

혼합 흡착-연속추출법을 이용한 점토 차수재의 구리(Cu) 흡착 및 아연과 구리 경쟁 흡착 시 온도 영향에 관한 연구(II)

Effect of Temperature on Cu Adsorption and Competitive Adsorption of Zn and Cu onto Natural Clays using Combined Adsorption-sequential Extraction Analysis(II)

도 남 영*1 Dho, Nam-Young

이 승 래*2 Lee, Seung-Rae

Abstract

In this study, we conducted a combined adsorption-sequential extraction analysis(CASA) to investigate temperature effects of single and competitive adsorption of zinc and copper on natural clays. As a result, it was found out that in a single adsorption of zinc, the adsorption was mostly in the exchangeable phase, with increase in temperature. In a competitive adsorption of zinc, this trend was so strong that the exchangeable phase adsorption increased up to 80~90%. On the other hand, about 50% of copper was adsorbed in the carbonate occluded phase in single and competitive adsorptions. In the single adsorption the adsorption of carbonate occluded phase increased by 5% with the temperature increase and in the competitive adsorption the increase rate is about twice. The adsorption of zinc and copper on natural clays is an endothermic reaction with the exception of exchangeable phase adsorption.

요 지

본 연구에서는 자연점토에 대한 구리 흡착 및 구리와 아연의 경쟁 흡착 시 온도변화에 따른 흡의 각 구성성분별 흡착거동을 살펴보기 위해 혼합 흡착-연속추출법(combined adsorption-sequential extraction analysis, CASA)을 사용하였다. 실험결과 중금속 아연의 경우 농도에 따른 차이는 있지만 온도증가에 따라 주로 이온교환 형태로 흡착되는 것을 알 수 있고, 구리와 경쟁흡착의 경우 이러한 경향은 더욱 커져서 약 80~90% 정도가 이온교환형태로 흡착되어진다. 반면 구리의 경우 실험을 수행한 거의 모든 농도 범위에서 약 50% 이상이 탄산염 형태로 흡착되어진다. 탄산염형태로의 흡착 양상은 단일 흡착의 경우 온도증가에 따라 약 5% 증가하는 경향을 보이고, 경쟁흡착의 경우에는 약 10%정도 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 자연점토에서의 아연과 구리의 각 구성성분 별 흡착거동은 이온교환 형태로 분배되는 경우를 제외하고는 온도증가에 따라 흡착량이 증가하는 흡열반응($\Delta H^0 > 0$)인 것으로 나타났다.

Keywords : Zinc, Copper, Competitive adsorption, Combined Adsorption-Sequential Extraction analysis(CASA), Temperature effect

*1 정희원, 한국과학기술원 토목공학과 박사과정

*2 정희원, 한국과학기술원 토목공학과 부교수

1. 서론

중금속 흡착에 미치는 주된 영향요인으로 중금속의 초기농도, 용액의 pH변화, 흡착제(adsorbent)의 성질, 경쟁이온 및 리간드의 존재가 중금속 흡착에 미치는 영향 등은 많은 연구자들에 의해 연구되었다(Yong, 1993, 1992, 1990; Basta, 1992; Kurdi와 Doner, 1983; Gao 등, 1997; Harter, 1992; Elliott 등, 1986; Kinniburgh와 Jackson, 1981; Peter와 Shem, 1992). 그러나 온도변화가 50°C 이상의 변화를 보이는 자연지반 및 장기간에 걸쳐 40~50°C의 온도가 유지되는 매립지와 같은 환경 하에서의 자연지반 및 차수재를 통한 중금속 이온들의 이동을 평가하기 위해서는 이들 영향 외에 온도변화가 흡착에 미치는 영향에 대한 연구가 필수적이다(Matsumoto, 1987; Rodda 등, 1993). 하지만 아직까지 온도변화가 이들 흡착에 미치는 영향에 대한 연구는 미흡한 상태이다.

1.1 중금속 흡착에 미치는 온도의 영향

Angove 등(1998)이 10~70°C사이의 온도범위에서 수행한 카올리나이트에 대한 카드뮴(Cd)과 코발트(Co)의 흡착실험에 의하면 pH에 의존적인 표면 하이드록실기(surface hydroxyl group, SOH)에 대한 흡착의 경우 온도의 증가에 따라 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 Bereket 등(1997)은 온도변화에 따른 벤토나이트에 대한 납(Pb), 카드뮴(Cd), 구리(Cu) 및 아연(Zn)의 흡착관계를 연구하였다. 그들의 연구에 의하면 20, 35 및 50°C로의 온도변화에 따른 대상 중금속의 최대 흡착은 20°C에서 관찰되었다. 이로부터 온도 증가에 따른 흡착 반응은 발열반응(exothermic reaction, $\Delta H^0 < 0$)인 것으로 보고하고 있다.

그러나 Kuo 등(1979)은 두 종류의 알칼리 흙(Mormon clay loam과 Willows clay)에 대한 아연(Zn)의 흡착실험을 통해 아연의 흡착반응은 흡열반응(endothermic, $\Delta H^0 > 0$)임을 밝혔다. 그리고 흡착에 대한 활성화에너지는 Mormon clay loam과 Willows clay에서 각각 43.1과 31.4 kcal/mol인 것으로 보고하였다. 이러한 높은 활성화에너지로부터 아연(Zn)의 알칼리 흙에 대한 반응은 정전기적인 인력에 의한 것이 아니라 화학적인 결합에 의한 것으로 보고하였다.

반면 Jurinak와 Bauer(1956)의 연구에 의하면 calcite(CaCO_3)에 대한 아연 흡착은 온도의 상승에 따라 흡착량

이 감소하는 발열반응인 것으로 보고하였고, dolomite($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)와 calcium magnesite(MgCO_3)에 대한 흡착 반응은 온도의 상승에 따라 흡착량이 증가하는 흡열반응으로 보고하였다. calcite에 대한 아연의 흡착반응이 발열반응으로 나타나는 이유로는 아연이온을 둘러싸고 있는 물분자들이 흡착된 후에도 그대로 붙어 있는, 즉 dehydration 반응이 일어나지 않기 때문이며, 이 경우 전체 흡착반응에 대한 엔트로피는 감소하게 된다. 또한 dolomite와 calcium magnesite에 대한 흡착반응이 흡열반응으로 나타나는 이유는 수화(hydration)된 아연이온의 흡착 후 물분자들의 dehydration에 의한 높은 흡착 엔탈피 때문인 것으로 보고되고 있고, 이 경우에 있어서 흡착 엔트로피는 증가하게 된다(Jurinak와 Bauer, 1956).

Goethite($\alpha\text{-FeOOH}$)에 대한 온도변화에 따른 중금속들의 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)에 의해 연구되어졌다. 이들의 연구에 의하면 많은 2가 양이온에 대한 흡착반응은 흡열반응으로 나타났다. 따라서 흡착 반응에 대한 평형상수는 온도의 증가에 따라 증가한다. 한편 Barrow(1986)는 아연(Zn)의 흡착은 무기요소(inorganic component)와의 반응에 크게 좌우되고, 구리(Cu)의 경우 유기물질(organic matters)과의 반응에 의해 좌우됨을 밝혔다. 또한 온도의 증가는 아연(Zn)의 흡착을 증가시키고, 흡입자 내부로의 확산(diffusive penetration)속도를 증가시키는 것으로 보고하였다.

이상의 결과를 정리하면 흡착제(adsorbent)가 벤토나이트와 같이 동형치환(isomorphous substitution)에 의한 영구적인 음이온을 많이 가지고 있는 경우 다시 말해서 이온교환 반응에 의한 중금속 흡착이 주로 이루어지는 경우에는 온도에 따른 흡착반응은 발열반응으로 나타난다. 그러나 침전이나 공유결합에 의한 흡착 반응이 주된 메커니즘인 알칼리 흙이나 pH 의존적인(pH dependent) 음이온을 많이 가지고 있는 산화광물일 경우의 흡착반응은 주로 흡열반응인 것으로 보고되고 있다.

