

광물표면의 화학적 특성과 금속이온 수착의 고찰: A Review

윤 소 정*

한국지질자원연구원 광물자원연구실

Chemical Properties of Mineral Surfaces and Metal Ion Sorption: A Review

Soh-jeung Yoon*

Mineral Resources Research Department, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

Metal ions, toxic or potentially toxic to biota and human beings, can be immobilized by sorption onto the mineral surfaces in soils and sediments. This article briefly explains theories regarding the chemical properties of mineral surfaces to sorb metal ions and processes of extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis for sorption study, and reviews atomic-scale findings on metal sorption on mineral surfaces. The theoretical understanding on the chemistry of mineral surfaces and metal sorption is fundamental to the proper analysis of the atomic-scale spectroscopy to determine the sorption phases. Atomic-scale findings on metal sorption phases discussed here include co-precipitation, ternary complexation, aging effects, and desorption possibilities, as well as outer-sphere complexation, inner-sphere complexation, and surface precipitation.

Key words : metal ions, sorption, mineral surface, EXAFS

금속이온은 토양이나 퇴적물 내의 광물에 수착되어 고착화될 수 있다. 여기서는 광물 표면의 화학적 특성과 금속이온의 수착에 관련된 이론 및 수착 연구를 위한 X-선 흡수 미세구조(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 분석방법에 대해 알아보고 금속이온의 광물표면 수착에 관한 원자 단위 연구 결과를 정리하였다. 광물표면의 특성과 금속이온의 수착에 관한 원자 단위 이론의 이해는 원자 단위 분광법의 분석을 수행하는데 있어서 기초가 된다. 여기에 정리된 원자 단위 수착상 연구 결과는 외부권 착물, 내부권 착물, 표면침전뿐 아니라 공침전, 삼성분 착물, 수착반응 시간의 효과, 탈착가능성을 포함한다.

주요어 : 금속이온, 수착, 광물 표면, EXAFS

1. 서 언

자연상에서 인체나 생명체에 유해할 수 있는 금속이온들의 이동성은 토양이나 퇴적물 내의 광물로 금속이온이 수착되면 감소될 수 있다. 그렇다면 특정 상태에서 금속이온은 어떤 특성을 갖는 광물표면과 반응하여 수착하고 어떤 수착상(sorption phase 또는 sorption species)을 형성하는 것일까? 또 수착된 금속이온은 어떤 수착상을 이룰 때 쉽게 탈착되지 않는 것일까? 먼저 이론적으로 광물의 구조 특성에 따른 광물표면 특성을 알아보고 실험적으로 밝혀진 광물표면 수착 결과

를 알아보았다.

2. 수착(Sorption)의 개념

과학기기의 발달로 이온의 광물표면 반응 결과물의 상(phase, species)을 밝힐 수 있게 되면서 광물표면과 용액 속 이온의 반응물이 여러 가지 형태로 존재함을 알게 되었다. 이전에는 광물과 이온을 함유한 용액을 반응시켰을 때 용액에서 특정 이온의 농도가 감소하면 용액 내 이온이 광물표면으로 이동하였다 하여 이를 흡착(adsorption)이라 하였다. 최근 원자 단위 연구 결과

*Corresponding author: syoon@kigam.re.kr

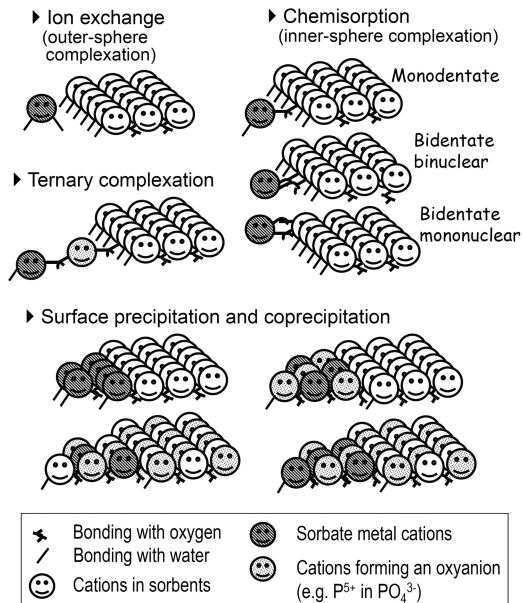


Fig. 1. A cartoon showing types of metal sorption phases on mineral surfaces.

에 따르면, 광물표면으로 이동한 이온들은 광물표면의 끊어진 결합을 가진 원자와 직접 결합하기도 하고(선택수착, specific sorption; 화학수착, chemisorption) 끊어진 결합 없이 전하를 띤 광물표면에 직접적인 결합없이 정전기적으로 이끌려 존재하기도 하며(이온교환, ion exchange) 광물표면에 새로운 미세광물 침전을 일으키기도 하는데(표면침전, surface precipitation), 이 때 광물의 구성물질이나 용액 내 다른 이온과 함께 표면침전되면 공침전(co-precipitation)되었다 한다(Fig. 1). 이처럼 다양한 광물표면과 이온의 반응을 총칭하여 수착이라 하며, 수착시키는 물질인 광물이 수착제 또는 수착매(sorbent)이고 수착되는 이온이 수착질(sorbate)이다. 포괄적 개념인 수착과는 달리 흡착(adsorption)의 개념에는 표면침전이나 중합체(polymer, dimer) 형성 같은 수착 반응은 포함되지 않는다. 금속이온 수착의 경우 광물표면 리간드와 금속이온의 착물형성으로 보기도 하는데, 광물표면 리간드와 금속이온이 직접 결합된 경우 내부권 착물(inner-sphere complex)을, 정전기적으로 결합 없이 회합된 경우 외부권 착물(outer-sphere complex)을 형성하였다고 한다.

3. 광물의 구조와 표면 특성

광물내의 규칙적인 원소배열은 원소간의 결합을 통

해 이루어지는데, 광물표면에서는 결합이 끊어질 수 있다. 끊어진 결합(dangling bonds)은 불안정하여 주변 원소를 끌어들이게 되는데, 물속의 수소이온(H^+)과 수산화이온(OH^-)뿐 아니라 물속에 녹아있는 양이온과 음이온은 모두 이 광물표면의 끊어진 결합과 반응할 수 있다. 일반적으로 광물표면은 이런 끊어진 결합에 의한 전하 불균형으로 용액 내 이온과 반응하게 되지만, 층상 규산염광물은 끊어진 결합 없이도 음전하를 띤 표면을 갖는다. 광물의 구조와 관련된 표면 특성을 이해하면 가능한 수착 반응을 예측할 수 있고, 이것이 수착상을 규명하는 밑거름이 된다.

3.1. 규산염 광물 및 산화광물

지각을 구성하는 원소 중 가장 흔한 원소인 산소가 광물의 음이온 기본구조를 만드는데, 산소 음이온이 결합하게 되는 양이온의 크기에 따라 광물을 이루는 기본구조가 달라진다. 지각에 두 번째로 흔한 원소인 규소는 네 개의 산소와 결합하여 규산염 사면체를 이루고, 이 사면체가 기본구조가 되어 지각 구성 광물인 규산염 광물을 형성한다. 지각에 세 번째로 흔한 원소인 알루미늄은 규소처럼 네 개의 산소와 결합하기도 하지만 여섯 개의 산소와 결합하였을 때 가장 안정되어 알루미늄 팔면체를 형성한다. 알루미늄 팔면체는 규산염 사면체와 함께 지각 구성 광물의 기본구조를 이루기도 하고 규산염 없이 지표에서 안정된 산화광물의 기본구조가 되기도 한다. 이외에 자연상에서 흔히 존재하는 2가의 양이온들(예, Fe^{2+} , Mg^{2+})도 여섯 개의 산소와 결합하여 산소팔면체를 이루는 경우가 많다.

