한국지반환경공학회 논문집 제2권 제3호 2001년 9월 pp. 17~35

혼합 흡착-연속추출법을 이용한 자연 점토의 납(Pb), 구리(Cu), 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 흡착 시 온도 영향

Effect of Temperature on the Adsorption of Pb(II), Cu(II), Zn(II), and Cd(II) onto Natural Clays Using Combined Adsorption-Sequential Extraction Analysis

도남영* · 이승래**
Dho, Nam Young · Lee, Seung Rae

Abstract

In this study, we conducted a combined adsorption-sequential extraction analysis(CASA) to investigate temperature effects of single adsorption of lead, copper, zinc and cadmium on natural clays. As a result, it was found that in a single adsorption of lead and copper, about 50% of adsorption was occluded in carbonate phase, and in case of cadmium, about 80% of adsorption was occluded in exchangeable phase. At temperature below 25℃ about 60% of zinc was occluded in exchangeable phase but above 40℃ about 50% of zinc was occluded in carbonate phase. The effect of temperature on each occluded phase was largely observed in Fe-oxide, Mn-oxide and organic occluded phases. Besides, the adsorption of metals on natural clays was an endothermic reaction with the exception of exchangeable phase adsorption.

Keywords : Lead, Copper, Zinc, Cadmium, Combined Adsorption-Sequential Extraction analysis, Temperature effect

요 지

본 연구에서는 자연점토에 납, 구리, 아연, 카드뮴의 단일 흡착 시 온도변화에 따른 흙의 구성성분별 흡착거동을 살펴보기 위해 혼합 흡착-연속추출법(combined adsorption-sequential extraction analysis, CASA)을 사용하였다. 실험결과 납과 구리의 경우 약 50%이상의 분배가 탄산염 형태로 나타났고, 카드뮴의 경우 약 80%이상의 분배가 이온교환 형태로 나타났다. 아연의 경우 25℃이하의 온도에서는 이온교환 형태로의 분배가 약 60%로 나타났고, 40℃이상의 온도에서는 탄산염 형태로의 분배가 50% 이상으로 나타났다. 흙의 각 구성성분에 대한 흡착용량의 온도에 따른 영향은 철 · 망간 산화물과 유기물 형태에서 주로 발생하는 것으로 나타났다. 또한 이온교환 형태를 제외한 모든 형태에 대한 중금속들의 흡착 반응은 온도의 증가에 따라 흡착량이 증가하는 흡열반응($\Delta H^0 > 0$)인 것으로 나타났다.

주요어 : 납, 구리, 아연, 카드뮴, 혼합-흡착 연속 추출법, 온도영향

* 한국과학기술원 토목공학과 박사과정
** 정회원 · 한국과학기술원 토목공학과 교수

1. 서 론

중금속 흡착에 미치는 주된 요인 중 중금속의 초기농도, 용액의 pH변화, 흡착제의 성질, 경쟁이온 및 리간드가 중금속 흡착에 미치는 영향 등은 많은 연구자들에 의해 연구되었다(Yong 등, 1990, 1992, 1993; Basta 등, 1992; Kurdi 등, 1983; Gao 등, 1997; Harter, 1992; Elliott 등, 1986; Kinniburgh 등, 1981; Peter 등, 1992). 그리고 산화광물이나 순수한 광물의 중금속 흡착 실험의 연구 결과에 의하면, 온도변화에 따른 영향이 비교적 크게 나타나는 것을 알 수 있다(Rodda 등, 1993; Johnson, 1990). 따라서 온도변화가 50℃이상의 변화를 보이는 자연지반 및 장기간에 걸쳐 40~50℃의 온도가 유지되는 매립지와 같은 환경 하에서의 자연지반 및 차수재를 통한 중금속 이온들의 이동을 평가하기 위해서는 중금속 흡착에 미치는 온도영향에 대한 연구가 필수적임에도 불구하고 아직까지 온도변화가 이들 흡착에 미치는 영향에 대한 연구는 미흡한 상태이다(Matsumoto, 1987; Rodda 등, 1993).

Goethite($\alpha - FeOOH$)와 같이 pH에 따라 변하는 하이드록실기를 표면에 가지고 있는 산화광물에 대한 온도변화에 따른 중금속의 흡착에 대한 연구는 카드뮴(Cd) 흡착의 경우 Johnson(1990), 카드뮴과 코발트 흡착의 경우 Angove 등(1999), 구리(Cu) 흡착의 경우 Rodda 등(1996a), 납(Pb)과 아연(Zn) 흡착의 경우 Rodda 등(1993, 1996b), 카드뮴과 아연 흡착의 경우 Trivedi 등(2000)에 의해 연구되어졌다. 이들의 연구에 의하면 2가 금속 양이온과 표면 하이드록실기 흡착반응은 흡열반응으로 나타났다. 따라서 흡착 반응에 대한 평형상수와 흡착용량은 온도 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 반면에 벤토나이트와 같이 동형치환에 의해 음전하를 가지고 있는 점토광물에 대한 온도변화에 따른 납(Pb), 카드뮴(Cd), 구리(Cu) 및 아연(Zn)의 흡착 반응은 온도증가에 따라 흡착평형상수와 흡착용량이 감소하는 발열반응인 것으로 보고하고 있다(Bereket 등, 1997).

온도변화에 따른 중금속 흡착평형 자료로부터 얻을 수 있는 열역학적 함수들은 이들 흡착과정을 이해하는데 도움을 줄 수 있다(Fokkink 등, 1990).

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1)$$

여기서, $\triangle H^0$ = standard enthalpy change for the reaction

ΔS^0 = standard entropy change for the reaction

K_{ads} = equilibrium constant for the reaction

R = gas constant

Langmuir 흡착모델의 경우 흡착이 일어나는 동안에 발생할 수 있는 특별한 반응을 다음의 단순한 모델로 가정하였다.

$$M(aq) + S \leftrightharpoons S-M \quad (2)$$

여기서, $M(aq)$는 수용액에 녹아있는 중금속, S는 흡착제(adsorbent)의 흡착가능 위치, $S-M$은 어떤 형태로든 흡착되어있는 중금속을 나타낸다. 식(2)와 같은 단순화된 모델로부터 얻을 수 있는 Langmuir 흡착모델은 식(3)과 같다.

$$q_e = \frac{Q^0 K_{ads} C_e}{1 + K_{ads} C_e} \quad (3)$$

여기서, q_e는 흡착제 단위량 당 흡착된 중금속의 양(mg/g), Q^0는 흡착제 표면을 단일 층으로 덮었을 경우의 최대 흡착용량(mg/g), C_e는 흡착평형이 이루어진 후의 용액상의 중금속 농도, K_{ads}는 흡착평형상수를 나타낸다.

Angove 등(1999)에 따르면 식(2)와 같은 단순화된 Langmuir 흡착모델로부터 얻어지는 흡착평형상수는 흡착에 기여하는 표면반응(surface reaction)과 수용액에서 일어나는 모든 영향을 포함하게 된다. 따라서 Langmuir 흡착모델을 이용해 얻어진 열역학적 상태함수의 경우 흡착과정의 전체적인 관점(수용액+표면에서의 반응)에서 해석되어질 수 있다. 하지만 지금까지 다른 연구자들의 연구는 주로 순수한 광물이나 산화광물에 의한 중금속 흡착에 미치는 온도의 영향만을 고려하였다. 그러나 이러한 산화

광물이나 순수한 광물질에 대한 온도변화에 따른 중금속 흡착 특성 결과는 매립지 차수재와 같이 여러 광물질들이 혼합되어 있는 자연점토 지반에 그대로 적용하기는 다소 무리가 있다고 판단된다. 왜냐하면 이러한 단일 광물에 대한 중금속 흡착특성은 흡착된 중금속들의 흙의 각 구성성분에 대한 분배형태에 관한 정보를 얻을 수 없고 또한 각 흙의 구성성분간의 상호작용에 대한 정보도 얻을 수 없기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 온도변화에 따른 흙의 각 구성성분별 흡착관계를 이해하기 위해 흡착실험과 연속추출방법을 결합한 혼합 흡착-연속추출법(combined adsorption sequential extraction analysis, CASA)을 사용하였다(Salim 등, 1996; Yong 등, 1992, 1993). CASA 방법에서 중금속이 분배되는 흙의 각 구성성분을 1) 이온교환형태(exchangeable phase), 2) 탄산염형태(carbonate occluded phase), 3) 망간산화물형태(Mn-Oxide occluded phase), 4) 유기물 형태(organic occluded phase), 및 5) 철산화물 형태(Fe-Oxide occluded phase)로 나누어 각 형태별 추출용매를 달리하여 사용하였다. 이러한 방법을 이용할 경우 종전의 흡착실험에서 얻을 수 있는 bulk sample에 대한 흡착량 뿐만 아니라, 자연점토의 각 구성성분에 흡착되는 정보도 얻을 수 있는 장점이 있다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서는 목포지역 자연 점토를 채취하여 납(Pb), 구리(Cu), 아연(Zn), 카드뮴(Cd)을 이용한 흡착실험을 15, 25, 40, 55℃ 각각의 온도에서 수행하였다. 흡착실험이 종료된 시료는 연속추출법을 이용하여 흙의 각 구성성분 별 흡착량 변화에 미치는 온도의 영향을 살펴보았다.

