

pH 변화에 따른 카올리나이트와 유로퓸(Eu)의 흡착에 대한 휴믹산의 영향

한윤이¹ · 신현상^{1*} · 이동석² · 이명호³ · 정의창³

¹서울산업대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과, ²강원대학교 지구환경공학부, ³한국원자력연구원 원자력화학연구부

Effects of Humic Acid on the pH-dependent Sorption of Europium (Eu) to Kaolinite

Yooni-Harn¹ · Hyun-Sang Shin^{1*} · Dong-Seok Rhee² · Myung-Ho Lee³ · Euo-Chang Chung³

¹Department of Environmental Energy Engineering, Seoul National University of Technology

²Division of Environmental and Geosystem Engineering, Kangwon National University

³Nuclear Chemistry, Korea Atomic Energy Research Institute

ABSTRACT

The sorption of europium (Eu (III)) onto kaolinite and the influence of humic acids over a range of pH 3 ~ 11 has been studied by batch adsorption experiment ($V/m = 250 : 1$ mL/g, $C_{Eu(III)} = 1 \times 10^{-5}$ mol/L, $C_{HA} = 5 \sim 50$ mg/L, $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm). The concentrations of HA and Eu(III) in aqueous phase were measured by UV absorbance at 254 nm (e.g., UV_{254}) and ICP-MS after microwave digestion for HA removals, respectively. Results showed that the HA sorption onto kaolinite was decreased with increasing pH and their sorption isotherms fit well with the Langmuir adsorption model (except pH 3). Maximum amount (q_{max}) for the HA sorption at pH 4 to 11 was ranged from 4.73 to 0.47 mg/g. Europium adsorption onto the kaolinite in the absence of HA was typical, showing an increases with pH and a distinct adsorption edge at pH 3 to 5. However in the presence of HA, Eu adsorption to kaolinite was significantly affected. HA was shown to enhance Eu adsorption in the acidic pH range (pH 3 ~ 4) due to the formation of additional binding sites for Eu coming from HA adsorbed onto kaolinite surface, but reduce Eu adsorption in the intermediate and high pH above 6 due to the formation of aqueous Eu-HA complexes. The results on the ternary interaction of kaolinite-Eu-HA are compared with those on the binary system of kaolinite-HA and kaolinite-Eu and adsorption mechanism with pH was discussed.

Key word : Kaolinite, Humic Acid, Eu(III), Sorption, pH

요 약 문

본 연구에서는 pH(3 ~ 11)에 따른 카올리나이트(kaolinite)와 유로퓸(Eu(III))의 흡착에 있어서 휴믹산(HA)이 미치는 영향을 회분식 실험($V/m = 250 : 1$ mL/g, $C_{Eu(III)} = 1 \times 10^{-5}$ mol/L, $C_{HA} = 5 \sim 50$ mg/L, $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm)을 통해 조사하였다. 반응 상등액 중 HA 농도는 254 nm에서의 UV 흡광도(즉, UV_{254}) 분석을 통해 결정하였고, Eu(III) 농도는 마이크로웨이브(microwave)를 통한 전처리 후 ICP-MS를 이용하여 측정하였다. 실험결과, 카올리나이트에 대한 HA의 흡착은 전형적인 Langmuir 흡착 특성(pH 3 제외)을 보였으며, pH가 증가할수록 감소하였다. pH 4 ~ 11에서의 최대 흡착량(q_{max})은 4.73 ~ 0.47 mg/g의 범위이었다. 카올리나이트에 대한 Eu(III) 흡착은 pH 3 ~ 5에서 급격히 증가한 이후 pH 6이상에서 흡착포화(adsorption edge)에 도달하는 전형적인 Eu-광물질 흡착곡선을 보였다. 그러나 HA가 존재하는 경우 pH에 따른 흡착특성에 변화를 보였다. 즉, pH가 낮은 산성영역(pH 3 ~ 4)에서는 카올리나이트에 흡착된 HA에 의한 Eu의 추가 흡착으로 인해 Eu의 흡착율이 상승하나, 중성 및 알칼리 영역(pH > 6)에서는 용존성 EuHA 착물 형성으로 인해 Eu 흡착율이 크게 감소하였다. 이러한 카올리나이트-Eu-HA 삼성분계에서의 흡착실험 결과는 카올리나이트-HA, 카올리나이트-Eu 등의 결과와 비교 해석하였고, pH에 따른 흡착 기작의 차이점을 고찰하였다.

주제어 : 카올리나이트, 휴믹산, 유로퓸(III), 흡착, pH

*Corresponding author : hyuns@snut.ac.kr

원고접수일 : 2009. 6. 9 심사일 : 2009. 6. 15 게재승인일 : 2009. 7. 20

질의 및 토의 : 2009. 10. 31 까지

1. 서 론

토양 및 지하수 환경 중에서의 반감기가 긴 악티나이드(actinide) 및 란탄족(lanthanide) 원소와 환경 매질(즉, 광물질 및 유기물)과의 반응특성 규명은 방사성 폐기물 관리와 처분장에서의 장기간의 안전성 평가에 중요한 기초 자료가 된다(Kim, 2006; Choppin, 2007). 특히, 콜로이드성의 자연 유기물(natural organic matter)과의 착화합(complexation) 반응과 광물질 입자와의 흡착(sorption) 반응은 악티나이드 및 란탄족 원소의 분포와 이동성(mobility) 및 생물학적 이용가능성(bioavailability) 등에 영향을 미치는 주요인자이다(Suffet and Mcknight, 1987; Kim, 1986). 휴믹물질(humic substances)은 동식물의 사체에서 유래하는 고분자성 자연 유기물질로서 토양 및 지하수 중에서 흔히 발견되는 대표적인 유기 콜로이드이다. 휴믹물질은 -COOH, phenolic-OH, alcoholic-OH 및 -NH₂, -SH 등의 작용기를 가진 다전해질성(polyelectrolyte)을 가지며 일반적으로 2~10 meq·g⁻¹의 산도(acidity)를 가진다(Aiken et al., 1985; Stevenson, 1994). 따라서 휴믹물질은 높은 산화상태의 금속이온($\geq 2^+$)에 대해 높은 친화력을 가지고 가용성의 이온교환처럼 행동하는 휴믹 콜로이드(humic colloids)를 형성하며 토양 및 지하수 환경 내에서 여과작용과 수착(sorption)특성에 의존하면서 독성의 중금속 이온의 이동을 더디게 하거나 도와준다(Kim, 1986; Buffle, 1988). 또한 휴믹물질은 환경 중에 존재하는 점토 또는 알루미늄이나 철 산화물 등의 무기 콜로이드 입자와의 표면 흡착 반응을 유발하며, 그 결과로 pH, 이온강도, 농도 등의 매질 조건에 따른 무기 콜로이드의 계면 흡착반응 특성에 변화를 유발한다(Tarchitzky et al., 1993; Schmitzer and Kodama, 1966; Kepelov et al., 2006; Schmeide et al., 2000). 따라서 휴믹물질의 존재에 따른 광물질과의 흡착에 대한 영향 규명은 실제 토양 및 지하수 환경 중에서의 악티나이드와 란탄족 원소의 거동을 보다 정확히 평가하는데 중요한 기초자료가 된다.

