

## 수용액 내 캐올리나이트와 할로이사이트의 표면화학 특성: 표면복합반응 모델링

### Surface Chemical Properties of Aqueous Kaolinite and Halloysite: Surface Complexation Modeling

장 세 정 (Sae Jung Chang)\* · 김 수 진 (Soo Jin Kim)

서울대학교 지구환경과학부

(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

**요약:** 수용액 내 캐올리나이트와 할로이사이트의 표면화학 특성을 전위차 적정 실험과 FITEQL3.2 프로그램을 이용하여 연구하였다. 표면복합반응 모델 중 일정용량 모델을 적용하였으며, 표면을 사면체 자리와 팔면체 자리로 나누어 설정한 2 sites - 3  $pK_a$ s 모델은 캐올리나이트와 할로이사이트의 표면화학 특성을 설명하는데 적합하였다. 두 점토광물 표면은 pH 4 이상에서 음전하를 띄며 pH가 높아질수록 양성자 표면 전하 밀도는 낮아진다. 산성 및 중성 영역에선 Si 자리( $\equiv\text{SiO}^-$ )가, 염기성 영역에선 Al 자리( $\equiv\text{AlO}^-$ )가 양이온을 흡착하는데 중요한 역할을 할 것으로 예상된다. 모델링 결과 캐올리나이트의 경우  $pK_{a2(\text{Si})}^{\text{int}}$ ,  $pK_{a1(\text{Al})}^{\text{int}}$ ,  $pK_{a2(\text{Al})}^{\text{int}}$ 는 각각 4.436, 4.564, 및 8.461이며, 할로이사이트의 경우는 각각 7.852, 3.885, 7.084이다. 캐올리나이트의 총 Si 표면자리 농도와 총 Al 표면자리 농도는 0.215와 0.148 mM이며, 할로이사이트의 경우는 0.357과 0.246 mM이다. 두 광물 모두 Si 표면 자리 밀도 : Al 표면자리 밀도가 1 : 0.69로 비슷하다. 캐올리나이트의 총 표면자리 밀도는 3.774 sites/nm<sup>2</sup>로 할로이사이트의 2.292 sites/nm<sup>2</sup> 값보다 약 1.6배 정도 높다.

**주요어:** 캐올리나이트, 할로이사이트, 전위차 적정, 일정 용량 모델, FITEQL3.2

**ABSTRACT:** The surface chemical properties of aqueous kaolinite and halloysite were studied using a potentiometric titration experiment and a computer program FITEQL3.2. Among the surface complexation models a constant capacitance model was selected for this study. The 2 sites - 3  $pK_a$ s model, in which the surfaces were assumed to have tetrahedral and octahedral sites, was reasonable for the description of the experimental data. The surface charges of both minerals were negative above pH of 4. The higher the pH, the lower the proton surface charge densities of both minerals. The  $\equiv\text{SiO}^-$  site played an important role in cation adsorption in acid and neutral pH range; whereas the  $\equiv\text{AlO}^-$  site was in an alkaline pH range. The optimized intrinsic constants of kaolinite,  $pK_{a2(\text{Si})}^{\text{int}}$ ,  $pK_{a1(\text{Al})}^{\text{int}}$ , and  $pK_{a2(\text{Al})}^{\text{int}}$  were 4.436, 4.564, and 8.461, respectively, and those of halloysite were 7.852, 3.885, and 7.084, respectively. The total Si and Al surface sites concentrations of kaolinite were 0.215 and 0.148 mM, and those of halloysite were 0.357 and 0.246 mM. The ratio of Si and Al surface site densities

\*교신저자: saejung@snu.ac.kr

( $[=SiOH]:[=AlOH]$ ) of both minerals was 1:0.69. The total surface site density of kaolinite, 3.774 sites/nm<sup>2</sup>, was 1.6 times larger than that of halloysite, 2.292 sites/nm<sup>2</sup>.

**Key words** : kaolinite, halloysite, potentiometric titration, constant capacitance model, FITEQL3.2

## 서 론

수용액 내에서 광물의 표면화학 특성은 오염 물질의 흡착, 이동 및 분배에 중요한 역할을 하며 광물의 화학조성과 구조 및 결정도 등에 따라 다양하다. 점토광물은 수용액 내에서 전하를 띠고 표면적이 넓어 좋은 흡착제로 알려져 있으며 특히, 구조가 가장 간단한 캐올리나이트의 표면화학 특성은 지난 30여년 동안 많은 연구가 이루어졌다. 수용액 내 캐올리나이트 표면에서 화학반응이 일어나는 표면자리(surface site)는 크게 두 종류로 나눌 수 있는데, 수용액의 pH에 따라 양방향성(amphoteric)을 띠고 Si 사면체판과 Al 팔면체판의 가장자리(edge)와 기저면(basal plane)의 스텝에 존재하는 자리들과, 수용액의 pH와는 무관하게 영구전하를 띠고 있으며 Si 사면체판 기저면에 존재하는 자리가 그것이다(Wieland and Stumm, 1992; Brady *et al.*, 1996).

표면복합반응 모델(surface complexation model)은 광물-물 반응계에서 광물의 표면자리를 수용액 상의 화학종처럼 간주하고 다양한 화학반응에 대한 열역학적 상수를 계산함으로써 광물의 표면화학 특성을 정량적으로 설명할 수 있는 모델이다(Davis and Kent, 1990). 수용액 내 광물 표면자리에 대한 수소의 해리 및 첨가반응을 이해하기 위해서는 전위차 적정(potentiometric titration) 실험이 수행되며(Du *et al.*, 1997), 이러한 실험 결과를 토대로 열역학적 상수들을 최적화 시키는데 FITEQL3.2 (Herbeline and Westall, 1996)와 같은 컴퓨터 프로그램이 사용되고 있다. 지금까지 위 모델을 이용한 캐올리나이트의 표면화학 특성이나 흡착 연구는 계산상 편리하다는 이유로 캐올리나이트의 표면이 균질한 하나의 자리( $\equiv SOH$ ,  $\equiv$ : 광물 내부의 다른 화학종과 연결되어 있다는 기호, S: surface의 약자, OH: 물과 접하는 수산기)로 이루어져 있으며, 수소의 해리와 첨가 반응이 모두 일어난다고 가정한 1 site - 2 pK<sub>a</sub>s 모델에서 수