2.1 흙시료

실험에 사용된 시료는 목포지역에서 채취한 점토를 사용하였다. 채취한 시료를 공기 중에서 말린 후 고무망치로 파쇄하여 #40체를 통과한 시료를 사용하여 흡착실험을 수행하였다. 실험에 사용된 흙시료에 대한 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Physical and chemical properties of clay sample

#200 passing %	99.8%
specific gravity	2.68
Liquid limit	54
Plastic limit	26
Plastic index	28
permeability(cm/s)	2.1×10^{-7} ~ 4.8×10^{-9}
Soil pH (1 : 5 soil:water)	8.5
Cation Exchange Capacity (CEC, meq $100g^{-1}$)	18.7
Organic carbon content (wt. %)	0.8
FeOOH (wt. %)	0.1
MnO_2 (wt. %)	<0.01
$CaCO_3$ (wt. %)	0.95
Soil buffer capacity ($mmolH^+kg^{-1}pH^{-1}$)	62.5
Mineral composition	Quartz: 52.2%; Albite: 18.6% Illite: 17.9%; Chlorite: 6.1% Kaolin: 2.2%; Microcline: 1.8% Tremolite: 1.3%

시료의 pH는 ASTM D4972-95a, 비중, 액소성한계, #200체 통과율 실험은 각각 ASTM D854-92, D4318-95a, 그리고 D1140-92방법으로 측정하였다. 투수계수는 압밀실험을 통해 얻은 압밀계수를 이용하여 계산에 의해 구해진 값이다. 흙의 완충능력(soil buffer capacity)측정은 50 mL 용량의 원심분리용 폴리프로필렌 튜브에 10 g의 흙 시료와 25 mL의 증류수를 혼합한 후 0, 0.5, 1, 1.5, ..., 16 ml의 0.1M HCl을 넣고 상온에서 24시간 흔들어 준 후 각각의 pH를 측정하는 방법으로 수행되었다(Rowell, 1994; Yong, 1990). 흙의 완충능력은 pH 변화에 저항하는 흙의 능력을 나타내는 것으로 완충능력이 클수록 상대적으로 작은 흙에 비해 많은 양의 산(acid)이 유입될 경우 간극수의 pH를 침전 메커니즘이 작용하지 않는 낮은 pH로 떨어지는 것을 막아 주고, 따라서 많은 양의 산과 같이 유입되는 중금속 오염물의 지반 내 유동을 막아 줄 수 있다(Yong, 1990, 1992).

흙에서의 탄산염 함량 측정은 2M HCl을 이용하여 탄산염을 녹여낸 후 잔류하는 산을 0.1M NaOH로 역 적정함

으로써 구하였다(Rowell, 1994). 철산화물의 경우 1M hydroxylamine hydrochloride($NH_2OH \cdot HCl$)을 이용하여 철산화물을 녹여낸 후 철의 농도를 측정함으로써 구할 수 있고(Chester와 Hughes, 1967), 망간산화물의 경우에는 0.1M hydroxylamine hydrochloride를 이용하여 망간산화물을 녹인 후 망간의 농도를 측정함으로써 구할 수 있다(Chao, 1972). 유기탄소량과 양이온교환능(cation exchange capacity, CEC)은 각각 Walkely Black법과 Ammonium acetate법으로 측정하였다. 광물조성(mineralogical composition)은 #200체 통과시료를 2Θ= 3~65°범위에서 X-ray diffraction 분석을 통해 측정되었다.

2.2 흡착실험방법

납, 구리, 아연, 카드뮴 용액의 제조는 납의 경우 $Pb(NO_3)_2$ 분말을 최소량의 질산과 증류수에 녹여 제조하였고, 구리, 아연, 카드뮴의 경우 고체 구리, 아연, 카드뮴 각각 1 g을 질산과 증류수에 녹여 1000mg/L의 용액을 만든 후 아연의 경우 20~500mg/L, 납, 구리, 카드뮴의 경우 5~300mg/L 농도범위로 희석하여 사용하였다.

각 중금속의 온도변화에 따른 흡착특성의 변화를 살펴보기 위해 본 연구에서는 15, 25, 40, 55℃ 각각의 온도에서 흡착실험을 수행하였다. 각 온도에 대하여 중금속 용액의 초기 pH를 0.1M, 0.01M HNO_3와 NaOH를 이용하여 4로 조절하여 실험하였다. 중금속 용액 40mL을 공기건조시킨 점토시료 1g이 들어있는 원심분리용 50mL 용량의 폴리프로필렌 튜브에 주입한다. 이때 흙 시료, 중금속 용액, 그리고 사용되는 모든 용기를 실험하고자 하는 각각의 온도에 적응시키기 위해 약 24시간 정도 온도가 맞추어진 shaking incubator에 넣어 둔 후 사용하였다.

흙 시료는 3개의 동일 중량 시료를 준비하였고 실제 투입해 준 용액의 농도를 측정하기 위해 흙 시료를 넣지 않은 blank를 각 농도별로 2개씩 실험하였다. 48시간 흡착실험 후 3000rpm에서 5분간 원심 분리시킨 후 상등액을 분석용 폴리프로필렌 튜브에 따른 후 잔류된 흙 시료를 이용하여 추출실험을 수행한다.

2.3 연속추출방법

48시간 흡착실험을 수행한 시료는 3000rpm에서 5분간 원심분리 후 상등액을 조심스럽게 분석용 폴리프로필렌 튜브에 따르고 다음 단계의 추출을 위해 8mL의 증류수를 넣고 약 1~2분 정도 손으로 흔들어 준 후 3000rpm에서 15분간 원심 분리한 후 세척수를 버린다. 이러한 세척 과정은 이 후 각 단계별 추출과정 사이에서 매번 반복적으로 수행되었다. 사용되는 세척수의 양은 세척수의 양을 많이 했을 경우 흙 시료로부터 녹아 나오는 고형물 특히 유기물질을 최소화시키기 위해 가능한 적은 양을 사용하였다(Tessier 등, 1979).

각 단계별 추출을 위해 사용된 시약의 제조방법 및 추출방법은 다음과 같다(Salim 등, 1996)

1) 이온교환 형태(exchangeable phase)-1M $MgCl_2$ (pH=7) : 203.31g의 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$를 1000mL 플라스크에 넣고 증류수 800mL를 첨가하여, NH_4OH 또는 HOAc로 pH를 7로 조절한 후 증류수로 1000mL를 만든다. 흡착실험 후 잔류된 흙시료에 20mL의 1M $MgCl_2$(pH=7)를 넣고 상온(20℃)에서 1시간 흔들어 준다. 3000 rpm에서 5분간 추출용액과 시료를 분리시킨 후 분석용 폴리프로필렌 튜브에 상등액을 따른다. 다음 단계 추출을 위해 위에서 언급한 세척방법으로 세척한다.
2) 탄산염형태(carbonate occluded phase)-1M NaOAc (pH=5) : 136.08g의 $NaOAc \cdot 3H_2O$를 1000mL 플라스크에 넣고 증류수를 800mL를 첨가하여 NH_4OH 또는 HOAc로 pH5로 조절한 후 증류수로 1000mL를 만든다. 1) 단계의 추출을 끝낸 후 잔류된 시료에 20mL의 1M NaOAc(pH=5)를 시료에 넣고 상온(20℃)에서 5시간 흔들어 준다.
3) 망간 산화물 형태(Mn-Oxide occluded phase)-0.1M $NH_2OH \cdot HCl$ + 0.01M HNO_3 : 6.949g의 $NH_2OH \cdot HCl$를 1000mL 플라스크에 넣고 0.64mL(70% 질산을 기준으로)의 질산 첨가 후 증류수로 1000mL을 만든다. 2) 단계의 추출을 끝낸 후 잔류된 시료에 20mL의 0.1M $NH_2OH \cdot HCl$ + 0.01M HNO_3를 시료에 넣고 상온(20℃)에서 30분간 흔들어 준다.
4) 유기물 형태(organic occluded phase)-0.1M $K_4P_2O_7$: 33.04g의 $K_4P_2O_7$를 1000mL 플라스크에 넣고 증류수로 1000mL을 만든다. 3) 단계의 추출을 끝낸 후 잔류된 시료에 20mL의 0.1M $K_4P_2O_7$를 시료에 넣고 상온(20℃)에서 24시간 흔들어 준다.
5) 철 산화물 형태(Fe-oxide occluded phase) - 1M NH_2OH-HCl+25%(v/v)HOAc : 69.49g NH_2OH-HCl을 1000mL 플라스크에 넣고 250mL의 HOAc를 넣은 후 증류수로 1000mL을 만든다. 4) 단계의 추출을 끝낸 후 잔류된 시료에 20mL의 1M NH_2OH-HCl

+ 25%(v/v)HOAc를 시료에 넣고 상온(20℃)에서 4시간 흔들어 준다.

3. 결과 및 분석

본 연구에서는 납, 구리, 아연, 카드뮴 단일 흡착 시 자연점토에 대한 이들 중금속들의 흡착특성에 미치는 온도의 영향을 연구하였다. Table 2~5는 각각 단일 납, 구리, 아연, 카드뮴 흡착시 온도변화에 따른 흙의 각 구성성분에 대한 Langmuir 흡착파라미터를 나타낸 것이다. 실험을 수행한 온도범위(15℃~55℃)에서 온도의 증가에 따라 흡착에너지 또는 친화력을 나타내는 흡착평형상수(K_{ads})와 단일층에 대한 최대 흡착용량을 나타내는 파라미터 Q^0는 이온교환형태에 대한 흡착을 제외하고 온도증가에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. 하지만 카드뮴 단일 흡착의 경우 온도 증가에 따라 이온교환형태의 흡착량이 증가하는 흡열반응을 나타내었다. 그러나 본 연구에서 수행한 중금속들의 이온교환 형태에 대한 반응은 전반적으로 반응 엔탈피(ΔH^0)의 변화가 작고 비교적 온도 영향이 적었다(Angove 등, 1998; Yong 등, 1992).