1.2 흡착 평형상수에 미치는 온도의 영향

온도변화에 따른 중금속 흡착평형 자료로부터 얻을 수 있는 열역학적 상태함수들은 이들 흡착과정에 대한 구동력(driving force)이 무엇인지를 파악하는데 도움을 줄 수

있다(Fokkink 등, 1990). 이들 열역학적 상태함수(흡착 엔탈피 및 엔트로피)의 결정은 온도변화에 따른 흡착평형상수(K_{ads})로부터 van't Hoff식을 이용해 구할 수 있다(Stumm과 Morgan, 1996; Johnson, 1990; Angove 등, 1998; Bereket 등, 1997).

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

여기서,

ΔH^0 = standard enthalpy change for the reaction

ΔS^0 = standard entropy change for the reaction

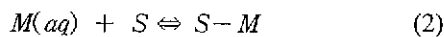
K_{ads} = equilibrium constant for the reaction

R = universal gas constant

T = Temperature

흡착 엔탈피(ΔH^0)는 흡착반응에 대한 반응열을 나타내고, 흡착반응에 따른 계 전체의 무질서도는 반응 엔트로피(ΔS^0)로 표현된다. 하지만 열역학적 상태함수의 결정은 흡착평형상수에 의존하기 때문에 결과적으로 이들 상태함수들의 값은 흡착평형상수의 결정에 사용된 모델에 의존한다(Angove 등, 1999; Rodda 등, 1996b).

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



여기서, $M(aq)$ 는 수용액에 녹아있는 중금속, S는 흡착제(adsorbent)의 흡착가능 위치, S-M은 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_e 는 흡착제에서의 평형농도(mg/g), Q^0 는 흡착제 표면을 단일 층으로 덮었을 경우의 최대 흡착용량(mg/g), C_e 는 흡착평형이 이루어진 후의 용액의 평형농도(mg/l), K_{ads} 는 반응에 대한 흡착평형상수(l/mg)를 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 산화광물이나 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 흡착 특성은 흡착된 중금속들의 기능적으로 정의된 흡의 각 구성성분에 대한 분배(partitioning) 형태에 관한 정보를 얻을 수 없고 또한 각 흡의 구성성분간의 상호작용에 대한 정보도 얻을 수 없기 때문이다.

매립지와 같이 높은 온도를 갖는 오염원으로부터 외부 환경으로 누출될 가능성이 있는 중금속의 흡착특성을 예측하는데 있어서 온도와 각 흡의 구성성분별 흡착관계를 이해하는 것은 이들 중금속들의 매립지 점토 차수재에 의한 흡착 메커니즘을 밝히고 이들 오염된 지반을 효과적으로 정화하는데 있어서 중요한 기초자료를 제공할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 bulk sample에 대한 흡착특성 뿐만 아니라 흡의 각 구성성분에 대한 흡착특성에 관한 자료를 얻기 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 흡의 각 구성성분을 1) 이온교환형태(exchangeable phase), 2) 탄산염형태(carbonate occluded phase), 3) 망간산화물형태(Mn-Oxide occluded phase), 4) 유기물 형태(organically bounded phase), 및 5) 철산화물 형태(Fe-Oxide occluded phase)로 나누어 각 단계별 추출용매를 달리하여 사용하였다. 혼합 흡착-연속추출법을 이용할 경우 중금속의 흡착실험에서 얻을 수 있는 bulk adsorption sample에 대한 흡착량 뿐만 아니라, 자연점토의 각 구성성분에 흡착되는 정보도 얻을 수 있는 장점이 있다. 하지만 이러한 각 단계별 연속추출방법을 이용하는데 있어서의 단점은 각 단계에서 중복되어 추출되거나 중금속의 재 분포가 일어날 수 있고, 각 단계별 추출용액이 모든 원소에

Table 1. Physical and chemical properties of clay used in this study

#200 passing %	99.8%
specific gravity	2.68
Liquid limit	54
Plastic limit	26
Plastic index	28
permeability(cm/s)	$2.1 \times 10^{-7} \sim 4.8 \times 10^{-9}$
Soil pH (1: 5 soil:water)	8.5
Cation Exchange Capacity (CEC, meq 100g ⁻¹)	18.7
Organic carbon content (% by weight)	0.8
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%

적합하지 못하다는 단점이 있다. 그러나 중금속들의 흡착된 형태 및 주변환경 변화시 이들 중금속들의 이동가능성을 밝히는데 있어서 중요한 방법으로 이용되고 있다(정, 1994, Harrison 등, 1981; Yong 등, 1995, 1993, 1992, Tessier 등, 1979, 1989; Roehl과 Czurda, 1998; Howard와 Sova, 1993; Yanful 등, 1988; Salim 등, 1996; Salim, 1994; Miller 등, 1986; Pickering, 1981).

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서는 목포지역 점토를 채취하여 중금속 구리(Cu) 그리고 아연과 구리 혼합 용액을 이용한 경쟁 흡착 실험을 15, 25, 40, 55°C 각각의 온도에서 수행하였다. 흡착 실험이 종료된 시료는 연속추출법을 이용하여 기능적으로 정의된 각 흙의 구성성분 별 흡착량 변화에 미치는 온도의 영향을 살펴보았다.

2.1 실험재료

2.1.1 흙시료

실험에 사용된 시료는 목포지역에서 채취한 점토를 사용하였다. 채취한 시료를 공기 중에서 말린 후 고무망치로 파쇄하여 #40체를 통과한 시료를 사용하여 흡착 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 흙시료에 대한 물리화학적 특

성은 Table 1에 나타내었다.

시료의 pH는 #10체 통과 시료 5g에 증류수 25ml을 넣고(1:5법) 격렬하게 흔들어서 약 1시간 방치 후 측정하였다(ASTM D4972-95a). 비중, 액소성한계, #200체 통과율 실험은 각각 ASTM D854-92, D4318-95a, 그리고 D1140-92 방법으로 측정하였다. 투수계수는 압밀실험을 통해 얻은 압밀계수를 이용하여 계산에 의해 구해진 값이다. 흙의 완충능력(soil buffer capacity) 측정은 50ml 용량의 원심분리용 폴리프로필렌 튜브에 10g의 흙 시료와 25ml의 증류수를 혼합한 후 0, 0.5, 1, 1.5, ..., 16ml의 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 막아줄 수 있다(Yong, 1990; Yong 등, 1992). 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.

2.1.2 중금속 용액의 준비

단일 구리 용액의 제조는 순도 99.99%의 고체 구리 1g을 10ml의 질산(70%)과 10ml의 증류수에 녹여 1000mg/l의 용액을 만든 후 5, 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300mg/l로 희석하여 사용하였고 구리와 아연의 혼합 용액의 경우 고체 구리 1g과 아연 1g을 질산용액과 증류수에 녹여 1000mg/l의 혼합용액을 만든 후 단일 구리와 동일한 농도 범위로 희석하여 사용하였다.

2.1.3 추출용매의 준비

각 단계에서 사용된 시약의 제조방법은 다음과 같다.

- (1) 이온교환 형태(exchangeable phase) - 1M MgCl₂ (pH = 7): 203.31g의 MgCl₂ · 6H₂O를 1000ml 플라스크에 넣고 증류수 800ml를 첨가하여, NH₄OH 또는 HOAc로 pH를 7로 조절한 후 증류수로 1000ml를 만든다.