본 연구에서는 광물질로서 국내 토양에 흔히 존재하는 카올리나이트(kaolinite, K)를 대상으로 휴믹산(humic acid, HA) 존재 하에서의 카올리나이트에 대한 유로퓸(Eu(III))의 흡착특성을 조사하였다. 우리나라 토양의 경우 카올리나이트와 할로이사이트(halloisite) 등 카올린 광물이 가장 많이 존재하는 점토광물이며, 그 다음으로 일라이트와 수산화층간 질석(HIV)이 많다(황진영 외, 2000). 특히, 카올리나이트는 사면체 구조의 실리카 층과 팔면체 구조의 알루미늄 층을 가진 전형적인 1:1 점토광물로서 미세

한 입자에 의한 넓은 비표면적, 이온교환능력 및 콜로이드 특성 때문에 금속이온과의 반응에서 중요한 역할을 한다(Pruett and Webb, 1993; Brady et al., 1998). 따라서 Eu(III)을 포함하는 U(IV), Cm(III), Pu(III, IV), Am(III) 등의 천연 방사성 핵종과 카올리나이트의 흡착 및 휴믹산 존재에 따른 영향에 대한 다수의 연구가 수행된 바 있으며 이들 논문에서는 pH가 휴믹산 존재 하에서의 카올리나이트에의 금속이온 흡착 및 고액상 분배에 영향을 미치는 주요 인자임을 제시한 바 있다(Křepelov et al., 2006; Tarchitzky et al., 1993; Samadfam et al., 2000; Buda et al., 2008).

본 연구는 이러한 기존 연구결과를 확장하는 것으로서 기존연구에서 부족했던 휴믹산 농도 효과 및 pH에 따른 흡착반응 기작의 차이점 등을 조사하였다. 특히, 흡착반응 기작에 대한 해석을 위하여 카올리나이트-휴믹산(K-HA), 카올리나이트-Eu(K-Eu) 등의 이성분계에서의 pH에 따른 흡착실험 결과를 카올리나이트-휴믹산-Eu의 삼성분계(K-HA-Eu) 반응결과와 비교 해석하였다. 한편, 본 연구에서의 Eu(III)은 란탄족 원소로서 악티나이드(III)와 유사한 이온반경과 물리 화학적 거동 특성을 가진 비방사성 물질이어서 악티나이드(III) 핵종의 유사물(analogue)로서 흔히 사용되는 원소이다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

카올리나이트(KGa-1b)는 미국 점토광물협회(clay minerals society, Colorado, USA)에서 제공하는 표준 점토(source clay)를 구입하여 별도의 전처리 없이 사용하였다. Table 1은 질산 분해 후 그 여액을 ICP-MS(HP 4500/Agilent)로 측정하여 얻은 카올리나이트의 화학조성을 나타낸 것으로, 조성비는 기존 문헌에 보고된 수치와 유사하였다. 문헌에 보고된 KGa-1b의 BET 비표면적과 양이온교환능력(cation exchange capacity)은 각각 11.7 m²/g, 1.83 meq/100 g이며, 입자크기는 58.7% < 2 μm, 32% < 0.5 μm, 영전하점(point of zero charge, pH_{PZC})은 6.0 등이었다.(Pruett and Webb, 1993). 휴믹산(humic acid, HA)시료는 Aldrich사로부터 구입한 HA(Na⁺)(Lot-No. 675-2)를 산·염기 침전법으로 정제(e.g., HA(H⁺))하여 사용하였으며, pH 적정법으로 결정된 HA의 카르복실산(-COOH) 함량은 4.38 ± 0.05 meq/g이었다(신현상 외, 2001). 휴믹산 모용액은((HA) = 1,500 mg/L)은 정제한 HA 75 mg에 0.1 M NaOH 약 2 mL을 첨가하여 완전히 용해한 후, 총 용

Table 1. Abundance of selected compounds in kaolinite KGa-1b

Compounds	This work [wt %]	Literature* [wt %]
Al ₂ O ₃	41.91	39.1
SiO ₂	48.87	45.2
TiO ₂	2.09	1.64
K ₂ O	0.06	0.02
CaO	0.08	0.02
Fe ₂ O ₃	0.37	0.21

*Pruett and Webb (1993)

액양이 50 mL이 되도록 탈염수(mili-Q water)에 채우고 pH는 6으로 조절하였다. Eu(III) 모용액은 Eu(ClO₄)₃ (Aldrich Co.)를 탈염수로 희석하여 1×10^{-3} M의 농도로 조제하였고, 이온강도는 NaClO₄x를 사용하여 0.01 M 및 0.1 M 농도로 조절하였다.

2.2. 흡착 실험

흡착실험은 상온(298 K)과 공기 중(P_{CO2} = 10^{-3.5} atm)에서 회분식(batch test)으로 수행하였다. 카올리나이트 분산질(4.0 g/L)은 테플론재질의 원심분리관(Oak Ridge Centrifuge tube, Nalgene, 50 mL)에 카올리나이트 120 mg을 첨가하고 0.01 M 또는 0.1 M NaClO₄ 용액 30 mL을 첨가하여 제조하였으며, 수평 회전교반기(FINEPCR®, AG)에서 10 rpm 속도로 72시간 교반하여 pre-conditioning하였다. HA 존재 하에서의 pH 변화에 따른 카올리나이트에 대한 Eu(III) 흡착실험(즉 Eu-K-HA 삼성분계 반응) 용액은 앞서 준비한 카올리나이트 분산 용액에 Eu(III)과 HA 모용액을 첨가하여 각각의 초기 농도가 1×10^{-5} M(Eu(III)) 및 10 mg/L, 50 mg/L(HA)이 되도록 조제한 후 미량의 HClO₄ 또는 NaOH를 첨가함으로써 각 반응용액의 pH를 3~11로 조절하였다.

HA가 존재하지 않는 조건에서의 카올리나이트와 Eu(III) 흡착실험 용액(Eu-K 이성분계) 및 카올리나이트와 HA와의 흡착실험 용액(K-HA 이성분계)은 비교를 위해 각 pH 영역별로 동일조건([Eu(III)] 1×10^{-5} M, 카올리나이트 4 g/L, 이온강도 0.1 M NaClO₄)에서 조제하였다. 특히, 카올리나이트와 HA와의 흡착실험은 HA 농도에 따른 pH 영향을 조사하기 위하여 앞서 준비한 카올리나이트 분산 용액에 HA 농도를 5, 10, 20 및 50 mg/L 등으로 첨가하여 조제하였다. 모든 반응용액은 평형에 앞서 pH를 재조정된 후, 충분한 흡착평형을 위해 20에서 약 60시간 동안 회전교반기(FINEPCR®, AG)에서 교반하였다. 예비 실험 결과, Eu-K-HA 삼성분계에서의 Eu 흡착은 초기 30분 내에 빠르게 이루어지며 20시간 이후부터 일정해지

는 경향성을 확인하였다. 평형 교반 후 각 반응용액에 대한 최종 pH를 측정하였으며, 그 결과 초기 pH와 ± 0.2 범위 내에서 큰 변화는 관찰되지 않았다. 한편, 반응 용액은 원심분리기(4,000 rpm, 30 min)를 사용하여 침전층과 상등액으로 분리하였으며, 분석용액은 상등액을 폴리프로필렌 재질의 0.45 μ m disk-type 실린지 필터(Watman., Co)를 사용하여 여과하였다.