Table 2 Langmuir adsorption parameters of Pb

	15℃			25℃			40℃			55℃		
	K_{ads} (l/mg)	Q^0 (mg/g)	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2
Exchangeable	0.314	4.526	0.998	0.314	4.199	0.998	0.308	3.972	0.995	0.31	3.86	0.999
Carbonate	0.302	4.615	0.993	0.408	4.885	0.996	0.441	5.685	0.998	0.538	6.422	0.996
Mn Oxide	0.567	0.239	0.998	0.617	0.295	0.998	0.678	0.358	0.996	0.892	0.417	0.998
Organic	0.457	0.196	0.995	0.610	0.218	0.995	0.838	0.264	0.997	1.068	0.308	0.998
Fe Oxide	0.802	0.075	0.998	0.984	0.084	0.997	1.748	0.104	0.999	1.959	0.127	0.998
bulk adsorption	0.402	9.699	0.999	0.532	10.17	0.997	0.604	10.75	0.997	0.692	11.09	0.998

Table 3 Langmuir adsorption parameters of Cu

	15℃			25℃			40℃			55℃		
	K_{ads} (l/mg)	Q^0 (mg/g)	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2
Exchangeable	0.043	2.01	0.9727	0.033	2.07	0.9453	0.034	1.91	0.9127	0.024	2.096	0.9712
Carbonate	0.332	1.84	0.999	0.36	1.86	0.9994	0.528	2.24	0.9994	0.573	2.475	0.9994
Mn Oxide	0.717	0.117	0.9995	0.791	0.119	0.9997	0.867	0.172	0.9996	0.976	0.192	0.9998
Organic	1.0	0.117	0.9991	1.160	0.128	0.9998	1.34	0.176	0.9997	1.50	0.216	0.9998
Fe Oxide	0.881	0.024	0.9992	1.115	0.031	0.9997	1.211	0.058	0.9998	1.244	0.083	0.9998
bulk adsorption	0.12	4.34	0.991	0.128	4.528	0.9952	0.166	5.04	0.9939	0.201	5.13	0.9958

Table 4 Langmuir adsorption parameters of Zn

	15℃			25℃			45℃			55℃		
	K_{ads} (l/mg)	Q^0 (mg/g)	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2
Exchangeable	0.03	2.836	0.9952	0.029	2.70	0.9921	0.028	2.637	0.9896	0.0274	2.5	0.9908
Carbonate	0.102	0.808	0.9994	0.12	1.09	0.997	0.2	1.59	0.9994	0.22	1.865	0.9993
Mn Oxide	0.213	0.0694	0.9997	0.242	0.124	0.9992	0.372	0.131	0.9998	0.423	0.175	0.9981
Organic	0.197	0.034	0.9987	0.239	0.055	0.9975	0.363	0.112	0.9998	0.362	0.111	0.9985
Fe Oxide	0.291	0.019	0.9998	0.317	0.031	0.9989	0.632	0.055	0.9999	0.818	0.074	0.9999
bulk adsorption	0.046	3.9	0.9958	0.064	4.239	0.9971	0.0904	4.424	0.9982	0.1	4.721	0.9979

Table 5 Langmuir adsorption parameters of Cd

	15℃			25℃			45℃			55℃		
	K_{ads} (l/mg)	Q^0 (mg/g)	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2
Exchangeable	0.03	2.836	0.9952	0.029	2.70	0.9921	0.028	2.637	0.9896	0.0274	2.5	0.9908
Carbonate	0.102	0.808	0.9994	0.12	1.09	0.997	0.2	1.59	0.9994	0.22	1.865	0.9993
Mn Oxide	0.213	0.0694	0.9997	0.242	0.124	0.9992	0.372	0.131	0.9998	0.423	0.175	0.9981
Organic	0.197	0.034	0.9987	0.239	0.055	0.9975	0.363	0.112	0.9998	0.362	0.111	0.9985
Fe Oxide	0.291	0.019	0.9998	0.317	0.031	0.9989	0.632	0.055	0.9999	0.818	0.074	0.9999
bulk adsorption	0.046	3.9	0.9958	0.064	4.239	0.9971	0.0904	4.424	0.9982	0.1	4.721	0.9979

Table 2~5에서 알 수 있는 바와 같이 납, 아연, 카드뮴에 대한 흡착평형상수(K_{ads})의 각 형태별 상대적인 크기는 철과 망간 산화물 형태에서 크게 나타났다. 구리의 경우는 유기물 형태에 대한 흡착평형상수의 크기가 다른 형태의 평형상수에 비해 크게 나타나는 경향을 보였다. 또한 흡착용량(Q^0)의 상대적인 크기는 납과 구리의 경우 탄산염 형태에 대한 흡착용량이 다른 형태에 비해 크게 나타났고, 아연과 카드뮴의 경우에는 이온교환 형태에 대한 흡착용량이 다른 형태에 비해 큰 것으로 나타났다. 그러나 구리의 경우 25℃ 이하의 온도에서는 이온교환형태에 대한 흡착용량이 크게 나타나는 반면 40℃ 이상의 온도에서는 탄산염형태의 흡착량이 지배적인 것으로 나타났다. 이러한 경향은 구리 단일 흡착의 경우 탄산염 형태의 흡착에 대한 온도의존성이 다른 형태에 비해 크다는 것을 의미한다.

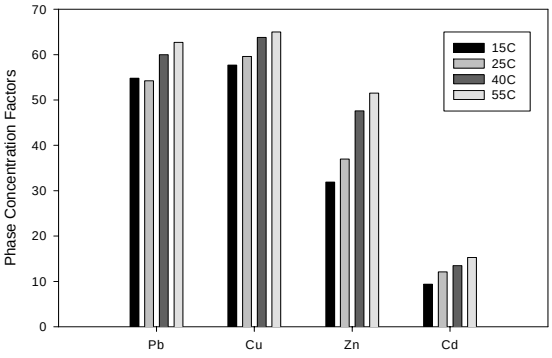
Howard 등(1993)의 연구에 의하면 Phase Concentration Factors(PCFs)는 다음 식 (4)와 같이 연속추출법에 의한 각 phase에 흡착된 중금속의 중량 %와 흙에 포함되어 있는 각 phase의 중량 %로 표현된다.

$$PCFs = (\text{wt. \% of metal in a given form}) / (\text{wt. \% of the form in the sample}) \quad (4)$$

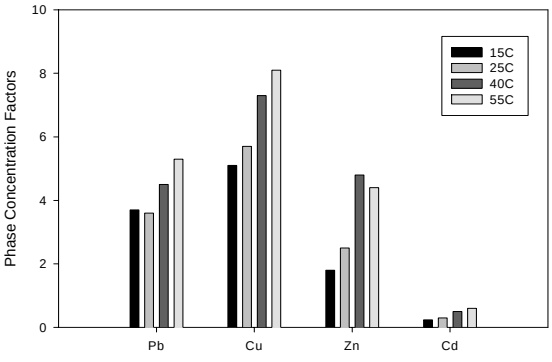
따라서 어떤 형태에 대한 중금속의 PCFs값은 PCFs〉1일 경우 그 형태에 대한 중금속의 농축(enrichment)을

의미하며 반면, PCFs ≤1일 경우 그 형태에 대한 중금속의 농축이 없다는 것을 의미한다(Forster 등, 1980).

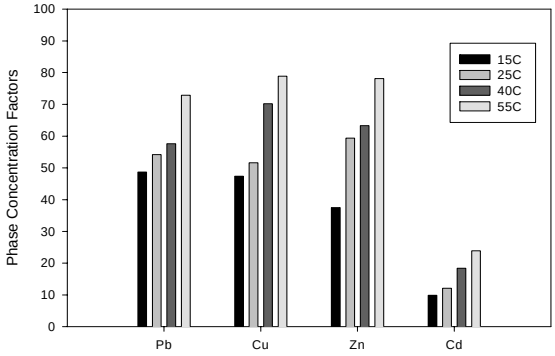
Fig. 1(a)~(c)는 탄산염 형태, 유기물 형태, 산화물 형태(Fe+Mn oxide)에 대한 PCFs를 Table 1에서 구한 흙의 각 형태별 중량 %를 이용해 구한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 15℃에서 55℃로 증가 할 경우 납과 구리의 경우 PCFs 값의 증가는 산화물 형태에서 가장 큰 것으로 나타났다. 따라서 납과 구리의 경우에는 온도 증가에 따른 산화물 형태로의 농축이 가장 큰 것으로 나타났다. 반면 아연의 경우에는 온도증가에 따라 유기물 형태에 대한 농축이 가장 큰 것으로 나타났고, 카드뮴의 경우 유기물 형태에 대한 PCFs 값이 1이하로 유기물 형태에 대한 농축은 없는 것으로 나타났다.



(a) Carbonate occluded phase



(b) Organic occluded phase

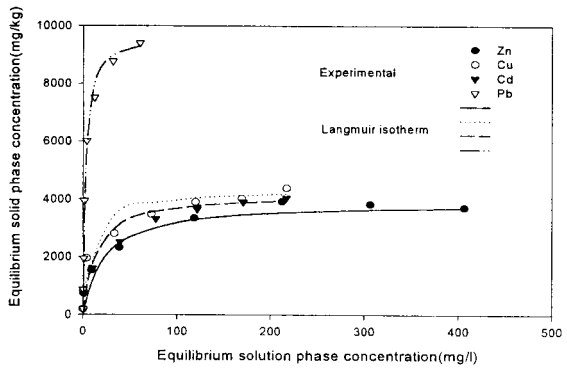


(c) Carbonate occluded phase

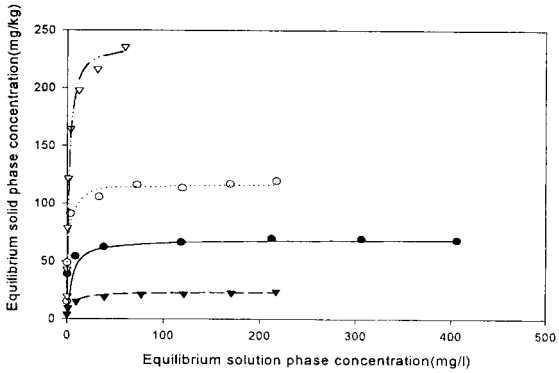
Fig 1 Phase Concentration Factors(PCFs) of three different phases at different temperatures

그러나 각 형태별 PCFs의 절대값은 25℃를 기준으로 탄산염 형태와 유기물 형태의 경우 구리의 PCFs 값이 각각 60과 6으로 이들 형태에 대해 가장 큰 값을 나타내었고, 산화물 형태의 경우 아연의 PCFs 값이 59.4로 가장 큰 값을 나타내었다. 온도의 증가에 따라 각 형태별 PCFs 값의 크기는 다소 차이가 있지만 평균적으로 산화물 형태에 대한 각 금속들의 PCFs 값이 탄산염 형태에 대한 값보다 크게 나타났다. 이러한 경향은 산화물 형태에 대한 각 금속들의 화학적 친화력(chemical affinity)이 탄산염 형태보다 크다는 것을 의미하고 Table 2~5에서 알 수 있는 바와 같이 산화물 형태에 대한 각 금속들의 흡착평형상수의 상대적인 크기가 탄산염 형태보다 큰 것과 일치하는 결과이다.

