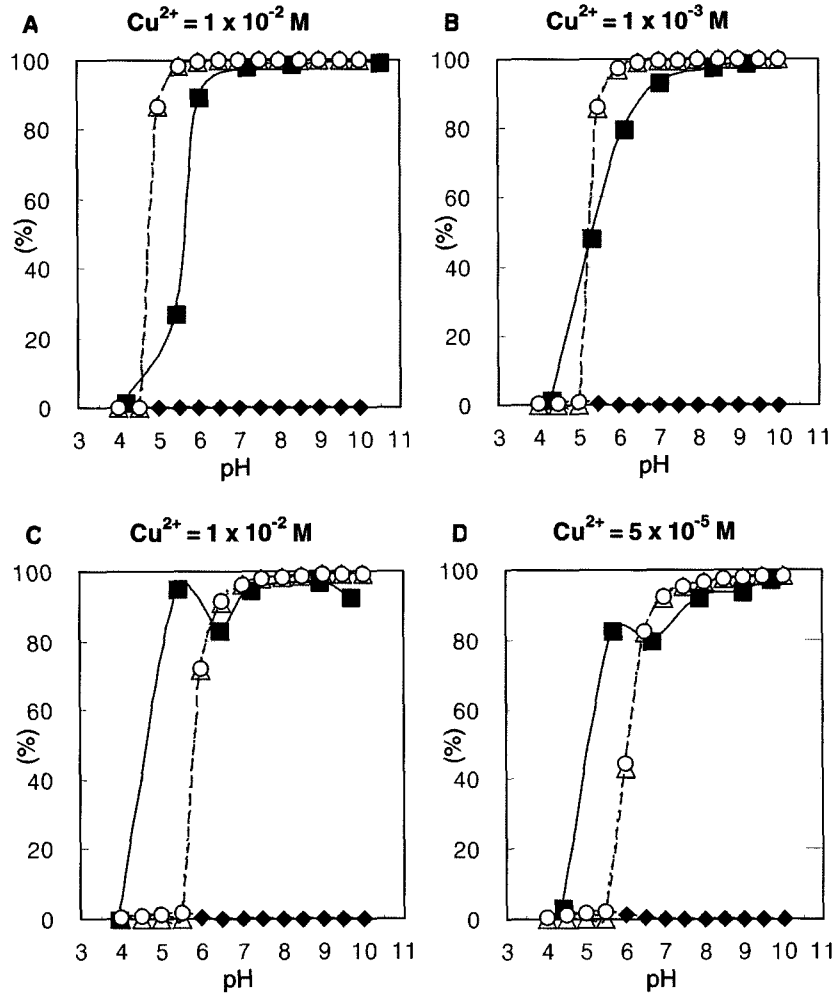


Fig. 3. Comparison of Cu adsorption experiments and the result of calculated values by MINTEQA2 program in sample B. (A) $Cu^{2+} = 1 \times 10^{-2} M$, (B) $Cu^{2+} = 1 \times 10^{-3} M$, (C) $Cu^{2+} = 1 \times 10^{-4} M$, (D) $Cu^{2+} = 5 \times 10^{-5} M$. Symbols are the same as those in Fig. 2.

것으로 판단된다.

pH가 증가할수록 제거되는 구리 이온의 양은 증가하는데, 이것은 MINTEQA2를 이용한 모델링 결과 흡착에 의한 것이 아니라 침전에 의한 것으로 밝혀졌다. MINTEQA2를 이용한 모델링을 하지 않고는 용액으로부터 제거되는 구리 이온 중 정량적으로 얼마만큼이 흡착에 의하여 제거되는 것인지를 판단할 수 없다. 광물에 의한 구리 이온의 최대 흡착은 pH 4.0에서 6.0 사이에서 발생하였으며, 최대 흡착 비율은 저농도의 4.5%에서 고농도의 0.3%까지 변화한다. pH 7

이상에서 대부분의 구리 이온은 제거된다. 이 정도의 pH에서 흡착되는 양은 거의 0에 가깝다. 모델링 결과 흡착에 의한 영향이 침전에 의한 것보다 너무 적다는 것을 알 수 있다. 그러나 용액 내 고체의 농도가 증가할수록 흡착비율이 증가한다는 것을 주목할 필요가 있다.

