

## 침철석(goethite)과 비소의 흡착반응

### Adsorption of Arsenic on Goethite

김 순 오(Soon-Oh Kim)\* · 이 우 춘(Woo Chun Lee) · 정 현 수(Hyeon-Su Jeong) ·  
조 현 구(Hyen Goo Cho)

경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 및 기초과학연구소  
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science,  
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약: 철 (산수)산화물은 높은 반응성과 큰 비표면적 등의 특성을 갖는 이차광물로서 환경관련 산업이나 연구에서 무기 및 유기 오염물질들을 효과적으로 제거할 수 있는 수작제로 널리 활용되어 오고 있다. 이러한 철 (산수)산화물들 중에서 침철석( $\alpha\text{-FeOOH}$ )은 지중에서 가장 많이 분포하고 안정된 광물로 알려져 있다. 본 연구에서는 이러한 침철석을 이용하여 비소를 제거하는데 있어서 주요한 기작인 흡착반응에 대하여 알아보았다. 순수한 침철석을 얻기 위하여 실험실에서 합성하였으며, 침철석의 다양한 광물학적, 물리화학적 특성들을 분석하여 비소와의 흡착반응을 해석하는데 이용하였다. 그리고 비소의 화학종별 침철석에 대한 흡착특성을 비교하기 위하여 흡착 등온식을 얻기 위한 평형흡착실험, pH에 따른 흡착실험, 흡착반응속도 실험 등을 수행하였다. 합성된 침철석의 영전하점(point of zero charge, PZC)은 7.6으로 다른 철 (산수)산화물들에 비해서 상대적으로 약간 높은 값으로 측정되었다. 침철석의 비표면적은  $29.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 다른 철 (산수)산화물들에 비해 비교적 낮게 나타나서 흡착력이 다소 떨어질 것으로 예상되었다. 침철석에 대한 친화도는 3가 비소(아비산 이온)가 5가 비소(비산 이온)보다 훨씬 더 커서 동일한 pH 조건에서 3가 비소가 5가 비소보다 침철석에 많이 흡착되는 것으로 조사되었다. pH에 따른 비소 화학종별 흡착특성을 살펴보면 3가 비소는 중성의 pH 범위(7.0~9.0)에서 가장 높은 흡착을 보였으며, 산성 또는 염기성 pH 조건에서는 흡착량이 크게 감소하는 것으로 나타났다. 5가 비소의 경우에는 낮은 pH 조건에서 가장 흡착이 잘 일어났으며 pH가 증가함에 따라서 흡착은 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 거시적인 현상은 pH에 따라서 각 비소종의 화학적 존재형태와 침철석의 표면 전하가 변하기 때문에 발생하는 정전기적인 작용에 의한 것으로 생각된다. 침철석과 비소와의 흡착반응속도를 가장 잘 묘사하는 반응속도 모델은 parabolic diffusion 모델인 것으로 평가되었으며, 회귀 분석 결과 5가 비소가 3가 비소보다 반응속도상수가 크게 나타났다.

주요어: 3가 비소(아비산 이온), 5가 비소(비산 이온), 침철석, 흡착 등온식, 흡착반응속도

**ABSTRACT:** Iron (oxyhydr)oxides commonly form as secondary minerals of high reactivity and large surface area resulting from alteration and weathering of primary minerals, and they are efficient sorbents for inorganic and organic contaminants. Accordingly, they have a great potential in industrial applications and are also of substantial interest in environmental sciences. Goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) is one of the most ubiquitous and stable forms of iron (oxyhydr)oxides in terrestrial soils, sediments, and ore deposits, as well as a common weathering product in rocks of all types. This study focused on adsorption reaction as a main mechanism in scavenging arsenic using goethite. Goethite was synthesized in the laboratory to get high purity, and a variety of mineralogical and physicochemical

\*교신저자: sokim@gnu.ac.kr

features of goethite were measured and related to adsorption characteristics of arsenic. To compare differences in adsorption reactions between arsenic species, in addition, a variety of experiments to acquire adsorption isotherm, adsorption edges, and adsorption kinetics were accomplished. The point of zero charge (PZC) of the laboratory-synthesized goethite was measured to be 7.6, which value seems to be relatively higher, compared to those of other iron (oxyhydr)oxides. Its specific surface area appeared to be 29.2 m<sup>2</sup>/g and it is relatively smaller than those of other (oxyhydr)oxides. As a result, it was speculated that goethite shows a smaller adsorption capacity. It is likely that the affinity of goethite is much more larger for As(III) (arsenite) than for As(V) (arsenate), because As(III) was observed to be much more adsorbed on goethite than As(V) in equivalent pH conditions. When the adsorption of each arsenic species onto goethite was characterized in various of pH, the adsorption of As(III) was largest in neutral pH range (7.0~9.0) and decreased in both acidic and alkaline pH conditions. In the case of As(V), the adsorption appeared to be highest in the lowest pH condition, and then decreased with an increase of pH. This peculiarity of arsenic adsorption onto goethite might be caused by macroscopic electrostatic interactions due to variation in chemical speciation of arsenic and surface charge of goethite, and also it is significantly affected by change in pH. Parabolic diffusion model was adequate to effectively evaluate arsenic adsorption on goethite, and the regression results show that the kinetic constant of As(V) is larger than that of As(III).

**Key words** : As(III) (arsenite), As(V) (arsenate), goethite, adsorption isotherm, adsorption kinetics

## 서 론

비소는 수자원 등에 오염물질로 존재하여 인체에 해로운 영향을 미치는 독성을 지닌 준금속(metalloid) 원소로 알려져 있다. 이러한 비소 오염은 다양한 인간의 활동에 의해서 초래되거나(Morin and Calas, 2006), 다양한 원인으로 자연적으로 발생할 수도 있다(Nriagu, 2002; Vaughan, 2006). 자연수 내 비소의 농도범위는 0.5 ppb에서 5 ppm까지 매우 넓게 분포하는데, 담수에서 전형적인 농도는 10 ppb이고 1 ppb 이하인 경우도 빈번하다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 하지만 훨씬 더 높은 농도로 비소가 지하수에 함유되어 있는 경우도 드물게 보고되었는데, 그러한 지역에서는 10% 정도의 관정이 50 ppb를 초과한 농도로 나타나 소위 비소로 오염된 지하수로 분류하게 된다. 높은 농도의 비소를 함유하고 있는 지하수가 빈번하게 나타나는 지역들로 아르헨티나, 칠레, 멕시코, 중국, 헝가리 등이 오래전부터 알려져 왔고 보다 더 최근에 들어서는 서벵갈(인디아), 방글라데시, 베트남 등의 지역에서 비소 오염이 심각하게 진행되고 있다고 보고되고 있는데, 특히 벵갈만 지역에 거주하는 4천만 명 이상이 고농도의 비소에 노출된 음용수를 이용하여 오면서 비소 중독에 의한 피부암 등이 발현되고 있다(Smedley and Kinniburgh, 2002; Dixit and Hering, 2003). 우리나라에서도 금, 은 광상을 포함하는 금속광산의 폐광 이후 적채되어 있던 광산 찌꺼기

(광미)와 갯내수 등의 유출로 인하여 비산염과 아비산염 형태의 비소들로 인해 주변지역의 비소 오염이 심각한 것으로 알려져 있다(안주성 외, 2003; 2005). 비소의 수용상의 농도와 이동도 등의 순환에 영향을 미치는 가장 주요한 메카니즘은 광물 표면에서 일어나는 수착(sorption)과 탈착(desorption)이다(Ona-Nguema *et al.*, 2009).