2.3. 분석 방법

상등액에 잔류하는 HA 농도(mg/L)는 UV-Vis. 분광기(shimadzu, PC1601)를 사용하여 254 nm에서의 흡광도(UV₂₅₄)를 측정하여 결정하였다. HA 10 ppm 용액을 대상으로 pH 3~11영역에서의 UV₂₅₄ 흡광도 변화를 조사한 결과 흡광도 값은 0.403 ± 0.014 , 상대표준편차(RSD) 3.51%로서 pH 영역에 따른 HA의 흡광도 변화는 미미하였다. 한편, 기존 문헌의 휴믹물질 농도 측정을 위해 사용한 465 nm에서의 흡광도 값(UV₄₆₅)은 pH 3~11영역에서 13.8%로 높은 RSD 값을 나타내 본 연구에서의 UV₂₅₄가 휴믹물질의 농도결정에 보다 적절한 파장임을 알 수 있었다(Li and Dai, 2006). 본 실험에서의 HA 농도 1~50 mg/L와 UV₂₅₄와의 상관성을 조사한 결과 결정계수(r^2) 0.999의 양호한 검정곡선($y = 0.0412x - 0.0081$)을 얻었고, 이 상관식을 이용하여 HA 농도를 결정하였다. UV 측정은 동일 시료에 대하여 2회 반복 측정하였으며, 결과 값은 이들의 평균값으로 제시하였다. HA가 포함된 또 다른 배치의 상등액은 일정량의 HNO₃를 첨가하고(시료 10 mL + HNO₃ 5 mL) 마이크로웨이브(MARS 5)를 사용하여 1200W, 210°C에서 10분간 휴믹산을 분해(digestion)하였으며 잔류 용액에 존재하는 Eu(III) 농도는 ICP-MS(HP 4500/Agilent)를 이용하여 결정하였다. 용액의 pH는 Orion사의 410 모델을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HA와 카올리나이트와의 흡착반응

Fig. 1은 pH 및 HA 농도에 따른 카올리나이트에 대한 HA 흡착률(%)을 조사한 결과를 나타낸 것이다. 전체적으로 HA의 흡착률은 pH가 증가할수록 그리고 HA의 농도가 증가할수록 감소하는 경향성을 보였다. 즉, HA 5 ppm에서는 pH 3~4에서 약 97%의 흡착률을 보였고 pH 8~11영역에서 83%에서 8%로 급격히 감소하였으며, HA 50 ppm에서는 pH 4에서의 42% 흡착률을 보였고 pH > 5에서 완만히 감소하여 pH 11에서는 0.1% 이하의 흡착

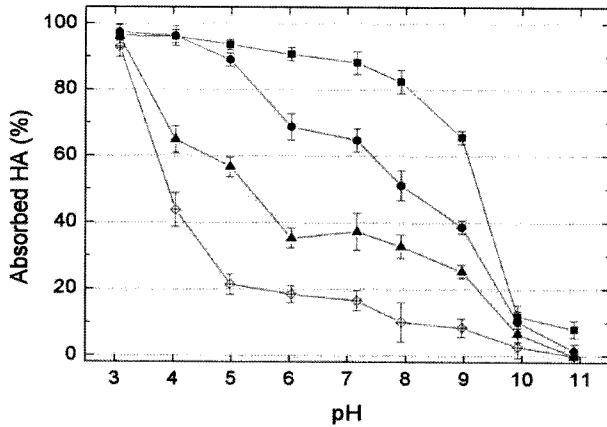


Fig. 1. Sorption of HA onto kaolinite as a function of pH and HA concentration in 0.1 N NaClO₄ solution. ($P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm. $V/m = 250 : 1$ mL/g, ■: $C_{HA(initial)} = 5$ mg/L, ●: $C_{HA(initial)} = 10$ mg/L, ▲: $C_{HA(initial)} = 20$ mg/L, ◇: $C_{HA(initial)} = 50$ mg/L).

를 나타냈다. pH 증가에 따른 흡착률 감소는 점토광물에 대한 유기산 흡착에서 흔히 나타나는 결과로서 HA의 카르복실기(HA-COOH)와 카올리나이트 표면 및 기존에 흡착된 HA 분자와의 정전기적 반발(electrostatic repulsion)에 기인한 것으로 판단된다 (Fairhurst, et al., 1995a; Křepelov ě et al., 2006; Sutheimer et al., 1966). Fairhurst 등(1995a, 1995b)은 제타전위 측정을 통해 휴믹산은 pH 3~11 영역에서 음(-)의 표면전하를 가지며 카올리나이트는 휴믹산에 의해 흡착되면서 영전하점(즉, $pH_{PZC} = 6$) 이하에서도 음(-)의 표면전하를 가짐을 밝힌 바 있다. 따라서 pH 증가에 따른 흡착량 감소는 HA 분자 내 카르복실기($pK_a = 4 \sim 5$)의 해리(HA-COO⁻)로 인한 휴믹산 자체의 용존성 증가 및 카올리나이트 표면의 음(-) 전하 증가에 따른 상호 반발력 증가하였기 때문임을 알 수 있다. 한편, 이러한 pH에 따른 흡착률의 감소는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 HA 농도가 증가할수록 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 본 실험조건($V/m = 250 : 1$ mL/g, 0.1 M NaClO₄)에서 HA 농도 5, 10, 20 및 50 ppm 첨가 시 50%의 흡착률을 보인 pH 영역은 각각 pH 9.2, 8.0, 5.4 및 4.0로 HA 농도가 증가할수록 낮은 pH 영역으로 이동하였다. 이러한 결과는 높은 HA 농도로 인해 카올리나이트 흡착자리가 빠르게 포화되면서(e.g., site-limiting effect) 이미 흡착된 HA와 용액에 잔류하는 HA와의 정전기적 반발(즉, 흡착 차단 효과, blocking effect)이 상대적으로 낮은 pH 영역에서부터 발생하였기 때문으로 해석된다.