폴링의 제2법칙(한 음이온이 결합한 모든 양이온과의 결합 원자의 합은 음이온의 전하와 같고 양이온의 경우도 역으로 같음)에 따르면 Si^{4+} 와 결합한 네 개의 사면체 산소는 각각 $-1(Si^{4+}$ 는 4개의 각 결합마다 $(+4가)/(4개 산소 배위)=+1$ 로 산소와 결합), Al^{3+} 와 결합한 여섯 개의 팔면체 산소는 각각 $-1/2(Al^{3+}$ 는 6개의 각 결합마다 $(+3가)/(6개 산소 배위)=+1/2$ 로 산소와 결합), Mg^{2+} 와 결합한 여섯 개의 팔면체 산소는 각각 $-1/3(Mg^{2+}$ 는 6개의 각 결합마다 $(+2가)/(6개 산소 배위)=+1/3$ 로 산소와 결합)의 원자가로 양이온과 결합한다. 이런 사면체나 팔면체가 이어진 구조의 광물은 구조 내에서 0의 전하를 갖지만(폴링의 제2법칙) 광물표면에서 산소는 일부 결합이 끊어진 채로 존재하게 된다. 광물표면에서 결합이 끊어진 산소는 음의 원자가를 갖게 되고(예, $Si-O^{-1}$, silanol; $Al-O^{-1/2}$, aluminol; $Mg-O^{-1/3}$) 이 음의 산소 표면 리간드(또는

작용기, functional group)가 용액 속의 양이온을 끌어당기거나 결합하여 수착할 수 있게 한다.

이때 용액의 pH가 낮아 용액 내에 수소이온이 많으면 수소이온이 이 표면 산소 리간드에 결합할 수 있다. 이 경우 광물표면의 음전하가 사라지거나 양의 표면 전하를 갖게 된다(예, Si-OH^0 , $\text{Al-OH}^{+1/2}$, $\text{Mg-OH}^{+2/3}$). 다시 양전하를 띠게 된 표면은 용액 속의 음이온을 수착할 수 있는 상태가 된다. 이처럼, 일반적으로 광물 표면 리간드들은 용액의 pH가 낮으면 양전하를 띠어 음이온을 수착할 수 있게 되고 pH가 높으면 음전하를 띠어 양이온을 수착할 수 있는 상태로 변한다. 이때 표면 리간드들의 전하의 합이 영이 되는 pH를 영전하점(point of zero charge, PZC)이라 한다(Parks, 1967). 이 영전하점은 각 광물마다 다르며 주어진 pH가 영전하점보다 낮으면 음이온이, 높으면 양이온이 광물표면에 주로 수착될 것으로 예상할 수 있다.

그러나 광물과 평형을 이루는 용액 내에 수소이온이나 수산화이온 이외의 다른 이온들이 있다면 영전하점이 이들이 존재하지 않을 때와 다를 수 있다. 예를 들어, 용액 내에 2가의 양이온인 Pb^{2+} 가 존재하고 특정 pH에서 음전하를 띠는 Si-O^- 광물표면 리간드에 Pb^{2+} 가 결합(수착)하였다면 광물표면은 Si-O-Pb^{+1} 구조를 보이며 양전하를 띠게 될 것이다. Pb^{2+} 의 수착 이전에 영전하점은 이 특정 pH보다 낮지만, Pb^{2+} 의 수착 이후에 영전하점은 이 특정 pH보다 높은 곳에 존재하게 된다. 이 때 Pb^{2+} 가 수착된 표면은 양전하를 띠므로 다시 음이온과 결합이 가능한데(예, Si-O-Pb-Cl^0), 이처럼 “표면 리간드-금속양이온-음이온” 또는 “표면 리간드-음이온-금속양이온”의 수착을 이루었을 때 삼성분 착물(ternary complex)을 형성하였다 한다.

3.2. 점토광물

판상의 점토광물은 책처럼 여러 장의 종이 쌓여 이루어진 듯한 구조를 갖고 있는 특이한 형태의 광물로서 책의 옆면과 같은 부분(층 구조의 가장자리)만이 다른 규산염광물이나 산화광물처럼 pH에 따라 표면전하가 변하는(pH-dependent) 표면 특성을 갖는다. 겹쳐진 책장의 종이 표면 같은 부분은 음전하와 양전하가 균형을 이루고 있고 다른 원소와 결합할 수 있는 끊어진 결합을 갖지 않는다. 다만, 층잇장(점토광물 구조의 층) 구조 내부의 양이온이 다양해지면(동일구조 양이온 치환, isomorphic substitution; 예, 규산염 사면체판 내의 $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, 알루미늄 팔면체판 내의 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) 층 구조 내부에 음전하가 생성됨에 따라 끊어

진 결합이 없는 표면이지만 약한 음전하를 띠게 된다. 이 음전하를 띠는 책장(층 구조)들은 서로 밀쳐내지 않고 붙어있기 위해 책장 사이(층간)에 양이온을 필요로 한다. 층 구조 내부의 음전하가 층 구조 안에서 형성될수록(“Si 사면체판 + Al 팔면체판 + Si 사면체판”이 쌓인 층 구조를 갖는 2:1 점토광물의 팔면체판의 동일구조 양이온 치환; 예, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) 약한 음전하의 작용으로 층간 양이온과 층 사이의 인력이 약하고, 이 광물이 물과 만나면 층간 양이온이 물 분자와 강한 인력을 보이게 되면서 층간에 물을 끌어들이고 층간이 팽창하게 된다.

이처럼 물과 이온이 쉽게 들어가는 넓어진 층간을 갖는 층 구조(층잇장) 표면을 점토광물(팽윤성 광물; 예, 스멕타이트, smectite)의 내부표면이라 하여 층 구조 가장자리(edge, 층잇장의 날카로운 면)를 포함한 외부표면(책의 표면)과 구분한다. 내부표면은 끊어진 결합이 없어 다른 광물이나 층 구조의 끝(종이의 날카로운 옆면)에서처럼 pH에 따라 표면전하가 변하지 않고(pH-independent) 항상 음의 전하를 띠게 된다. 이런 표면에는 결점이 없다면 양이온의 수착이 원소간 결합에 의해 이루어질 수 없고 이온교환에 의해 이루어지게 된다. 팽윤성 점토광물의 내부표면적은 외부표면적에 비해 수배까지 넓어서 팽윤성 점토광물에서는 내부표면이 수착에 중요한 역할을 하므로 금속이온은 팽윤성 점토광물과 외부권 착물을 주로 형성할 것이고 수착은 pH의 영향을 적게 받을 것이다.