비소 거동에 영향을 미치는 광물 종들은 주로 알루미늄, 망간, 철 산화물 등이다. 그 중에서 철(산수)산화물[iron (oxyhydr)oxides]은 비소의 거동에 가장 큰 영향을 미친다고 알려져 있다. 철(산수)산화물은 지표에서 일어나는 풍화작용에 생성되는 이차 광물로 반응성이 좋고, 비표면적이 크다. 따라서 철(산수)산화물은 비소와 같은 무기 오염물질과 더불어 다양한 유기 오염물질들도 효과적으로 제거할 수 있는 수착제(sorbent)로서 산업적인 활용성에서 크게 주목 받아 오고 있다. 그리고 지중에서 이들의 발현 빈도가 매우 높기 때문에 환경과학 분야의 연구에서도 많은 관심을 받아 오고 있다(Aquino *et al.*, 2008). 이러한 철(산수)산화물의 특성을 이용한 비소 제거 기술들에 대한 연구가 활발히 진행되어 활용되어오고 있다(Manning *et al.*, 2002; Dixit and Hering, 2003; 고일원 외, 2004; 2005; 고경석 외, 2006; 정영일 외, 2006; 2007; 김순오 외, 2007; Jung *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2007; Giménez *et al.*, 2007; Jonsson *et al.*, 2008). 침철석(goethite,  $\alpha\text{-FeOOH}$ )은 지중에 가장 흔한 철(산수)산화물

로 알려져 있고, 주로 결정질 형태로 나타나며, 지표에서 일반적으로 일어나는 거의 모든 종류의 암석 풍화작용 또는 광상에 의해서 생성될 수 있다고 알려져 있다(Schwertmann and Cornell, 2000; Gao and Mucci, 2001; Aquino *et al.*, 2008). 침철석도 다른 철 (산수)산화물들과 유사하게 비표면적이 크고 비소와 같은 산음이온(oxyanions) 형태의 오염물질들과 유해한 중금속들에 대한 친화력이 클 뿐만 아니라 산출빈도가 크기 때문에 환경 분야에서 많은 주목을 받고 있다.

이에 본 연구는 철 (산수)산화물의 일종인 침철석을 비소의 흡착제로 합성하여, 비소 화학종에 따른 침철석과의 흡착특성을 고찰하기 위하여 수행되었다. 이를 위해 실험실에서 합성된 침철석의 대표적인 광물학적, 물리화학적 특성들을 분석하여 비소의 흡착반응을 해석하는데 이용하였으며, 평형론과 반응속도론에 근거한 흡착실험을 수행하였다. 뿐만 아니라 pH 변화에 따른 비소 화학종별 흡착 특성을 조사하였다.

## 실험재료 및 방법

### 침철석의 합성 및 특성 분석

본 연구에 사용된 순수한 침철석(goethite,  $\alpha$ - $Fe(OOH)$ )의 합성은 Schwertmann & Cornell (2000) 이 제안한 방법을 이용하여 실험실에서 합성하였다. 1 L의 폴리에틸렌 용량 플라스크에 1 M  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  50 mL과 5 M KOH 90 mL를 주입한 후, 증류수를 이용하여 총 부피를 1 L로 맞추고 후 천천히 교반하였다. 70°C로 예열된 오븐에 60시간 동안 반응시킨 후 주의 깊게 상등액을 분리하였다. 그리고 고형물 내 존재하는 전해질 물질을 제거하기 위하여 증류수를 이용하여 3회 이상 반복 세척하였다. 7000 rpm에서 5분간 원심분리하여, 상등액과 고형물을 분리한 후 40°C에서 완전건조시킨 후 다음 실험 때까지 데시케이터에 보관하였다. 이렇게 합성된 침철석의 대표적인 광물학적, 물리화학적 특성을 분석하였다. X선 회절 분석을 수행하여 침철석의 합성여부와 불순물 포함여부를 확인하였으며, 합성된 침철석의 화학 조성구와 형태상의 특성을 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산분광기(EDS)를 이용하여 분석하였다. 그리고 흡착제로서의 주요한 특성인 침철석의 비표면적과 영전하점(point of zero charge, PZC) 등을

측정하였다. 비소 흡착실험에서 사용된 pH 범위(2.0 ~ 12.0)에서 침철석이 흡착제로서 안정한가를 검토하기 위하여 pH 변화에 따른 침철석의 용해도 실험을 실시하였다. 침철석의 광물학적, 물리화학적 특성들에 대한 분석은 건조된 시료를 200 mesh체로 전처리한 후 얻은 분말시료를 이용하여 수행하였다. X선 회절분석은 Siemens D5005 X-ray Diffractometer (40 kV, 35 mA, 주사속도: 0.01°/sec, 주사시간: 4 h 43 min)를 사용하였으며, 철에 강하게 흡수 되는  $CuK\alpha$  주사선을 대신하여  $CoK\alpha$  주사선을 이용하였다. 합성된 침철석의 조직 특성과 화학적 조성 분석은 SEM (Philips XL30S FEG, Netherlands)과 EDS (Jeol JSM-6380LV, Japan)을 이용하여 수행하였다. 그리고 침철석의 비표면적은 미세 기공 물리흡착 분석기(micro pore physisorption analyzer, ASAP-2020M 모델, Micromeritics, 미국)를 이용하여 분석하였다.

### 침철석의 영전하점(Point of Zero Charge, PZC) 측정

본 연구와 같이 흡착제인 고형물과 흡착질인 비소를 함유한 수용액과 같은 이성분계 내에서 일어나는 흡착반응과 같은 지구화화적인 반응들을 이해하기 위해서는 고형물의 표면전하 특성에 대한 파악이 매우 중요하다. 일반적으로 흡착제의 표면 전하는 계에서의 전하 균형을 근거로 측정할 수 있다. 이러한 원리를 이용하여 가장 많이 사용하는 방법이 전위차 적정법(potentiometric titration)인데, 다양한 이온강도를 갖는 계에서 pH의 변화에 따른 수소이온과 수산화이온의 흡착량을 측정하여 전하 균형에 의하여 흡착제의 표면전하를 계산하는 방법이다.

본 연구에서도 전위차 적정법을 이용하였다. 먼저 합성된 침철석 1 g을 100 mL의 0.001 M, 0.01 M, 0.1 M인 NaCl 수용액에 넣어 충분히 교반시킨 후, 0.1 M의 동일한 농도를 갖는 수산화나트륨(NaOH)과 염산(HCl) 용액을 일정량씩 투입하여 pH를 2.0~12.0 범위 내에서 조절하였다. 이와 같은 방법으로 얻어진 적정결과와 아래의 전하 균형을 이용하여 침철석의 표면전하를 계산하였다.