구리 이온의 농도가 묽은 경우 실험값과 계산값 사이의 불일치는 여러 가지 원인이 있을 것으로 판단된다. 첫째 이번 연구의 경우 MINTEQA2 계산에 필요한 여러 변수들(parameter) 예를 들면 비표면적, 표면전하 밀도 및 고유상수

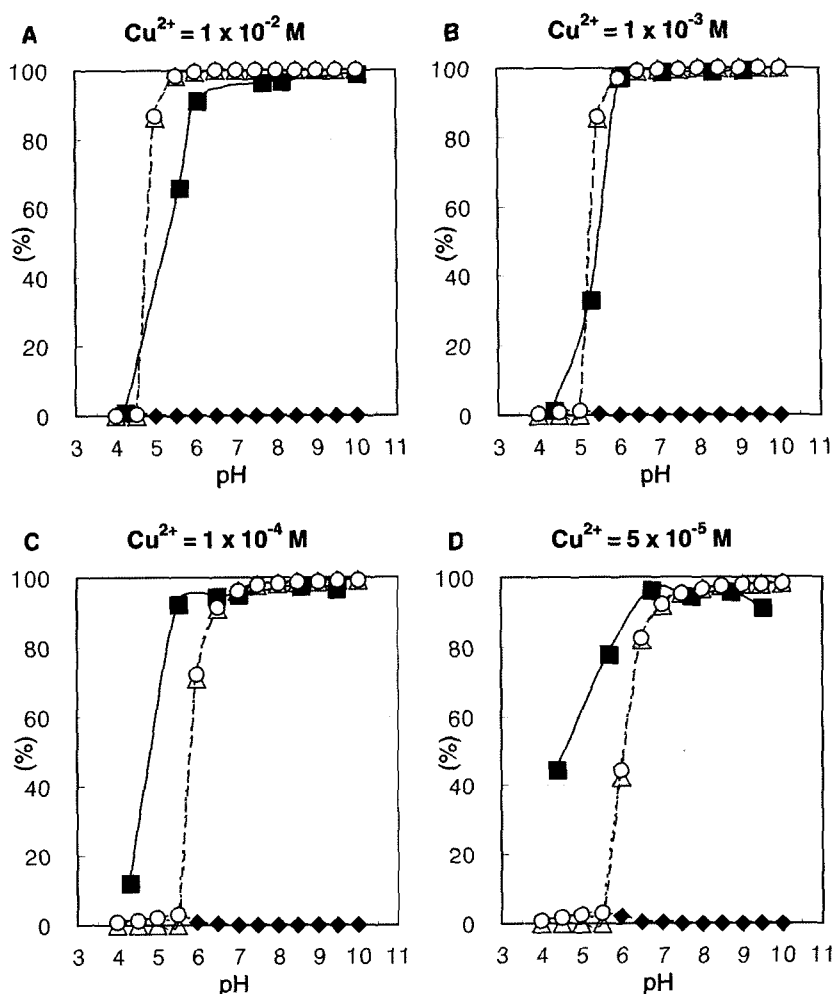


Fig. 4. Comparison of Cu adsorption experiments and the result of calculated values by MINTEQA2 program in sample C. (A) Cu²⁺ = 1 × 10⁻² M, (B) Cu²⁺ = 1 × 10⁻³ M, (C) Cu²⁺ = 1 × 10⁻⁴ M, (D) Cu²⁺ = 5 × 10⁻⁵ M. Symbols are the same as those in Fig. 2.