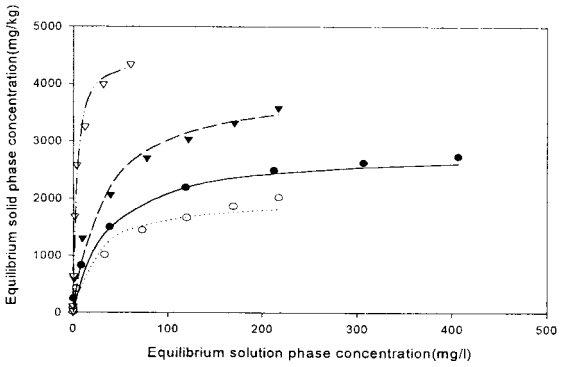
납, 구리, 아연, 카드뮴에 대한 흙의 각 구성성분별 온도변화에 따른 흡착량 변화를 Fig. 2~5에 나타내었다. 최대 흡착용량의 온도에 따른 증가율은 납의 경우 망간과 철 산화물이 각각 174%와 169%로 가장 큰 증가율을 보였다. 구리, 아연, 카드뮴의 경우 철 산화물과 유기물이 각각 345%와 184%, 389%와 326% 그리고 320%와 320%로 가장 크게 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 흙의 각 구성성분에 대한 흡착용량의 온도에 따른 영향은 주로 철·망간산화물과 유기물에서 주로 발생하는 것으로 나타났다.



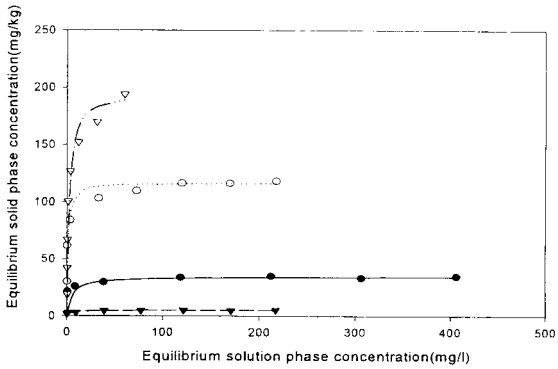
(a) bulk sample



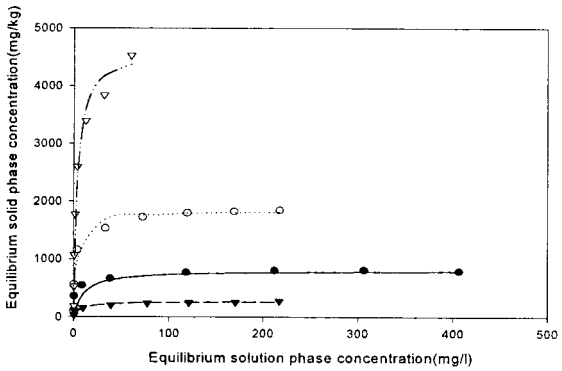
(d) Mn oxide occluded phase



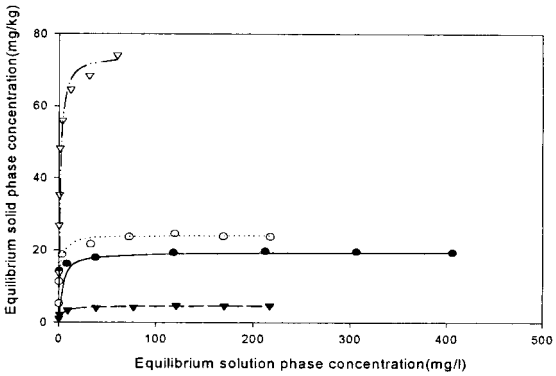
(b) Exchangeable phase



(e) Orange occluded phase

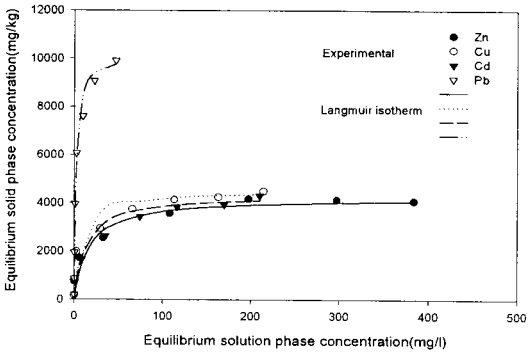


(c) Carbonate occluded phase

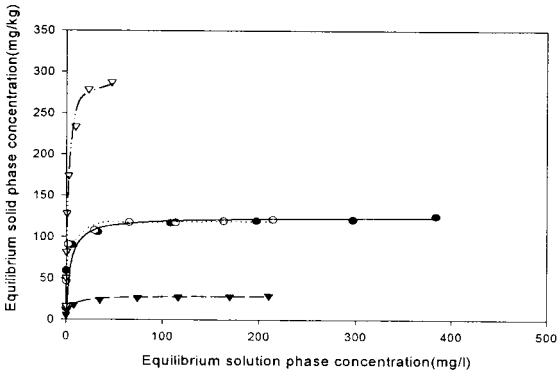


(f) Fe oxide occluded phase

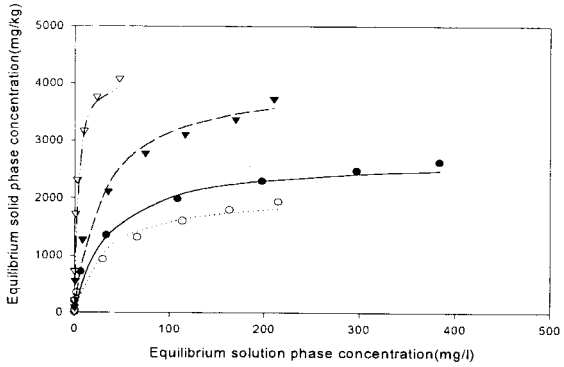
Fig 2 Lanumuir adsorption isotherms of individual phase at 15℃



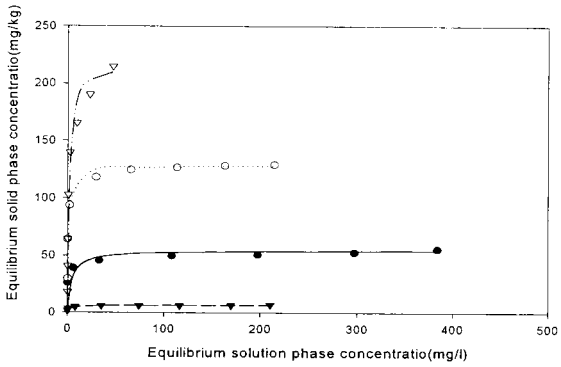
(a) bulk sample



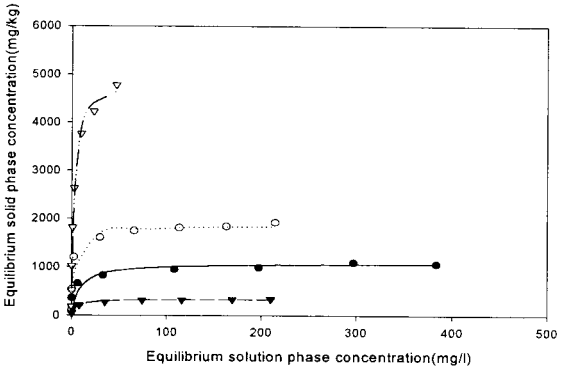
(d) Mn oxide occluded phase



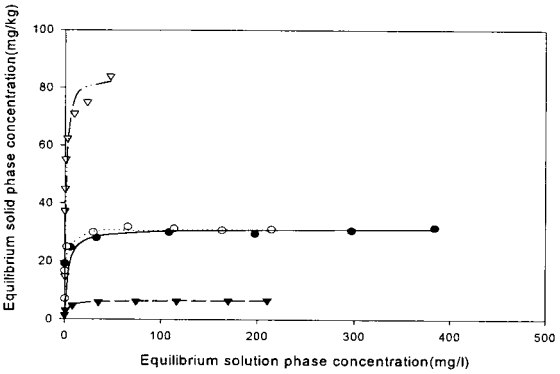
(b) Exchangeable phase



(e) Orange occluded phase

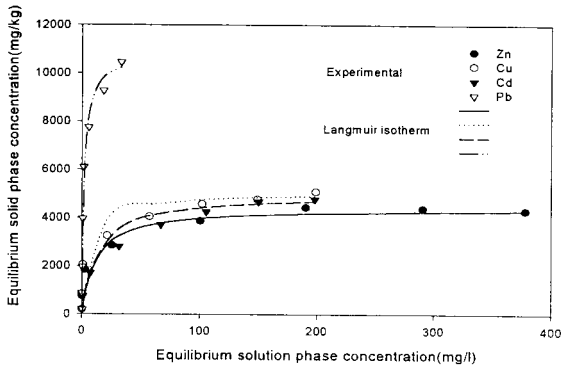


(c) Carbonate occluded phase

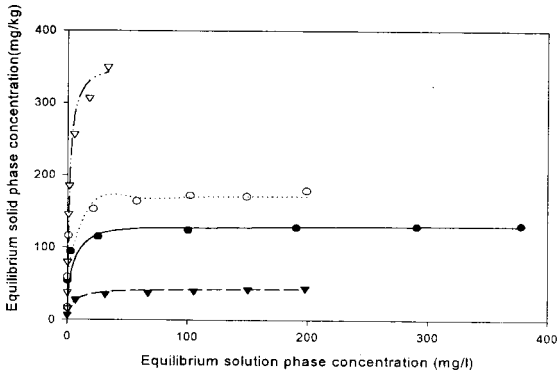


(f) Fe oxide occluded phase

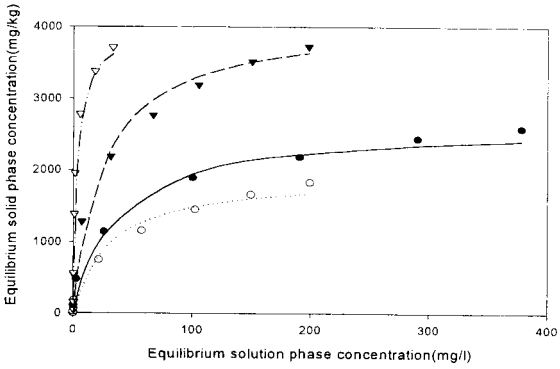
Fig 3 Langmuir adsorption isotherms of individua phase at 25℃