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= (= FeOH_2^-) - (= FeO^+) \\ &= \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} \end{aligned}$$

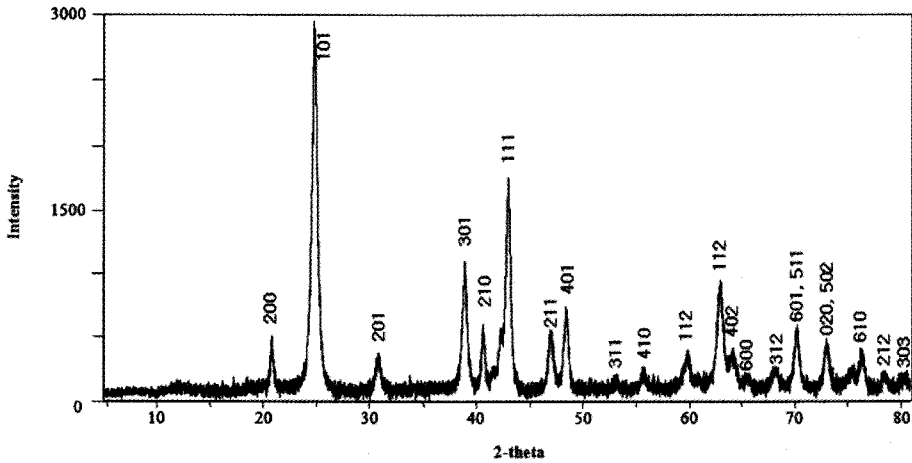


Fig. 1. XRD pattern of goethite synthesized in this study.

여기서,  $\sigma_0$  (mmol/g) = 침철석의 표면전하량,  $(FeOH_2^+)$ ,  $(FeO^-)$  (mmol/g) = 침철석의 표면 흡착 사이트;  $a$  (g/L) = 침철석 첨가량,  $(C_A - C_B)$  (mM) = HCl과 NaOH 투여 농도의 차,  $[H^+]$  (mM) =  $10^{-pH}$  (mM),  $[OH^-]$  (mM) =  $10^{-(pK_w - pH)}$  이다.

### 침철석의 안정성 평가

본 연구에서 비소의 흡착제로 사용된 침철석이 흡착실험에 이용된 pH 범위 내에서 안정한지를 평가하기 위하여 용해도 실험을 실시하였다. 50 mL 튜브를 이용하여 침철석 0.5 g을 0.01 M NaCl 20 mL 전해질용액에 투여하여 복수의 배경용액을 만들었다. 이 배경용액들은 0.1 M 수산화나트륨 (NaOH)과 0.1 M 염산(HCl)을 이용하여 0.5 간격으로 pH를 2.0~11.0까지 조절하였다. 이를 24시간 동안 200 rpm으로 교반한 후, 7,000 rpm으로 5분간 원심 분리하여, 상등액 내 철 농도를 분석하여 용해되는 정도를 확인하였다. 흡착실험에서 사용된 고액비(1:400)에서는 침철석이 용해되는 농도가 모두 검출한계(0.01 mg/L, 0.4 mg/kg) 이하로 나타났기 때문에, 흡착제인 침철석의 안정성을 평가하기 위한 용해도 실험에서는 높은 고액비(1:40)를 이용하여 용해 여부를 확인하였다.

### 비소 흡착실험

침철석에 대한 비소 화학종별 흡착특성을 비교하기 위하여 세 종류의 실험을 수행하였는데, 수용

액 내 비소 평형농도에 따른 흡착량을 나타내는 흡착 등온식을 얻기 위한 평형흡착 실험, pH 변화에 따른 비소의 흡착량을 결정하기 위한 pH-edge (adsorption envelopes) 실험, 이러한 두 실험결과를 바탕으로 하여 시간에 따른 흡착반응속도를 알아보기 위한 흡착반응속도 실험 등이었다.

목적에 따라 달리 수행된 세 종류의 흡착실험에서 흡착제와 배경용액의 조제와 분석 등은 공통적인 조건에서 적용되었는데 간단히 요약하면 다음과 같다. 침철석은 합성 후 200 mesh 체로 체질음하여 사용하였으며, 배경 전해질 용액은 0.01 M의 NaCl 용액을 사용하였다. 또한 비소 배경용액은  $NaAsO_2$ 와  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ 를 이용하여 조제하였으며, 각 비소 배경용액들의 pH를 조절하기 위해 수산화나트륨용액(NaOH)과 염산(HCl)용액을 이용하였다. 실험과 분석의 정도관리를 위하여 용액을 제조할 때는 분석용 등급의 시약들과 3차 초순수(18M $\Omega$ )를 사용하였으며, 중복시료 등을 사용하여 분석하였다. 흡착실험이 끝난 후, 모든 시료는 3,500 rpm으로 5분간 원심 분리하고, 0.45  $\mu$ m 필터를 이용하여 여과하였다. 모든 분석시료는 유도결합플라즈마 분광기(ICP, OPTIMA 5300DV 모델, Perkin Elmer, 미국)와 흑연로를 장착한 원자흡광광도계(AAS-GF, AA-6800 모델, Shimadzu, 일본)로 분석하였다.

비소와 침철석의 흡착 등온식을 얻기 위하여 수행된 평형실험에서 사용된 3가 비소와 5가 비소의 배경용액 농도는 0.133, 0.267, 0.400, 0.667, 1.335, 2.669, 4.004, 5.339, 6.673, 13.347 mM이었으며, 이때 pH는 4.0, 7.0, 11.0로 조절하여 수행하였다. 50

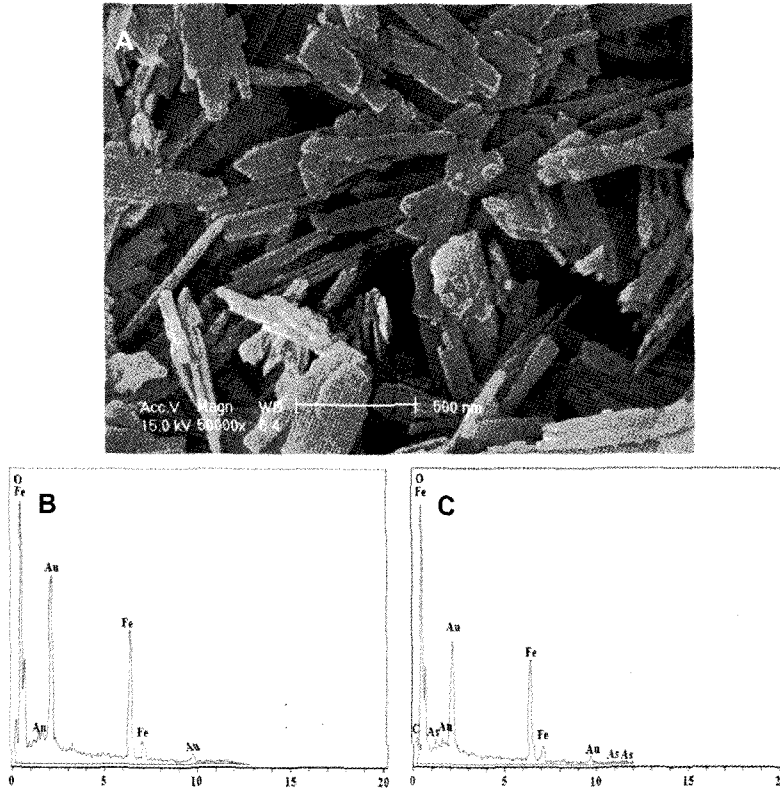


Fig. 2. (A) SEM image of goethite and its EDS results (B) before and (C) after adsorption of arsenic using 0.05 g goethite and 20 mL of 13.347 mM As(III) solution at pH = 7.0.

mL의 튜브에 침철석 0.05 g과 비소 배경용액 20 mL을 혼합(고액비 1:400)하여 24시간 동안 200 rpm으로 교반 후 여과하여 용액 내 비소의 농도를 분석하였다.