4. 수착상의 연구

4.1. 수착상 연구 방법

수착구조를 알아보는데 사용되는 방법은 전자상자기 공명(electron paramagnetic resonance, EPR), 확산 반사 분광법(diffuse reflectance spectroscopy, DRS), 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier-transformed Infrared, FTIR), 라만 분광법(Raman spectroscopy), 핵자기공명 분광법(nuclear magnetic resonance, NMR), 고에너지 X선 회절분석(high-energy X-ray diffraction, XRD)의 분포함수의 차를 이용한 방법(differential pair distribution function, d-PDF) 등 다양한데, 원자 단위로 구조 파악이 가능한 X선 흡수분석(X-ray absorption spectroscopy, XAS)이 원자 단위의 수착 구조를 알아보는데 크게 활용되어 왔다(Brown and Parks, 2001; Spakrs, 2000). X선 흡수분석은 흡수단 주변구조(X-ray absorption near edge structure, XANES)의 연구와

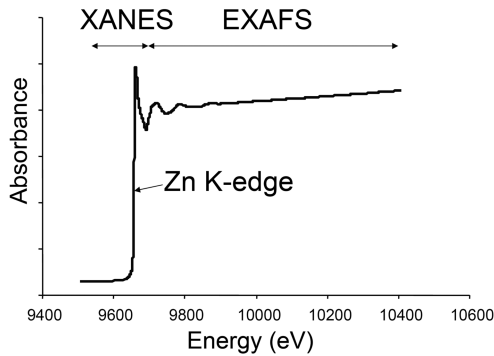


Fig. 2. X-ray absorption spectrum of Zn at the K-edge energy showing energy regions for X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analyses.

흡수단(absorption edge) 이후 미세구조(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)의 연구가 가능한데(Fig. 2), 후자의 경우 관심 원소의 주변 원자구조, 즉 주변원소의 종류 및 개수와 원자간 거리를 알 수 있어서(Teo, 1986) 수착구조 연구에 매우 유용하다.

4.2. X선 흡수미세구조(EXAFS) 분석과 수착상 구분

관심있는 특정 원소 주변의 원자 구조를 알아보기 위해 특정 원소가 흡수를 일으키는 에너지를 기준으로 약 -100 ~ -150 eV부터 에너지를 단계적으로 높은 X-선을 주사하면서 흡수 스펙트럼을 얻는다. 흡수 스펙트럼에서는 흡수단 에너지(edge energy)를 넘으면 미세구조(fine structure) 곡선이 관찰될 수 있는데(Fig. 2) 만약 관심원소 주변에 어떤 원소도 결합되어 있지 않다면 이 미세구조는 관찰되지 않는다(예, Fig. 3a, 가는 선). 미세구조 곡선은 관심원소가 에너지를 흡수하면서 방출한 파장이 주변원자를 만나 산란되어 나타나는 것이기 때문이다. 주변원자들의 산란강도는 무거운 원소일수록, 가까이 있는 원자일수록, 같은 거리에 배워된 원자의 수가 많을수록 강하므로 이에 따라 주변원자의 원소 종류, 관심원소와의 거리, 주변원자의 배위수를 알아낼 수 있다. 이를 위해서는 예측되는 관심원소 주변구조를 원자모델로 만들고 이 구조의 미세구조 곡선을 계산하여(FEFF 프로그램 이용) 시료의 EXAFS를 분석하기 위한 기준(reference)곡선으로 사용한다.

먼저, 흡수단과 배경(background, Fig. 3a, 가는 선)을 제거한 미세구조 곡선(Fig. 3b)을 푸리에 변환하여(Fig. 3b → 3c) 관심원소에서 가장 가까운 제1원자군

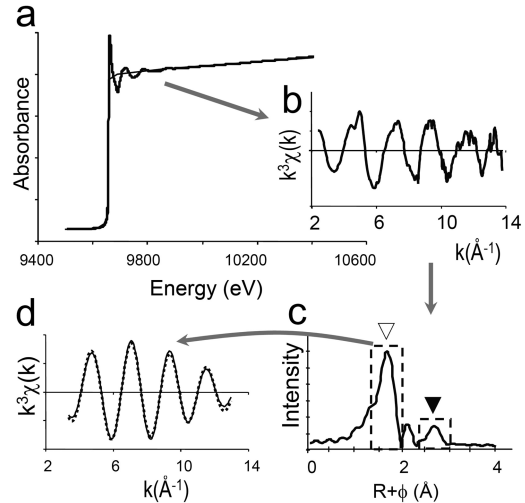


Fig. 3. EXAFS analyzing processes. (a) XAS spectrum. (b) EXAFS scattering curve. (c) radial structure function (RSF). (d) least-squares fitting (dotted line) using a reference structure. (a→b) background (fine line in (a)) removal. (b→c) Fourier transform. (c→d) back Fourier transform of an RSF peak to filter the fine structure from each atomic shell.

(first atomic shell)과 그 다음으로 가까운 제2원자군(second atomic shell) 등 유사거리의 원자군에 의한 산란을 각기 추출한다(Fig. 3c → 3d). 추출된 각 원자군의 산란곡선을 기준곡선과 최소자승법으로 피팅하여(Fig. 3d, 점선) 각 원자군을 형성한 원자들의 다음을 얻는다: 배위수(N), 관심원소로부터의 거리(R), 원자군 내 원자들의 분포 및 열적 무질서도를 나타내는 드바이월러 인자(Debye-Waller factor, σ^2). 이때 기준이 된 원자모델 구조가 시료에서의 실제 원자구조와 다르면 적절한 피팅 결과를 얻을 수 없거나, 피팅이 적절히 이루어진 것 같아도 피팅결과에 따른 원자구조를 FEFF(free energy force field) 계산하여 얻은 미세구조 곡선이 시료의 미세구조 곡선과 일치하지 않는다. 이 경우 다시 새로운 원자모델 구조를 만들어 분석을 시도하여야 한다.

수착상을 표면침전으로 예측한 경우에는 형성 가능한 표면침전물과 유사한 광물의 구조를 기준곡선을 위한 원자모델 구조로 사용할 수 있으나, 화학수착된 원자모델 구조를 만들 때에는 수착구조 내에서 폴링의 제2법칙에 위배되지 않도록 하여야 결과에 대한 신뢰성을 높일 수 있다(Brown and Parks, 2001). 최근에는 화학계산(예, 밀도범함수이론, density functional theory, DFT)을 통해 안정된 수착 구조를 예측하여

EXAFS 분석과 병행하기도 한다(Zhang *et al.*, 2006).

실험을 통해 광물표면에 수착시킨 금속원소의 주변 원자구조를 EXAFS를 이용해 분석한 결과, 제1원자군에 산소가 배위되어 있고 제2원자군은 존재하지 않는다면 이는 이 금속이온이 광물표면 리간드와 직접 결합하지 않고 수화되어 광물표면에 이온교환 가능한 형태로 수착되어 있음(외부권 착물 형성, outer-sphere complexation)을 의미한다. 수착된 금속이온이 광물표면 리간드와 직접 결합하였다면 광물표면 리간드의 산소 원자를 제1원자군(예, Fig. 3b, ▽)에 포함할 뿐 아니라 그 표면 리간드 산소원자와 광물 내에서 결합하고 있는 광물 구성 양이온 원소(예, 철 산화물의 철, 알루미늄 산화물의 알루미늄)가 제2원자군에 나타나게 된다(예, Fig. 3b, ▼). 이처럼 광물구성 양이온이 제2원자군에 관찰되면 적어도 수착질 금속이온이 광물표면 리간드와 직접 결합하고 있음(화학수착 또는 중합체나 표면침전)을 의미한다. 이 때, 제2원자군이 한 개 내지 두 개의 광물구성 양이온만으로 구성되면 화학수착이 이루어졌음(내부권 착물 형성, inner-sphere complexation)을 의미하는데, 수착구조에 따라 금속이온이 한 개의 표면 리간드와 결합하였다면 한자리 내부권 착물(monodentate inner-sphere complex)을, 두 개의 광물표면 리간드와 결합하였다면 두자리 내부권

착물(bidentate inner-sphere complex)을 형성하였다고 한다(Fig. 1 and Fig. 4).