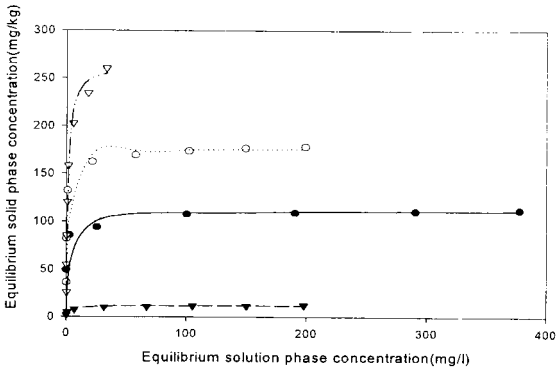
(a) bulk sample



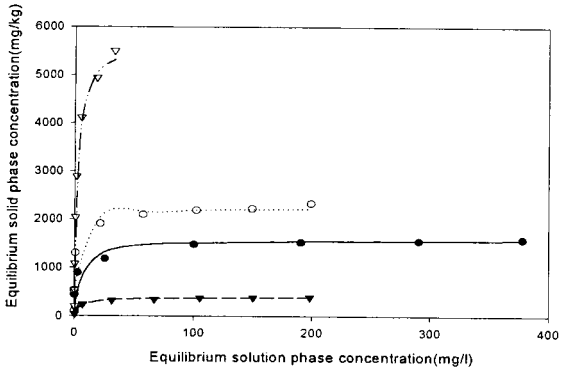
(d) Mn oxide occluded phase



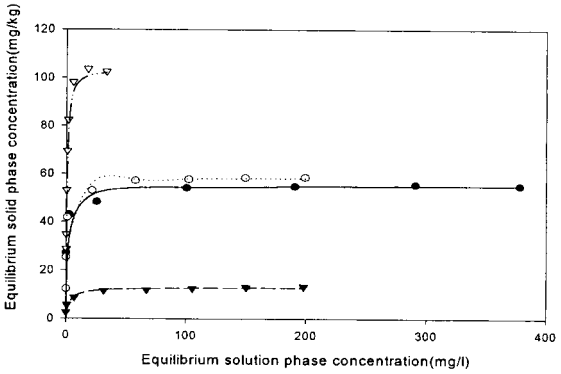
(b) Exchangeable phase



(e) Orange occluded phase

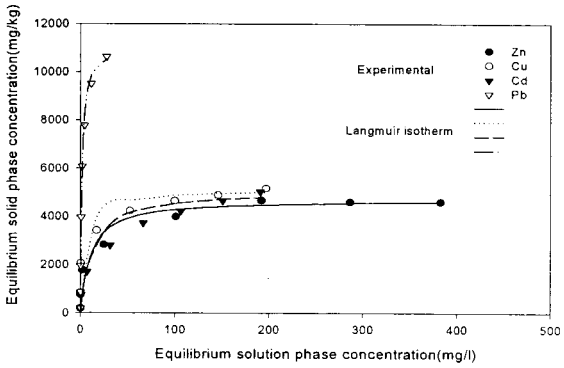


(c) Carbonate occluded phase

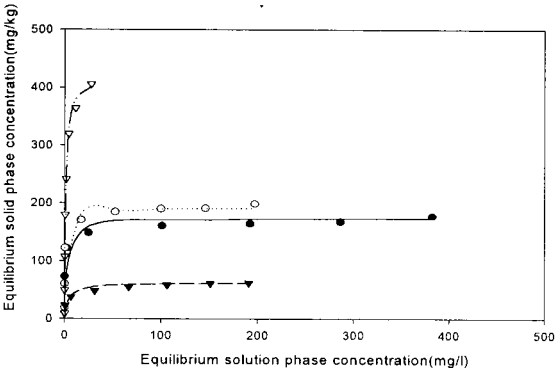


(f) Fe oxide occluded phase

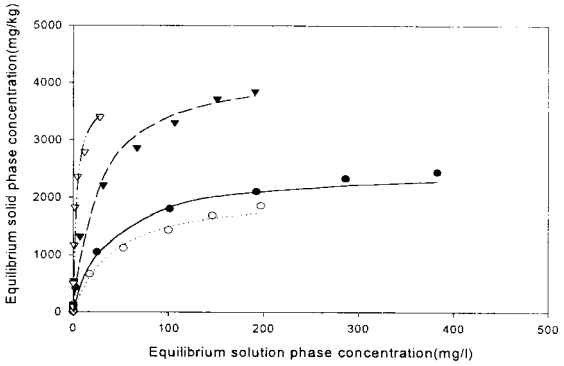
Fig 4 Langmuir adsorption isotherms of individual phase at 40℃



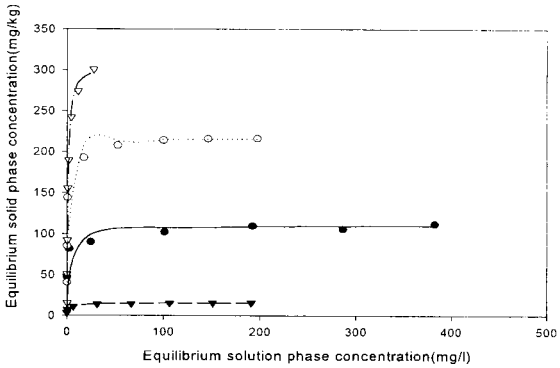
(a) bulk sample



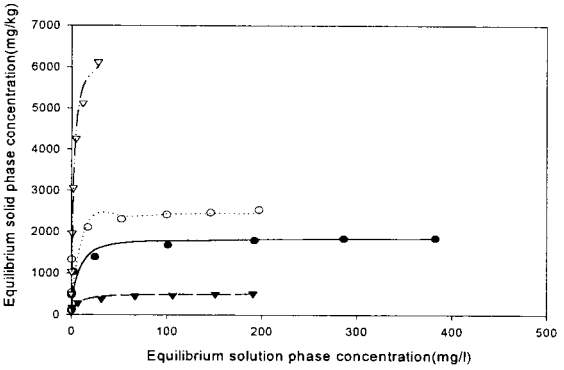
(d) Mn oxide occluded phase



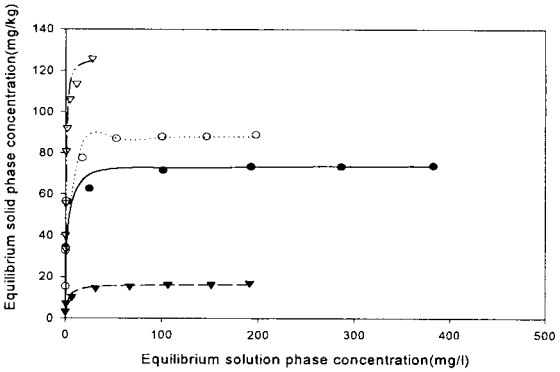
(b) Exchangeable phase



(e) Orange occluded phase



(c) Carbonate occluded phase



(f) Fe oxide occluded phase

Fig 5 Langmuir adsorption isotherms of individual phase at 55℃

Table 6과 7은 각각 흡착평형상수(K_{ads})와 흡착용량(Q^0)의 각 중금속별 상대적인 크기를 나타낸 것이다. 탄산염 형태와 철·망간 산화물 그리고 유기물 형태에 대한 흡착평형 상수의 상대적인 크기는 온도에 따라 다소 차이는 있지만 대부분 구리〉납〉아연〉카드뮴 순으로 나타났다. 이러한 경향은 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 탄산염 형태와 유기물 그리고 산화물 형태에 대한 PCFs 값의 크기 순서가 구리〉납〉아연〉카드뮴으로 나타나는 것과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 따라서 흙의 각 구성성분에 대한 화학적 친화력 순서와 흡착평형상수의 상대적인 크기가 밀접한 관계를 갖는다고 판단된다. 반면 이온교환 형태에 대한 흡착평형 상수의 각 중금속별 상대적인 크기는 납〉카드뮴〉구리〉아연 순으로 이온교환 형태에 대한 카드뮴의 친화력이 다른 형태의 흡착에 비해 다소 큼을 알 수 있다. 많은 연구자들의 연구에 의하면 중금속들의 흙의 각 구성성분에 대한 분배양상은 흡착제로 사용된 흙의 특성, 중금속의 종류, 및 간극수의 환경적인 변화(pH, 온도 등)에 따라 달라질 수 있지만 납의 경우 탄산염 형태와 산화물 형태(Howard 등, 1993), 구리의 경우 유기물 형태 및 탄산염 형태, 아연의 경우 철·망간 산화물 형태, 탄산염 형태 및 이온교환 형태, 카드뮴의 경우 전반적으로 용출에 의한 이동이 용이한 이온교환 형태의 존재 비율이 높다고 알려져 있다(Tessier 등, 1979; Harrison 등, 1981, 정명채, 1994; Sims, 1986; Miller 등, 1986; Yong 등, 1992, 1993). 이러한 연구 결과는 본 연구결과에 따른 납, 구리, 아연, 카드뮴의 흡착평형상수(K_{ads})의 상대적인 크기 순서와 중금속들의 흙의 각 구성성분별 존재양상과 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서 실험을 수행한 중금속들의 흙의 각 구성성분에 대한 존재양상은 이들 중금속과 흙의 구성성분간의 화학적 친화력을 나타내는 PCFs 값 또는 흡착평형상수의 상대적인 크기가 중금속의 분배형태와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

온도 증가에 따른 최대 흡착용량의 각 중금속별 상대적인 크기는 이온교환 형태를 제외한 모든 형태에서 납〉구리〉아연〉카드뮴의 순서를 갖는다. 이러한 경향은 다른 연구자들의 여러 종류의 흙과 다양한 환경조건 하에서의 중금속들의 선택성 순서(selectivity order)에서 알 수 있는 바와 같이 납과 구리의 선택성이 다른 금속들에 비해 다소 큰 경향을 갖는 것과 일치하는 결과를 얻었다(Yong 등, 1993; Elliot 등, 1986). 그러나 이온교환 형태에 대한 흡착의 경우, 카드뮴의 이온교환 형태에 대한 흡착량이 다른 금속들에 비해 크게 나타남을 알 수 있다.