평형실험과 병행하여 pH에 따른 흡착특성을 파악하기 위한 pH-edge 실험은 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)의 두 비소농도를 선택하여 pH 2.0~12.0 범위에서 총 11개 pH 조건에서 수행했으며, 그 외 다른 실험방법은 평형실험과 동일하였다.

시간에 따른 비소 화학종별 흡착 경향성을 알아보기 위해 반응속도 실험은 3가 비소의 경우에는 pH 7.0, 5가 비소는 pH 4.0에서 수행하였으며, 이때의 비소배경용액 농도는 6.673 mM이었다. 반응속도 실험 동안 5, 10, 20, 30, 60 min, 2, 4, 8, 12, 24 hr 등 총 10개 시점을 선정하여 상등액 시료를 채취한 후 비소 농도를 분석하였다. 그 외 다른 실험조건은 평형 및 pH-edge 실험들과 동일하게 수행하였다.

## 결과 및 토의

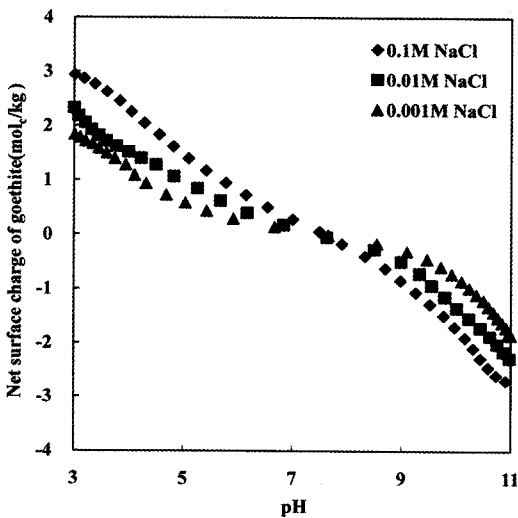
### 침철석의 광물학적, 물리화학적 특성

합성된 침철석 시료를 200 mesh 체로 전처리한 후 입도분포에 대하여 분석한 결과 모두 점토 크기 (2 μm) 이하로 존재하였으며, 침철석에 대한 X-선 회절분석 결과를 그림 1에 도시하였다. 본 연구를 위하여 실험실에서 합성한 침철석에 대한 X-선 회절 분석 결과는 Schwertmann과 Cornell (2000)이 제시한 결과와 일치하였다. SEM/EDS 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. SEM 분석결과, 합성된 침철석은 긴 판상 또는 피상 형태의 전형적인 형태를 보이는 것을 관찰할 수 있었다(그림 2-A). 비소 흡착 전후의 침철석에 대한 EDS 분석결과를 비교했을 때, 흡착실험 전에는 철에 대한 피크만이 보이다가(그림 2-B), 비소 흡착 후에는 미약하지만 비소 피크를 인지할 수 있었다(그림 2-C). 본 연구에서 측정된 침철석의 비표면적과 다른 대표적인 철 (산수)산

**Table 1.** Specific surface area of the laboratory-synthesized goethite used in this study and other typical iron (oxyhydr)oxides and zerovalent iron

	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)	29.2 <sup>a</sup> , 20 <sup>b</sup>
Akaganeite ( $\beta$ -FeOOH)	30 <sup>b</sup>
Lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH)	70~80 <sup>b</sup> , 94.8 <sup>c</sup>
2-line ferrihydrite ( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ )	200~300 <sup>b</sup> , 247.4 <sup>d</sup>
Magnetite ( $FeO \cdot Fe_2O_3$ )	16.6 <sup>e</sup> , 4~20 <sup>b</sup>
Zerovalent iron (Fe0)	24.4 <sup>f</sup> , 36.5 <sup>g</sup>

<sup>a</sup>measured in this work; <sup>b</sup>Schwertmann and Cornell (2000); <sup>c</sup>이우춘 외(2009); <sup>d</sup>정영일 외(2008); <sup>e</sup>정현수 외(2008); <sup>f</sup>Ponder *et al.* (2000); <sup>g</sup>Lowry and Johnson (2004)



**Fig. 3.** Result of potentiometric titration of goethite at three ionic strengths.

화물들의 비표면적들을 비교하여 표 1에 정리하였다. 침철석의 비표면적 측정 결과, Schwertmann과 Cornell (2000)이 제시한 값과 유사하게 측정되었으며, 다른 철 (산수)산화물들의 비표면적과 비교하였을 때 침철석의 비표면적은 자철석을 제외한 철 (산수)산화물들에 비해 상대적으로 작은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 영가철과는 유사한 비표면적을 가지는 것으로 조사되었다.

전위차 적정법(potentiometric titration)을 이용하여 침철석의 영전하점(Point of Zero Charge, PZC)을 측정된 결과를 그림 3에 도시하였으며, 측정된 침철석의 PZC 값을 대표적인 철 (산수)산화물, 점

토광물, 석영 등의 PZC 값들과 비교하여 표 2에 정리하였다. 자연 상에 존재하는 대부분의 고형물은 pH에 따라서 표면 전하 특성이 달라진다. pH가 PZC보다 크면, 수소의 해리반응이 우세하여 고형물의 표면은 음전하를 띠게 되고 반대로 pH가 PZC보다 작으면 양전하를 띠게 된다. 산음이온(oxyanion)으로 존재하는 비소의 흡착은 pH가 PZC보다 낮은 조건에서 잘 일어난다. 침철석의 PZC 분석결과, 7.6으로 측정되었는데 2-line ferrihydrite를 제외한 다른 대표적인 철 (산수)산화물들의 PZC값들과 비교했을 때 비교적 높고, 특히 다른 규산염광물들보다는 훨씬 높게 나타났다. 이렇게 상대적으로 높은 침철석의 PZC는 비소와 같이 음이온 형태로 존재하는 흡착질(adsorbate)를 제거하는데 있어서 다른 철 (산수)산화물들보다 유리한 값이라고 할 수 있다.

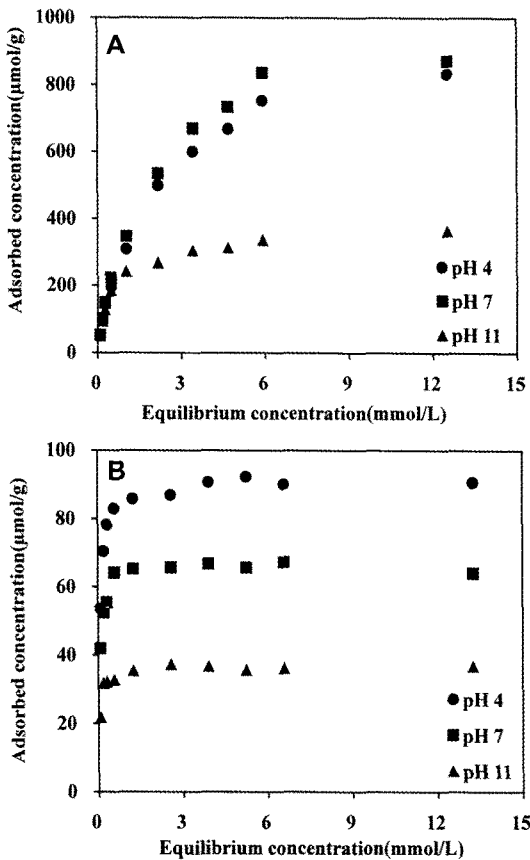
침철석의 안정성을 평가하기 위한 pH 변화에 따른 침철석의 용해도를 측정된 결과, 침철석이 용해되는 농도는 극산성인 pH 2.0에서만 검출한계 이상으로 분석되었으며, 농도는 14.13 mg/kg (1.41×10<sup>-3</sup>%)로 매우 낮게 나타났을 뿐 그 이외의 pH 조건에서는 용해되는 농도가 검출한계 이하로 나타났다. 이러한 용해도는 흡착실험 시 이용된 고액비(1:400)보다 10배 높은 고액비(1:40)로부터 얻은 것으로 흡착제로서 침철석의 안정성은 큰 문제가 없는 것으로 판단된다.