Table 2. Langmuir model parameters for single adsorption of Zn

	15°C			25°C			45°C			55°C		
	K _{ads} ¹⁾	Q ⁰²⁾	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
Each phase sum	0.051	3.74	0.9972	0.062	3.98	0.9949	0.08	4.5	0.9957	0.085	4.7	0.9964
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

¹⁾ 단위, l/mg
²⁾ 단위, mg/g

Table 3. Langmuir model parameters for single adsorption of Cu

	15°C			25°C			40°C			55°C		
	K _{ads} ¹⁾	Q ⁰²⁾	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	0.551	0.117	0.9991	0.899	0.128	0.9998	1.087	0.176	0.9997	1.137	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
Each phase sum	0.159	3.971	0.9938	0.162	3.958	0.9947	0.243	4.286	0.995	0.254	4.633	0.9952
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

¹⁾ 단위, l/mg
²⁾ 단위, mg/g

- (2) 탄산염형태(carbonate occluded phase) - 1M NaOAc (pH=5): 136.08g의 NaOAc · 3H₂O를 1000ml 플라스크에 넣고 증류수를 800ml를 첨가하여 NH₄OH 또는 HOAc로 pH5로 조절한 후 증류수로 1000ml를 만든다.
- (3) 망간 산화물 형태(Mn-Oxide occluded phase) - 0.1M NH₂OH · HCl + 0.01M HNO₃: 6.949g의 NH₂OH · HCl를 1000ml 플라스크에 넣고 0.64mL(70% 질산 기준)의 질산 첨가 후 증류수로 1000ml을 만든다.
- (4) 유기물 형태(organically bounded phase) - 0.1M K₄P₂O₇: 33.7g의 K₄P₂O₇를 1000ml 플라스크에 넣고 증류수로 1000ml을 만든다.
- (5) 철 산화물 형태(Fe-oxide occluded phase) - 1M NH₂OH·HCl + 25%(v/v)HOAc: 69.49g NH₂OH·HCl을 1000ml 플라스크에 넣고 252.5ml의 HOAc를 넣은 후 증류수로 1000ml을 만든다.

2.2 실험방법

2.2.1 흡착실험 방법

본 연구에서는 단일 구리 그리고 아연과 구리 경쟁 흡착 시 온도변화에 따른 흡착실험을 수행하였다. 실험은 15, 25, 40, 55°C에서 수행하였다. 각 온도에 대하여 초기 pH를 4로 조절한 5~300mg/l의 단일 구리 그리고 아연과 구리 혼합 용액 40ml을 공기 건조시킨 점토시료 1g이 들어있는 원심분리용 50ml 용량의 폴리프로필렌 튜브에 주입한다. 이때 흡 시료, 중금속 용액, 그리고 사용되는 모든 용기를 실험하고자 하는 각각의 온도에 적응시키기 위해 약 24시간 정도 온도가 맞추어진 shaking incubator에 넣어 둔 후 사용하였다. 흡 시료는 3개의 동일 중량 시료를 준비하였고 실제 투입해준 용액의 농도를 측정하기 위해 흡 시료를

Table 4. Langmuir model parameters for adsorption of Cu in the presence of Zn

	15°C			25°C			40°C			55°C		
	$K_{ads}^{1)}$	$Q^0^{2)}$	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2
Exchangeable	0.076	1.303	0.92	0.074	1.21	0.989	0.068	1.187	0.988	0.051	1.152	0.9849
Carbonate	0.186	1.718	0.998	0.358	1.769	0.9994	0.455	2.177	0.9992	0.476	2.33	0.9889
Mn-Oxide	0.314	0.102	0.9992	0.426	0.119	0.9987	0.520	0.149	0.999	0.543	0.187	0.9974
Organic	0.895	0.104	0.9982	1.036	0.122	0.9999	1.125	0.147	0.9997	1.312	0.189	0.9997
Fe-Oxide	0.403	0.018	0.9991	0.656	0.0254	0.999	0.668	0.044	0.9995	0.681	0.0672	0.9996
Each phase sum	0.124	3.266	0.9961	0.238	3.205	0.9974	0.263	3.646	0.9973	0.292	3.796	0.9911
bulk adsorption	0.124	3.33	0.9968	0.195	3.6	0.9972	0.257	3.872	0.9985	0.268	4.135	0.9948

1) 단위: l/mg
2) 단위: mg/g

넣지 않은 blank를 각 농도별로 2개씩 실험하였다. 48시간 흡착실험 후 3000rpm에서 5분간 원심 분리시킨 후 상등액을 분석용 폴리프로필렌 튜브에 따른 후 다음 단계의 추출 실험을 수행한다.

2.2.2 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 이후 각 단계별 추출과정 사이에서 매번 반복적으로 수행되었다. 사용되는 세척수의 양은 세척수의 양을 많이 했을 경우 흡 시료로부터 녹아 나오는 고형물 특히 유기물질(organic matters)을 최소화시키기 위해 가능한 적은 양을 사용하였다(Tessier 등, 1979).

각 단계별 연속추출방법은 다음과 같다(Salim 등, 1996)

- (1) 이온교환 형태(exchangeable phase) - 20ml의 1M MgCl₂ (pH=7)를 세척된 시료에 넣고 상온(20°C)에서 1시간 흔들어 준다. 3000rpm에서 5분간 추출용액과 시료를 분리시킨 후 분석용 폴리프로필렌 튜브에 상등액을 따른다. 다음 단계 추출을 위해 위에서 언급한 세척방법으로 세척한다.
- (2) 탄산염 형태(carbonate occluded phase) - 20ml의 1M NaOAc(pH=5)를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 5시간 흔들어 준다.
- (3) 망간 산화물 형태(Mn-Oxide occluded phase) - 20ml의

0.1M NH₂OH · HCl + 0.01M HNO₃를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 30분간 흔들어 준다.

- (4) 유기물 형태(organically bounded phase) - 20ml의 0.1M K₄P₂O₇를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 24시간 흔들어 준다.
- (5) 철 산화물 형태(Fe-oxide occluded phase) - 20ml의 1M NH₂OH-HCl + 25%(v/v)HOAc를 시료에 넣고 상온(20°C)에서 4시간 흔들어 준다.

3. 결과 및 분석

본 연구에서는 단일 구리 흡착과 아연과 구리의 경쟁 흡착 시 자연점토 지반에 대한 구리와 아연의 흡착특성에 미치는 온도의 영향을 보고자 하였다. Table 2~5는 각각 단일 아연(도와 이, 2000), 단일 구리, 구리와 아연의 경쟁 흡착 시 구리와 아연의 온도변화에 따른 흡의 각 구성성분에 대한 Langmuir 흡착상수를 나타낸 것이다. 실험을 수행한 온도범위 (15°C ~ 55°C)에서 온도의 증가에 따라 흡착에너지 또는 친화력을 나타내는 흡착평형상수(K_{ads})와 단일층에 대한 최대 흡착용량을 나타내는 파라미터 Q^0 는 이온교환형태에 대한 흡착을 제외하고 온도증가에 따라 증가하는 경향을 나타낸다.