흔히, 점토표면에의 휴믹산 흡착은 점토 표면의 -OH 작용기(즉, ≡S-OH⁺ 또는 ≡S-OH)와 HA 분자와의 표면 착물화(surface complexation) 반응 및 정전기적 인력

(van der Waals force)이 가장 주요한 반응기작으로 알려져지며(Murphy et al., 1990), 특히 산성영역에서는 HA 분자 구조특성에 기인한 소수성(hydrophobic) 효과가 흡착에 영향을 미치는 중요한 인자로 보고된다(Meier et al., 1999; Hur and Chloutman, 2004). 본 연구에서의 pH에 따른 흡착률 결과를 토대로 각 pH 영역별 주요 흡착기작을 해석하면, pH ≤ 5의 산성영역에서의 높은 흡착률(HA 5, 10 ppm, > 90%)은 HA와 카올리나이트와의 정전기적 인력 및 HA분자의 소수성(hydrophobic) 효과에 기인한 것으로 평가된다. 즉, 카올리나이트는 영전하점 이하(e.g., $pH_{PZC} < 6$)에서 정(+)의 표면전하(즉, ≡S-OH⁺ 표면자리)를 갖는 반면, HA는 음(-)의 표면전하를 가지므로 상호간에 정전기적 인력이 크게 작용하게 된다. 특히 pH가 낮은 산성용액일수록 높은 흡착률을 보이는 이유는 HA 분자의 카르복실기가 양성자화(HA-COOH⁺) 되면서 분자 구조가 선형(open)에서 코일(coil) 형태로의 변환(conformational change)되고(Murphy et al., 1994), 이로 인해 분자의 소수성 성질이 강해지면서 카올리나이트와 HA 흡착에 대한 소수성 효과의 증가 뿐 만 아니라 이미 흡착된 HA와의 소수성 결합이 증가하기 때문으로 해석된다. Ochs 등(1994)은 소수성을 지닌 수은표면과 휴믹산과의 흡착실험을 통해 점토광물 표면과 휴믹산의 표면착물 반응(i.e., 리간드 교환(ligand-exchange)반응)이 HA 분자의 소수성 효과에 의해 증진될 수 있음을 제안하였다. 또한 Aimm 등(2008)은 XAD 레진 분리를 통해 분획한 휴믹 분자를 대상으로 한 카올리나이트와의 흡착특성 조사 연구를 통해 휴믹 분자의 소수성이 증가할수록 표면 흡착률이 증가하는 경향이 있음을 밝혔다.

한편, 카올리나이트의 영전하점 이상($pH_{PZC} > 6$)인 중성 및 알칼리성 영역(pH 6~9)에서는 카올리나이트 표면이 음(-)의 전하를 띠면서 HA 분자와의 반발력이 존재함에도 불구하고 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 상당한 흡착률을 보임을 알 수 있다. 중성 및 알칼리성 영역에서의 HA 5 ppm의 흡착률은 70~90%이었으며, HA 50 ppm에서도 10~20%의 흡착률을 유지하였다. 이러한 결과는 앞서 설명한 흡착반응 기작이외에 카올리나이트 표면자리와 HA 분자의 산성작용기(HA-COO⁻ 등)와 다음에 제시한 식(1) 및 식(2)와 같은 리간드 교환(ligand-exchange) 반응 등의 site-specific 결합반응에 기인한 것으로 해석된다(Li and Dia, 2006; Samadfam et al., 2000; Křepelov ě et al., 2006). 유사한 결과로서 Fairhurst 등(1999a, 1999b)은 다양한 무기콜로이드(알루미나, 실리카, 철산화물, 망간산화물 등)를 대상으로 한 휴믹산 흡착실험을 통해 모

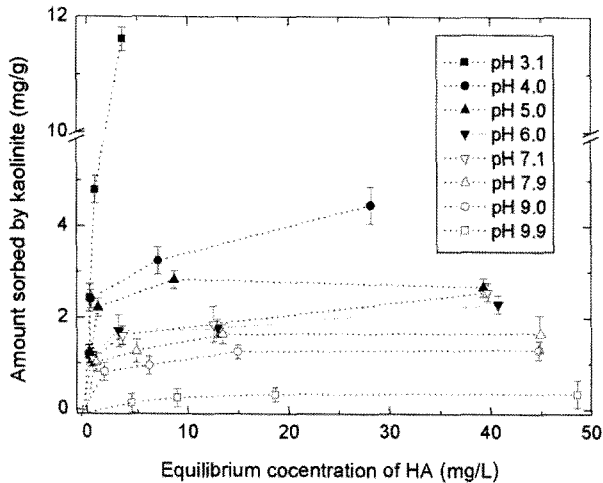
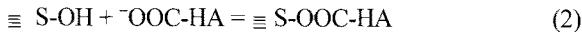
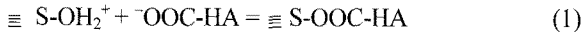


Fig. 2. Adsorption isotherms of HA onto kaolinite at different pH (same experiment as Fig. 1).

은 광물질에서 영전하점(pH_{PZC}) 이상에서 높은 흡착물을 관찰하였으며, 이는 리간드-교환 반응에 의한 것임을 제안한 바 있다. 한편, Fig. 1에서 나타난 pH 6~9에서 관찰된 pH 증가에 따른 HA 흡착률 감소는 HA와 결합할 수 있는 카올리나이트 표면자리(즉, ≡S-OH)가 pH가 증가하면서 탈양성자화되고, 이로 인한 HA분자와의 리간드-교환 반응이 감소하였기 때문으로 해석된다.



pH에 따른 카올리나이트와 HA의 흡착특성을 보다 정량적으로 제시하기 위하여 각 pH 영역별로 HA 흡착량 (q , mg/g)과 용액에 잔류하는 HA 농도($C_{eq(HA)}$, mg/L)의 관계를 도식화하였고, 그 결과는 Fig. 2에 제시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 pH 3을 제외하고는 수용액 중 HA 농도가 증가하면서 흡착량이 증가하다가 일정해지는 전형적인 Langmuir 흡착 특성을 보였다(Aimin et al., 2008; Brady et al., 1998). 따라서 본 연구에서의 각 pH 영역별 실험결과를 다음의 Langmuir 등온식에 적용하여 해석하였고, 그 결과는 Table 2에 제시하였다. 카올리나이트에 대한 HA의 흡착은 pH 3을 제외하고 전체적으로 결정계수(R^2) 0.86~0.98의 범위에서 Langmuir 등온식을 따름을 알 수 있었다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

여기서, q_e 는 평형상태에서 흡착제 단위 질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)이며, C_e 는 평형상태에서의 용액 중 흡

Table 2. Langmuir isotherm fitting parameters at different pH

pH	q_m (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
3.1	40.4 (138.8) ^a	0.187 (0.355)	0.639 ^b
4.0	4.73 (1.55)	1.888 (0.403)	0.916
5.0	2.94 (0.20)	2.116 (0.182)	0.986
6.0	2.00 (0.16)	2.796 (0.419)	0.922
7.1	1.89 (0.24)	1.820 (0.300)	0.895
7.9	1.59 (0.12)	2.010 (0.277)	0.877
9.0	1.27 (0.11)	1.008 (0.281)	0.865
9.9	0.47 (0.08)	0.109 (0.016)	0.958

^aNumbers in parentheses are standard error with 95% confidence level

^b R^2 is the determination coefficient

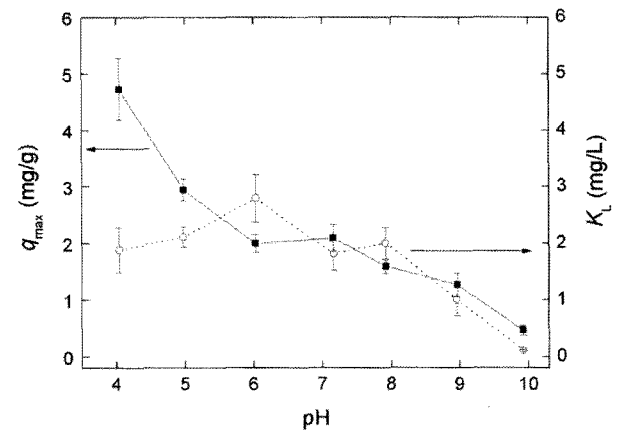


Fig. 3. Influence of pH on the Langmuir isotherm parameters. (q_{max} , K_L).