는 이번 실험에서 직접 구한 값이 아니라 참고 문헌에 있는 값들을 인용하였는데, 참고문헌으로부터 인용된 변수들이 이번 실험 결과를 해석하는데 적절하였는지 다시 한번 검토할 필요가 있다. 적절하고 적당한 변수값들의 선택은 MINTEQA2 시뮬레이션에서 계산값과 실험값 사이의 불일치를 해소하는데 매우 중요하다.

둘째 반응 시간의 문제이다. 이번 실험의 경우 15분이라는 반응 시간을 주었는데, 이 정도의 시간은 광물과 구리 용액 사이의 반응이 평행에 도달하기에는 부족할 것으로 생각된다. 셋

째 이번 연구에서는 각 광물의 표면이 균질하다는 가정 하에서 표면복합체(surface complexation) 모델 중 one site - two pKs 모델을 고려하였다. 이렇게 가정한 이유는 이번 연구에 사용된 시료 대부분이 4개 이상의 광물로 구성되어 있기 때문에 다른 모델을 고려하면 너무 복잡해져서 계산이 불가능하였기 때문이다. 그러나 이번 연구의 대상이 되는 시료 내에 포함된 광물 중 석영을 제외한 대부분의 규산염광물들은 반응 자리가 하나 이상인 경우가 많다. 즉 광물의 표면 자리는 균질한 것이 아니라 불균질한 경우