Table 2와 3에 의하면 단일 아연과 구리 흡착에 대한 흡착평형상수의 각 형태별 상대적인 크기는 아연의 경우 철 산화물 형태>망간산화물 형태>유기물 형태>탄산염 형태>이온교환 형태로 나타났고, 구리의 경우 유기물 형태>철 산화물 형태>망간산화물 형태>탄산염 형태>이온교환 형태의 순으로 나타났다. 또한 흡착용량의 상대적인 크기는 아연의 경우 이온교환 형태>탄산염 형태>망간산화물 형태

Table 5 Langmuir model parameters for adsorption of Zn in the presence of Cu

	15 °C			25 °C			40 °C			55 °C		
	$K_{ads}^{1)}$	$Q^{(2)}$	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2	K_{ads}	Q^0	R^2
Exchangeable	0.057	1.51	0.9947	0.064	1.252	0.9949	0.057	1.26	0.9954	0.037	1.2	0.9413
Carbonate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn-Oxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Organic	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe-Oxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Each phase sum	0.092	1.7	0.9997	0.147	1.363	0.9966	0.206	1.421	0.998	0.36	1.27	0.9992
bulk adsorption	0.093	1.7	0.9927	0.11	1.49	0.9953	0.22	1.3	0.998	0.185	1.48	0.9949

¹⁾ 단위: l/mg

²⁾ 단위: mg/g

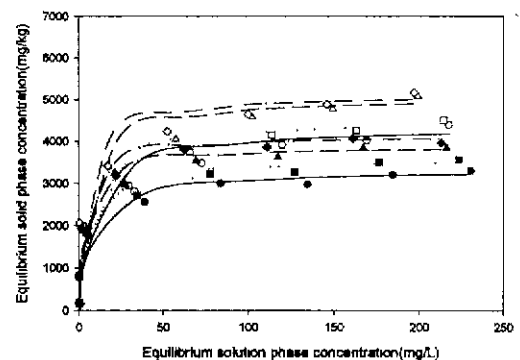
태>유기물 형태>철산화물 형태 순으로 나타났다. 구리의 경우에는 40 °C 이상의 온도에서는 탄산염 형태>이온교환 형태>유기물 형태>망간산화물 형태>철산화물 형태 순으로 나타났으며, 25 °C 이하의 온도에서는 이온교환 형태>탄산염 형태>유기물 형태>망간산화물 형태>철산화물 형태 순으로 나타났다. 단일 구리 흡착 시 최대흡착이 일어나는 구성성분이 25 °C 이하의 온도에서 이온교환 형태에서 40 °C 이상의 온도에서는 탄산염 형태로 변하는 경향은 온도의 증가에 따라 구리 흡착 특성이 이온교환 형태에서 탄산염 형태로 변화된다는 것을 의미한다. 또한 이온교환 형태를 제외한 형태에서의 흡착평형상수와 흡착용량의 크기는 온도의 증가에 따라 증가하지만 각 형태별 상대적인 크기는 온도 변화에 거의 무관함을 알 수 있다.

구리와 아연의 경쟁 흡착 시에는 구리의 경우 Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 흡착평형상수의 상대적인 크기가 유기물 형태>철산화물 형태>망간산화물 형태>탄산염 형태>이온교환 형태 순으로 나타났고, 흡착용량의 상대적인 크기는 탄산염 형태>이온교환 형태>유기물 형태 ~ 망간산화물 형태>철산화물 형태 순으로 나타났다. 아연 흡착의 경우에는 단일 흡착이나 경쟁흡착 시 모두에서 최대흡착은 이온교환 형태인 반면에 흡착 친화력(affinity)의 경우 단일 아연 흡착 시 철·망간 산화물 형태가 가장 큰 것으로 나타났다. 반면 구리 흡착의 경우 단일 흡착과 경쟁흡착 시 최대흡착은 탄산염 형태인 반면에 흡착 친화력은 유기물 형태에서 가장 큰 것으로 나타났다. 그리고 이온교환 형태에 대한 흡착평형상수와 흡착용량의 경우 단일 아연 및 구리 그리고 경쟁 흡착 시 구리와 아연 각 경우에 있어서 온도의 증가에 따라 다소 감소하는 경향을 보이기는 하지만 온도 변화에 따른 영향은 거의 미미한 것으로 판단된다.

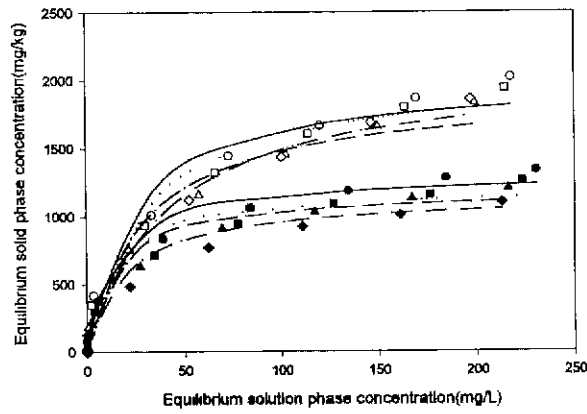
중금속들의 기능적으로 정의된 흡의 각 구성성분에 대한 분배양상은 흡착제로 사용된 흡의 특성, 중금속의 종류, 및 간극수의 환경적인 변화(pH, 온도 등)에 따라 달라질 수 있지만 구리의 경우 유기물 형태 및 탄산염 형태와 결합한 형태로 주로 존재하고, 아연의 경우 철·망간 산화물 형태, 탄산염 형태 및 이온교환 형태로 분포되어 있다고 알려져 있다(Tessier 등, 1979; Harrison 등, 1981, 정, 1994; Sims, 1986; Miller 등, 1986; Yong 등, 1992, 1993).

본 연구결과에 따른 구리와 아연의 흡착평형상수의 상대적인 크기 순서는 앞서 언급한 다른 연구자들의 연구결과에 의한 구리와 아연의 존재양상과 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있다. 이러한 결과는 흡착반응(정반응) 속도상수와 탈착반응(역반응) 속도상수의 비(Stumm과 Morgan, 1996; Clark, 1996; Weber와 DiGiano, 1996)로 표현될 수 있는 흡착평형상수의 상대적인 크기가 미량 중금속의 분배형태와 밀접한 관련이 있다는 것을 의미한다.

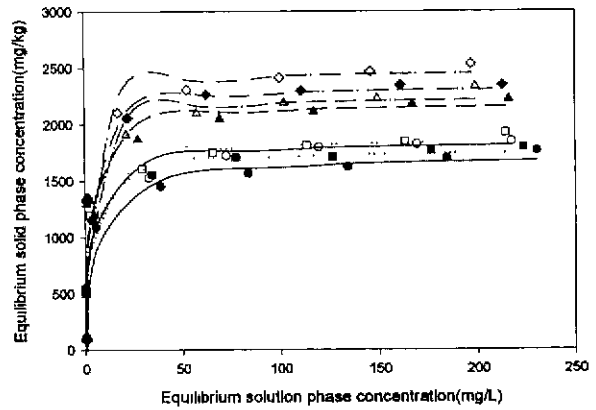
Fig. 1은 온도 변화에 따른 단일 구리 및 경쟁 흡착 시 구리의 각 흡의 구성성분별 흡착량 변화를 Table 3과 4에서