착질 농도(mg/L), q_m 은 평형상태에서 흡착제 단위 질량당 흡착된 최대 흡착질의 양(mg/g), K_L 은 Langmuir 상수(g/mg)이다. 한편, pH 3에서는 낮은 결정계수($R^2 = 0.639$)와 최대 흡착질의 양(q_m) 값에서 매우 높은 표준오차를 보였으며, 이로부터 pH 3에서의 카올리나이트에 대한 HA 흡착은 Langmuir 흡착을 따르지 않음을 알 수 있다. 이는 문헌의 결과와도 일치하는 것으로서 (Fairhurst et al., 1995; Křepelov ě et al., 2007) pH 3의 강한 산성조건에서는 HA 분자의 부분적인 침전 및 다층 흡착 (multiple sorption)에 의한 것으로 평가되며, 앞서 Fig. 1에서의 HA에 농도에 관계없이 pH 3에서 95% 이상의 높은 흡착률을 보인 이유가 된다. pH에 따른 Langmuir 흡착의 차이점을 조사하기 위하여 pH 영역별 최대 흡착량 및 흡착상수(K_L , L/g) 값을 도식화하였고, 그 결과는 Fig. 3에 제시하였다. HA의 최대 흡착량(q_m)은 그림에서 볼 수 있듯이 카올리나이트 영전하점(pH_{PZC} = 6)을 중심으로 pH 4~6 영역에서 4.73에서 2.00 mg/g로 급격한 감

소를 나타냈으며 이 후 중성 및 알칼리성 영역(pH 6 ~ 10)에서 완만한 감소를 보였다. 반면 흡착상수(K_L)은 pH 4~8 영역에서(pH 6 제외) 1.96 ± 0.20 L/g의 범위에서 유사하였다.

영전하점을 중심으로 한 산성영역(pH < 6)에서의 상대적으로 높은 최대 흡착량 값은 카올리나이트와 HA 분자 사이에 표면 착물 반응 보다는 정전기적 인력과 소수성 효과에 기인한 것으로서 앞선 반응기작 해석 결과를 뒷받침한다. 특히, 낮은 pH 영역으로 갈수록 최대 흡착률이 급격히 증가한 것은 문헌에 제시된 바와 같이 카올리나이트에 흡착된 HA 분자(e.g., bound-HA)와의 수중 HA 분자(e.g., non-bound HA)사이의 소수성 흡착의 증가에 기인한다 (Fairhurst et al., 1995b). Amin 등(2008)은 휴믹산 분자의 산성작용기가 낮은 pH에서 양성자화 되면서 분자의 소수성이 증가하며, 표면착물화 반응이 우세하지 않은 조건에서는 소수성 흡착이 중요한 반응기작으로 작용함을 제시하였다. 한편, pH 7에서 얻은 최대 흡착량 값(1.89 mg/g)은 Hur와 Schlautman(2003) 등이 Aldrich HA와 카올리나이트를 대상으로 얻은 흡착량 값(1.63 mg/g)과도 오차 범위 내에서 유사하였다. 이상의 결과로부터 카올리나이트에 대한 HA의 흡착은 pH와 HA 농도에 영향을 받으며, 카올리나이트 영전하점 이하에서는 정전기적 인력과 소수성 흡착이 우세한 반응 기작인 반면 영전하점 이상의 중성 및 알칼리성 영역에서는 표면착물 반응이 우세하게 작용하고 있음을 알 수 있다. 이러한 HA와 카올리나이트에 대한 pH 영역별 흡착특성 자료는 삼성분계 반응에서의 pH에 따른 금속이온의 흡착특성을 해석하는데 유용한 기초자료가 된다.

3.2. Eu(III)과 카올리나이트와의 흡착반응

Fig. 4는 HA이 존재하지 않는 용액에서의 pH에 따른 카올리나이트와 Eu(III) 흡착 실험결과를 나타낸 것이다. Eu 흡착에 있어서 pH에 따른 Eu 침전물(precipitates) 형성에 의한 영향을 조사하기 위하여 순수한 Eu(III)용액(1×10^{-5} M, in 0.1 M NaClO₄)에 대한 pH 변화 실험을 수행하였고, 그 결과는 Fig. 4에 함께 제시하였다. 카올리나이트에 대한 Eu(III)의 흡착은 pH 3~5영역에서 급격히 증가하였으며(흡착률 42% → 95%), pH 6 이상부터는 대부분(> 99%)의 Eu가 용액상으로 부터 제거되었다. 반면, 카올리나이트를 첨가하지 않은 Eu(III) 만 존재하는 경우 pH < 6에서의 Eu 침전물 형성은 10% 미만이었으나 pH 6~9 영역에서 급격히 증가하여 pH 9의 강알칼리 환경에서는 약 97%의 침전물 형성을 보였으며, pH 10에서는

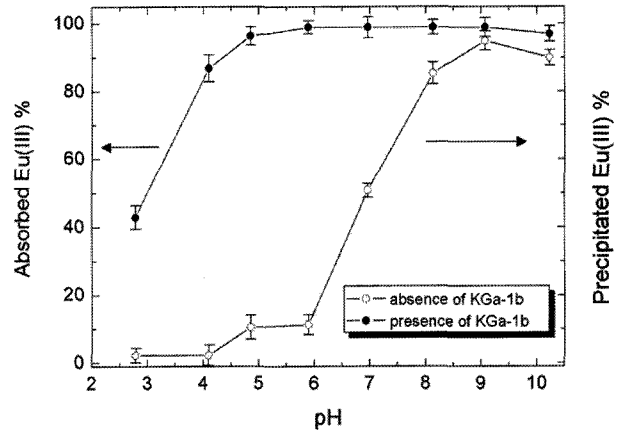


Fig. 4. Eu(III) sorption onto kaolinite as a function of pH in 0.01 M NaClO₄ solution ($P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm, $V/m = 250 : 1$ mL/g, $C_{Eu(III)} = 1 \times 10^{-5}$ mol/L).