행되었고, 구해진 pK<sub>a1</sub> 값들은 2.4~7.4이며 pK<sub>a2</sub> 값들은 6.3~10.7이다(Goldberg and Glaubig, 1986; Manuela Motta and Miranda, 1989; Goldberg *et al.*, 1996; Ioannou and Dimirkou, 1997; Manning and Goldberg, 1997). 그러나 캐올리나이트 표면은 크게 Si 자리( $\equiv SiOH$ )와 Al 자리( $\equiv AlOH$ )로 나눌 수 있으며, 이들 표면자리들이 수용액의 pH에 따라 제각기 다르게 중금속 흡착반응에 참여한다는 것이 보고되었다(Zachara *et al.*, 1988; Singh and Mattigod, 1992; He *et al.*, 1997). 그러나 이러한 연구도 캐올리나이트의 고유 특성을 고려한 것이 아니라 Si 자리는 석영에서 구해진 평형상수 값을, Al 자리는 알루미늄산화물이나 수산화물의 평형상수 값을 대입하여 계산한 것이다. Brady *et al.* (1996)은 캐올리나이트 표면을 Si 자리와 Al 자리로 나누고, Si 자리는 수소 해리 반응만 고려하고, Al 자리는 수소 첨가와 해리 반응을 모두 고려한 2 sites - 3 pK<sub>a</sub>s 모델을 이용하여 연구한 바 있다.

본 연구 대상 광물인 캐올리나이트와 할로이사이트는 모두 Si 사면체판과 Al 팔면체판이 1:1로 구성된 점토광물이지만 캐올리나이트는 육각형의 얇은 판의 외형을 가진 반면, 할로이사이트는 층간에 존재하는 물로 인해 판상이 구불어져 튜브 형태로 산출된다(Grim, 1968). 본 연구에서는 전위차 적정 실험 결과를 토대로 2 sites - 3 pK<sub>a</sub>s 표면복합반응 모델링을 이용하여 수용액 내 각 광물의 고유 Si 자리와 Al 자리의 산-염기적 성질을 알아보고 또한, 각 광물의 외형에 따른 거시적인 표면화학 특성 차이를 살펴보고자 한다.

## 연구 시료

### 캐올리나이트

캐올리나이트 시료는 미국 Georgia산으로 유백색을 띤다. 광물 조성을 알아보기 위하여 정량 X선 회절분석을 실시하였다. X선 회절분석

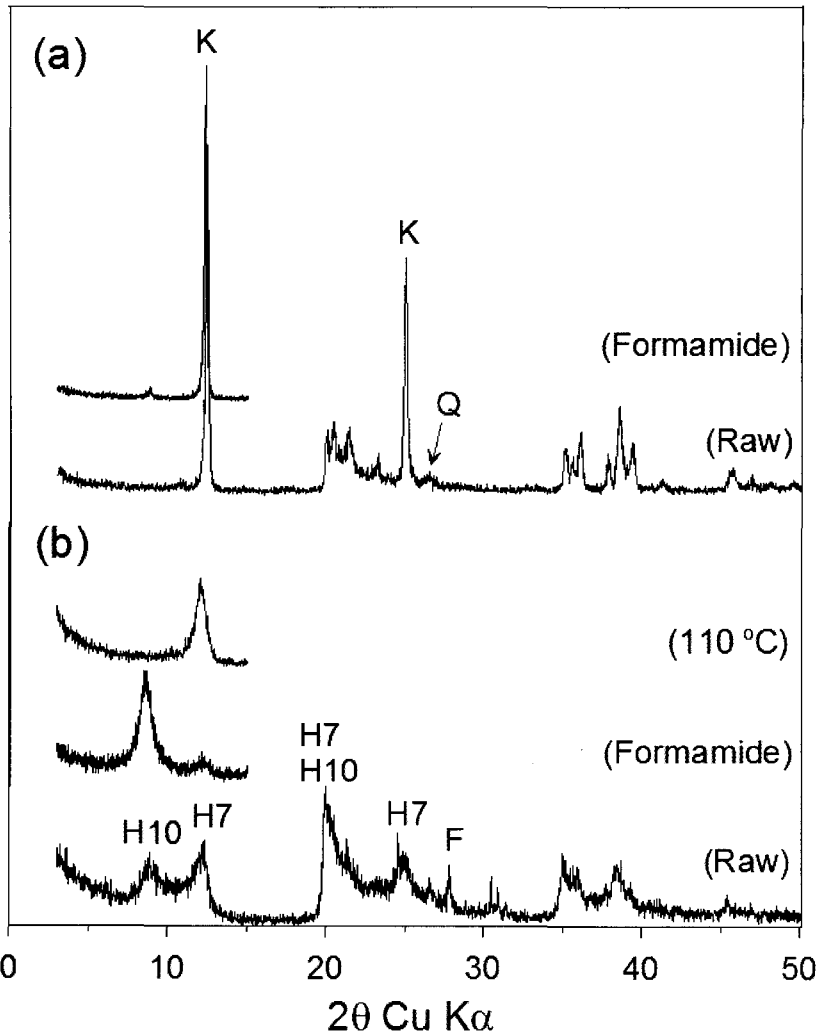
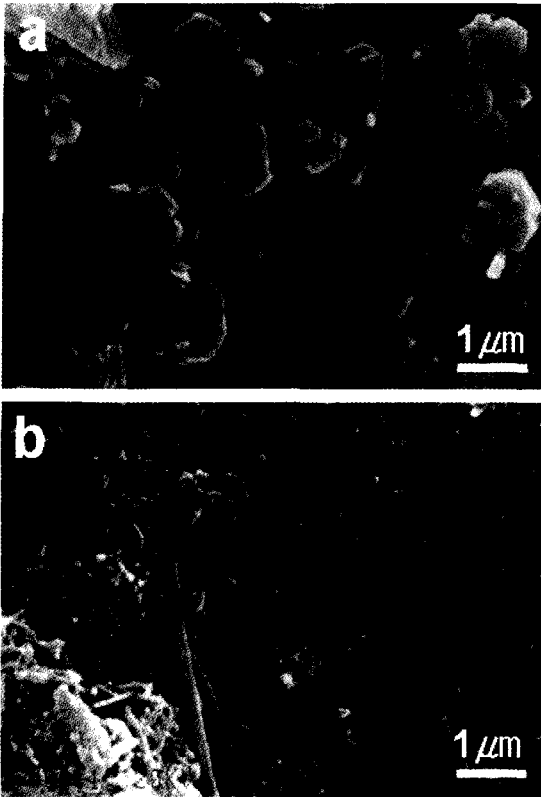


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of kaolinite (a) and halloysite (b) after various treatments. K = kaolinite, H7 = 7 Å-halloysite, H10 = 10 Å-halloysite, Q = quartz, F = feldspar.