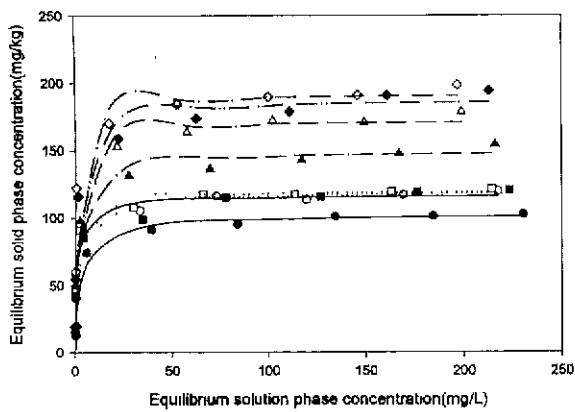
(a) Bulk adsorption sample



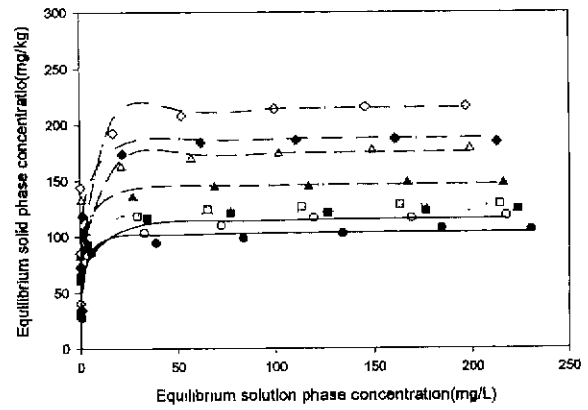
(b) Exchangeable phase



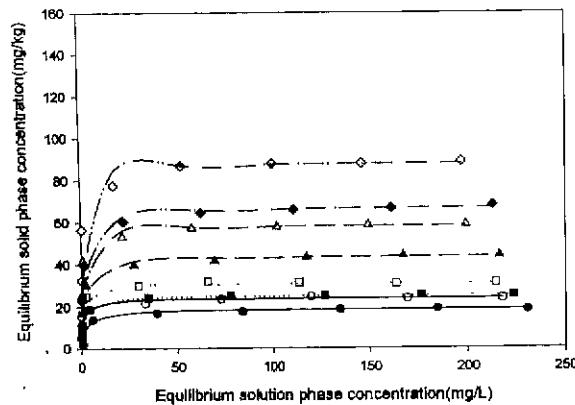
(c) Carbonate occluded phase



(d) Mn-oxide occluded phase



(e) Organically bounded phase



(f) Fe-oxide occluded phase

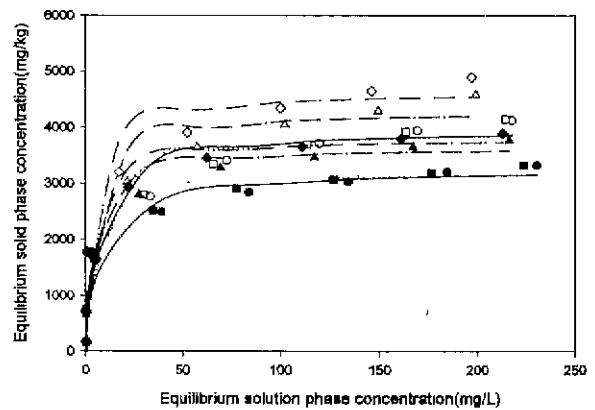


Fig. 1 Single and competitive adsorption of Cu at four different temperature [single adsorption at 15°C(○), 25°C(□), 40°C(△), 55°C(◇) and competitive adsorption at 15°C(●), 25°C(■), 40°C(▲), 55°C(◆), and fitted lines were calculated from Langmuir adsorption isotherm]

구한 Langmuir 흡착모델상수를 이용하여 구한 것이다. 단일 흡착에 비해 아연과의 경쟁 흡착 시 최대 흡착량은 온도 변화와 회수율에 따라 차이는 있지만 이온교환 형태를 제외한 모든 형태에서 평균적으로 약 5~20% 정도 감소하는

것으로 나타났고, bulk 흡착 샘플의 경우 약 22% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 이온교환 형태의 경우 약 40% 정도 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 아연과의 경쟁 흡착 시 아연이 주로 이온교환 형태로 분배됨으

Table 6. Thermodynamic parameters for adsorption of Cu and competitive adsorption of Zn and Cu on constituents of natural clays

	Single adsorption				Competitive adsorption			
	Zn		Cu		Zn		Cu	
	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 phase	-1.7	-35.1	-9.7	-59.9	-8.6	-52.6	-7.5	-47.2
Carbonate	16.2	37.0	11.8	31.7	-	-	17.2	47.4
Mn-oxide	14.2	36.1	5.9	17.7	-	-	10.5	27.6
Organic	12.9	31.5	7.89	27.5	-	-	7.1	23.8
Fe-oxide	21.6	63.9	6.7	22.9	-	-	8.8	24.5
Each phase sum	10.2	10.7	10.6	21.2	23.7	63.5	15.0	36.4
Bulk adsorption	15.0	26.9	11.2	21.0	15.5	34.8	14.7	34.9

로 인한 것으로 판단된다.

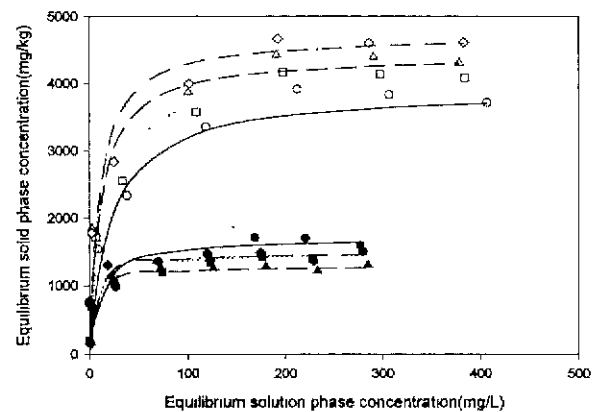
Fig. 2는 온도변화에 따른 단일 아연 및 경쟁 흡착 시 아연의 각 흡의 구성성분별 흡착량 변화를 Table 2와 5에서 구한 Langmuir 흡착모델상수를 이용하여 구한 것이다. 경쟁 흡착 시 아연의 경우 이온교환형태를 제외한 다른 형태의 흡착은 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. 또한 20mg/l이하의 농도에서는 탄산염형태나 철·망간 산화물형태 및 유기물 형태의 분배양상은 온도의 증가에 따라 다소 증가하는 경향을 보이지만 그 이상의 농도에서는 오히려 흡착량이 급격히 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 경쟁 흡착에 의해 아연이 받는 영향은 상대적으로 구리에 비해 상당히 큼을 알 수 있고, 이러한 경향은 경쟁 흡착 시 아연의 농도 증가에 따라 더 크게 나타난다. 아연 bulk 흡착의 경우 단일 흡착 시 탄산염 형태의 분배양상이 경쟁흡착의 경우 구리와 경쟁에 의해 탄산염 형태의 분배가 거의 일어나지 않음으로 인해 약 66% 정도 흡착량이 감소하는 경향을 나타내었다(Kurdi와 Doner, 1983; Harter, 1992; Elliott 등, 1986; Gao 등, 1997)

Fig. 3은 구리의 단일 흡착과 경쟁 흡착 시 온도변화에 따른 각 형태별 흡착량 변화를 나타낸 것이다. 구리 단일 흡착의 경우 실험을 수행한 농도범위에서 구리의 분배양상은 주로 탄산염 형태와 이온교환 형태인 것을 알 수 있고, 농도의 증가에 따른 경향은 탄산염 형태에서 이온교환 형태로 변화되는 것을 알 수 있다. 그리고 온도의 증가에 따라 탄산염 형태의 분배양상이 50mg/l이상의 농도에서 평균적으로 약 8%정도 증가하는 경향을 볼 수 있다. 그러나 저농도(5mg/l)의 분배양상은 60%이상 탄산염 형태와 약 20%의 유기물 형태로 존재하는 것을 알 수 있다.

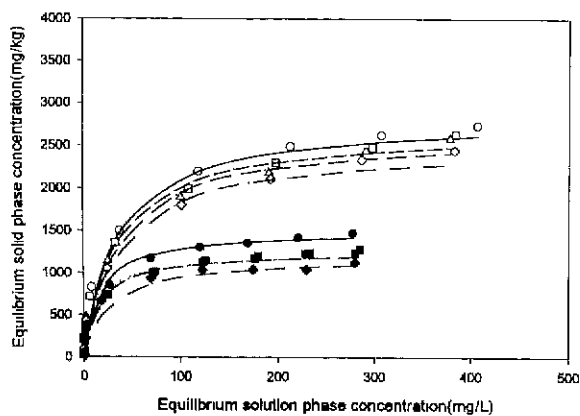
저농도와 고농도에서의 이러한 분배양상의 차이는 저농도 중금속의 경우에는 아주 빠른 반응 속도를 갖는 형태

에 의해 대부분의 중금속이 분배되고 고농도의 경우에는 각 형태별 흡착용량이 중금속의 상대적인 분배를 조절함으로써 인한 것으로 판단된다(Salim, 1994). 아연과의 경쟁 흡착의 경우에는 구리 단일 흡착의 경우보다 탄산염 형태의 분배양상이 이온교환 형태의 분배에 비해 더 큰 비율을 차지하는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 경쟁 흡착 시 아연의 분배양상이 주로 이온교환 형태로 나타남으로 인해 구리의 탄산염 형태의 분배가 차지하는 비율이 상대적으로 높아짐에 따른 것으로 판단된다.