#### 평형흡착 실험 결과 및 흡착 등온식

침철석의 비소 흡착에 대한 평형 실험 결과를 그림 4에 나타내었다. 먼저 3가 비소와 5가 비소의 흡착을 비교해 보면, 같은 pH 조건에서는 3가 비소

**Table 2.** Point of zero charge (PZC) of goethite and typical iron (oxyhydr)oxides and silicate minerals in nature

Mineral	PZC	Reference
Goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )	7.6 7.2~9.3	this work Rietra <i>et al.</i> (2001); Nielsen <i>et al.</i> (2005); Carrasco <i>et al.</i> (2007); Jonsson <i>et al.</i> (2008)
Lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ )	6.6 6.5~7.1	이우춘 외(2009) Nowack <i>et al.</i> (1996)
Magnetite ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )	6.6 6.5	정현수 외(2008) He and Traina (2005)
Hematite( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	6.4~7.2	Bai <i>et al.</i> (2004)
2-line ferrihydrite ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	8.2 8.5	정영일 외(2008) Jain <i>et al.</i> (1999)
Kaolinite	4.5~6.0	
Illite	3.2	Du <i>et al.</i> (1997)
SiO <sub>2</sub>	2.9~3.0	



**Fig. 4.** Adsorption edges of (a) As(III) (arsenite) and (b) As(V) (arsenate) at pH 4, 7, and 11.

가 5가 비소보다 훨씬 더 많이 흡착되는 것을 알 수 있다. 다음 절에서 더 토의하겠지만 pH에 따른 두 비소종의 흡착 경향을 살펴보면, 3가 비소는 pH 4와 7에서 유사한 정도로 흡착량이 매우 크고, pH 11에서는 흡착량이 현저하게 감소한다(그림 4-A). 하지만 5가 비소는 pH가 낮을수록 흡착량이 높게 나타나 pH 4에서 가장 높게 나타났으며, pH가 증가할수록 흡착량이 현저하게 감소하는 것으로 나타났다(그림 4-B).

평형흡착 실험의 결과를 바탕으로 침철석과 각 비소 화학종들의 흡착 등온식(adsorption isotherm)을 알아보기 위하여 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식의 상관계수( $R^2$ )값들과 각 흡착 등온식의 주요한 상수값들을 회귀 분석하여 표 3에 정리하였다. 먼저 두 흡착 등온식과의 상관계수를 살펴보면, 모든 pH 조건에서 두 비소 화학종 모두 Langmuir 흡착 등온식에 더 높은 상관계수를 나타내고 있다. 전체적으로 5가 비소는 두 종류의 흡착 등온식간 상관계수가 확연하게 다르게 나타났지만, 3가 비소는 흡착 등온식간 상관계수가 유사하다고 해석할 정도로 두 종류의 흡착 등온식 모두에 대한 상관계수들이 높게 나타났다. 비소와 철(산수)산화물들의 흡착 등온식에 대한 기존 연구결과들을 살펴보면, 레피도크로사이트의 경우 3가 비소는 모든 pH 조건에서 Freundlich 등온식을 따르는 것으로 나타난 반면에 5가 비소의 경우에는 pH에 따라서 두 등온식이 모두 혼재한다고 보고된 바 있다(이우춘 외, 2009). 또

**Table 3.** Correlation coefficients ( $R^2$ ) between empirical data and Langmuir and Freundlich isotherms and their specific parameters

Parameter	pH				
	4	7	11		
Langmuir isotherma	$R^2$	0.9960	0.9990	0.9973	
	As(III)	$\beta_1$	0.867	0.733	1.929
		$\beta_2$	769.2	909.1	370.4
	As(V)	$R^2$	0.9703	0.9643	0.9012
		$\beta_1$	18.33	21.43	19.21
		$\beta_2$	90.91	66.67	37.18
$R^2$		0.9958	0.9774	0.9599	
Freundlich isothermb	As(III)	K	274.9	295.3	186.8
		n	1.752	1.746	2.767
	As(V)	$R^2$	0.7683	0.7093	0.6570
		K	79.29	59.02	32.70
		n	11.44	13.19	13.04

<sup>a</sup> $1/q = [1/(\beta_1\beta_2)](1/C) + 1/\beta_2$ ,  $q$  = adsorbed concentration ( $\mu\text{mol/g}$ ),  $C$  = equilibrium concentration ( $\mu\text{mol/mL}$ ),  $\beta_1$  = adsorption affinity ( $\mu\text{mol/mL}$ ),  $\beta_2$  = adsorption maxima ( $\mu\text{mol/g}$ )

<sup>b</sup> $q = KC^{1/n}$ ,  $q$  = adsorbed concentration ( $\mu\text{mol/g}$ ),  $C$  = equilibrium concentration ( $\mu\text{mol/mL}$ ),  $K$  = adsorption capacity ( $\mu\text{mol/g}$ ),  $n$  = adsorption affinity depending on adsorption density

한 자연에서 출현하는 적철석, 자철석, 침철석 등에 대한 두 비소 화학종의 흡착 등온식이 모든 pH 조건에서 흡착제의 종류에 관계없이 Langmuir 등온식을 따른다는 연구결과도 있었고(Giménez *et al.*, 2007), Raven *et al.* (1998)은 Ferrihydrite에 대한 두 비소 종의 흡착 등온식들을 살펴본 결과, 3가 비소의 경우에는 pH 4.6과 9.2의 조건에서 Freundlich 등온식이 더 적합한 반면, 5가 비소의 경우에는 pH 4.6에서는 Langmuir 등온식을, pH 9.2에서는 Freundlich 등온식을 따른다고 보고한 바도 있다. 이러한 연구결과들을 종합해 보면, 비소의 화학종, pH, 그리고 흡착제인 철 (산수)산화물의 종류에 따라서 흡착 등온식은 다양하게 나타난다고 할 수 있다. 표 3에 정리된 Langmuir 등온식의 주요한 상수를 살펴보면, 3가 비소의 경우 최대 흡착량( $\beta_2$ )이 pH 7에서 가장 높고 pH 4가 다음으로 높게 나타났으며, pH 11에서는 현격하게 작아지는 것으로 나타났는데 이러한 결과는 앞서서도 언급한 평형흡착 실험 결과와 일치한다(그림 4-A). 5가 비소의 경우에도 그림 4-B에서 나타난 바와 같이 최대 흡착량( $\beta_2$ )은 pH 4에서 11로 증가할수록 작아진다는 것

을 알 수 있다. 비록 상관계수는 Langmuir 등온식에 비하여 떨어지지만 이러한 현상은 Freundlich 등온식에서도 살펴볼 수 있는데 3가 비소의 경우에는 흡착 상수값( $K$ )은 pH 7에서 가장 높게 나타나고, 5가 비소는 pH가 증가할수록 흡착 상수값이 감소하는 것을 볼 수 있다.