91%로 다시 감소하는 경향성을 보였다. 이러한 pH에 따른 Eu의 침전량 분포는 본 실험과 유사한 조건(1×10^{-6} M Eu(III), 0.01 M NaClO₄, $10^{-3.5}$ atm P_{CO_2})에서 MINTEQA2 code를 통해 제시한 문헌상의 Eu의 화학종 분포와도 일치한다(Kang and Hahn, 2004). 문헌에 따르면 pH < 6에서의 주요 화학종은 Eu^{3+} 이며 pH 7~9영역에서는 주로 $Eu(OH)CO_3(s)$ 형태의 침전물(precipitates)로 존재하나, pH > 9에서는 $EuOH(CO_3)_2^{2-}$ 화학종이 생성되면서 $Eu(OH)CO_3(s)$ 와 유사한 농도로 분포한다. 따라서 Fig. 4에서 관찰된 pH 3~5영역에서의 pH 증가에 따른 카올리나이트에 대한 Eu의 흡착을 증가는 카올리나이트 표면자리의 수산기(S-OH)와 Eu^{3+} 과의 식(4)과 같은 이온 교환 반응에 기인한 강한 표면 착화합물 형성(surface site complexes)에 기인함을 알 수 있다 (Xianke et al., 2000). Ma와 Eggleton(1999) 및 Patrick 등(1998)은 카올리나이트의 이온-교환 자리에 해당하는 영구전하(permanent charge)는 카올리나이트의 CEC(meq/100 g) 값의 약 5% 이하로서 대부분의 반응 자리는 gibbsite와 silica에서 유래하는 결정 표면의 aluimino(AlOH)와 silanol(SiOH)이며, 이러한 반응자리가 pH 증가에 따라 탈 양성자화(deprotonation)되면서 금속이온과의 표면착물화 반응을 유발함을 보고하였다. 한편, pH > 6 영역에서의 높은 Eu 제거율(> 99%)은 다음의 식 (5) 및 식 (6)와 같이 Eu 수화물(e.g., $Eu(OH)CO_3(s)$)생성에 따른 침전과 흡착이 동시에 기여하고 있는 것으로 평가된다. 여기서 식 (5)는 표면 흡착과 수화반응이 동시에 발생한 반응의 예이며 식 (6)는 흡착에 이은 수화반응의 예를 나타낸 것이다 (Xianke et al., 2000). 이와 유사한 결과로서 Kang 등(2004)은 카올리나이트 1.0g/L와 Eu(III) 초기 농도

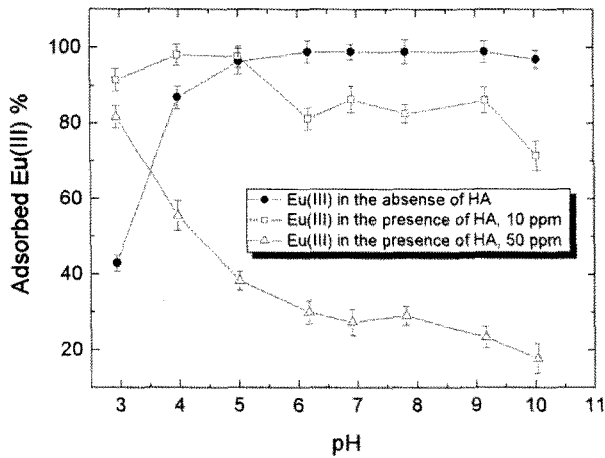
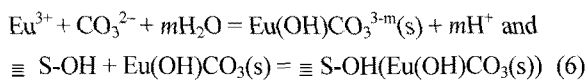
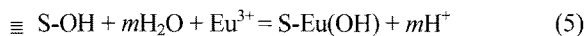
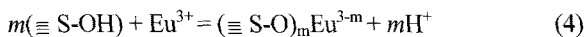


Fig. 5. The sorption of Eu(III) onto kaolinite in the presence and absence of HA ($I=0.01$ M NaClO₄, $P_{CO_2}=10^{-3.5}$ atm, $V/m=250:1$ mL/g, $C_{Eu(III)}=1 \times 10^{-5}$ mol/L, ●: in the absence of HA; □: in the presence of HA, $C_{HA(initial)}=10$ mg/L, △: in the presence of HA, $C_{HA(initial)}=50$ mg/L).

1×10^{-4} M, 1×10^{-6} M의 조건에서 각각 pH 5와 pH 7 이상에서 99.9% 이상의 Eu가 용액상에서 제거됨을 보고한 바 있다.

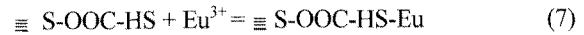


3.3. HA 존재 하에서의 Eu(III)와 카올리나이트와의 흡착 반응 해석

Fig. 5는 HA 존재 하에서의 pH에 따른 카올리나이트와 Eu(III) 흡착 실험결과로서 비교를 위하여 HA가 존재하지 않는 용액에서의 흡착실험결과(Fig. 4 참고)와 함께 제시하였다. 전체적으로 HA가 존재할 경우 산성영역(pH 3~4)에서는 Eu의 흡착률이 증가하였으며, 중성 및 알칼리성 영역에서는 Eu 흡착율이 감소하였다. 또한 pH 영역에 따른 이러한 흡착률 증감 경향성은 HA의 농도에 따라 다르게 나타났다. 즉, pH 3에서 HA 10 ppm과 50 ppm 존재 하에서의 Eu 흡착률은 각각 91.5%, 81.7%로서, HA이 존재하지 않은 경우(43.0%)에 비교해 각각 2.1배, 1.9배의 흡착률 증가를 나타냈다. 특히, HA 10 ppm 조건에서는 pH 4 영역에서도 HA가 존재하지 않은 경우에 비교해 약 1.2배의 흡착률 증가를 보였다(98.2% vs 83.0%).

이러한 산성영역(pH 3 또는 4)에서의 Eu 흡착률 증가는 식 (7)과 같이 카올리나이트 표면에 흡착된 HA 분자

의 카복실기(-COOH)와 Eu^{3+} 와의 착화합물 형성에 기인한 것으로 해석된다.



산성영역에서의 카올리나이트에 대한 HA 흡착은 앞서 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 HA 10 ppm에서는 97.3%(pH 3), 96.3%(pH 4), HA 50 ppm에서는 92.9%(pH 3)으로 높은 흡착률을 보였다. 이러한 결과는 순수한 카올리나이트에 비해 HA 분자의 산성작용기에 기인한 표면 흡착 자리(식 (7))의 증가이외에도, 카올리나이트와 HA 사이의 Eu^{3+} 결합(즉, $\equiv S-O-Eu-HA$ 의 ternary 표면착물 형성)을 통해서도 Eu의 흡착률을 증가시키는 것으로 알려진다(Křepelov ě et al., 2006; Li and Dai, 2006). 흔히 산성조건에서는 점토광물에 흡착된 휴믹물질이 수용액 상의 휴믹물질에 비교해 더 강한 금속착물을 형성하는 것으로 보고되며(Tipping et al., 1983; Laxen et al., 1985), 이는 수중 금속이온의 흡착률 증가에 기여한다. 산성영역에서의 Eu의 흡착률 증가에 대한 또 다른 요인으로는 앞서 카올리나이트-HA 흡착실험 결과의 해석에서 제시한 바와 같이 카올리나이트의 표면전하가 흡착된 HA 분자에 의해 양전하(+)에서 음전하(-) 상태로 변함으로서 카올리나이트와 Eu^{3+} 와의 정전기적 인력이 증가하였기 때문이다. Fairhurst와 Warwick(1998)은 휴믹산 존재 하에서의 pH 변화에 따른 점토광물의 표면전하(zeta potential) 변화 특성 분석을 통해 점토광물은 등전점(iso-electric points) 이하의 pH 영역에서도 휴믹산 흡착에 의해 음(-)의 표면전하를 띠는 바 있다.