Table 6 Relative order of adsorption affinity of metals for each phase

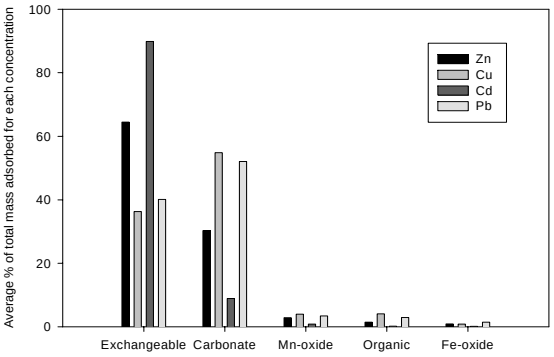
Exchangeable	15℃	Pb > Cu > Cd ≃ Zn
	25℃	Pb > Cd ≃ Cu > Zn
	40℃	Pb > Cd > Cu > Zn
	55℃	Pb > Cd > Zn > Cu
Carbonate	15℃	Cu > Pb > Cd > Zn
	25℃	Pb > Cu > Cd > Zn
	40℃	Cu > Pb > Cd ≃ Zn
	55℃	Cu > Pb > Zn > Cd
Mn Oxide	15℃	Cu > Pb > Zn ≃ Cd
	25℃	Cu > Pb > Zn > Cd
	40℃	Cu > Pb > Zn > Cd
	55℃	Cu > Pb > Zn > Cd
Organic	15℃	Cu > Pb > Cd > Zn
	25℃	Cu > Pb > Cd > Zn
	40℃	Cu > Pb > Zn > Cd
	55℃	Cu > Pb > Zn > Cd
Fe Oxide	15℃	Cu > Pb > Zn > Cd
	25℃	Cu > Pb > Cd > Zn
	40℃	Pb > Cu > Zn > Cd
	55℃	Pb > Cu > Zn > Cd

Table 7 Relative order of adsorption capacity of metals for each phase

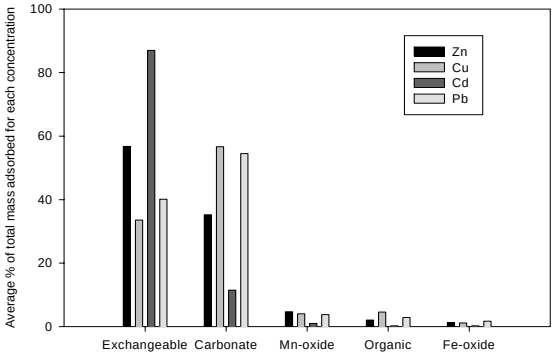
Exchangeable	15℃	Pb > Cd > Zn > Cu
	25℃	Pb > Cd > Zn > Cu
	40℃	Pb > Cd > Zn > Cu
	55℃	Pb > Cd > Zn > Cu
Carbonate	15℃	Pb > Cu > Zn > Cd
	25℃	Pb > Cu > Zn > Cd
	40℃	Pb > Cu > Zn > Cd
	55℃	Pb > Cu > Zn > Cd
Mn Oxide	15℃	Pb > Cu > Zn > Cd
	25℃	Pb > Zn ≃ Cu > Cd
	40℃	Pb > Cu > Zn > Cd
	55℃	Pb > Cu > Zn > Cd
Organic	15℃	Pb > Cu > Zn > Cd
	25℃	Pb > Cu > Zn > Cd
	40℃	Pb > Cu > Zn > Cd
	55℃	Pb > Cu > Zn > Cd
Fe Oxide	15℃	Pb > Cu > Zn > Cd
	25℃	Pb > Zn ≃ Cu > Cd
	40℃	Pb > Cu ≃ Zn > Cd
	55℃	Pb > Cu > Zn > Cd

Fig. 6은 실험을 수행한 각 농도별 전체 흡착량에 대한 각각의 흡착 형태별 평균 흡착량 %를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 아연의 경우에는 이온교환형태에 대한 평균 흡착량이 온도의 증가에 따라 25%정도 감소하는 것으로 나타났고, 반면에 탄산염 형태의 경우에는 18% 증가하는 경향을 나타내었다. 카드뮴의 경우에는 각 형태별 온도 증가에 따른 평균 흡착량은 큰 변화를 보이지 않았지만 이온교환 형태에 대한 평균 흡착량이 80%이상으로 나타났다. 따라서 카드뮴의 경우 흡착된 대부분의 농도가 간극수의 환경적인 변화가 있을 경우 이동 가능성이 크고 식물이 이용하기 용이한 이온교환 형태로 존재한다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 Yong 등(1993), Salim 등(1996), 그리고 Roehl 등(1998)의 카드뮴에 대한 각 흡착 형태별 존재비율에 대한 연구결과와도 일치하는 결과이다.

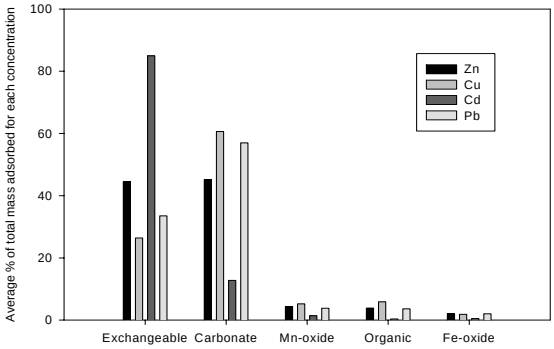
구리와 납의 경우 온도증가에 따른 이온교환 형태로의 분배비율 감소는 각각 13%와 12%로 나타났고, 탄산염 형태로의 분배비율 증가는 두 금속에서 모두 7%로 나타났다. 그러나 구리와 납의 경우 탄산염 형태로의 분배비율이 다른 형태로의 분배비율보다 월등히 큰 50% 이상을 차지하고 있어 실제적으로 온도증가에 따른 탄산염 형태로의 분배비율 증가는 그렇게 크게 나타나지 않는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 납과 구리의 탄산염 형태로의 분배가 최대치(최대 흡착 용량)에 도달된 것으로 보이며 따라서 온도 증가에 따른 분배비율 증가는 그리 크지 않은 것으로 판단된다.



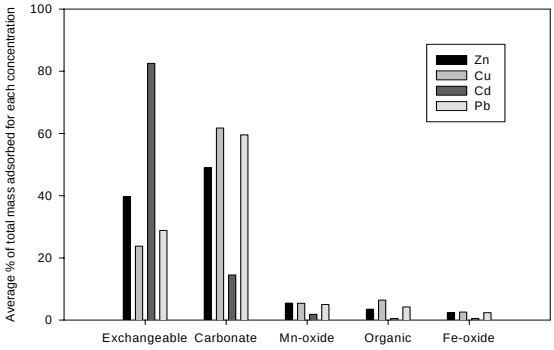
(a) At 40℃



(b) At 25℃



(c) At 40℃



(d) At 25℃

Fig 6 Average partitioning % of metals among various targeted phases at different temperatures

본 연구 결과 납과 구리의 경우 약 50% 이상의 분배가 주로 탄산염 형태로 일어나고, 카드뮴의 경우 약 80% 이상이 이온교환 형태로, 그리고 아연의 경우 25℃이하의 온도에서는 이온교환 형태와 탄산염 형태로의 분배비율이 각각 약 60%와 30%를 차지하고 40℃이상의 온도에서는 탄산염 형태로의 분배 비율이 증가하여 이온교환 형태와 탄산염 형태로의 분배비율이 각각 약 40%와 50%로 나타났다. 연속추출법에 의한 각 중금속들의 평균 회수율은 납, 구리, 아연, 카드뮴 각각의 경우 93.3%, 91.3%, 93.3%, 90.3%로 비교적 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

Table 8는 Table 1에서 측정된 carbonate 함유량과 같은 농도의 Ca^{2+}와 CO_3^{2} 이온이 용액에 존재한다고 가정하고 (Yong 등, 1998; Allison 등, 19991) USEPA 지구화학 모델인 MINTEQA2(ver. 3.0)를 이용하여 일정 pH, 평형상태에서 중금속들의 존재형태를 알아보았다. MINTEQA2 실행결과에서 알 수 있는 바와 같이 납의 경우 pH 5에서 47.5%의 납이 cerrisite($PbCO_3$)로 침전되는 것으로 나타났고, pH 6 이상에서는 98%이상의 납이 cerrisite로 침전되는 것으로 나타났다. 구리의 경우 pH 6 이상에서 98% 이상의 구리가 malachite($Cu_2(OH)_2CO_3$) 로 침전되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 본 연구결과 납과 구리의 분배 형태가 주로 탄산염 형태로 나타나는 것과 일치하는 결과이다.