#### 흡착에 대한 pH 영향

앞 절에서 간단히 언급된 pH에 따른 침철석에 대한 비소의 흡착특성을 파악하기 위해서 수행된 pH-edge 실험 결과를 그림 5에 도시하였다. 실험 방법에서 소개하였듯이 농도에 따른 pH 영향을 살펴 보기 위하여 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)로 나누어 실험하였다. 실험결과, 저농도와 고농도에서 모두 비슷한 경향을 나타내는데 먼저 3가 비소는 중성 pH까지는 pH가 증가함에 따라서 흡착량도 지속적으로 증가하다가 그 이상의 pH에서는 흡착이 현저하게 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이에 비해 5가 비소의 경우에는 초기 pH 2.0에서부터 pH가 증가함에 따라서 흡착이 지속적으로 감소하는



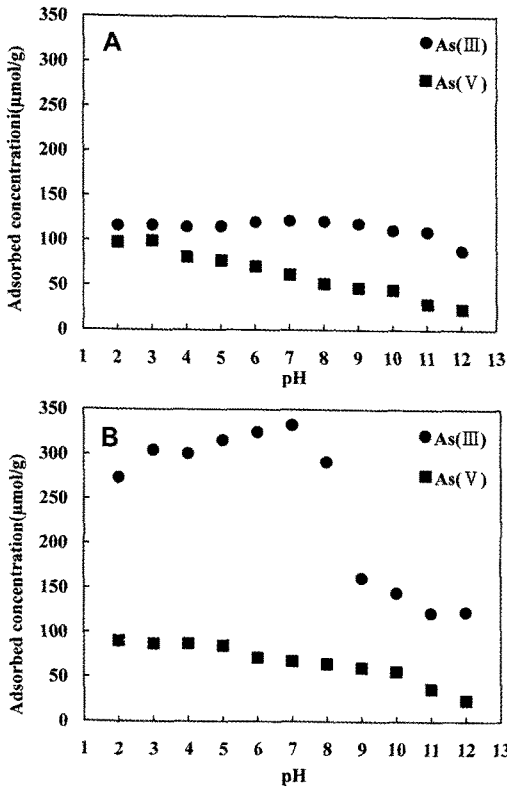


Fig. 5. Adsorption envelopes for arsenic on goethite at (A) 0.400 mM and (B) 6.673 mM.

것으로 나타났다. 3가 비소의 최대 흡착량은 저농도와 고농도에서 각각 121.8 μmol/g와 333.1 μmol/g로 나타났으며, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 97.33 μmol/g, 고농도에서 131.6 μmol/g로 나타났다. 철 (산수)산화물들과 비소의 흡착에 대한 기존 연구들에서 보고된 비소의 최대 흡착량을 살펴보면 레피도크로사이트의 경우 본 연구와 동일한 저농도 (0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)에서 3가 비소의 최대 흡착량은 저농도와 고농도에서 각각 148.8 μmol/g와 866.0 μmol/g로 나타났으며, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 158.5 μmol/g, 고농도에서 254.7 μmol/g로 보고되었다(이우춘 외, 2009). 그리고 자철석의 경우에는 3가 비소의 최대 흡착량은 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)에서 각각 46 μmol/g와 98 μmol/g로 나타났으며, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 46 μmol/g, 고농도에서 62 μmol/g로 조사되었다(정현수 외, 2008). 이와 같은 결과들을 바탕으로 동일한 조건에서 비소의 최대 흡착량을 비교해 보면 레피도크로사이트 > 침

철석 > 자철석의 순으로 나타난다. 이러한 결과는 대표적인 철 (산수)산화물에 대한 비소의 흡착량은 비소 화학종과 무관하게 영가철 ≈ 2-line ferrihydrite > 레피도크로사이트 > 적철석 > 침철석 > 자철석 > maghemite 순으로 나타난다는 기존 연구결과와 일치한다(김순오 외, 2007). 또한 Dixit and Hering(2003)도 세 종류의 철 (산수)산화물과 비소와의 흡착에 대한 연구에서 2-line ferrihydrite > 침철석 > 자철석 순으로 흡착량이 다르게 나타난다고 보고하였다. 한편 Giménez *et al.* (2007)은 그들의 연구결과 3가와 5가 비소 모두에 대하여 적철석 > 자철석 > 침철석의 순으로 흡착력이 감소한다고 보고한 바 있다. 이렇게 앞에서 언급한 연구결과들과 차이가 나는 것은 앞의 연구들은 모두 실험실에서 합성한 표준 철 (산수)산화물들을 이용하여 비소와의 친화력을 연구한 결과인데 비하여 Giménez *et al.* (2007)의 연구는 자연에서 채취한 철 (산수)산화물들을 사용하였기 때문인 것으로 생각된다. 아쉽게도 그들의 연구에서 흡착제인 철 (산수)산화물들에 대한 구체적인 광물학적 또는 물리화학적 특성들에 대한 자료들을 제시하지 않아서 그 원인을 밝히기는 어렵지만 각 흡착제의 순도, 영전하점, 비표면적 등의 차이에서 기인한 것으로 추정된다.

이상과 같이 pH에 따라서 비소의 흡착특성이 영향을 받는 것은 앞서 언급한 바와 같이 pH에 따라서 흡착제인 비소의 존재형태와 흡착제인 침철석의 표면전하 특성의 변화가 복합적으로 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 3가 비소는 pH 9.22 이하에서는 H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> (pK<sub>A1</sub>=9.22)의 중성이온 형태로 존재하며, pH 9.22~12.13에서는 H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> (pK<sub>A2</sub>=12.13)의 1가의 음이온 형태로 존재한다(Inskeep *et al.*, 2002). 이와 더불어 흡착제인 침철석의 영전하점이 7.6이기 때문에 pH가 7.6 이상에 pH가 증가하게 되면 침철석 표면의 음전하량은 증가한다. 그러므로 침철석의 영전하점인 7.6 이상의 pH에서는 3가 비소가 정전기적인 반발력에 의해 흡착량이 감소하게 된다. 5가 비소의 경우 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> (pK<sub>A1</sub>=2.20)와 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (pK<sub>A2</sub>=6.97) 및 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (pK<sub>A3</sub>=11.53)의 형태로 존재하며 따라서 pH 2.20 이상에서는 모두 음이온 형태로 존재하기 때문에 pH가 증가할수록 침철석 표면의 음전하량도 증가하므로 정전기적인 반발력에 의해서 5가 비소의 흡착량은 pH가 증감함에 따라 지속적으로 감소하게 된다. 이와 같은 정전기적 작용에 의한 해석은 거시적인(macroscopic) 관점에서의 해석에 불과하며 침철석과 비소와의 흡착 또는 표면

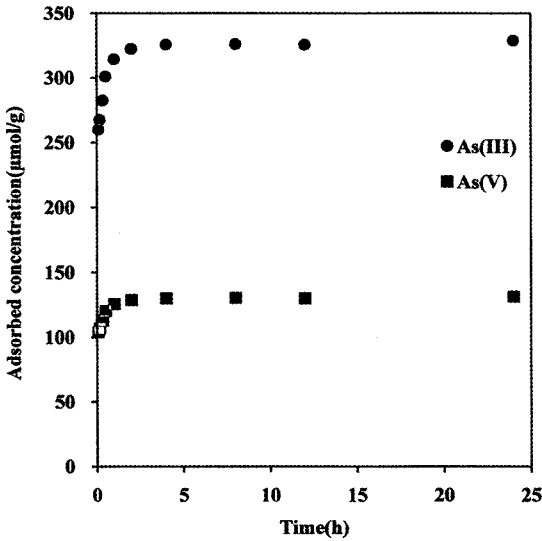


Fig. 6. Adsorption kinetics of As(III) (arsenite) at pH 7.0 and As(V) (arsenate) at pH 4.0 onto goethite at their concentrations of 6.673 mM.