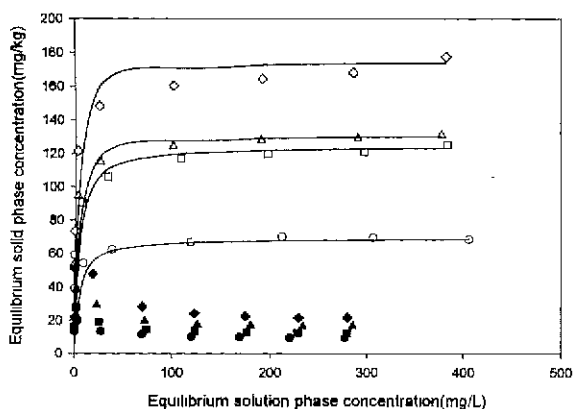
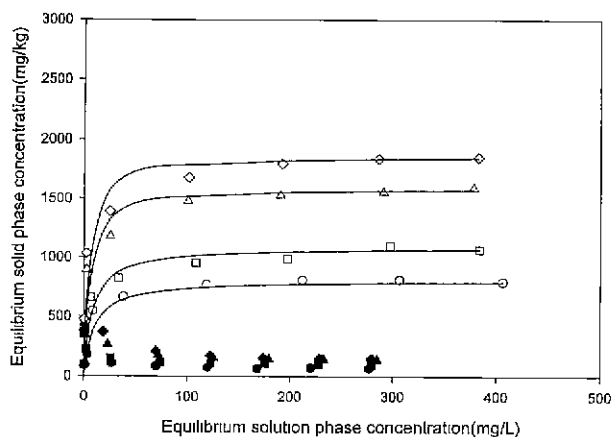
Fig. 4는 아연의 단일 흡착과 경쟁 흡착 시 온도변화에 따른 각 형태별 흡착량 변화를 나타낸 것이다. 단일 아연 흡착의 경우 본 연구에서 수행한 중금속 수용액 50mg/l이하의 저농도에서는 온도 변화와 무관하게 탄산염 형태로 주로 흡착되어 있는 결과를 얻을 수 있다. 하지만 고농도(50mg/l 이상)에서는 주로 이온교환형태에 의해 흡착되는 경향을 보이며 농도가 높아질수록 이온교환 형태에 의해 흡착되는 아연 비율이 높아지는 결과를 얻을 수 있다. 온도 증가에 따른 흡의 각 형태별 분배양상은 이온교환 형태의



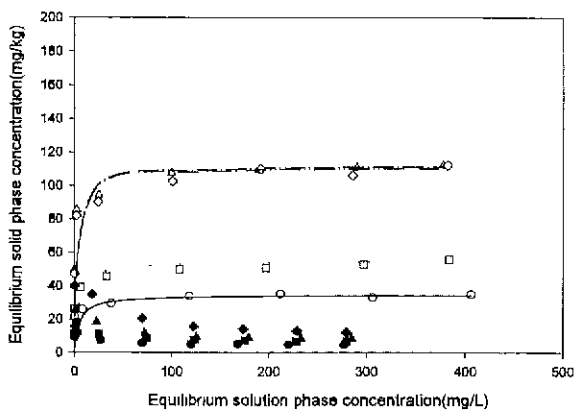
(a) Bulk adsorption sample



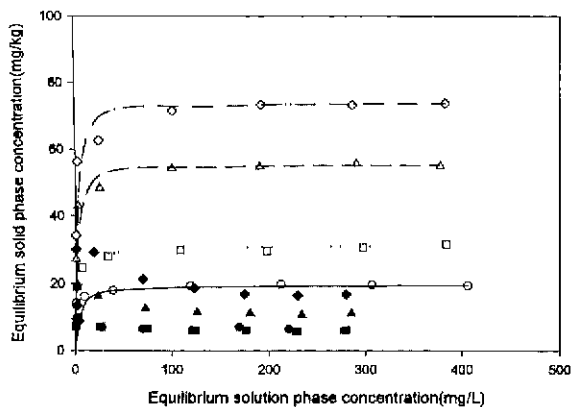
(b) Exchangeable phase



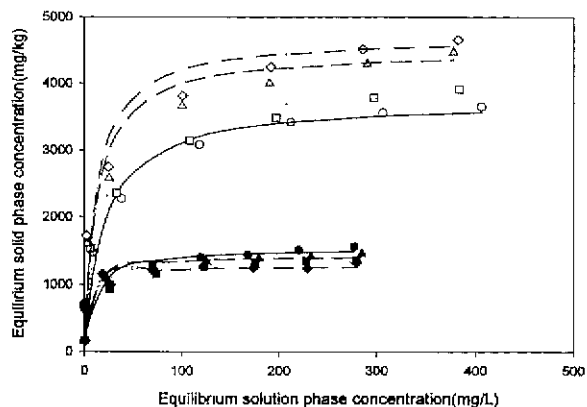
(d) Mn-oxide occluded phase



(e) Organically bounded phase



(f) Fe-oxide occluded phase



(g) Each phase sum

Fig. 2 Single and competitive adsorption of Zn at four different temperature [single adsorption at 15°C(○), 25°C(□), 40°C(△), 55°C(◇) and competitive adsorption at 15°C(●), 25°C(■), 40°C(▲), 55°C(◆), and fitted lines were calculated from Langmuir adsorption isotherm]

경우 온도의 증가에 따라 평균 20%정도 감소하는 경향을 볼 수 있고, 반면 탄산염 형태의 경우 약 20%정도 증가하는 경향을 볼 수 있다. 그러나 경쟁흡착의 경우 90%이상의

아연이 이온교환 형태로 존재함을 알 수 있고, 온도 증가에 따라 탄산염 형태의 분배가 다소 증가하지만 약 80%이상이 이온교환 형태로 분배된다. 이러한 경향은 구리와 아