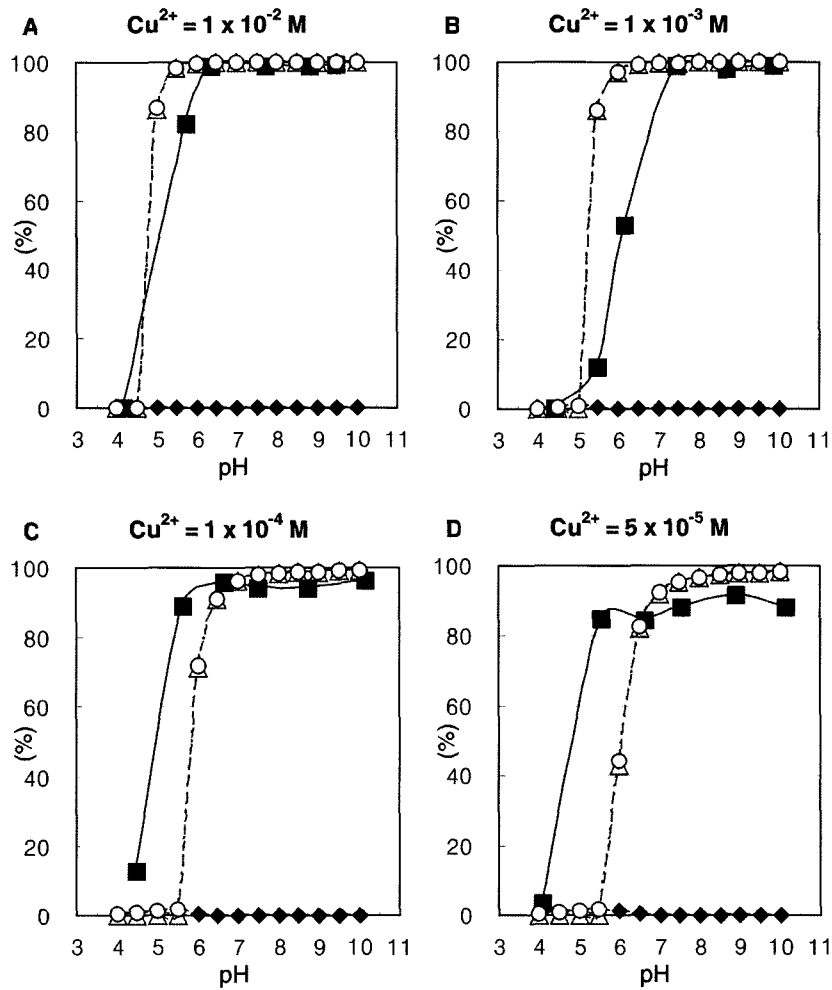


Fig. 5. Comparison of Cu adsorption experiments and the result of calculated values by MINTEQA2 program in sample D. (A) $Cu^{2+} = 1 \times 10^{-2} M$, (B) $Cu^{2+} = 1 \times 10^{-3} M$, (C) $Cu^{2+} = 1 \times 10^{-4} M$, (D) $Cu^{2+} = 5 \times 10^{-5} M$. Symbols are the same as those in Fig. 2.

가 훨씬 많다.

이번 연구는 황토의 구리 흡착 실험과 이를 토대로 컴퓨터 시뮬레이션을 통하여 구리 용액 내에서 어떤 과정을 통하여 구리 이온들이 광물을 매개로 제거되는가에 대한 기초적인 연구이다. 이번 연구에서 많은 문제점들이 노출되었기 때문에 이를 개선하여 보다 다양한 조건 하에서 흡착 실험을 실시하고 이를 최근에 개발에 여러 가지 시뮬레이션 프로그램, 예를 들면 FITEQL 3.2(Herbeline and Westall, 1996) 등을 통하여 흡착-제거 과정에 대한 보다 정량적인 이해가 있

어야 할 것으로 생각된다.

결론

이번 연구의 중요한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 정량 XRD 분석 결과 석영의 함량은 심도가 깊어질수록 그 양이 많아지고, 카올리나이트의 함량은 반대되는 경향을 가진다. 침철석이나 깎사이트와 같은 수산화 철 또는 알루미늄 광물은 심도가 얇은 쪽에는 그 양이 많지만 심도가 깊

Table 2. Suspension solids, specific surface areas and total sites in samples A, B, C, and D

Sample	Mineral	Solid (g/L)	Specific Surface area (m ² /g)(BET)	Total site (10 ⁻⁵ moles/L)
A	Quartz	0.344	90*	41.13*
	Kaolinite	0.246	12*	1.38*
	Halloysite	1.193	39.59**	18.05**
	Illite	0.117	70*	4.75*
	Goethite	0.072	14*	1.67*
B	Quartz	0.103	90*	12.37*
	Kaolinite	0.557	12*	2.77*
	Halloysite	0.280	39.59**	4.23**
	Illite	0.182	70*	7.42*
	Goethite	0.102	14*	2.38*
C	Quartz	0.140	90*	16.75*
	Kaolinite	0.784	12*	3.91*
	Halloysite	0.255	39.59**	3.86**
	Illite	0.470	70*	19.11*
D	Quartz	0.057	90*	6.80*
	Kaolinite	0.768	12*	3.83*
	Halloysite	0.609	39.59**	9.21**
	Illite	0.223	70*	9.06*
	Mont.	0.018	820*	7.52*

* After Weidenhaupt *et al.* (1997)

** After Chang (1999)

어지면 그 양이 현저하게 줄어든다.

2) 구리 용액의 흡착 실험 결과, pH 4부터 제거량이 급증하기 시작하여 pH 6에 도달하면 90%에 도달하며, pH 7 이상일 될 경우 99% 이상 제거됨을 알 수 있다. 일반적으로 구리 이온의 농도가 높은 경우에는 보다 낮은 pH에서 제거량이 거의 100%에 도달하지만, 구리 이온의 농도가 묽은 경우에는 같은 pH 조건에서도 제거량이 작은 경향을 나타낸다. 광물 조성의 차이가 흡착-제거 특성에 어느 정도 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3) 구리 이온의 농도가 10⁻²M과 10⁻³M처럼 높은 경우, 흡착 실험 결과와 MINTEQA2 프로그램에 의한 계산값은 잘 일치하였다. 그러나 구리 이온의 농도가 묽어질수록 일치하는 정도는 감소하였다. 이번 연구의 결과 침전은 구리 이온의 제거에 매우 결정적인 역할을 하는 것으로 밝혀졌으며, 구리 이온의 농도가 진한 경우 그 양상은 특히 더 심하였다. 흡착에 의한 제거 비율은 매우 적지만 고체의 농도가 증가할수록 흡착비율이 증가한다.