두자리 내부권 착물의 경우, 금속이온이 하나의 광물 구성 양이온과 결합한 두 개의 표면산소와 결합했을 때는 두자리 단핵 착물(bidentate mononuclear complex)을, 두 개의 다른 광물 구성 양이온과 각각 결합한 두 개의 표면산소와 결합했을 때는 두자리 이핵 착물(bidentate binuclear complex)을 형성하였다고 한다(Fig. 1 and Fig. 4). 두자리 단핵 착물의 경우 광물을 구성하는 산소 다면체와 금속 수착질의 (수화 등에 의한) 산소다면체가 서로 모서리를 공유(edge-sharing)하므로 꼭지점을 공유(corner-sharing)하는 두자리 이핵 착물의 경우보다 수착된 원소로부터 제2거리 원자군인 광물 구성 양이온 원자가 더 가까운 거리에 있게 되어 이 두 수착상은 EXAFS 분석 시 구분이 가능하다(Fig. 4).

수착된 금속이온이 중합체를 형성하였다면 제2원자군에 수착매 광물 구성 양이온 외에도 수착질 금속 원자를 발견할 것이며, 수산화물 표면침전을 이루었다면 제2원자군에 수착매 광물 구성 양이온은 보기 어렵고, 대신 침전물의 구조 및 크기에 따라 몇 개의 수착질 금속원자를 발견할 것이다. 표면 공침전물도 그 구조에 따라 제2원자군에 공침전물 구성 원소가 나타나겠지만 수착매 광물 구성 양이온 원자는 보기 어려울 것인데, 이는 실험적으로 얻은 EXAFS가 수착된 원소의 각 원자가 갖는 수착상의 평균이 되는 스펙트럼을 보여주기 때문이다.

따라서, 수착 시스템에서 수착된 한가지 원소가 여러 가지 형태의 수착상을 갖는다면 EXAFS는 추가 되는 수착상만을 보여주게 된다. 만약, 시료 내에 수착된 한 원소가 갖는 여러 수착상이 모두 비슷한 비율로 존재한다면 분석에 어려움을 줄 수도 있다. 한가지의 광물이 수착매로 사용되어도 그 광물이 갖는 표면은 여러 종류이고(예, (001), (110), 등) 한가지 매질에서도 표면 종류에 따라 다른 수착상을 보여줄 수 있다(Bargar *et al.*, 1997b; Trainor *et al.*, 2001). 그러므로 여러 종류의 수착매를 수착반응에 동시에 사용하면 EXAFS 분석에 어려움을 가중시킬 수 있다.

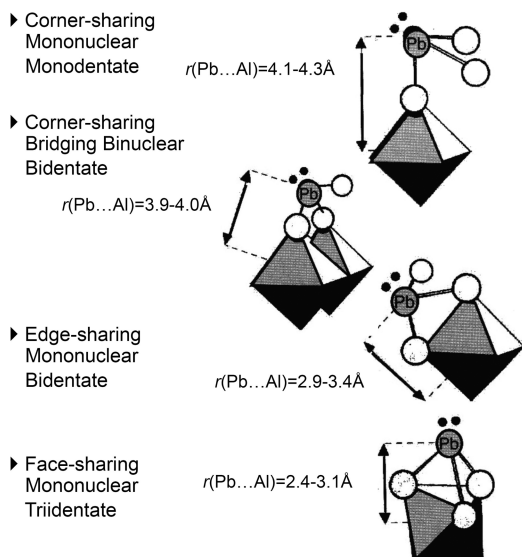


Fig. 4. Types of possible inner-sphere complexation of sorbate, Pb^{2+} , to sorbent, Al oxide, and distances between Pb and octahedral Al, $r(Pb...Al)$, at the surface of Al oxide. From Bargar *et al.* (1997)

5. 금속이온의 수착량과 수착상

5.1. 금속 양이온의 수착

pH에 따라 변화하는(pH-dependent) 표면 전하의 특성을 갖는 산화광물 표면이나 점토광물의 층 구조가

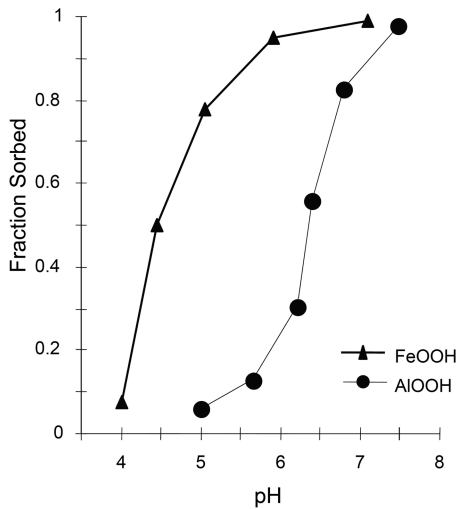


Fig. 5. Lead (Pb^{2+}) sorption by goethite (α -FeOOH) and boehmite (γ -AlOOH). From Weesner and Bleam (1998)

장자리에 금속이온이 수착될 때는, pH에 따른 표면 전하의 변화에 따라 수착량이 달라진다. 금속 양이온의 경우 pH가 낮아질수록 수착량이 적어지고 pH가 높아질수록 수착량이 많아진다. 이 때 pH에 따른 수착량을 그래프로 나타내면 S자모양의 곡선을 보이는데(Fig. 5) 수착량이 급격히 증가하며 최대 수착량의 절반 수착량을 보이는 pH를 흡착경계(adsorption edge, pH_{50})라 한다. 흡착경계 값은 같은 광물이라도 수착되는 양이온의 종류에 따라서 달라지고 광물의 종류에 따라서도 달라진다(McKenzie, 1980; Weesner and Bleam, 1998). 또, 이 흡착경계는 수착량이 늘어날수록 넓어지고 좀더 높은 pH쪽에서 나타나는데, 이를 표면침전에 의한 현상으로 해석하기도 하였다(Roe *et al.*, 1991).

수착반응은 대개 초기에 빠르게 일어나고 수 분 혹은 수 시간 후부터 점차 천천히 일어나는데 빠른 반응은 반응이 쉬운 수착자리(high-affinity sorption site)로의 수착으로, 느린 반응은 반응이 어려운 수착자리(low-affinity sorption site)로의 수착, 광물 결점으로의 광물내부 확산, 또는 광물표면침전으로 해석하였다(Scheidegger and Sparks, 1996b; Scheidegger *et al.*, 1997). 그러나, 실제로 수착상을 밝힌 연구 결과, 수 분내에도 화학수착과 표면침전이 동시에 일어나는 것이 관찰되었다(Towle, *et al.*, 1997; Scheidegger *et al.*, 1998). 대체로 수착량이 적을 때는 화학수착이 주로 일어나고 수착량이 증가하면 표면침전이 주로 일어난다(Roe *et al.*, 1991; Fendorf *et al.*, 1994;

O'Day *et al.*, 1994a, b; O'Day *et al.*, 1996; Papeilis and Hayes, 1996; Scheidegger *et al.*, 1996a; Bargar *et al.*, 1997b; Towle *et al.*, 1997). 그러나, 화학수착과 표면침전은 연속적으로 일어나며(Scheidegger and Sparks, 1996a), 수착량이 광물표면의 수착 자리를 모두 포화시키지 않아도 표면침전이나 다핵 착물(multinuclear complex)을 형성한다(Scheidegger *et al.*, 1996b). 또, 용액 내에서 금속수산화물이 형성되는 pH보다 낮은 pH에서도 수산화물로의 표면침전이 일어나므로(Scheidegger *et al.*, 1996b; Scheidegger *et al.*, 1997) 광물표면은 금속이온의 수산화물 표면침전을 촉진시키는 것으로 보인다(Scheidegger and Sparks, 1996a). 표면침전은 단순히 수산화물에만 그치지 않는다. 수착질 금속이온이 광물구성물질과 함께 공침전물을 형성하기도 하고(Xu *et al.*, 1994; Lower *et al.*, 1998; Dähn *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2005) 용액 속의 음이온과 함께 표면 공침전을 일으키기도 한다(Weesner and Bleam, 1998; Yoon *et al.*, 2002)(Fig. 1b).