Table 8 Calculation results by MINTEQ for heavy metal species distribution

	pH			
Metal	4	5	6	7
Pb precipitated (%)	0	47.5	98.7	99.7
Precipitated Pb species (%)				
$PbCO_3$		100	100	100
Pb dissolved (%)	100	52.5	1.3	0.3
Dissolved Pb species (%)				
Pb^{2+}	99.4	94.3	59.2	9.6
$PbOH^+$				1.5
$PbCO_3$(aq)			20.1	80.8
$PbHCO_3^+$		5.0	19.8	8.0
Cu precipitated (%)	0	0	98.1	99.8
Precipitated Cu species (%)				
$Codo_3$	0	0	100	100
Cd dissolved(%)	100	100	1.9	0.2
Dissolved Cu species (%)	99.6	96.3	77.5	19.1
Cu^{2+}			6.8	41.8
$CuCO_3$(aq)				1.5
$CuOH^+$			1.2	29.1
$Cu(OH)_2$(aq)		3.4	13.8	8.4
$CuHCO_3^+$	0	0	0	84.8
Zn precipitated (%)	0	0	0	100
Precipitated Zn species (%)	100	100	100	15.2
$ZnCO_3$	99.9	99.1	93.9	88.0
Zn dissolved (%)			5.6	6.4
Dissolved Zn species (%)				4.7
Zn^{2+}				
$ZnHCO_3^+$	0	91.0	99.9	100
$ZnCO_3$(aq)				
Cd precipitated (%)	0	100	100	100
Precipitated Cd species (%)	100	9.0	0.1	0
$CdCO_3$	99.9	99.4	95.6	
Cd dissolved (%)			4.0	
Dissolved Cd species (%)				
Cd^{2+}				
$CdHCO_3^+$				
$CdCO_3$(aq)				

Fig. 7은 초기 중금속 용액의 pH를 4로 고정시킨 후 중금속과 자연점토의 반응이 평형상태에 도달한 후에 용액의 평형 pH를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 구리 흡착의 경우, 온도증가와 초기 중금속 농도 증가에 따른 pH 감소가 실험을 수행한 다른 중금속들에 비해 크게 나타났다. 이러한 경향은 앞서 Table 8에서 언급한 바와 같이 구리의 경우 주로 malachite($Cu_2(OH)_2CO_3$)에 의한 침전이 발생함으로 인해 다른 금속들에 비해 pH의 감소가 현저한 것으로 판단된다.

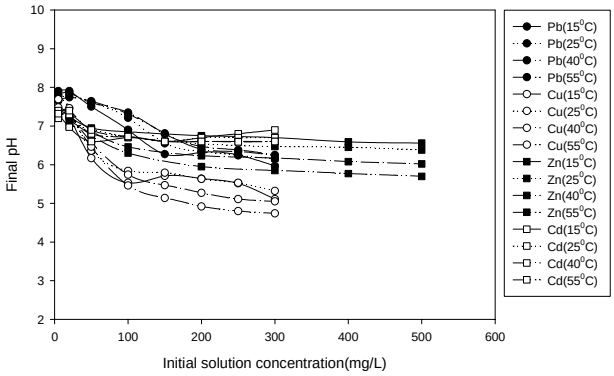


Fig 7 Final pH of different metals at four different temperatures

또한, 중금속 용액의 농도 증가에 따른 pH 감소는 중금속들의 가수분해 반응에 의한 pH 감소로 판단되어진다. Table 8에 의하면 아연의 경우 pH 7 이하에서 $ZnCO_3$로 침전되는 양은 없는데 반해 본 연구 결과 pH 7 이하의 평형 pH에서도 일정양의 아연이 탄산염 형태로 분배되는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 Yong 등(1993)의 연구에서 알 수 있는 바와 같이 점토입자 표면이 중금속들이 침전물을 형성할 수 있는 좋은 핵형성(nucleation) site로 작용함으로 인해 유발된 결과로 보인다. 그러나 Table 8의 해석결과 카드뮴의 경우 pH 5에서 90%이상의 카드뮴이 otavite($CdCO_3$)로 침전되는 것으로 해석되었으나 본 연구결과에 있어서는 대부분의 카드뮴이 이온교환 형태로 존재하는 상이한 결과를 얻었다. 이러한 차이는 카드뮴의 이온교환 형태로의 분배 속도가 침전물을 형성하는 반응속도보다 훨씬 큼으로써 유발되는 것으로 추정되어진다.

납, 구리, 아연의 흡착반응에서 이온교환 형태의 온도증가에 따른 흡착량 감소는 다른 형태의 흡착량 증가로 인한 상대적인 감소 때문이다.

Table 9는 납, 구리, 아연, 카드뮴의 온도변화에 따른 열역학적 상태함수(흡착엔탈피, 엔트로피)를 식 (1)을 통해 얻은 것이다. 이온교환 형태의 경우 납, 구리, 아연의 경우 흡착 엔탈피(ΔH^0)가 0이하인 발열반응 즉, 온도의 증가에 따라 흡착량이 감소하는 반응으로 나타났다. 그러나 카드뮴의 경우 흡착엔탈피가 0이상인 흡열반응 즉, 온도의 증가에 따라 흡착량이 증가하는 반응으로 나타났다. 그러나 이온교환 형태에 대한 중금속들의 흡착엔탈피 변화는 미미한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 이온교환 반응의 경우 다른 형태의 분배와는 달리 온도 영향이 적은 것을 알 수 있다(Angove 등, 1998; Yong 등, 1992). 따라서 납, 구리, 아연의 흡착반응에서 이온교환 형태의 온도증가에 따른 흡착량 감소는 다른 형태의 흡착량 증가로 인한 상대적인 감소 때문이다.

그리고 이온교환 형태를 제외한 모든 형태에 대한 중금속들의 흡착 반응 엔탈피(ΔH^0)는 0이상으로 온도의 증가에 따라 흡착량이 증가하는 반응으로 나타났다. 또한 중금속들의 흡착 형태별 엔탈피 변화는 철·망간 산화물과 유기물에 대한 엔탈피 변화가 가장 큰 것으로 나타났고, 이러한 결과는 온도증가에 따른 이들 형태에 대한 흡착평형상수의 증가가 가장 크게 나타난다는 것을 의미한다.

Table 9 Thermodynamic parameters for adsorption of metals on natural clay

	Pb		Cu		Zn		Cd	
	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol · K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol · K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol · K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol · K)
Exchangeable	0.3	10.67	9.65	59.9	1.7	35.11	3.95	14.66
Carbonate	10.32	26.38	11.83	31.75	16.18	37.04	4.9	2.15
Mn oxide	8.52	24.54	5.9	17.74	14.16	36.07	4.6	3.03
Organic	16.56	51.21	7.89	27.53	12.92	31.47	4.37	4.21
Fe oxide	18.96	64.0	6.74	22.89	18.28	52.72	5.71	9.68
Bulk sample	10.06	27.84	11.29	21.04	15.00	26.93	1.15	17.26

Trivedi 등(2000)에 의해 수행된 카드뮴과 아연의 온도 변화에 따른 HAO(hydrous oxide of aluminum), HFO(hydrous oxide of iron), HMO(hydrous oxide of manganese)에 대한 흡착 실험 결과에 의하면 대부분의 수소결합(hydrogen bond)에 의한 엔탈피 변화는 8.4~50.2kJ/mol의 범위를 갖고 공유결합과 같은 화학적인 결합의 경우 210kJ/mol의 크기를 갖는다. 따라서 본 연구 결과 철·망간 산화물에 대한 중금속의 흡착에 따른 엔탈피 변화는 대부분 30kJ/mol이하로 물리적인 형태의 결합에 의한 흡착으로 판단되며 이 경우 흡착 시 수화된 중금속의 물분자가 떨어져 나가지 않은 상태에서 outer-sphere complex(ion-pair)를 형성하는 것으로 판단된다(Trivedi 등, 2000; Stumm 등, 1996). 또한, 몇몇 연구자들의 연구에 의하면 흡착평형상수를 결정하는데 있어서 흡착엔트로피 변화가 흡착엔탈피 변화에 비해 보다 더 중요한 요인으로 알려져 있다(Rodda 등, 1996b; Angove 등, 1999). Goethite에 의한 납과 아연의 흡착(Rodda 등, 1996b)과 카드뮴과 코발트 흡착(Angove 등, 1999) 시 온도 증가에 따른 흡착 엔트로피 증가는 100JK ^{1}mol ^{1}이상으로 나타난 반면 본 연구 결과에 의한 철산화물 형태에 중금속 흡착 시 엔트로피 변화는 100JK ^{1}mol ^{1}이하로 나타났다. 이러한 경향은 순수한 산화광물에 대한 흡착 엔트로피 변화에 비해 자연점토에 대한 엔트로피 변화의 경우 산화광물 이외의 흙의 다른 성분들에 대한 흡착 반응이 엔트로피 변화에 영향을 주는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 자연점토 지반에 대한 납, 구리, 아연, 카드뮴 단일 흡착 시 자연점토 지반의 각 구성성분 즉, 1) 이온교환형태(exchangeable phase), 2) 탄산염형태(carbonate occluded phase), 3) 망간산화물형태(Mn-Oxide occluded phase), 4) 유기물형태(organic occluded phase), 및 5) 철산화물형태(Fe-Oxide occluded phase)에 대한 흡착에 미치는 온도의 영향을 살펴보기 위하여 흡착실험과 연속추출방법을 결합한 혼합흡착-연속추출법(combined adsorption-sequential extraction analysis, CASA)을 사용하였다. 본 연구를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 온도의 증가에 따른 흙의 각 구성성분에 대한 중금속들의 흡착평형상수와 흡착용량은 온도의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 이온교환 형태에 대한 흡착의 경우에는 온도 영향이 크지 않았다.
2) 흡착평형상수의 각 중금속별 온도변화에 따른 상대적인 크기는 납, 아연, 카드뮴의 경우 철과 망간 산화물 형태에 대한 상대적인 크기가 다른 형태에 대한 흡착평형상수의 크기에 비해 크게 나타났고, 구리의 경우에는 유기물 형태에 대한 평형상수의 상대적인 크기가 다른 형태에 비해 크게 나타났다. 이러한 결과는 탄산염 형태, 유기물 형태, 산화물 형태에 대한 각 중금속들의 화학적인 친화력을 나타내는 PCFs의 각 형태별 상대적인 크기 순서와 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다. 그리고 흡착용량의 상대적인 크기는 납과 구리의 경우 탄산염 형태에 대한 흡착용량이 다른 형태에 비해 크게 나타났고, 아연과 카드뮴의 경우에는 이온교환 형태에 대한 흡착용량이 다른 형태에 비해 크게 나타났다.
3) 납, 구리, 아연, 카드뮴의 흙의 각 구성성분에 대한 분배 비율은 납과 구리의 경우 약 50%이상의 분배가 탄산염 형태로 일어났고, 카드뮴의 경우 약 80%이상의 분배가 이온교환 형태로 일어났다. 그리고 아연의 경우에는 온도 변화에 따라 이온교환 형태와 탄산염 형태에 대한 분배 비율이 큰 차이를 보이며, 25℃이하의 온도에서는 이온교환 형태와 탄산염 형태로의 분배비율이 각각 약 60%와 30%를 차지하고 40℃이상의 온도에서는 각각 약 40%와 50%로 나타났다. 또한 MINTEQ 수행 결과 납과 구리에서의 탄산염 형태로의 분배비율은 각각 cerrisite($PbCO_3$)와 malachite($Cu_2(OH)_2CO_3$)에 의한 침전 메카니즘을 따르는 것으로 판단된다.
4) 온도증가에 따른 흡착용량의 증가는 납의 경우 망간과 철산화물에서 각각 174%와 169%로 가장 큰 증가율을 보였다. 그리고 구리, 아연, 카드뮴의 경우에는, 철 산화물과 유기물에서 각각 345%와 184%, 389%와 326% 및 320%와 320%로 가장 크게 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 흙의 각 구성성분에 대한 흡착용량의 온도에 따른 영향은 주로 철·망간 산화물과 유기물에서 주로 발생하는 것으로 나타났다.
5) 최대 흡착용량의 각 중금속별 상대적인 크기는 이온교환 형태를 제외한 모든 형태에서 납〉구리〉아연〉카드뮴의 순서를 갖는다. 이러한 경향은 여러 종류의 흙과 다