자료는 서울대학교 지구환경과학부의 단색화 장치  
가 부착된 Rigaku RAD 3-C X선 회절분석기  
(XRD)를 사용하여 얻었으며, 정량분석은 SIR-  
OQUANT 프로그램을 이용하였다. 분석 조건은  
전압 40 kV, 전류 30 mA, 스캔 속도는 1°/min,  
슬릿 1-0.15-0.5°이며, Cu-Kα선을 이용하여  
연속 스캔 방식으로 분석하였다. 정량 분석 결  
과, 시료는 캐올리나이트 98.9 wt.%, 석영 1.1  
wt.%로 구성되어 있으며, 캐올리나이트는 Hinckley  
지수(Hinckley, 1963)가 0.968로 결정도가 높다  
(Fig. 1a). 원시료의 X선 회절 패턴에서 관찰되

는 7.11 Å (001) 회절선이 30분간 formamide로  
처리(Churchman *et al.*, 1984)를 한 후에도 변화  
가 거의 없으므로 7 Å-할로이사이트가 포함되  
어 있지 않다는 것을 확인할 수 있다. 시료의  
형태는 서울대학교 공동기기원의 에너지분산 X  
선분석기(EDS)가 부착된 JEOL JSM 840A 모델  
의 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였  
다. 캐올리나이트는 직경이 0.2~2 μm로 결정  
도가 좋은 육각 판상의 형태를 이루며, 실험에  
큰 영향을 미치는 철 산화물이나 비정질의 광  
물들은 관찰되지 않는다(Fig 2a). 시료의 비표면



**Fig. 2.** Scanning electron micrographs of kaolinite (a) and halloysite (b).

적은 서울대학교 지구환경과학부의 Quantachrome Monosorb MS-18을 이용하여 측정하였는데, BET/N<sub>2</sub> 방법으로 측정된 캐올리나이트의 비표면적은 14.45 m<sup>2</sup>/g이다. 시료의 화학 조성은 서울대학교 공동기기원의 Shimadzu XRF-1799 X선 형광 분석기(XRF)를 사용하여 분석하였는데, 시료는 대부분 SiO<sub>2</sub> (48.69 wt.%)와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (35.96 wt.%)로 구성되어 있으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>가 미량 성분으로 포함되어 있다(Table 1). Al/Si의 몰비가 0.871로 캐올리나이트의 이상적인 Al/Si 몰비 (1)에 비해 Si가 부하되어 있는데, 이는 미량 포함되어 있는 석영의 영향으로 사료된다.

#### 할로이사이트

할로이사이트 시료는 한국 산청지역에서 채취한 것으로 유백색을 띤다. 정량 X선 회절분석 결과, 시료는 할로이사이트 88.1 wt.%, 캐올리나이트 8.3 wt.%, 장석 3.1 wt.%, 석영 0.6

**Table 1.** Chemical analyses of kaolinite and halloysite using X-ray fluorescence spectroscopy

Chemical composition (wt.%)	Kaolinite	Halloysite
SiO <sub>2</sub>	48.69	48.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.96	34.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.22	0.64
TiO <sub>2</sub>	1.22	0.07
MnO	0.00	0.00
CaO	0.02	2.19
MgO	0.02	0.04
K <sub>2</sub> O	0.08	0.25
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.01
L.O.I.	13.83	14.24
Total	100.13	100.54
Al/Si molar ratio	0.871	0.848

\* total Fe as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

wt.%로 구성되어 있다(Fig. 1b). 원시료의 7.24 Å 회절선이 30분간 formamide로 처리 후 10 Å로 이동한 것으로 보아 이것이 대부분 7 Å-할로이사이트의(001) 회절선임을 확인할 수 있다. 또한, 110°C에서 2시간 동안 가열한 후 9.84 Å 회절선이 모두 7 Å쪽으로 이동한 것으로 보아 일라이트가 포함되어 있지 않는 것을 알 수 있다. 주사전자현미경으로 관찰한 할로이사이트는 약 0.1 μm의 직경과, 1 μm 이하의 길이를 가진 튜브 형태를 이루며, 미량의 캐올리나이트, 석영과 장석도 관찰된다(Fig. 2b). 이 시료 또한, 실험에 큰 영향을 미치는 철 산화물이나 비정질의 광물들은 관찰되지 않는다. BET/ N<sub>2</sub> 방법으로 측정된 할로이사이트 시료의 비표면적은 39.59 m<sup>2</sup>/g이다. X선 형광 분석기를 이용한 시료의 화학 조성은 캐올리나이트와 마찬가지로 대부분 SiO<sub>2</sub> (48.03 wt.%)와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (34.55 wt.%)로 구성되어 있으며, 석영과 장석에서 기인한 CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>가 미량 성분으로 포함되어 있다(Table 1). Al/Si의 몰비가 0.848로 이상적인 할로이사이트의 몰비 (1)에 비해 Si가 부하되어 있는데, 이는 미량 포함되어 있는 석영과 장석의 영향으로 사료된다.

## 연구 방법

## 전위차 적정 실험

전위차 적정 실험은 Du *et al.* (1997)의 방법을 약간 수정하여 사용하였다. 아르곤 가스를 주입시켜 이산화탄소를 제거한 증류수로 0.01 M의 NaCl 용액과, 0.1 M의 HCl, NaOH 용액을 준비한다. 0.2 g의 캐올리나이트, 할로이사이트 시료를 각각 50 mL의 0.01 M NaCl 배경 용액에 넣고 교반기를 이용하여 현탁액을 만든다. 실험하는 동안 이산화탄소가 반응에 참여하는 것을 방지하기 위하여 아르곤 가스를 계속 주입한다. 광물과 용액이 평형을 이루도록 하루 동안 반응을 시킨 후, 0.1 M HCl을 0.1 mL씩 첨가하면서 pH를 4까지 떨어뜨린다. 그 후 0.1 M NaOH을 0.1 mL씩 첨가하면서 pH를 10까지 조정한다. 산과 염기를 첨가할 때마다 첨가한 양과 평형에 도달한 pH를 기록한다. 첨가할 때마다 pH가 평형에 도달할 수 있도록 2~10분 정도 시간을 주었으며, 전위의 변화가 1 mV/h 이하로 떨어졌을 때의 pH를 평형 pH로 하였다. 두 점토광물의 표면 용해를 최소화하기 위해 pH 4~10 범위를 넘지 않게 하였다. 또한 광물의 이온 교환 반응을 줄이기 위해 고농도의 배경 용액(0.01 M NaCl)을 사용하였다.