금속이온이 음이온과 함께 공존하면서 수착된다면 음이온과 함께 표면침전을 일으키기도 하지만 삼성분 착물(ternary complex)을 형성하기도 한다(Schindler, 1991). 삼성분 착물은 낮은 pH와 높은 수착질 농도에서 잘 형성되며(Elzinga *et al.*, 2001) 탄산염 이온과 황산염 이온이 존재할 경우 괴타이트(goethite, α -FeOOH) 표면에 삼성분 착물을 형성하면서 금속이온 수착량이 증가하는 것이 보고되었다(Ostergren *et al.*, 2000a, b; Kim *et al.*, 2004; Zhang and Peak, 2007; Swedlund *et al.*, 2009; Arai, 2010). 인산염 이온도 산화광물의 Eu^{3+} 와 Pb^{2+} 의 수착량을 증가시키는 것이 관찰되는데, 금속이온과 음이온이 함께 삼성분 착물을 형성하기도 하고(Pathak and Choppin, 2007) 광물표면에서 공침전물을 형성하기도 한다(Weesner and Bleam, 1998; Yoon *et al.*, 2002).

Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 등의 이온과 달리 Pb^{2+} 처럼 이온반경이 큰 이온은 규산이나 철 산화물 등의 표면에서는 수산화물로의 표면침전이 쉽게 이루어지지 않는데, 이는 광물 구성 양이온과 Pb^{2+} 의 크기 차이 때문인 것으로 추정된다(Sparks, 2000). 그러나, Pb ... Pb 중합체(polymer)를 형성하는 것은 관찰되었고(Roe *et al.*, 1991; Elzinga and Sparks, 2002; Gräfe *et al.*, 2007) 결정도가 낮은 수산화물 침전체의 형성 가능성도 제기되었다(Nguyen and Manning, 2003). 탄산염 광물 표면이나 인산염 광물 표면에서 Pb^{2+} 는 광물을

구성하는 탄산염이나 인산염과 함께 공침전을 일으키는 것이 보고된다(Ma *et al.*, 1993; Ma *et al.*, 1994; Xu and Schwartz, 1994; Laperche *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 1997; Ma *et al.*, 1997; Zhang and Ryan, 1998; Lee *et al.*, 2004; Rouff *et al.*, 2004). Pb^{2+} 의 수착이 탄산염 광물 표면에 공침전물을 형성하면 이 공침전물은 이후 지속적인 수착이 일어나는 것을 방해한다(Rouff *et al.*, 2006).

Pb^{2+} 는 산화광물과 탄산염광물 표면 수착 시 반응 후 약 15분 이내에 75% 이상이 수착되고 이후 서서히 수착량이 증가하는 것이 보고된다. 이 때, 처음 빠른 수착반응은 화학수착으로, 이후 느린 수착반응은 광물 내로의 확산에 의한 것으로 생각하기도 하는데, 실제로 Pb^{2+} 가 광물 구조 양이온을 치환하지는 않는다(Strawn *et al.*, 1998; Scheinost *et al.*, 2001; Elzinga *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2006). 산성용액에서 Pb^{2+} 의 수착량이 매우 낮을 때 Pb^{2+} 는 광물 표면에서 외부권 착물을 형성하기도 하지만(Farquhar *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 2006) 중성 pH나 산성에서는 대체로 내부권 착물을 형성하는 것이 관찰된다(예, Scheinost *et al.*, 2001; Gräfe *et al.*, 2007).

내부권 착물을 형성하면서 수착된 대부분의 Pb^{2+} 는 탈착가능한 것으로 보고된다(Strawn *et al.*, 1998). Pb^{2+} 는 오랜 기간 수착되어도 다시 이동성을 갖지만 Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 등 Pb^{2+} 보다 작은 크기의 금속이온은 수착된 시간이 지나면 탈착량이 현저히 줄어드는데, 이는 Pb^{2+} 와는 달리 서서히 일어난 수착반응에서 표면침전이 일어나기 때문이다(Sparks, 2000). 실제로 표면침전이 잘 일어나는 금속이온일수록 탈착이 잘 일어나지 않는 것이 보고되었다(Xu *et al.*, 1994). Pb^{2+} 도 이온반경이 알루미늄이나 철보다 큰 루테튬이 이루는 산화물 표면에서는 중합체를 이루고 수착 반응 시간이 길어지면 (~1년) 대부분이 탈착되지 않는다(Scheckel *et al.*, 2004). 오랜 시간에 걸쳐 천천히 형성된 표면 침전물일수록 탈착이 잘 일어나지 않는데(Thompson *et al.*, 2000), 수착반응 시간이 길어지면(aging) 수착상이 변화하기 때문이다. 수착반응 시간이 길어지면 수착질의 광물표면과의 공유면이 증가하거나(Gräfe *et al.*, 2008) 초기에 이루었던 침전물 또는 공침전물과 광물 사이에 양이온이 서로 확산되어 새로운 공침전물을 이루기도 하고(Bailey *et al.*, 2005) 화학수착되었던 수착질이 수착매의 물질과 공침전을 이루기도 한다(Thompson *et al.*, 1999).

5.2. 금속 음이온의 수착

음이온의 경우 pH가 낮아지면 수착량이 증가하지만, 최대점을 보이고 다시 감소하는데 이는 수소이온 농도가 증가하면서 음이온이 수소이온과 반응하여 음전하를 잃어가고 산을 형성하기 때문이다(예, $F^- \rightarrow HF$)(Fig. 6). 이렇게 pH 변화에 따른 수착량을 보여주는 수착 등온선(sorption isotherm)을 수착 포락선(sorption envelope)이라고도 하며 음이온 수착이 최대가 되는 pH값은 pH 감소에 따라 형성되는 산의 산해리 상수 pK_a 값과 유사하다. 음이온이 다양성자 산을 형성할 경우(예, $PO_4^{3-} \rightarrow HPO_4^{2-} \rightarrow H_2PO_4^- \rightarrow H_3PO_4$, $CrO_4^{2-} \rightarrow HCrO_4^- \rightarrow H_2CrO_4$) 각 단계의 산해리 상수와 유사한 pH에서 높은 수착량을 보이므로, 최대치를 보이는 pH 영역이 넓게 나타난다(Fig. 6).