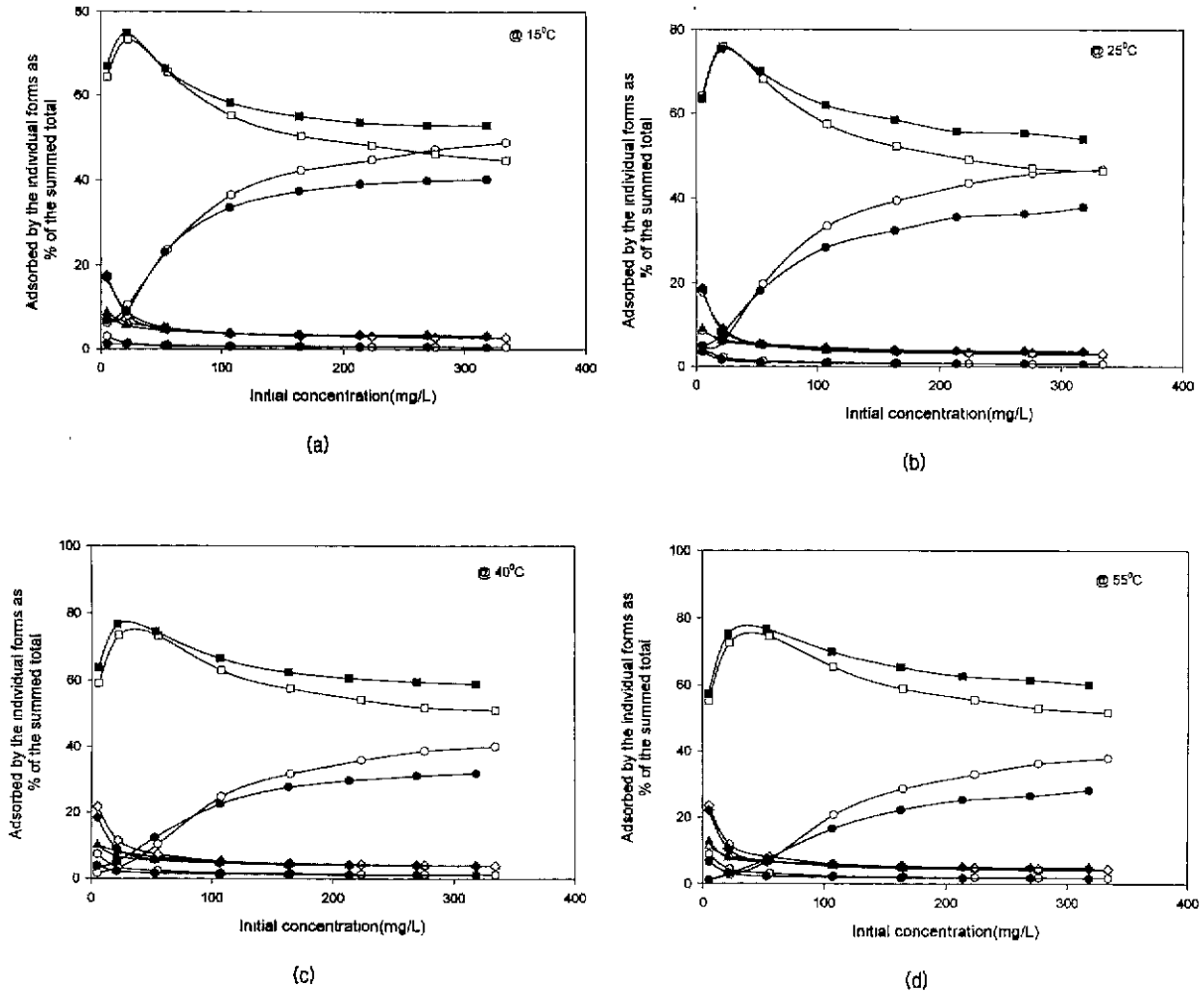


Fig. 3 Results of single and competitive adsorption of Cu for the individual phase [single adsorption for exchangeable phase(○), carbonate phase(□), Mn-oxide phase(△), Organic phase(◊), Fe-oxide phase(◐) and competitive adsorption for exchangeable phase(●), carbonate phase(■), Mn-oxide phase(▲), Organic phase(◆), Fe-oxide phase(●)]

연이 혼합되어 있는 경우 주변 환경 변화에 따라 자연점토에서 아연의 이동성이 구리에 비해 커질 수 있는 가능성이 크다는 것을 의미한다.

따라서 본 연구결과 실험을 수행한 농도범위에서 자연지반에서의 중금속 분배형태는 저농도의 경우 주로 중금속과 흡의 구성성분과의 반응속도에 따라 분배되고 고농도의 경우에는 반응속도보다는 흡의 흡착 능력(adsorption capacity)에 더 의존적인 것으로 판단된다. 이러한 경향은 앞서 언급한 바와 같이 흡의 각 형태별 흡착평형상수의 상대적인 크기 순서가 다른 연구자들에 의한 중금속의 분배 형태와 밀접한 관련이 있다는 것으로부터 알 수 있다.

Table 6은 구리와 아연의 단일 흡착과 경쟁 흡착시 식(1)을 통해 얻은 열역학적 상태함수(흡착엔탈피, 엔트로피)를 나타낸 결과이다. 이온교환형태의 경우 아연과 구

리 단일 흡착과 경쟁흡착시 모든 경우에 있어서 온도변화에 따른 엔탈피 변화는 미미한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 이온교환 반응의 경우 다른 형태의 분배와는 달리 온도에 다소 비의존적임을 알 수 있다(Angove 등, 1998; Yong 등, 1992). 하지만 이온교환 형태를 제외한 모든 형태에 대한 아연과 구리의 단일 흡착과 경쟁흡착시의 온도 변화에 따른 흡착반응은 온도증가에 따라 흡착량이 증가하는 흡열반응인 것으로 나타났다.

아연 단일 흡착의 경우 각 구성성분별 온도의존성은 철 산화물 형태가 가장 큰 것으로 나타났고, 구리의 경우 단일 흡착이나 경쟁 흡착시 탄산염 형태가 가장 큰 것으로 나타났다. 또한 구리의 경쟁흡착시 탄산염 형태의 온도 의존성의 증가는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 온도증가에 따라 단일 구리 흡착시 탄산염형태로의 분배 비율 증가(평

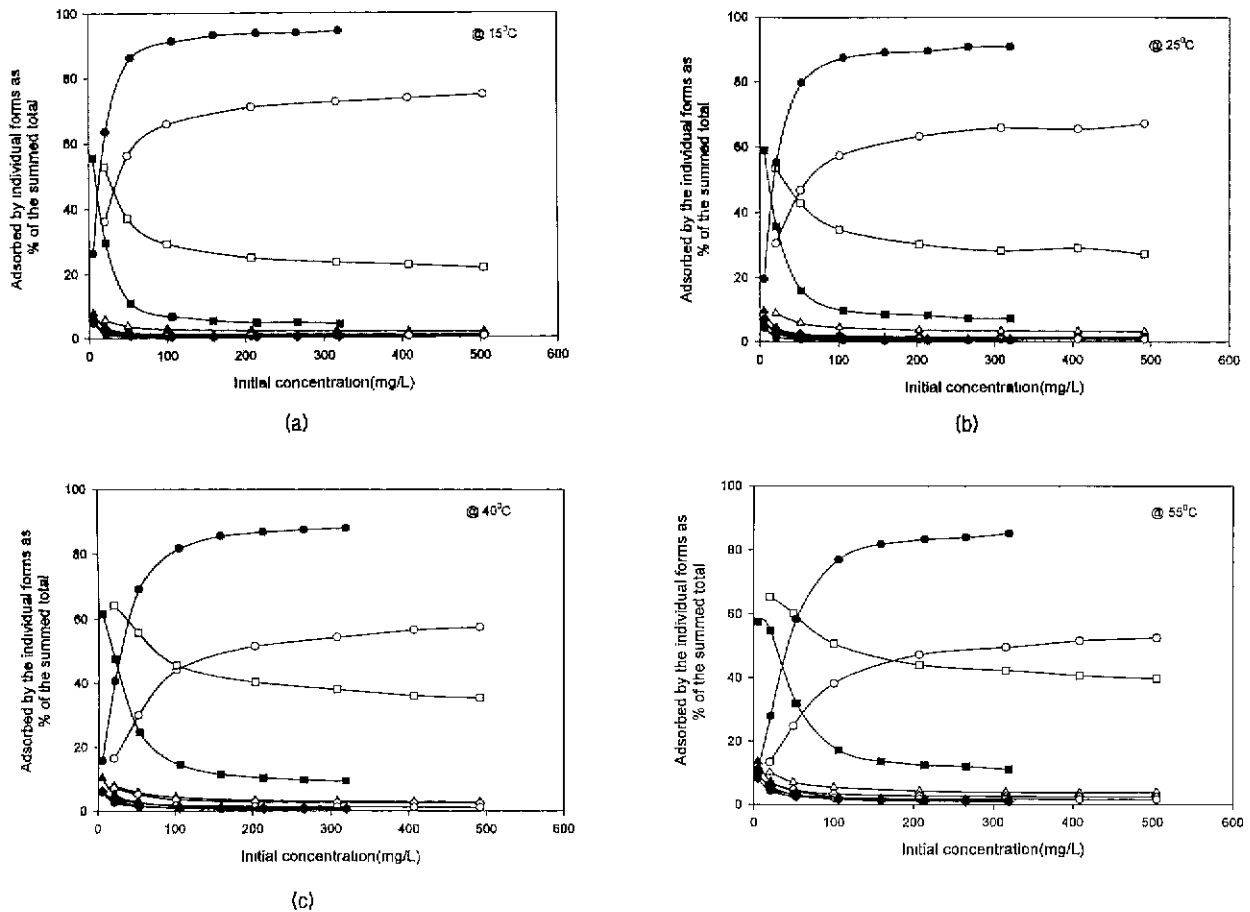


Fig. 4 Results of single and competitive adsorption of Zn for the individual phase [single adsorption for exchangeable phase(○), carbonate phase(□), Mn-oxide phase(△), Organic phase(◇), Fe-oxide phase(◐) and competitive adsorption for exchangeable phase(●), carbonate phase(■), Mn-oxide phase(▲), Organic phase(◆), Fe-oxide phase(◐)]

균 약 8%)에 비해 경쟁흡착 시 탄산염 형태로의 분배비율 증가(평균 약 10%)가 크게 나타나는 것으로부터도 알 수 있다.