## 실험 데이터 처리

전위차 적정 실험 결과를 그란법(Gran plot) (Gran, 1952)으로 도시하고 회기적선법에 의해서 당량점( $V_{e1}$ ,  $V_{e2}$ )을 구하였다(Du *et al.*, 1997) (Fig. 3). 특히,  $V_{e1}$ 은 영적정점(zero titration point)이라고 하는데, 영적정점보다 낮은 범위에서는 첨가된  $\text{OH}^-$  이온이 수용액 내 산을 중화시키는 반응만 일어나다가 영적정점을 지나면서 광물 표면과의 반응이 일어나기 시작한다. 캐올리나이트의  $V_{e1}$ 은 NaOH 0.412 mL이며, 할로이사이트의  $V_{e1}$ 은 0.475 mL이다. 이를 pH로 환산하면 각각 4.50과 4.20이다.

그란법을 사용하여 구한  $V_{e1}$  값으로부터 용액 내에서 광물 표면과 반응한 총 양성자 농도(TOTH, concentration of the total proton, 단위 mol/l)를 아래의 식 (Eq. 1)으로 계산할 수 있다 (Du *et al.* 1997).

$$\text{TOTH} = -(V_b - V_{e1})C_b / (V_o + V_a + V_b) \quad (\text{Eq. 1})$$

여기서,  $V_a$ 는 전위차 적정 실험 시 첨가한 HCl의 총 부피(mL),  $V_b$ 는 첨가한 NaOH의 총 부피(mL),  $V_o$ 는 점토광물 현탁액의 초기 부피(mL),  $C_b$ 는 NaOH의 농도(mol/L)이다. 전위차 적정 실험 시 측정된 pH마다 계산된 TOTH는 후에 수행될 모델링의 입력 변수 중 하나이다.

캐올리나이트와 할로이사이트 표면이 Si 자리( $\equiv\text{SiOH}$ )와 Al 자리( $\equiv\text{AlOH}$ )로만 구성되어 있다고 가정하면, 전위차 적정 실험 pH 범위(4~10)에서 전하를 띠는 표면자리는  $\equiv\text{AlOH}_2^+$ ,  $\equiv\text{SiOH}_2^+$ ,  $\equiv\text{AlO}^-$ ,  $\equiv\text{SiO}^-$ 가 존재하므로, pH 변화에 따른 양성자 표면 전하밀도( $\sigma_H$ , proton surface charge density, 단위 Coulomb/m<sup>2</sup>)는 개념 상 Eq. 2로 나타낼 수 있다(Stumm and Morgan, 1996). 여기서,  $F$ 는 패러데이 상수(96,485 C/mol),  $S$ 는 점토광물 현탁액의 농도 (g/l),  $A$ 는 점토광물의 비표면적(m<sup>2</sup>/g)이며,  $[\equiv\text{AlOH}_2^+]$ ,  $[\equiv\text{SiOH}_2^+]$ ,  $[\equiv\text{AlO}^-]$ ,  $[\equiv\text{SiO}^-]$ 는 광물 표면자리의 농도(mol/l)이다. 전위차 적정 실험 시 각 pH 지점마다 Eq. 2는 Eq. 3으로 나타낼 수 있는데 여기서,  $C_a$ 와  $C_b$ 는 첨가된 산(HCl)과 염기(NaOH)의 농도(mol/L)이며,  $[\text{H}^+]$ 와  $[\text{OH}^-]$ 는 수용액 내  $\text{H}^+$ 와  $\text{OH}^-$ 의 농도(mol/L)이다.  $C_a$ 와  $C_b$ 는 앞에서 계산된 TOTH와 같기 때문에 Eq. 4로 양성자 표면 전하밀도를 계산할 수 있으며, 결과를 Fig. 4에 도시하였다.

$$\sigma_H = (F/SA) ([\equiv\text{AlOH}_2^+] + [\equiv\text{SiOH}_2^+] - [\equiv\text{AlO}^-] - [\equiv\text{SiO}^-]) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$= (F/SA) (C_a - C_b - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$= (F/SA) (\text{TOTH} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) \quad (\text{Eq. 4})$$

## 모델 설정

본 연구를 위해 선택한 모델은 표면복합반응 모델 중 일정용량 모델(constant capacitance model)이다. 일정용량 모델은 광물-물 계면에서 광물의 표면 전하와 표면층 주변에 이와 반대 전하를 띠는 이온들이 분포하는 전기적 이중층(electrical double layer) 구조를 평행한 plate capacitor로 해석하는 모델이다(Davis and Kent, 1990). 이 모델을 선택한 이유는 모델이 간단하여 입력 변수가 적으며, 본 연구에서와 같이 높