비산이온($As(V)O_4^{3-}$)의 경우 철수산화물에 수착될 때, 비산이온 농도가 높을수록 더 뚜렷한 수착량 최대치가 더 낮은 pH에서 나타나며 중성에 가까운 pH(>~6)에서는 두자리 내부권 착물도 형성하지만 최대 수착량을 보이는 지점과 유사한 비교적 낮은 pH(<~5)에서는 한자리 내부권 착물을 주로 형성한다(Guan *et al.*, 2008). 비산이온의 (산수)산화물(oxyhydr)oxide 수착은 인산염 이온이 존재하면 크게 방해 받지만(Zhang

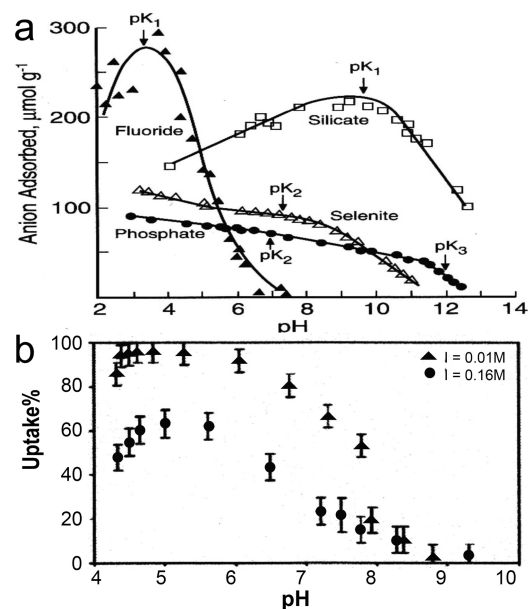


Fig. 6. Sorption envelopes of (a) various anions on Fe oxide showing sorption maxima at ~pK_a and (b) chromate on Al oxide at two different ionic strength (I). From (a) Hingston *et al.* (1972) and (b) Elzinga *et al.* (2009)

et al., 2010) 대체로 이온세기에 의해 영향 받지 않으며(Arai *et al.*, 2001) 내부권 착물(한자리 또는 두자리)을 형성하는 것이 주로 관찰되었다(Arai *et al.*, 2001; Manning *et al.*, 2002; Foster *et al.* 2003; He *et al.*, 2009; Harrington *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010; Dou *et al.*, 2011; He *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2011). 비산이온의 농도가 매우 높거나 pH가 낮을(~3) 때에는 (산수)산화물 표면에서 표면 침전을 일으키기도 하고(Jia *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2011) 탄산염 광물 표면에서는 외부권 착물을 형성하거나 공침전을 일으키기도 한다(Alexandratos *et al.*, 2007; Bardelli *et al.*, 2011). 철 함유 광물에 수착될 때 비산이온의 As(V)는 As(III)로 환원되지 않는 것으로 보고된다(Gräfe *et al.*, 2004; Chakraborty *et al.*, 2011).

비산이온과 달리 크롬산이온(Cr(VI)O_4^{2-})은 철 산화물에 수착될 때 Cr(VI)가 Cr(III)로 쉽게 환원되고 Cr(III)은 철 산화물 표면에서 수산화물 또는 철/크롬 수산화물로 침전되거나 한자리 또는 다핵 착물을 형성하기도 한다(예, Charlet and Manceau, 1992; Fendorf *et al.*, 1994). 크롬산이온은 수착 시 환원되지 않을 경우, 거시적 관찰 결과나 이론적 고찰 결과에서 대개 산화광물 표면에 외부권 착물을 형성할 것으로 추정되었다(Brown and Parks, 2001; Yin and Ellis, 2009). 보미이트(boehmite, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 표면에서는 외부권 착물을 형성하는 것이 확인되었지만(Elzinga *et al.*, 2009), 괴타이트(goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$) 표면에서는 내부권 착물을 형성하는 것도 보고되었다(Fendorf *et al.*, 1997). Mg/Al 산화물 표면에서는 크롬산이온이 대부분 외부권 착물을 형성하지만 내부권 착물도 일부 형성한다(Goh *et al.*, 2010).

6. 결 언

수착상에 관한 연구는 X-선 흡수 미세구조(EXAFS) 분석의 보급과 함께 90년대 이후 크게 늘었고 최근에는 수착반응 시간의 증가와 수착상과 관련된 탈착 현상에 관한 연구 결과도 많이 발표되었다. 이들에 의하면 이온교환뿐 아니라 내부권 착물 형성으로 수착된 금속이온도 탈착이 쉽게 이루어지며 수착된 금속이온이 표면 침전을 이루어야 탈착이 어렵다. 또, 수착 반응 시간이 증가하면서 탈착이 어려운 형태로 수착상이 변화된다. 금속이온의 수착상은 수착매, pH 조건, 수착량 뿐 아니라 이온세기와 용액 내 이온의 종류, 평형

을 이루는 기체 성분에 따라서도 달라진다(Sahai *et al.*, 2000; Roberts *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2006). 금속이온의 수착량 또한 수착매와 다른 이온의 종류에 따라 늘어나기도 하고 줄어들기도 한다(Bargar *et al.*, 1998; Pathak and Choppin, 2007). 각각의 조건에서 토양 및 퇴적물의 각 구성물질에 대해 수착상 및 수착량, 탈착가능성 등을 알면 금속이온의 토양/퇴적물 내 이동성 예측이 좀더 수월하여진다. 수착상에 관한 데이터베이스가 마련되면 이를 통해 금속이온에 노출된 토양이나 퇴적물의 유해성 판단과 효율적 복원이 가능할 수 있다.

사 사

본 논문은 한국지질자원연구원 지식경제부 출연사업 12-530292에 의해 지원되었다.

참고문헌

- Alexandros, V.G., Elzinga, E.J. and Reeder, R.J. (2007) Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.71, p.4172-4187.
- Arai, Y., Elzinga, E.J. and Sparks, D.L. (2001) X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.235, p.80-88.
- Bailey, E.H., Mosselmans, J.F.W. and Young, S.D. (2005) Time-dependent surface reactivity of Cd sorbed on calcite, hydroxylapatite and humic acid. *Mineralogical Magazine*, v.69, p.563-575.
- Bardelli, F., Benvenuti, M., Costagliola, P., Benedetto, F.D., Lattanzi, P., Meneghini, C., Romanelli, M. and Valenzano, L. (2011) Arsenic uptake by natural calcite: An XAS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.75, p.3011-3023.
- Bargar, J.R., Brown, Jr., G.E. and Parks, G.A. (1998) Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: III. XAFS determination of Pb(II) and Pb(II)-chloro adsorption complexes on goethite and alumina. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.62, p.193-207.
- Bargar, J.R., Towle, S.N., Brown, Jr., G.E. and Parks, G.A. (1997a) Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: I. XAFS and bond-valence determination of mononuclear and polynuclear Pb(II) sorption products on aluminum oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.61, p.2617-2637.
- Bargar, J.R., Towle, S.N., Brown, Jr., G.E. and Parks, G.A. (1997b) XAFS and bond-valence determination of the structures and compositions of surface functional groups and Pb(II) and Co(II) sorption products on single-crystal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Colloid and Interface*