4) 구리 이온의 농도가 묽은 경우 실험값과 계산값 사이의 불일치는 변수값들의 선택, 충분하지 못한 반응 시간, 반응 자리에 대한 철저히 못한 고려 등 여러 가지 원인이 있을 것으로 판단된다. 추후 여기에 대한 보충 실험과 모델링이 필요하다.

참 고 문 헌

- 박수자 (2001) 경남 고성군 팜곡리 일대에서 산출되는 황토의 구리(II)흡착에 관한 연구. 경상대학교 이학석사학위논문, 65p.
- 엄명호, 엄기태, 임형식 (1992) 한국의 주용 모암에서 발달된 토양점토광물의 특성과 생성학적 연구. IV. 토양점토광물의 분포 및 생성. 한국토양비료학회지, 25, 202-212.
- 조현구, 박수자, 김영호 (2001) 경남 고성 지역 황토 현탁액의 표면 화학적 특성: 영 전하점과 표면 전하 밀도. 지질학회지, 37(4), 515-526.
- 황진연 (1997) 맥반석과 황토의 특성과 활용. 한국광물학회 창립 10주년 기념 심포지움 논문집, 89-99.
- 황진연, 장명익, 김준식, 조원모, 안병석, 감수원 (2000) 우리나라 황토(풍화토)의 구성광물 및 화학

- 성분. 한국광물학회지, 13, 147-163.
- Allison J. D., Brown D.S., and NovoGradac, K. J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2. A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
- Apark, R., Guclu, K., and Turgut, M.H. (1997) Modelling of copper(II), cadmium(II), lead(II) adsorption on red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, 203, 122-130.
- Bates, R.L. and Jackson, J.A. (1987) *Glossary of Geology* (3rd Ed.). Amer. Geol. Inst., Alexandria, 387.
- Bayens, B. and Bradbury, M.H. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn adsorption on Namontmorillonite. Part I: Titration and sorption measurement. *Journal of Contaminant Hydrology*, 27, 199-222.
- Chang, S. J. (1999) Copper adsorption on kaolinite and halloysite. M.S. Thesis, Seoul National Univ., 94p.
- Chorover, J. and Sposito, G. (1995) Surface charge characteristics of kaolinite tropical soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 875-884.
- Du, Q., Sun, Z. Forsling, W., and Tang, H. (1997a) Acid-base properties of aqueous illite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 221-231.
- Du, Q., Sun, Z. Forsling, W., and Tang, H. (1997b) Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 232-242.
- Herbeline, 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 State University, Corvallis, OR 97311.
- Ikhsan, J., Johnson, B.B., and Wells, J.D., 1999, A comparative study of the adsorption of transition metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217, 403-410.
- Keller, W.D. (1977) Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin - V. Kaolins collected in Australoa and japan on trips of the 6th and 7th clay conference. *Clays and Clay Minerals*, 25, 347-364.
- Majone, M., Papini, M.P., and Rolle, E. (1996) Modelling lead adsorption on clays by models with and without electrostatic terms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179, 412-425
- Poinssot, C., Baeyens, B. and Bradbury, M.H. (1999) Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3217-3227.
- Taylor, J.C. and Clapp, R.A. (1992) New features and advanced application of SIROQUANT: a personal computer XRD full profile quantitative analysis software package. *Advances in X-ray Analysis*, 35, 49.
- Weidenhaupt, A., Arnold, C., Muller, S. R., Haderlein, S. B., and Schwarzenbach, R. P. (1997) Sorption of organotin biocides to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2603-2609.

2003년 11월 25일 원고접수, 2003년 12월 10일 게재승인.