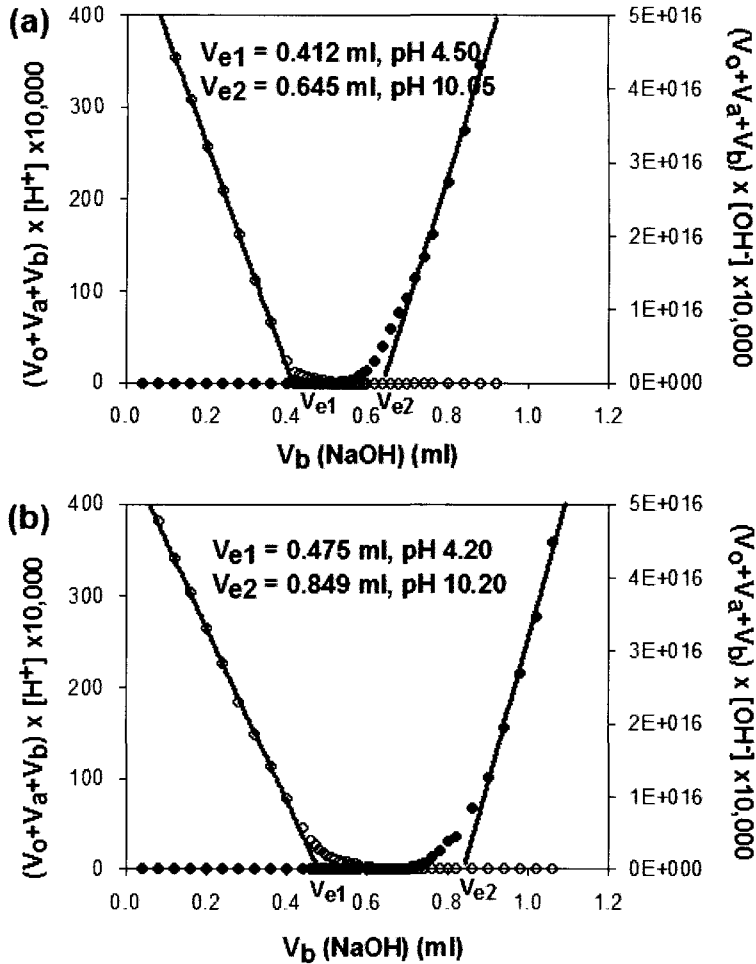
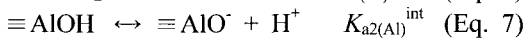
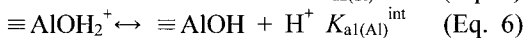
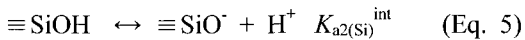


Fig. 3. Gran plots of the hydroxide titration system. (a) kaolinite. (b) halloysite.  $V_{c1}$  = zero titration point,  $V_a$  = total volume of HCl (mL),  $V_b$  = total volume of NaOH (mL),  $V_o$  = initial volume of the suspension (mL), Points = experimental data.

은 이온강도에서 적합한 모델로 알려져 있기 때문이다.

본 연구에서는 캐올리나이트와 할로이사이트 표면을 Si 자리( $\equiv\text{SiOH}$ )와 Al 자리( $\equiv\text{AlOH}$ )로 나누고, Si 자리는 수소 해리 반응(Eq. 5)만 고려하고, Al 자리는 수소 첨가 반응(Eq. 6)과 해리 반응(Eq. 7)을 모두 고려한 2 sites - 3  $pK_{as}$  모델을 이용하여 연구하였다.



Si 자리에서  $pK_{a2}$  값만 고려한 이유는 Si 표면체판 표면에서의 화학반응은 비정질  $\text{SiO}_2$ 의 그것과 유사하며(Schindler and Stumm, 1987), 비정질  $\text{SiO}_2$ 의  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 가 2.9이므로(Sposito, 1984) 본 실험의 pH 영역(4~10)에서는 Si 자리가 대부분  $\equiv\text{SiO}^-$  형태로 존재하기 때문이다. 반면에 Al 자리는  $pK_{a1}$ 과  $pK_{a2}$  값 모두를 고려하였는데 이유는 거동이 유사한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 는 8.6 (Spark *et al.*, 1995)이기 때문이다.

**Table 2.** Input parameters for a constant capacitance modeling

Parameter/Reaction	Value
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	14.45 (kaolinite), 39.59 (halloysite)
Total surface site concentration (mol/l)	
TOT(≡SiOH)	optimized
TOT(≡AlOH)	optimized
Mineral concentration (g/l)	4
Specific capacitance (C <sub>1</sub> : F/m <sup>2</sup> )	optimized → 21 (kaolinite), 2.78 (halloysite)
<i>Aqueous phase equilibria</i>	
H <sub>2</sub> O ↔ H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	logK = 14
<i>Surface acidic reaction</i>	
≡SiOH ↔ ≡SiO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	logK <sub>a2(Si)</sub> <sup>int</sup> = optimized
≡AlOH + H <sup>+</sup> ↔ ≡AlOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	logK <sub>a1(Al)</sub> <sup>int</sup> = optimized
≡AlOH ↔ ≡AlO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	logK <sub>a2(Al)</sub> <sup>int</sup> = optimized

**Table 3.** Stoichiometry matrix of acid-base chemistry on aqueous kaolinite and halloysite surfaces

Species	Components				log K
	H <sup>+</sup>	≡SiOH	≡AlOH	P = exp(-Fψ/RT)	
H <sup>+</sup>	1	0	0	0	0
OH <sup>-</sup>	-1	0	0	0	-14
≡SiOH	0	1	0	0	0
≡SiO <sup>-</sup>	-1	1	0	-1	optimized
≡AlOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	0	1	1	optimized
≡AlOH	0	0	1	0	0
≡AlO <sup>-</sup>	-1	0	1	-1	optimized
TOTH		TOT(≡SiOH)	TOT(≡AlOH)	TOTP = σ <sub>H</sub> (AS/F)	

### FITEQL3.2를 이용한 모델링

실험 결과를 토대로 열역학적 상수들을 계산하기 위해서 FITEQL3.2 컴퓨터 프로그램(Herbeline and Westall, 1996)을 사용하였다. 모델링을 위해서 광물의 비표면적, 광물의 농도, 그리고 위에서 설정한 화학 반응에 참여하는 광물 표면 자리들과 이미 알려진 평형상수를 입력했다(Table 2). 또한, 위에서 계산한 TOTH 값과 그때의 pH를 입력하고 specific capacitance (C<sub>1</sub>)를 변화시켜 가면서 최적화 정도를 지시하는 WSOS/DF 값이 0.1에서 20 범위에 들어올 때까지 광물 표면에서 일어나는 화학반응의 본질상수

(K<sub>a</sub><sup>int</sup>, intrinsic constant)들과 반응에 참여하는 총 표면자리 농도(total surface site concentration)를 계산하였다. Table 3은 질량 평형(mass balance)과 몰 평형(mole balance)을 맞추기 위하여 입력한 스토이키오메트리 매트릭스(stoichiometry matrix)이다.