결합 특성을 정확하게 파악하기 위해서는 원자 또는 분자간의 결합 특성 등을 밝히는 미시적 (microscopic) 관점에서의 해석이 중요하며 이러한 해석은 X선 흡수분광(XAS) 분석 등을 통하여 가능하며, 이러한 연구들은 수년간 꾸준히 진행되어져 오고 있다(Fendorf *et al.*, 1997; Manning *et al.*, 1998; Sherman and Randall, 2003; Ona-Nguema *et al.*, 2005). 지면상 이들의 연구를 상세하게 소개하기는 어렵고 현재까지의 연구를 간단하게 요약하면 3가 비소와 5가 비소가 침철석 등의 철 (산수)산화물과의 반응에 있어서 표면결합 형태가 다르게 되어 있기 때문에 두 화학종간 다양한 흡착특성이 다르게 나타난다는 것이다. 3가 비소의 경우에는 주로 bidentate binuclear corner-sharing ( ${}^2C$ )의 단일 결합이 우세한 반면, 5가 비소는 표면 흡착 사이트의 밀도와 흡착질의 농도 등에 의해서 다양한 형태의 결합이 가능한데, 흡착 사이트의 밀도가 매우 낮을 때는 monodentate corner sharing ( ${}^1V$ ) 결합이 우세하고, 흡착 사이트의 밀도가 증가함에 따라서 bidentate binuclear corner-sharing ( ${}^2C$ )의 결합이 증가하며, 최종적으로 매우 높은 흡착 사이트 밀도에서는 mononuclear bidentate-edge sharing ( ${}^2E$ ) 결합이 이룬다고 보고하고 있다. 이러한 3가와 5가 비소의 미시적인 분자 내지 원자 단위에서의 표면 결합 형태 또는 구조에 있어서의 차이로 말미암아 두

화학종간 거시적 흡착특성이 상이하게 나타난다고 할 수 있다(Manning *et al.*, 1998).

#### 흡착반응속도

비소의 침철석에 대한 흡착반응속도 실험 결과를 그림 6에 나타내었다. 앞서 설명하였듯이 흡착 반응속도 실험은 평형흡착 및 pH-edge 실험 결과들을 바탕으로 3가 비소의 경우에는 pH 7.0, 5가 비소는 pH 4.0에서 수행하였으며, 이때의 비소배경 용액 농도는 6.673 mM이었고, 실험 중 총 10개 시점에서 시료를 채취해 비소 농도를 분석하여 시간에 따른 흡착농도 변화를 고찰하였다. 침철석에 대한 비소의 흡착반응속도를 잘 모사할 수 있는 반응속도론 모델을 찾기 위하여 실험에서 얻어진 결과를 가장 잘 알려진 5개의 모델들에 회귀 분석한 결과를 표 4에 정리하였다. 표 4의 상관계수( $R^2$ )에서 보는 바와 같이 3가 비소의 경우에는 power function과 parabolic diffusion 모델이 가장 적합한 것으로 나타났고, 유사 1차 모델과 parabolic diffusion 모델이 5가 비소의 흡착반응속도를 잘 모사하는 것으로 고찰되었다. 특히 parabolic diffusion 모델에 대한 상관계수값이 3가와 5가 비소에서 공통적으로 높게 나타나서 침철석에 대한 비소의 흡착반응속도는 비소 화학종에 관계없이 parabolic diffusion 모델이 가장 적합한 것으로 조사되었다. Parabolic diffusion 모델은 특히 토양에 대한 중금속의 수확 반응 등을 모사하는데 적합하다고 알려져 있다 (Sparks, 1999; 2003). 비소와 철 (산수)산화물들에 대한 기존의 흡착반응속도 연구결과와 비교해 보면 2-lime ferrihydrite, 자철석, 침철석 등의 철 (산수)산화물들과 비소와의 흡착반응속도는 power function과 elovich 모델들을 이용하였을 때 가장 잘 모사할 수 있다는 보고가 있다(정영일 외, 2008; 정현수 외, 2008; 이우준 외, 2009). 한편 자연 상의 적철석, 자철석, 침철석 등에 대한 두 비소 화학종의 흡착반응속도는 유사 2차 반응모델(pseudo-second order kinetic)이 가장 잘 모사한다는 연구결과도 있다(Giménez *et al.*, 2007). 비소 화학종에 따른 흡착 반응속도를 정량적으로 평가하기 위하여 각 모델들에 의한 반응속도상수(k)를 구하여 표 4에 정리하였다. parabolic diffusion과 elovich 모델들의 경우에는 회귀 분석 시 얻어지는 계수들이 반응속도에 대해서 어떠한 의미를 지니는지에 대한 논란의 여지가 아직까지 있기 때문에 이들에 대한 반응속도

**Table 4.** Correlation coefficients ( $R^2$ ) of kinetic models proposed for adsorption of arsenite at pH 7.0 and arsenate at pH 4.0 onto goethite

Model	Linear plot <sup>a</sup>	As(III) at pH 7.0		As(V) at pH 4.0	
		$R^2$	k	$R^2$	k
Pseudo-first-order <sup>b</sup>	$\ln(1 - \frac{[A]_t}{[A]_{\infty}})$ vs $t$	0.8824	1.7305	<b>0.9565</b>	6.7981
Pseudo-second-order <sup>c</sup>	$\frac{t}{[A]_t}$ vs $t$	0.8304	0.3792	0.7075	1.3804
Power Function <sup>d</sup>	$\ln[A]_t$ vs $\ln t$	<b>0.9026</b>	85.83	0.8926	302.8
Parabolic diffusion <sup>d</sup>	$\frac{1}{t}(\frac{[A]_t}{[A]_{\infty}})$ vs $\frac{1}{t^{1/2}}$	<b>0.9530</b>	-	<b>0.9862</b>	-
Elovich <sup>d</sup>	$[A]_t$ vs $\ln t$	0.4646	-	0.5734	-

<sup>a</sup> $[A]_t$  and  $[A]_{\infty}$  = concentration of arsenic adsorbed on goethite at any time  $t$  and at equilibrium, respectively;

<sup>b</sup>Raven *et al.* (1998), Wüst *et al.* (1999), Sparks (2003); <sup>c</sup>Ho and McKay (1999), Martinez *et al.* (2006), Giménez *et al.* (2007); <sup>d</sup>Raven *et al.* (1998), Sparks (1999; 2003)

상수는 제시하지 않았다. 각 모델들에 대한 상관계수가 다르게 나타나서 직접적인 비교는 어렵지만 모든 모델들에서 3가 비소보다 5가 비소의 반응속도상수 값들이 크게 나타났다. 하지만 Giménez *et al.* (2007)가 보고한 유사 2차 반응모델에 의한 침철석에 대한 3가와 5가 비소의 반응속도상수는 각각 1.00  $m^2/mol \cdot hr$ 와 0.44  $m^2/mol \cdot hr$ 로 3가 비소가 크게 나타났다. 이러한 차이는 앞서서도 언급했듯이 본 연구에 사용된 침철석은 실험실에서 합성되었기 때문에 순도와 비표면적, 영전하점 등이 Giménez *et al.* (2007)가 사용한 자연 상의 침철석과 차이가 나기 때문인 것으로 사료된다. 이상과 같은 흡착반응속도에 대한 연구결과로부터 다양한 철(산수)산화물과 비소의 흡착반응속도는 흡착질인 비소 화학적 존재형태, 흡착제인 철(산수)산화물들의 종류, 반응 pH 등에 영향을 받는 것으로 판단된다.