- Science, v.185, p.473-492.
- Brown, Jr., G.E. and Parks, G.A. (2001) Sorption of trace elements on mineral surfaces: Modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. *International Geology Review*, v.43, p.963-1073.
- Chakraborty, S., Bardelli, F., Mullet, M., Grenèche, J.-M., Varma, S., Ehrhardt, J.-J., Banerjee, D. and Charlet, L. (2011) Spectroscopic studies of arsenic retention onto biotite. *Chemical Geology*, v.281, p.83-92.
- Charlet, L. and Manceau, A. (1992) X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface. II. Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.148, p.443-458.
- Chen, X., Wright, J.V., Conca, J.L. and Peurrung, L.M. (1997) Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.98, p.57-78.
- Dähn, R., Scheidegger, A.M., Manceau, A., Schlegel, M.L., Baeyens, B., Bradbury, M.H. and Morales, M. (2002) Neof ormation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite: A kinetics study by powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.66, p.2335-2347.
- Dou, X., Zhang, Y., Zhao, B., Wu, X., Wu, Z. and Yang, M. (2011) Arsenate adsorption on an Fe-Ce binetal oxide adsorbent: EXAFS study and surface complexation modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 379, p. 109-115.
- Elzinga, E.J., Peak, D. and Sparks, D.L. (2001) Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interactions at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.65, p.2219-2230.
- Elzinga, E.J., Rouff, A.A. and Reeder, R.J. (2006) The long-term fate of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Pb^{2+} adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.70, p.2715-2725.
- Elzinga, E.J. and Sparks, D.L. (2002) X-ray absorption spectroscopy study of the effects of pH and ionic strength on Pb(II) sorption to amorphous silica. *Environmental Science and Technology*, v.36, p.4352-4357.
- Elzinga, E.J., Tand, Y., McDonald, J., DeSisto, S. and Reeder, R.J. (2009) Macroscopic and spectroscopic characterization of selenate, selenite, and chromate adsorption at the solid-water interface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.340, p.153-159.
- Farquhar, M.L., Vaughan, D.J., Hughes, C.R., Charnock, J.M. and England, K.E.R. (1997) Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: Lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.61, p.3051-3064.
- Fendorf, S.E., Eick, M.J., Grossl, P. and Sparks, D.L. (1997) Arsenate and chromate retention mechanism on goethite. I. Surface structure. *Environmental Science and Technology*, v.31, p.315-320.
- Fendorf, S.E., Lamble, G.M., Stapleton, M.G., Kelley, M.J. and Sparks, D.L. (1994) Mechanisms of chromium(III) sorption on silica. 1. Cr(III) surface structure derived by extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, v.28, p.284-289.
- Foster, A.L., Brown, Jr., G.E. and Parks, G.A. (2003) X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.67, p.1937-1953.
- Goh, K.-H., Lim, T.-T., Banas, A. and Dong, Z. (2010) Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, v.179, p.818-827.
- Gräfe, M., Nachttegaal, M. and sparks, D.L. (2004) Formation of metal-arsenate precipitates at the goethite-water interface. *Environmental Science and Technology*, v.38, p.6561-6570.
- Gräfe, M., Mustafa, G., Singh, B. and Kookana, R.S. (2008) Temperature and aging effects on the surface speciation of Cd(II) at the goethite-water interface. In Barnett, M.O. and Kent, D.B.(ed.) *Developments in Earth and Environmental Sciences*, v.7, Elsevier, p.187-204.
- Gräfe, M., Singh, B. and Balasubramanian, M. (2007) Surface speciation of Cd(II) and Pb(II) on kaolinite by XAFS spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.315, p.21-32.
- Guan, X.-H., Wnag, J. and Chusuei, C.C. (2008) Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.156, p.178-185.
- Harrington, R., Hausner, D.B., Bhandari, N., Strongin, D.R., Chapman, K.W., Chupas, P.J., Middlemiss, D.S., Grey, C.P. and Parise, J.B. (2010) Investigation of surface structures by powder diffraction: A differential pair distribution function study on arsenate sorption of ferrihydrite. *Inorganic Chemistry*, v.49, p.325-330.
- He, G., Pan, G. and Zhang, M. (2011) Studies on the reaction pathway of arsenate adsorption at water-TiO₂ interfaces using density functional theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.364, p.476-481.
- He, G., Zhang, M. and Pan, G. (2009) Influence of pH on initial concentration effect of arsenate adsorption on TiO₂ surfaces: Thermodynamic, DFT, and EXAFS interpretations. *Journal of Physical Chemistry, C*, v.113, p.21679-21686.
- Hingston, F.J., Posner, A.M. and Quirk, J.P. (1972) Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *Journal of Soil Science*, v.23, p.177-192.
- Jia, Y., Xu, L., Wang, X. and Demopoulos, G.P. (2007) Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.71, p.1643-1654.
- Kim, C.S., Rytuba, J.J. and Brown, Jr., G.E. (2004) EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides. II. Effects of chloride and sulfate. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.270, p.9-20.
- Laperche, V., Traina, S.J., Gaddam, P. and Logan, T.J. (1996) Chemical and mineralogical characterizations

- of Pb in a contaminated soil: Reactions with synthetic apatite. *Environmental Science and Technology*, v.30, p.3321-3326.
- Lee, S., Anderson, P.R., Bunker, G.B. and Karanfil, C. (2004) EXAFS study of Zn sorption mechanisms on montmorillonite. *Environmental Science and Technology*, v.38, p.5426-5432.
- Lee, S., Dyer, J.A., Sparks, D.L., Scrivner, N.C. and Ezinga, E.J. (2006) A multi-scale assessment of Pb(II) sorption on dolomite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.298, p.20-30.
- Lee, Y.J., Elznga, E.J. and Reeder, R.J. (2005) Sorption mechanisms of zinc on hydroxyapatite: Systematic uptake studies and EXAFS spectroscopy analysis. *Environmental Science and Technology*, v.39, p.4042-4048.
- Li, W., Harrington R., Tang, Y., Kubicki, J.D., Aryanpour, M., Reeder, R.J., Parise, J.B. and Phillips, B.L. (2011) Differential pair distribution function study of the structure of arsenate adsorbed on nanocrystalline γ - Al_2O_3 . *Environmental Science and Technology*, v.45, p.9687-9692.
- Liu, Y.T., Chen, T.Y., Wang, M.K., Huang, P.M., Chiang, P.N. and Lee, J.F. (2010) Mechanistic study of arsenate adsorption on lithium/aluminum layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, v.48, p.485-491.
- Lower, S.K., Maurice, P.A., Traina, S.J. and Carlson, E.H. (1998) Aqueous Pb sorption by hydroxyapatite: Application of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies. *American Mineralogist*, v.83, p.147-158.
- Ma, Q.Y., Traina, S.J. and Logan, T.J. (1993) In situ lead immobilization by apatite. *Environmental Science and Technology*, v.27, p.1803-1810.
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J. and Ryan, J.A. (1994) Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology*, v.28, p.1219-1228.
- Ma, L.Q. and Rao, G.N. (1997) Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, v.26, p.788-794.
- Manning, B., Hunt, M.L., Amrhein, C. and Yarmoff, J.A. (2002) Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environmental Science and Technology*, v.36, p.5455-5461.
- McKenzie, R.M. (1980) The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, v.18, p.61-73.
- Nguyen, Q.T. and Manning, B.A. (2003) Spectroscopic and modeling study of lead adsorption and precipitation reactions on a mineral soil. In Cai, Y. and Braids, O.C.(eds.) *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*. ACS Symposium Series, v.835, ACS, p.388-403.
- O'Day, P.A., Chisholm-Brause, C.J., Towle, S.N., Parks, G.A. and Brown, Jr., G.E. (1996) X-ray absorption spectroscopy of Co(II) sorption complexes on quartz (α - SiO_2) and rutile (TiO_2). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.60, p.2515-2532.
- O'Day, P.A., Parks, G.A. and Brown, Jr., G.E. (1994a) Molecular structure and binding sites of cobalt(II) surface complexes on kaolinite from x-ray absorption spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, v.42, p.337-355.
- O'Day, P.A., Brown, Jr., G.E. and Parks, G.A. (1994b) X-ray absorption spectroscopy of cobalt(II) multinuclear surface complexes and surface precipitates on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.165, p.269-289.
- Ostergren, J.D., Brown, Jr., G.E., Parks, G.A. and Persson, P. (2000a) Inorganic ligand effects on Pb(II) sorption to goethite(α -FeOOH). II. Sulfate. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.225, p.483-493.
- Ostergren, J.D., Trainor, T. P., Bargar, J.R., Brown, Jr., G.E. and Parks, G.A. (2000b) Inorganic ligand effects on Pb(II) sorption to goethite(α -FeOOH). I. Carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.225, p.466-482.
- Papelis, C. and Hayes, K.F. (1996) Distinguishing between interlayer and external sorption sites of clay minerals using x-ray absorption spectroscopy. *Colloids and Surface. A.*, v.107, p.89-96.
- Parks, G.A. (1967) Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals - Isoelectric point and zero point of charge. In Stumm, W.(ed.) *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, Adv. Chem. Ser. No. 67. Am.Chem. Soc., Washington, DC, p.121-160.
- Pathak, P.N. and Coppin, G.R. (2007) Effect of complexing anions on europium sorption on suspended silica: A TRLS study for ternary complex formation. *Radiochimica Acta*, v.95, p.267-273.
- Roberts, D.R., Ford, R.B. and Sparks, D.L. (2003) Kinetics and mechanisms of Zn complexation on metal oxides using EXAFS spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.263, p.364-376.
- Roe, A.L., Hayes, K.F., Chisholm-Brause, C., Brown, Jr., G.E., Parks, G.A., Hodgson, K.O. and Leckie, J.O. (1991) In situ X-ray absorption study of lead ion surface complexes at the goethite-water interface. *Langmuir*, v.7, p.367-373.
- Rouff, A.A., Elzinga, E.J., Reeder, R.J. and Fisher, N.S. (2004) X-ray absorption spectroscopic evidence for the formation of Pb(II) inner-sphere adsorption complexes and precipitates at the calcite-water interface. *Environmental Science and Technology*, v.38, p.1700-1707.
- Rouff, A.A., Elzinga, E.J., Reeder, R.J. and Fisher, N.S. (2006) The effect of aging and pH on Pb(II) sorption processes at the calcite-water interface. *Environmental Science and Technology*, v.40, p.1792-1798.
- Sahai, N., Carroll, S.A., Roberts, S. and O'Day, P.A. (2000) X-ray absorption spectroscopy of strontium(II) coordination. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.222, p.198-212.
- Scheckel, K.G., Impellitteri, C.A. and Ryan, J.A. (2004) Lead sorption on ruthenium oxide: A macroscopic and spectroscopic study. *Environmental Science and Technology*, v.38, p.2836-2842.
- Scheidegger, A.M., Fendorf, M. and Sparks, D.L. (1996a). Mechanisms of nickel sorption on pyrophyllite: Macroscopic and microscopic approaches. *Soil Science Society of America Journal*, v.60, p.1763-1772.
- Scheidegger, A.M., Lamble, G.M. and Sparks, D.L.