### 결과 및 토의

Fig. 4는 수용액의 pH 변화에 따른 캐올리나이트와 할로이사이트의 양성자 표면 전하밀도(σ<sub>H</sub>)를 도시한 그림이다. 전위차 적정 실험값은 점으로 나타내었고, FITEQL3.2로 모델링한 결

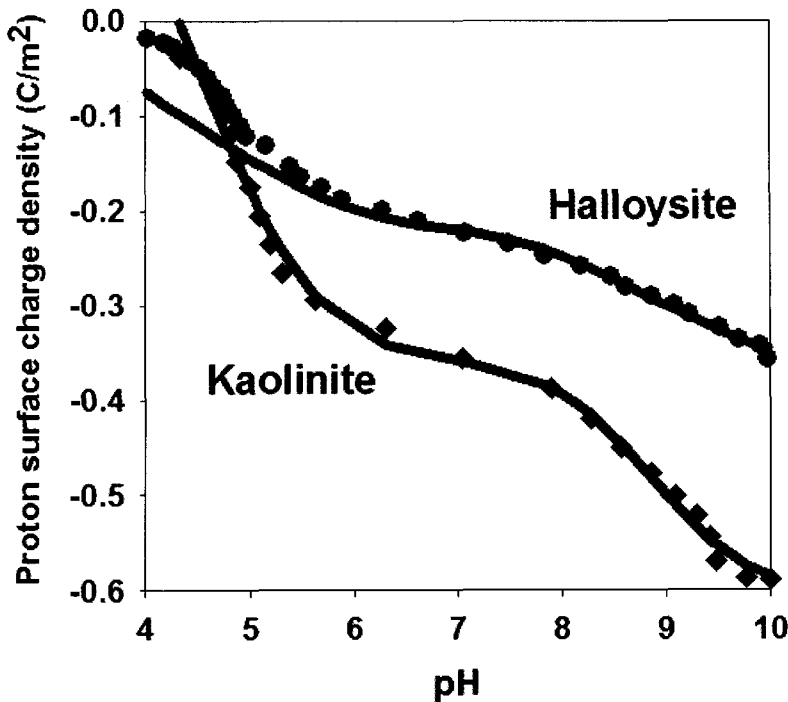


Fig. 4. The proton surface charge density ( $\sigma_H$ ) of aqueous kaolinite and halloysite as a function of pH. Dots = experimental data (square = kaolinite, circle = halloysite), Lines = Modeling data.

과는 선으로 도시하였다. 두 점토광물의 양성자 표면 전하밀도는 pH의 영향을 받으며, 두 광물 표면 모두 pH 4 이상에서 음전하를 띤다. pH가 높아질수록 양성자 표면 전하밀도가 낮아지므로 광물 표면은 더 많은 양이온을 흡착할 수 있을 것으로 예상된다. 실험값과 모델링한 결과는 WSOS/ DF 값이 10.05(캐올리나이트)와 7.44(할로이사이트)로 잘 일치한다. 하지만 pH 5 이하 산성 영역에서는 두 광물 모두 모델링한 값이 실험값을 약간 벗어난다. 이는 조현구 외(2001)에서도 지적하였듯이 강산성 영역에서 이온 교환 반응이 일어났을 가능성을 지시한다.

모델링 결과 계산된 광물 표면에서 일어나는 화학반응의 본질상수( $K_a^{int}$ )들을 Table 4에 정리하였다. 캐올리나이트 Si 자리의  $pK_{a2(Si)}^{int}$ 는 4.436인데, 이 값은 비정질  $SiO_2$ 의 값 - 6.800(Xie and Walther, 1992)과 6.250(Riese, 1982) - 에 비해 낮은 값을 나타낸다. Al 자리의  $pK_{a1(Al)}^{int}$ 는 4.564로,  $pK_{a2(Al)}^{int}$ 는 8.461로 계산되었는데 이 값도 알루미늄산화물의 값들 -  $pK_{a1(Al)}^{int} = 7.890$ ,

$pK_{a2(Al)}^{int} = 9.050$  (Huang and Stumm, 1973)와  $pK_{a1(Al)}^{int} = 5.700$ ,  $pK_{a2(Al)}^{int} = 11.40$  (Davis and Leckie, 1978) - 에 비해 낮다. 할로이사이트의 경우는  $pK_{a2(Si)}^{int}$ ,  $pK_{a1(Al)}^{int}$ ,  $pK_{a2(Al)}^{int}$ 가 각각 7.852, 3.885, 7.084인데, Si 자리는 비정질  $SiO_2$ 에 비해 높은 값을 가지며, Al 자리는 알루미늄산화물에 비해 낮은 값을 보인다. 이 결과로부터 캐올리나이트와 할로이사이트의 표면반응을 이해하기 위해서 비정질  $SiO_2$ 나 알루미늄산화물과 같은 광물의 본질상수값들을 인용하여 중금속 흡착거동을 모델링하는 것(e.g. Zachara *et al.*, 1988; Singh and Mattigod, 1992; He *et al.*, 1997)이 한계가 있음을 알 수 있다.

캐올리나이트의 경우 모델링 결과 반응에 참여하는 총 Si 표면자리 농도( $TOT(=SiOH)$ )는 0.215 mM이며, 총 Al 표면자리 농도( $TOT(=AlOH)$ )는 0.148 mM이다(Table 4). 할로이사이트의 경우  $TOT(=SiOH)$ 는 0.357 mM이며,  $TOT(=AlOH)$ 는 0.246 mM이다. 모델링으로 계산된 총 표면자리 농도로부터 아래의 식 (Eq. 8) (He



**Table 4.** Model fit parameters

Minerals	Surface acidic constants			Total surface site concentration (mM)		WSOS/DF
	≡SiOH	≡AlOH		TOT	TOT	
	pK <sub>a2(Si)</sub> <sup>int</sup>	pK <sub>a1(Al)</sub> <sup>int</sup>	pK <sub>a2(Al)</sub> <sup>int</sup>	(≡SiOH)	(≡AlOH)	
Kaolinite	4.436	4.564	8.461	0.215	0.148	10.05
Halloysite	7.852	3.885	7.084	0.357	0.246	7.44
References	6.800*	7.890**	9.050**			
	6.250 <sup>#</sup>	5.700 <sup>##</sup>	11.40 <sup>##</sup>			

\* Xie and Walther (1992), \*\* Huang and Stumm (1973),

<sup>#</sup> Riese (1982), <sup>##</sup> Davis and Leckie (1978)

**Table 5.** Surface site density calculated by Eq. 8

	Surface site density (sites/nm <sup>2</sup> )			[≡SiOH] : [≡AlOH]
	[≡SiOH]	[≡AlOH]	Total	
Kaolinite	2.237	1.537	3.774	1 : 0.687
Halloysite	1.357	0.935	2.292	1 : 0.689
※ Brady <i>et al.</i> (1996)				1 : 0.580