양한 환경조건 하에서의 중금속들의 선택성 순서(selectivity oder)에서 알 수 있는 바와 같이 납과 구리의 선택성이 다른 금속에 비해 다소 큰 경향을 갖는 것과 일치하는 결과이다. 그러나 이온교환 형태의 경우에는 카드뮴의 이온교환 형태에 대한 흡착량이 다른 금속에 비해 크게 나타남으로써 납〉카드뮴〉아연〉구리의 순서를 갖는다.

6) 철·망간 산화물에 대한 중금속의 흡착에 따른 흡착 엔탈피 변화는 30kJ/mol 이하로 물리적인 형태의 결합에 의한 흡착으로 판단되며 이 경우 흡착 시 수화된 중금속의 물분자가 떨어져 나가지 않은 상태에서 outer-sphere complex(ion-pair)를 형성하는 것으로 판단된다. 또한 흡착평형상수를 결정하는데 있어서 흡착엔트로피 변화가 흡착엔탈피 변화에 비해 보다 중요한 요인으로 알려져 있다. 그러나 본 연구 결과 온도 증가에 따른 흡착 엔트로피 증가는 다른 연구자들에 의해 보고된 흡착 엔트로피 증가에 비해 훨씬 적은 값을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 다른 연구자들에 의해 수행된 순수한 산화광물에 대한 흡착 엔트로피 변화에 비해 자연점토 지반에 대한 흡착 엔트로피 변화의 경우 흙의 다른 구성성분에 의한 흡착 반응이 영향을 주는 것으로 판단된다.

7) 다양한 구성성분을 포함하고 있는 점토의 경우 그 구성성분과 온도 변화에 따라 중금속들의 존재형태가 다양하게 나타날 수 있다. 본 연구결과 납과 구리의 경우 탄산염 형태에 대한 분배가 이들 중금속의 주된 존재 형태로 나타났고, 아연과 카드뮴의 경우에는 이온교환 형태로의 분배가 주된 존재 형태로 나타났다. 따라서 자연 점토에 대한 이들 중금속의 흡착 특성과 주변 환경 변화에 따른 용출에 의한 이동성을 평가하기 위해서는 점토의 구성성분과 그에 따른 중금속들의 주된 분배 형태에 대한 고려가 필요하다고 판단된다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 두뇌한국21 사업에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

(접수일자 : 2001. 2. 14.)

참 고 문 헌

1 정명채(1994), "토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구", Econ Environ Geol , Vol 27, pp 469~477

2 Allison, J D , Brown, D S , and Novo Gradac, K J (1991), "MINTEQA2/PODFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: version 3 0 user's manual" Environmental Research Laboratory, office of research and development, U S Environmental Protection Agency, Athens, GA

3 Angove, M J , Johnson, B B , and Wells, J D (1998), "The influence of temperature on the adsorption of Cadmium(II) and Cobalt(II) on kaolinite", J of Colloid and Interface Science, Vol 204, pp 93~103

4 Angove, M J , Wells, J D , and Johnson, B B (1999), "The influence of temperature on the adsorption of Cadmium(II) and Cobalt(II) on Goethite", J of Colloid and Interface Science, Vol 211, pp 281~290

6 Basta, N T , and Tabatabai, M A (1992), "Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: I single metal adsorption", Soil Science, Vol 153, pp 108~114

7 Bereket, G , Aroguz, A Z , and Ozel, M Z (1997), "Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite", Journal of Colloid and Interface Science, Vol 187, pp 338~343

8 Chao, T T (1972), "Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride", Soil Sci Soc Am Proc , Vol 36, pp 764~768

9 Chester, R , and Hughes, M J (1967), "A chemical technique for the seperation of fero manganese minerals, carbonate minerals, and adsorbed trace elements for pelagic sediments", Chem Geol, Vol 2, pp 249~262
10 Elliott, H A , Liberati, M R , and Huang, C P (1986), "Competitive adsorption of heavy metals by soils", J Environ Qual , Vol 15, pp 214~219
11 Fokkink, L G J , Keizer, A D E , and Lyklema, J (1990), "Temperature dependence of cadmium adsorption on oxides", J of colloid and interface science, Vol 135, pp 118~131
12 Forster, U and Patchineelam, S R (1980), "Chemical associations of heavy metals in polluted sediment from the lower Rhine River", Adv Chem , Vol 189, pp 177~193
13 Gao, S , Walker, W J , Dahlgren, R A , and Bold, J (1997), "Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant", Water, air, and soil pollution, Vol 93, pp 331~345
14 Harter, R D (1992), "Competitive sorption of Cobalt, Copper, and Nickel ions by a calcium saturated soil", Soil Sci Soc Am J , Vol 56, pp 444~449
15 Harrison, R M , Laxen, D P H , and Wilson, S J (1981), "Chemical association of Lead, Cadmium, Copper, and Zinc in street dust and roadside soils", Environmental science & Technology, Vol 14, No 11, pp 1378~1383
16 Howard, J L and Sova, J E (1993), "Sequential extraction analysis of lead in michigan roadside soils: mobilization in the vadose zone by deicing salts"?, J of soil contamination, Vol 2(4), pp 1~18
17 Johnson, B B (1990), "Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium on goethite" ES & T, Vol 24 pp 112~118
18 Jurinak, J J and Bauer, N (1956), "Thermodynamic of zinc adsorption on calcite, colomite and magnesite type minerals", Soil Science Society Proceeding, pp 446~471
19 Kinniburgh, D G , and M L Jackson,(1981), "Cation adsorption by hydrous metal oxides and clays, in M A Anderson and A J Rubin[eds], Adsorption of inorganics at solid liquid interfaces", Ann Aror Science publishers, Michigan, pp 91~160
20 Kurdi, F and Doner, H E (1983), "Zinc and Copper sorption and interaction in soils", Soil Sci Soc Am J , Vol 47, pp 873~876
21 Matsumoto, Y et al (1987), "Geotechnical study of refuse landfill in Tokyo port(1)~(6)" proce of the Japan national conference on soil mechanics and foundation Eng Vol 22, pp 31~34
22 Miller, W P , Martens, D C , and Zelazny, L W (1986), "Effect of sequence in extraction of trace metals from soils", Soil Sci Soc Am J , Vol 50, pp 598~601
23 Peters, R W , and Shem, L (1992), "Adsorption/desorption characteristics of lead on various types of soil, Environmental progress", Vol 11(3), pp 234~240
24 Rodda, D P ,Johnson, B B , and Wells, J D (1993), "The effect of temperature and pH on the adsorption of Copper(II), Lead(II), and Zinc(II) onto goethite", J of colloid and interface science, Vol 161, pp 57~62
25 Rodda, D P , Wells, J D , and Johnson, B B (1996a), "Anomalous adsorption of Copper(II) on goethite", J of colloid and interface science, Vol 184, pp 564~569
26 Rodda, D P , Johnson, B B , and Wells, J D (1996b), "Modeling the effect of temperature on adsorption of Lead(II) and Zinc(II) onto goethite at constant pH", J of colloid and interface science, Vol 184, pp 365~377
27 Roehl, K E , and Czurda, K (1998), "Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners", Applied Clay Science, Vol 12, pp 387~402
28 Rowell, D L (1994), "Soil science: Methods and aplications", Longman Scientific & Technical
29 Salim, I A , Miller, C J , and Howard, J L (1996), "Sorption isotherm sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners", Soil Science Soc Am J Vol 60, pp 107~114

30 Sims, J T (1986), "Soil pH effects in the distribution and plant availability of manganese, copper, and zinc", Soil Sci Soc Am J , Vol 50, pp 367~373
31 Stumm, W , Morgan, J J (1996), "Aquatic chemistry", John Wiley & Sons, Inc , 1022p
32 Tessier, A , Campbell, R G C , and Bisson, M (1979), "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", Analytical chemistry, Vol 51, No 7, pp 844~850
33 Trivedi, P , and Axe, L (2000), "Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides", Environ Sci Technol, Vol 34, pp 2215~2223
34 Yong, R N , Warkentin, B P , Phadungchewit, Y , and Galvez, R (1990), "Buffer capacity and lead retention in some clay materials" Water, Air, and Soil pollution, Vol 53, pp 53~67
35 Yong, R N Mohamed, A M O , and Warkentin, B P (1992), Principles of contaminant transport in soils Elsevier , 327p
36 Yong R N , and Phadungchewit, Y (1993), "pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils" Canadian Geotechnical Journal, Vol 30, pp 821~823
37 Yong, R N , and MacDonald, E M (1998), "Influence of pH, metal concentration, and soil component removal on retention of Pb and Cu by an illitic soil", Adsorption of metals by geomedia, Edited by Everett A Jenne, Academic Press pp 229~253