- (1996b) Investigation of Ni sorption on pyrophyllite: An XAFS study. *Environmental Science and Technology*, v.30, p.548-554.
- Scheidegger, A.M., Lamble, G.M. and Sparks, D.L. (1997) Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminum oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.186, p.118-128.
- Scheidegger, A.M. and Sparks, D.L. (1996a) A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. *Soil Science*, v.161, p.813-831.
- Scheidegger, A.M. and Sparks, D.L. (1996b) Kinetics of the formation and the dissolution of nickel surface precipitates on pyrophyllite. *Chemical Geology*, v.132, p.157-164.
- Scheidegger, A.M., Strawn, D.G., Lamble, G.M. and Sparks, D.L. (1998) The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clay and aluminum oxide minerals: A time-resolved XAFS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.62., p.2233-2245.
- Scheinost, A.C., Abend, S., Panday, K.I. and Sparks, D.L. (2001) Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite. *Environmental Science and Technology*, v.35, p.1090-1096.
- Schindler, P.W. (1991) A solution chemists view of surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, v.63, p.1697-1704.
- Sparks, D.L. (2000) New frontiers in elucidating the kinetics and mechanisms of metal and oxyanion sorption at the soil mineral/water interface. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v.163, p.563-570.
- Strawn, D.G., Scheidegger, A.M. and Sparks, D.L. (1998) Kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at the aluminum oxide-water interface. *Environmental Science and Technology*, v.32, p.2596-2601.
- Swedlund, P.J., Webster, J.G. and Miskelly, G.M. (2009) Goethite adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Zn(II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.73, p.1548-1562.
- Teo, B.K. (1986) EXAFS: Principles and data analysis. Springer-Verlag, Berlin, p.30.
- Thompson, H.A., Parks, G.A. and Brown, Jr., G.E. (1999) Dynamic interactions of dissolution, surface adsorption, and precipitation in an aging cobalt(II)-clay-water system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.63, p.1767-1779.
- Thompson, H.A., Parks, G.A. and Brown, Jr., G.E. (2000) Formation and release of cobalt(II) sorption and precipitation products in aging kaolinite-water slurries. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.222, p.241-253.
- Towle, S.N., Bargar, J.R., Brown, Jr., G.E. and Parks, G.A. (1997) Surface precipitation of Co(II) (aq) on Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.187, p.62-82.
- Trainor, P.T., Fitts, J.P., Templeton, A.S., Grolimund, D. and Brown, Jr., G.E. (2001) Grazing-incidence XAFS study of aqueous Zn(II) sorption on α -Al₂O₃ single crystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.244, p.239-244.
- Wang, Y., Morin, G., Ona-Nguema, G., Juillot, F., Calas, G. and Brown, Jr., G.E. (2011) Distinctive arsenic(V) trapping modes by magnetite nanoparticles induced by different sorption processes. *Environmental Science and Technology*, v.45, p.7258-7266.
- Weesner, F.J. and Bleam, W.F. (1998) Binding characteristics of Pb²⁺ on anion-modified and pristine hydrous oxide surfaces studied by electrophoretic mobility and X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.205, p.380-389.
- Xu, Y., Boonfueng, T., Axe, L., Maeng, S. and Tyson, T. (2006) Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: Spectroscopic and time studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.299, p.28-40.
- Xu, Y. and Schwartz, F.W. (1994) Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. *Journal of Contaminant Hydrology*, v.15, p.187-206.
- Xu, Y., Schwartz, F.W. and Traina, S.J. (1994) Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxyapatite surfaces. *Environmental Science and Technology*, v.28, p.1472-1480.
- Yin, S. and Ellis, D.E. (2009) DFT studies of Cr(VI) complex adsorption on hydroxylated hematite (1102) surfaces. *Surface Science*, v.603, p.736-746.
- Yoon, S., Helmke, P.A., Amonett, J.E. and Bleam, W.F. (2002) X-ray absorption and magnetic studies of trivalent lanthanide ions sorbed on pristine and phosphate-modified boehmite surfaces. *Langmuir*, v.18, p.10128-10136.
- Zhang, Y., Dou, X.-M., Yang, M., He, H., Jing, C.-Y. and Wu, Z.-Y. (2010) Removal of arsenate from water by using an Fe-Ce oxide adsorbent: Effects of coexistent fluoride and phosphate. *Journal of Hazardous Materials*, v.179, p.208-214.
- Zhang, Z., Fenter, P., Kelly, S.D., Catalano, J.G., Bandura, A.V., Kubicki, J.D., Sofo, J.O., Wesolowski, D.J., Machesky, M.L., Sturchio, N.C. and Bedzyk, M.J. (2006) Structure of hydrated Zn²⁺ at the rutile TiO₂ (110)-aqueous solution interface: Comparison of X-ray standing wave, X-ray absorption spectroscopy, and density functional theory results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.70, p.4039-4056.
- Zhang, G.Y. and Peak, D. (2007) Studies of Cd(II)-sulfate interactions at the goethite-water interface by ATR-FTIR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.71, p.2158-2169.
- Zhang, P. and Ryan, J.A. (1998) Formation of pyromorphite in anglesite-hydroxyapatite suspensions under varying pH conditions. *Environmental Science and Technology*, v.32, p.3318-3324.