*et al.*, 1997)을 이용하여 표면자리 밀도( $N_s$ , surface site density, 단위 sites/nm<sup>2</sup>)를 구했다 (Table 5).

$$N_s = (N_T \times N_A) / (S_A \times C_S \times 10^{18}) \quad (\text{Eq. 8})$$

여기서,  $N_T$ 는 모델링으로 계산된 총 표면자리 농도(mole/l),  $N_A$ 는 아보가드로 수( $6.022 \times 10^{23}$  sites/mole),  $S_A$ 는 광물의 비표면적(m<sup>2</sup>/g),  $C_S$ 는 광물의 농도(g/L)이며 분자에  $10^{18}$ 을 곱해주는 이유는 m<sup>2</sup>을 nm<sup>2</sup>로 전환하기 위해서다. 캐올리나이트의 경우 Si 표면자리 밀도([≡SiOH])는 2.237 sites/nm<sup>2</sup>이며, Al 표면자리 밀도([≡AlOH])는 1.537 sites/nm<sup>2</sup>이다. 할로이사이트의 경우 [≡SiOH]는 1.357 sites/nm<sup>2</sup>이며, [≡AlOH]는 0.935 sites/nm<sup>2</sup>이다. 두 광물 모두 [≡SiOH] : [≡AlOH]가 1 : 0.69로 비슷하며 Si 표면자리 밀도가 Al 표면자리 밀도에 비해 약 1.5배 정도 더 높다. 이 값은 Brady *et al.* (1996)이 보고한 1 : 0.580의 비율과 비슷하다. 캐올리나이트의 총 표면자리 밀도는 3.774 sites/nm<sup>2</sup>로 할로이사이트의 2.292 sites/nm<sup>2</sup> 값보다 약 1.6배 정도 높다. 캐올리나이트가 할로이사이트에 비해 결정도가 좋음에도 불구하고 단위면적 당 표면자리

가 많은 이유는 육각형의 얇은 판의 캐올리나이트와 튜브 형태의 할로이사이트의 외형 차이 때문인 것으로 추측된다. 수용액의 pH에 영향을 받아 캐올린 점토광물 표면에서 화학반응이 일어나는 자리는 주로 사면체판과 팔면체판의 가장자리와 기저면의 스텝에 존재하는데(Wieland and Stumm, 1992; Brady *et al.*, 1996), 캐올리나이트인 경우 육각의 가장자리가 모두 수용액에 노출되어 있는 반면에 할로이사이트의 경우 가장자리 부분의 절반 정도가 튜브로 말리면서 안으로 들어가게 되므로 수용액에 덜 노출되어 있어서 이런 계산 결과가 나온 것으로 사료된다. 이러한 추측을 명확히 하기 위해선 연구가 더 필요하다고 본다.

수용액 pH에 따른 캐올리나이트와 할로이사이트의 다양한 표면자리 농도를 Fig. 5에 도시하였다. 캐올리나이트와 할로이사이트 모두 표면자리들이 존재하는 경향성은 비슷하다. 중금속 흡착에 영향을 미치는 음전하의 표면자리를 살펴보면, 캐올리나이트 경우 pH 4.5를 기점으로, 할로이사이트 경우 pH 4를 기점으로 염기성 영역에 ≡SiO<sup>-</sup>자리가 우세하게 존재한다. 하지만 두 광물 모두 pH 7을 기점으로 ≡AlO<sup>-</sup>자리가 생기기 시작해서 pH 9 이상에서는 ≡AlO<sup>-</sup>

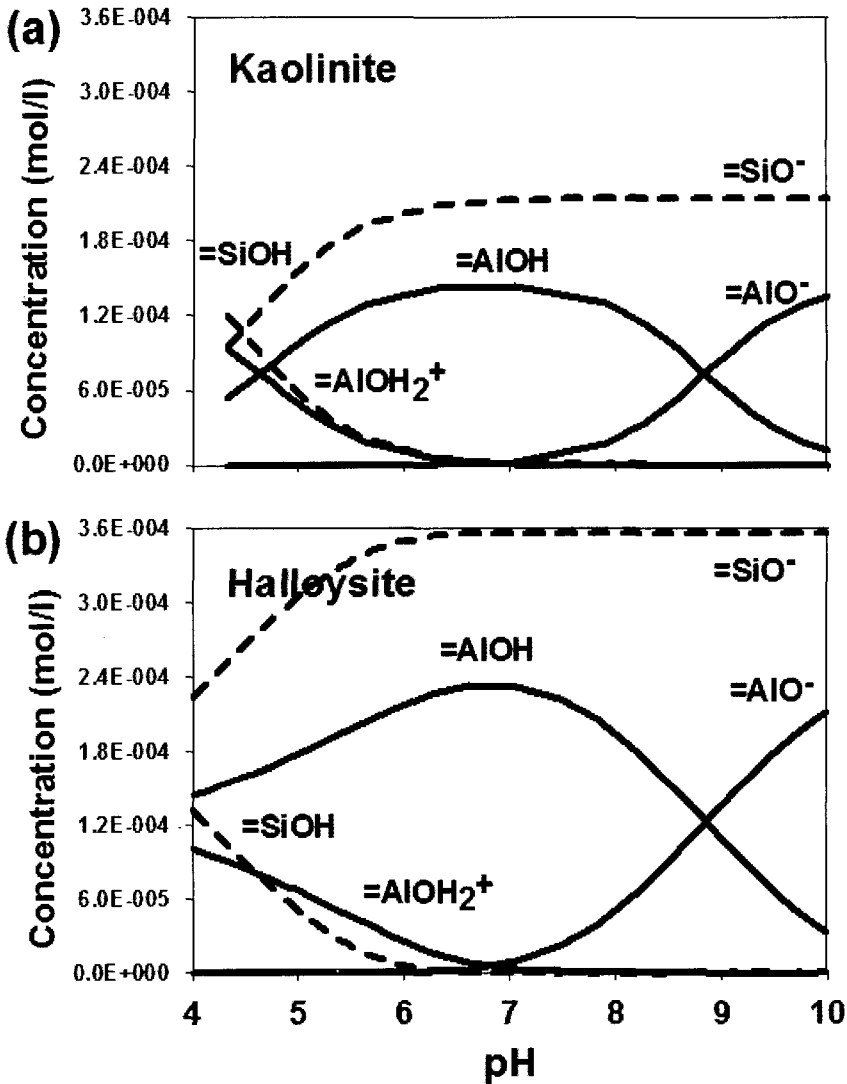


Fig. 5. Concentration of surface species of aqueous kaolinite (a) and halloysite (b) as a function of pH. Solid lines = Al sites, Dashed lines = Si sites.