한편, pH 6(HA 10 ppm) 또는 pH 4(HA 50 ppm) 부터는 HA 존재에 따라 Eu의 흡착률이 감소하였다. 이러한 Eu의 흡착률 감소는 pH 증가에 따른 HA 분자와 Eu(III)과의 강한 착화합물(e.g., EuHA) 형성과 HA 분자의 카복실기산(HA-COO⁻)과 카올리나이트 표면((-)전하 증가)과의 정전기적 반발이 증가하면서 용액 중에 EuHA의 착물 형태로 존재하는 것이 안정하기 때문이다. Fairhurst 등(1995)은 휴믹산(10 mg/L) 점토광물(0.1~5 g/L), Eu(III) (1×10^{-9} M) 존재 하에서의 MINTEQA2 화학종 분포 계산을 통해 용존성의 EuHA 착물이 pH 4~8 영역에서의 주요 Eu 화학종을 제시한 바 있으며, Maes 등(1991)은 EuHA 착물의 안정도 상수(log β)가 pH 6과 pH 9에서 각각 7.3~8.0, 13.2~14.0로 pH가 증가할수록 높아짐을 밝힌 바 있다. 따라서 pH 4 또는 6 이상에서의 pH 증가에 따른 Eu 흡착률의 감소는 앞서 카올리나이트-HA 흡착실험결과(Fig. 1)에서 볼 수 있듯이 pH 증가에 따라

HA의 흡착량이 급격히 감소하면서, 상대적으로 용액 중에 풍부해진 HA가 Eu(III)과 강한 용존성의 착물을 형성하였기 때문임을 알 수 있다. 유사한 결과로서 Fairhurst와 Warwick(1998)은 순수한 goethite와 비교해 낮은 pH 영역에서는 Eu(III)의 흡착량 상승이 있으나, pH > 5 이상에서는 HA와 CO₂의 존재로 인해 흡착량이 감소하며, 감소량은 HA의 농도가 증가할수록 증가함을 보고한 바 있다. 본 실험결과는 Eu(III)와 유사한 Am(III), Cm(III) 등의 악티나이드 핵종을 대상으로 문헌에 보고된 Ac(III)-카올리나이트-휴믹산 삼성분계 반응에서의 pH에 따른 흡착특성 경향과도 일치한다 (Takahashi et al., 1998; Samadfam et al., 2000; Křepelov ě, 2007).

한편, 본 실험에서 사용한 HA의 경우 pH 적정법으로 결정된 양성자교환용량(proton exchange capacity, PEC)이 4.38 meq/g이고(신현상 등, 2001m), Eu는 +3가이므로, HA 10 ppm의 농도(mol/L)는 1.46×10^{-5} M(e.g., 10 mg/L HA \times 4.38 meq/g PEC \times 1 mol/3 eq)에 해당한다. 따라서 HA 10 ppm은 1.0×10^{-5} M Eu(III)에 비하여 높은 농도임에도 불구하고 HA가 존재하지 않을 경우와 비교한 pH 6~9에서의 흡착량 감소는 약 20% 수준이었다. 그러나 HA 50 ppm(7.3×10^{-5} M)에서는 pH 6~9에서 약 75%의 높은 흡착량 감소를 보였다. 이러한 결과는 낮은 HA 농도(10ppm) 조건에서의 Eu(III)은 HA와의 착화합물 형성반응과 침전반응이 경쟁하면서 다음 식 (8)과 같은 Eu(OH)CO₃(s) 형태의 침전물(precipitates) 생성이 우세한 반면 높은 HA 농도(50 ppm)에서는 풍부한 HA 분자의 반응자리(HA-COO⁻)에 의한 질량작용 효과(mass action effect)에 의해 식(9)과 같은 용존성 착물 생성 반응이 우세해졌기 때문으로 평가된다. 문헌에 따르면, pH 6~9에서의 EuHA 착물의 안정도 상수(log β)는 7.3~8.0, Eu(OH)CO₃(s)의 안정도 상수는 7.8로 유사함을 알 수 있다(Baik 등, 2004; Maes 등, 1991).



이상의 HA 존재 하에서의 pH에 따른 Eu 흡착량의 변화 결과는 앞서 Fig. 1에서 제시한 HA 농도별(10, 50 ppm) 카올리나이트에의 HA 흡착량 변화 양상과 일치하는 것으로서 HA가 카올리나이트와의 표면 흡착을 통해 Eu(III)의 흡착반응에 크게 영향을 미치고 있음을 입증한다. HA의 존재 하에서의 Eu의 흡착은 궁극적으로 Eu(III) 자체의 화학종 분포와 점토광물의 반응자리 특성 뿐 만 아니라 점토광물에 흡착된 HA 분자에 의한 고체

상 표면 반응자리(흡착 HA)와 수용액상에 잔류하는 용존성 HA(비-흡착 HA)와의 경쟁반응에 의해 설명 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 카올리나이트의 Eu(III) 흡착에 대한 HA의 영향을 회분식 실험을 통해 조사하였고, Eu(III)의 흡착은 용액의 pH이외에도 HA의 존재에 따라 크게 영향을 받으며, 그 영향은 HA의 존재함량 및 pH 영역별로 다르게 나타남을 확인하였다. 본 연구를 통해 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 카올리나이트에 대한 HA 흡착은 pH가 증가할수록 감소하였으며, HA 농도가 증가할수록 감소율이 높았다. 흡착반응은 카올리나이트의 영전하점(pH_{PZC} = 6)을 중심으로 산성영역(pH ≤ 5)에서는 HA와 카올리나이트와의 정전기적 인력과 HA 분자의 소수성(hydrophobic) 흡착이 주로 관여하는 반면 중성 및 알칼리성 영역(pH 6~9)에서는 표면 착물반응이 주요 반응 기작임을 알 수 있었다. pH 영역별(4~11) 카올리나이트에 대한 HA의 흡착은 전형적인 Langmuir 흡착 특성(pH 3 제외)을 보였으며, 최대 흡착량(q_{max})은 4.73에서 0.47 mg/g까지 pH 증가에 따라 감소하였다.

(2) HA가 존재하지 않는 경우 카올리나이트에 대한 Eu(III)의 흡착은 산성 및 중성부근 pH 까지 급격히 증가하다가 이 후 흡착포화(adsorption edge)에 도달하는 전형적인 광물질-Eu 흡착곡선 특징을 보였다. Eu(III) 흡착은 pH 3~5영역에서 카올리나이트 표면의 수산기(≡S-OH)와 Eu³⁺과의 이온교환 반응을 통해 급격히 증가하며(흡착률 42% → 95%), pH 6 이상부터는 Eu 수화물(e.g., Eu(OH)CO₃(s))생성에 따른 침전과 흡착반응을 통해 대부분(>99%)의 Eu가 용액상으로 부터 제거되었다.