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 $100\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이상으로 나타난 반면 본 연구 결과에 의한 철산화물 형태에 의한 아연과 구리 흡착 시 엔트로피 변화는 $20\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이상으로 나타났다. 이러한 경향은 순수한 산화광물에 대한 흡착 엔트로피 변화에 비해 자연점토에 대한 엔트로피 변화의 경우 흡의 다른 구성성분들에 의한 영향을 받는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 중금속 구리의 단일 흡착 시와 아연과 구리의 경쟁 흡착 시 자연점토 지반의 각 구성성분 즉, 1) 이온교환형태(exchangeable phase), 2) 탄산염형태(carbonate occluded phase), 3) 망간산화물형태(Mn-Oxide occluded phase), 4) 유기물 형태(organoically bounded phase), 및 5) 철산화물 형태(Fe-Oxide occluded phase)에 대한 흡착 메커니즘에 미치는 온도의 영향을 살펴보기 위하여 흡착 실험과 연속추출방법을 결합한 혼합 흡착-연속추출법을 사용하였다. 본 연구를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) 구리의 자연점토 지반에서의 분배형태의 경우 실험을 수행한 거의 모든 농도에서 50% 이상 탄산염 형태로 존재함을 알 수 있고, 경쟁 흡착의 경우 탄산염형태로의

참고문헌

- 분배가 더욱 커지는 것을 알 수 있다. 그러나 5mg/l의 저농도에서의 분배경향은 60% 이상 탄산염 형태와 약 20%의 유기물 형태로 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 저농도 중금속의 분배경향은 주로 중금속과 흙의 구성성분과의 반응속도에 따라 크게 좌우된다는 것을 알 수 있다.
- (2) 아연의 경우에는 단일 흡착시 50mg/l 이상의 농도에서 대부분 이온교환형태에 의해 흡착되는 경향을 보인다. 온도증가에 따른 분배양상은 이온교환 형태의 경우 온도의 증가에 따라 평균 20% 정도 감소하는 경향을 나타내고 반면에 탄산염 형태로의 분배양상은 20% 증가하는 경향을 볼 수 있다. 그러나 경쟁흡착의 경우 90% 이상의 아연이 이온교환형태로 존재함을 알 수 있고, 온도 증가에 따라 탄산염 형태로의 분배가 다소 증가하지만 80% 이상이 이온교환형태로 분배된다. 이러한 경향은 구리와 아연이 혼합되어 있는 경우 자연점토에서 아연의 이동성이 구리에 비해 커질 수 있는 가능성이 크다는 것을 의미한다.
- (3) 구리와 아연의 경쟁흡착 시 구리의 흡착에 의한 아연 흡착량 감소는 실험을 수행한 온도범위에서 단일 흡착에 비해 약 66% 정도 감소하는 경향을 보인다. 반면 구리의 경우 약 22% 정도 감소하는 경향을 보인다. 따라서 경쟁 흡착에 의한 흡착량 감소는 구리에 비해 아연의 경우가 약 44% 정도 큼을 알 수 있다. 이러한 경향은 구리와 아연의 경쟁 흡착의 경우 단일 아연 흡착 시 탄산염 형태로 존재하던 아연의 비율이 구리의 탄산염 형태로의 분배에 의해 크기 감소함으로써 인한 것으로 판단된다.
- (4) 이온교환 형태를 제외한 모든 형태에 대한 아연과 구리의 단일 흡착과 경쟁흡착시의 온도변화에 따른 흡착 반응은 온도증가에 따라 흡착량이 증가하는 흡열반응인 것으로 나타났다. 흡착평형상수를 결정하는데 있어서 흡착엔트로피 변화가 흡착엔탈피 변화에 비해 더 중요한 요인으로 알려져 있지만 본 연구 결과 자연점토 지반에 대한 엔트로피 변화의 경우 흙의 다른 구성 성분들에 의한 영향을 받는 것으로 판단된다.
- (5) 이상의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 구리와 아연의 흡착은 온도변화와 경쟁 이온의 존재에 따라 기능적으로 정의된 흙의 각 구성성분에 흡착되는 비율이 크게 달라짐을 알 수 있다. 따라서 다양한 성분을 포함하고 있는 점토를 매립지 차수재로 이용할 경우 흙을 구성하고 있는 성분과 주변환경 변화에 따른 중금속의 거동에 관한 연구가 중요하다고 판단된다.

1. 도남영, 이승래(2000), "혼합 흡착-연속추출법(combined adsorption-sequential extraction analysis, CASA)을 이용한 점토 차수재의 아연(Zn) 흡착 시 온도 영향에 관한 연구(I)", 한국지반공학회지, 제 16권, 제 2호, pp.91-101.
2. 정명채(1994), "토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구", Econ. Environ. Geol., Vol. 27, pp. 469-477
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.
5. Barrow, N.J.(1986), "Testing a mechanistic model. II. The effect of time and temperature on the reaction of zinc with a soil", J. of Soil Science, Vol. 37 pp. 277-286
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. Bercket, 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. Clark, M.M.(1996), "Transport modeling for environmental engineers and scientists", John Wiley & Sons.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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
14. 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.
15. Johnson, B.B.(1990), "Effect of pH, temperature, and concentration on the adsorption of cadmium on goethite". ES & T, Vol. 24 pp. 112-118.
16. 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.
17. 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 Arbor Science publishers, Michigan, pp. 91-160.
18. Kuo, S. and Mikkelsen, D.S.(1979). "Zinc adsorption by two alkaline soils", Soil Science, Vol. 128 pp. 274-279.

19. 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.
20. 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
21. 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.
22. 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.
23. Pickering, W F (1981), "Selctive chemical extraction of soil component and ound metal species", *CRC Critical Reviews in analytical chemistry*, Vol. 12(4), pp. 233-266.
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), *Soilscience: Methods and aplications*, Longman Scientific & Technical
29. Salim, I.A.(1994). Modeling the sorption and transport of heavy metals through landfill clay liners. Wayne State Univ. PhD thesis.
30. 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.
31. 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.
32. Stumm, W., Morgan, J.J.(1996), *Aquatic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.
33. 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.
34. Tessier, A., Carignan, B., Dureuil, B. and Rapin, F.(1989), "Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 53, pp. 1511-1522.
35. Weber, W, J, Jr., and DiGiano, F.A.(1996), *Process dynamics in environmental systems*, John Wiley & Sons, Inc.
36. Yanful, E.K., Quigley, R.M., Nesitt, H.W.(1988), "Heavy metal migration at a landfill site, samia, ontario. canada-2: mctal partitioning and geotechnical implications", *Applied Geochemistry*, Vol. 3, pp. 623-629.
37. 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.
38. Yong, R.N. Mohamed, A.M.O., and Warkentin, B.P.(1992), *Principles of contaminant transport in soils*. Elsevier.
39. 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.
40. Yong, R.N., Galvez-Cloutier, R., and Chan, J.(1995). " Partitioning of heavy metals in contaminated sediments: A case study", *Geoenvironment 2000. Geotechnical Special Publication No. 46.*, Edited by Yalcin B. Acar and David E. Daniel, Vol. 1. pp. 28-42

(접수일자 2000. 4. 14)