자리가 Al 자리 중 가장 많이 존재하게 된다. 그러므로, 산성 및 중성 영역에선 Si 자리가, 염기성 영역에선 Al 자리가 양전하를 띠는 이온을 흡착하는데 중요한 역할을 할 것으로 예상된다.

### 결 론

이번 연구의 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) 전위차 적정 실험 자료를 바탕으로 2 sites - 3 pK<sub>a</sub>s을 가정한 일정용량 모델링은 캐올리나이트와 할로이사이트의 표면화학 특성을 설명하는데 적합하다.

2) 두 점토광물 표면은 pH 4 이상에서 음전하를 띄며 pH가 높아질수록 양성자 표면 전하 밀도는 낮아져 양이온을 더 많이 흡착할 수 있다. 특히, 산성 및 중성 영역에선 Si 자리(=SiO<sup>-</sup>)가, 염기성 영역에선 Al 자리(=AlO<sup>-</sup>)가 양

이온을 흡착하는데 중요한 역할을 할 것으로 예상된다.

3) 모델링 결과 캐올리나이트의 경우  $pK_{a2(Si)}^{int}$ ,  $pK_{a1(Al)}^{int}$ ,  $pK_{a2(Al)}^{int}$ 는 각각 4.436, 4.564, 및 8.461이며, 할로이사이트의 경우는 각각 7.852, 3.885, 7.084이다. 이 값들은 비정질  $SiO_2$ 나 알루미늄산화물의 본질상수와 차이가 있다.

4) 모델링 결과 캐올리나이트의 경우 총 Si 표면자리 농도와 총 Al 표면자리 농도는 각각 0.215와 0.148 mM이며, 할로이사이트의 경우 0.357과 0.246 mM이다. 두 광물 모두 Si 표면 자리 밀도 : Al 표면자리 밀도가 1 : 0.69로 비슷하다. 캐올리나이트의 총 표면자리 밀도는  $3.774 \text{ sites/nm}^2$ 로 할로이사이트의  $2.292 \text{ sites/nm}^2$  값보다 약 1.6배 정도 높는데 이는, 두 광물의 외형 차이 때문인 것으로 추측된다.

## 사 사

시료를 제공해 주신 경북대학교의 추창오 박사님, 컴퓨터 프로그램을 수행할 수 있도록 도움을 주신 대전대학교의 정찬호 박사님과 연구에 많은 조언을 해 주신 미시간대학교의 현성필 박사님께 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

- 조현구, 김은영, 정기영 (2001) 영동 일라이트 광석의 표면 화학 특성: 영 전하점과 표면 전하 밀도. 한국광물학회지, 14, 12-20.
- Brady, P.V., Cygan, R.T., and Nagy, K.L. (1996) Molecular controls on kaolinite surface charge. *J. Colloid Interface Sci.*, 183, 356-364.
- Churchman, G.J., Whitton, J.S., Charidge, G.G.C., and Theng, B.K.G. (1984) Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clays Clay Minerals*, 32, 241-248.
- Davis, J.A. and Kent, D.B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry, In: Hochella, M.F. Jr. and White, A.F. (eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy*, Vol. 23. Mineralogical Society of America, Book-Crafters, Inc., Michigan. 177-260.
- Davis, J.A. and Leckie, J.O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.*, 67, 90-107.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., and Tang, H. (1997) Acid-base properties of aqueous illite surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 187, 221-231.
- Goldberg, S. and Glaubig, R.A. (1986) Boron adsorption and silicon release by the clay minerals kaolinite, montmorillonite, and illite<sup>1</sup>. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 1442-1448.
- Goldberg, S., Forster, H.S., and Godfrey, C.L. (1996) Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 425-432.
- Gran, G. (1952) Determination of the equivalence point in potentiometric titration, Part II. *Analyst*, 77, 661-671.
- Grim, R.E. (1968) *Clay Mineralogy*, 2nd ed. McGraw-Hill Book Company. 596p.
- He, L.M., Zelazny, L.W., Baligar, V.C., Ritchey, K.D., and Martens, D.C. (1997) Ionic strength effects on sulfate and phosphate adsorption on  $\gamma$ -alumina and kaolinite: triple-layer model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, 784-793.
- 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.
- Hinckley, D.N. (1963) Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Minerals*, 11, 229-235.
- Huang, C.P. and Stumm, W. (1973) Specific adsorption of cations on hydrous  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . *J. Colloid Interface Sci.*, 22, 231-259.
- Ioannou, A. and Dimirkou, A. (1997) Phosphate adsorption on hematite, kaolinite, and kaolinite-hematite (k-h) systems as described by a constant capacitance model. *J. Colloid Interface Sci.*, 192, 119-128.
- Manning, B.A. and Goldberg, S. (1997) Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2005-2011.
- Manuela Motta, M. and Miranda, C.F. (1989) Molybdate adsorption on kaolinite, montmorillonite, and illite: constant capacitance modeling. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 380-385.
- Riese, A.C. (1982) Adsorption of Radium and Thorium onto Quartz and Kaolinite, a Comparison of Solution/Surface Equilibria Models. Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, USA.
- Schindler, P.W. and Stumm, W. (1987) The surface

- chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In: Stumm, W. (ed.), *Aquatic Surface Chemistry*, John Wiley, New York, 83-110.
- Singh, S.P.N. and Mattigod, S.V. (1992) Modeling boron adsorption on kaolinite. *Clays Clay Minerals*, 40, 192-205.
- Spark, K.M., Johnson, B.B., and Wells, J.D. (1995) Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *European J. Soil Sci.*, 46, 621-631.
- Sposito, G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford Univ. Press, New York.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd ed., A Wiley-Interscience Publication, New York, 1022p.
- Wieland, E. and Stumm, W. (1992) Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3339-3355.
- Xie, Z. and Walther, J.V. (1992) Incongruent dissolution and surface area of kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3357-3363.
- Zachara, J.M., Cowan, C.E., Schmidt, R.L., and Ainsworth, C.C. (1988) Chromate adsorption by kaolinite. *Clays Clay Minerals*, 36, 317-326.
- 
- 2004년 6월 4일 원고접수, 2004년 6월 12일 게재승인.