(3) HA가 존재할 경우 카올리나이트에 대한 Eu(III)의 흡착률(%)은 HA가 존재하지 않는 경우와 비교해 산성영역(pH 3 또는 4)에서는 상승한 반면 중성 및 알칼리 영역(pH > 5)에서는 감소하였다. 이러한 Eu의 흡착을 증가 또는 감소는 각 pH 영역에서 나타나는 (i) 카올리나이트와 HA의 흡착, (ii) Eu과 HA와의 착화합물 형성 및 (iii) 카올리나이트에 흡착된 HA와 수용액상에 잔류하는 용존성 HA(비-흡착 HA)와의 경쟁반응 등에 의해 결정됨을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 휴믹산의 존재는 점토 광물의 표면 코팅 및 금속이온과의 착화합물 형성을 통해 점토광물과

금속이온의 표면 반응특성에 변화를 유발함을 확인하였으며, 이로부터 실제 토양 및 지하수 환경에서의 중금속 및 악티나이드의 화학종 분포와 거동에 대한 보다 정확한 해석을 위해서는 주요 흡착매질인 무기 콜로이드 뿐 만 아니라 비록 미량일지라도 휴믹산과 같은 자연유기물을 포함하는 광물질-금속이온-자연유기물의 삼성분계 반응에 대한 해석이 강조되어야 함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- 신현상, 이동석, 강기훈, 2001, 분자량별 분류에 따른 휴믹산의 구조적 특성 및 Eu(III)과의 착물반응 특성 비교에 대한 연구, 분 석과학회지, **14**(2), 159-166.
- 황진영, 장명익, 김준식, 조원모, 안병석, 강수원, 2000, 우리나라 황토(풍화토)의 구성광물 및 화학성분, 한국광물학회지, **13**(3), 147-163.
- Aiken, G.R., Mcknight, D.M., Wershaw, R.L., and MacCarthy, P., 1985, *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*, Wiley and Sons, New York, U.S.A., 15-20.
- Aimin, L., Minhuan, X.U., Wenhui, L., Xuejun, W., and Jingyu, D., 2008, Adsorption characteristics of fulvic acid fractions onto kaolinite, *J. Environ. Sci.*, **20**, 528-535.
- Baik, M.H., Cho, W.J., and Hahn, P.S., 2004, Effects of speciation and carbonate on the sorption of Eu(III) onto granite, *Environ. Eng. Res.*, **9**(4), 160-167.
- Brady, P.V., Cygan, R.T., and Nagy, K.L., 1998, Surface charge and metal sorption to kaolinite. In: *Adsorption of metals by geomedial: variables, mechanisms, and model applications* (Jenne, E. A., eds.). Academic Press, San Diego, 371-382.
- Buda, R., Banik, N.L., Kratz, J.V., and Trautmann, N., 2008, Studies of the ternary systems humic substances - kaolinite - Pu(III) and Pu(IV), *Radiochim. Acta*, **96**, 657-665.
- Buffle, J., 1998, *Complexation reactions in aquatic systems*, Ellis Horwood Limited, New York.
- Choppin, G.R., 2007, Actinide speciation in the environment, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **273**(3), 695-703.
- Fairhurst, A.J., Warwick, P., and Richardson, S., 1995a, The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH, *Colloids Sur. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **99**, 187-199.
- Fairhurst, A.J. and Warwick, P., 1995b, The influence of humic acid on europium-mineral interactions, *Colloids Sur. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **154**, 229-234.
- Hur, J. and Schalutman, M.A., 2003, Molecular weight fractionation of humic substances by adsorption onto minerals, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 313-321.
- Kang, M.J. and Hahn, P.S., 2004, Adsorption behaviour of aqueous europium on kaolinite under various disposal conditions, *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(2), 419-424.
- Kim, J.I., 1986, Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems, In *Handbook on the physics and chemistry of the actinides*, A. J. Freeman and C. Keller. Eds., Elsevier Science Publishers B. V.
- Kim, J.I., 2006, Significance of actinide chemistry for the long-term safety of waste disposal, *Nucl. Eng. Tech.*, **38**(6), 459-482.
- Křepelov ě, A., ph D. Thesis., 2007, Influence of humic acid on the sorption of uranium(VI) and americium(III) onto kaolinite, Technische Universität Dresden, Tschechische Republik.
- Křepelov ě, A., Sachs, S., and Bernhard, G., 2003, Uranium(V) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid, *Radiochim. Acta.*, **94**, 825-833.
- Laxan, D.P.H., 1985, Trace metal adsorption/coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions-the role of humic acid, *Water Res.*, **19**, 1229-1236.
- Ma, C. and Eggleton, R.A., 1999, Cation exchange capacity of kaolinite, *Clay and Clay Minerals*, **47**(2), 174-180
- Maes, A., Brabandere, J.D., and Cremers, A., 1991, Complexation of Europium (III) and Americium (III) with Humic Subst, *Radiochim Acta*, **52/53**, 41-47.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., and Wietsma, T.W., 1994, Interaction of Hydrophobic Organic Compounds with Mineral-Bound Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, **1291**, 1291-1299.
- Oets, M., Cosovic, B., and Stumm, W., 1994, Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic Al₂O₃ and hydrophobic mercury surfaces, *Geochim. Cosmochim Acta*, **58**, 639-650.
- Patrick, V.B., Randall, T.C., and Kathryn, L.N., 1998, Surface charge and metal sorption to kaolinite, *Adsorption of metals by geomedial*, Academic Press.
- Pruett, R.J. and Webb, H.L., 1993, Sampling and analysis of KGa-1b well-characterized kaolin source clay, *Clay & Clay Minerals*, **41**(4), 514-519.
- Samadfam, M., Jintoku, T., Sato, S., Ohashi, H., Mitsugashira, T., Hara, M., Suzuki, Y., 2000, Effect of humic acid on the sorption of Am(III) and Cm(III) on kaolinite, *Radiochim. Acta*, **88**, 717-721.
- Schmitzer, M. and Kodama, H., 1966, Montmorillonite : Effect of pH on adsorption of a soil humic compound, *Science (Washington D.C.)*, **153**(3731), 70-71.
- Stevenson, F.J., 1994, *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactio*, 453-471, Wiley, New York, U.S.A.
- Schneide, K., Pompe, S., Bubner, M., Heise, J.H., Bernhard, G.,

- Nitsche, H., 2000, Uranium(VI) sorption onto phyllite and selected minerals in the presence of humic acid, **88**, 723-730.
- Suffet, I.H. and Mcknight, P., 1987, *Aquatic Humic Substances - Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, American Chemical Society, Washington, DC. U.S.A., 83-116.
- Sutheimer, S.H. and Maurice, P.A., Zhou, Q., 1999, Dissolution of well and crystallized kaolinites: Al speciation and effects of surface characteristics, *Am. Mineral*, **84**, 620-628
- Takahashi, Y., Minai, Y., Kimura, T., Tominage, T., 1998, Adsorption of europium(III) and americium(III) on kaolinite and montmorillonite in the presence of humic acid, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **234**, 277-282.
- Tarchitzky, J., Chen, Y., and Banin, A., 1993, Humic substances and pH effects on sodium- and calcium- montmorillonite flocculation and dispersion, *Soil Sci. Am. J.*, **57**(2), 367-372.
- Tipping, E. Griffith, J.R., and Hilton, J., 1983, The effect of adsorbed humic substances on the uptake of copper(II) by goethite, *Croat. Chem. Acta*, **56**, 613-621.
- Xiangke, W., Wenming, D., Xiongxin, D., Aixia, W., Jinzhou, D. and Zuyi, T., 2000, Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid, *Appl. Radiat. Isot.*, **52**, 165-173.