### 결 론

본 연구에서는 자연 상에서 가장 흔한 철(산수)산화물로 알려져 있고, 주로 결정질 형태로 나타나며, 지표에서 일반적으로 일어나는 거의 모든 풍화작용 또는 광화학작용에 의해서 생성될 수 있는 침철석에 대한 비소의 흡착특성을 고찰하였다. 침철석의 다양한 광물학적, 물리화학적 특성을 조사하여 비소의 흡착특성을 해석하는데 이용하였다. 본 연구에서 사용된 침철석의 영전하점은 7.6으로 다른

철(산수)산화물들의 값들과 비교해서 비교적 높게 나타난 반면에 비표면적은 29.2  $m^2/g$ 으로 철(산수)산화물들에 비해 비교적 낮게 나타났다. 침철석의 다양한 특성 중 특히 이러한 특성들에 의해서 침철석에 대한 비소의 흡착특성이 다른 철(산수)산화물과 다르게 나타나는 것으로 판단된다. 평형흡착 실험 결과, 동일한 pH 조건에서 3가 비소가 5가 비소보다 침철석에 대한 친화도가 더 큰 것으로 나타났으며, Langmuir 등온식이 비소 화학종에 관계없이 침철석에 대한 비소의 흡착을 잘 묘사하는 것으로 조사되었다. pH에 따른 비소의 흡착특성을 살펴본 결과, 3가 비소는 중성 pH에서 가장 높은 흡착량을 보였으며 산성과 염기성에서는 흡착량이 현저하게 감소하는 것으로 나타난 반면, 5가 비소는 가장 낮은 pH 조건에서 가장 높은 흡착량을 보였으며 pH가 증가할수록 흡착량도 지속적으로 감소하는 것으로 나타났다. 침철석에 대한 비소의 흡착반응속도는 비소 화학종과 무관하게 parabolic diffusion 모델에 의해서 가장 잘 묘사되는 것으로 조사되었으며, 5가 비소의 반응속도상수가 3가 비소보다 크게 나타났다. 본 연구결과, 침철석에 대한 비소의 흡착특성은 흡착질인 비소의 화학적 존재형태, 흡착제인 침철석의 영전하점, 비표면적, 표면전하 특성, 그리고 주변 pH 등에 의해서 영향을 받는 것으로 확인되었다. 침철석에 대한 비소 흡착에 대한 이러한 거시적인 연구결과에 대한 보다 더 의미 있고 체계적인 해석은 원자 또는 분자 단위의 미시

적인 연구결과가 뒷받침될 때 가능할 것으로 생각된다.

## 사 사

본 논문은 2007년 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2007-313-C00755)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 고경석, 오인숙, 김재근, 안주성, 김형수, 석희준 (2006) 황산염처리 산화철피복모래의 비소 흡착능 평가 연구. 2006년 자원환경지질학회 춘계 학술발표회(초록), 제주도 4월 19일, 445-448p.
- 고일원, 이상우, 김주용, 김경웅, 이철효 (2004) 나노 크기 적철석 입자 피복 모래를 이용한 비소 3가와 비소 5가의 제거. 지하수토양환경, 9, 63-69.
- 고일원, 김주용, 김경웅, 안주성 (2005) 비소의 적철석 표면 흡착에 토양 유기물이 미치는 영향: 화학종 모델링과 흡착 기작. 자원환경지질, 38, 23-31.
- 김순오, 정영일, 조현구, 최선희, 이현휘 (2007) 비소와 영가철 및 철(수)산화물과의 표면반응에 대한 X선 흡수분광 예비연구. 2007년 한국광물학회 · 한국암석학회 공동학술발표회(초록), 안동대학교 5월 31일, 131-134p.
- 안주성, 김주용, 전철민, 문희수 (2003) 풍화 광미 내 고상 비소의 광물학적 · 화학적 특성 및 용출 가능성 평가. 자원환경지질, 36, 27-38.
- 안주성, 고경석, 이진수, 김주용 (2005) 자연적 지하수 비소오염의 국내의 산출특성. 자원환경지질, 38, 547-561.
- 이우춘, 정현수, 김주용, 김순오 (2009) 레피도크로사이트(lepidochroite) 표면의 비소 흡착 특성 규명. 자원환경지질, 42, 95-105.
- 정영일, 김인선, 김순오 (2006) 영가철을 이용한 광미 용출액으로부터 비소 제거에 관한 연구. 2006년 대한지질학회 추계학술회(초록). 한국지질자원연구원 10월 26일, 149p.
- 정영일, 김순오, 김인선, 조현구 (2007) Long-term evaluation of the feasibility of zerovalent iron for the removal of arsenic and heavy metals from tailing-leachate. 2007년 춘계 지질과학기술 공동학술대회(초록). 경주 4월 25일, 382-384p.
- 정영일, 이우춘, 조현구, 윤성택, 김순오 (2008) 비소의 Two-Line Ferrihydrite에 대한 흡착반응. 한국광물학회지, 21, 227-237.
- 정현수, 이우춘, 조현구, 김순오 (2008) 자철석의 비소에 대한 흡착특성 연구. 한국광물학회지, 21, 227-237.
- Aquino, A.J.A., Tunega, D., Haberhauer, G., Gerzabek, M.H., and Lischka, H. (2008) Acid-base properties of a goethite surface model: A theoretical view. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 3587-3602.
- Bai, B., Hankins, N.P., Hey, M.J., and Kingman, S.W. (2004) In situ mechanistic study of SDS adsorption on hematite for optimized froth flotation. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 43, 5326-5338.
- Carrasco, N., Kretzchmar, R., Pesch, M.-L., and Kraemer, S.M. (2007) Low concentrations of surfactants enhanced siderophore-promoted dissolution of goethite. *Environmental Science and Technology*, 37, 3633-3638.
- Dixit, S. and Hering, J.G. (2003) Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*, 37, 4182-4189.
- Du, Q., Sun, Z., Forstling, W., and Tang, H. (1997) Acid-base properties of aqueous illite surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 221-231.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., and Sparks, D.L. (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environmental Science and Technology*, 31, 315-320.
- Gao, Y. and Mucci, A. (2001) Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2361-2378.
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., and Duro, L. (2007) Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 575-580.
- He, Y.T. and Traina, S.J. (2005) Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions: The role of passivation. *Environmental Science and Technology*, 39, 4499-4504.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Inskeep, W.P., McDermott, T.R., and Fendorf, S. (2002) Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and microbiological processes. In: Frankenberg, W.T., Jr. (ed.), *Environmental Chemistry of Arsenic*, Marcel Dekker, New York, 183-215.
- Jain, A., Raven, K.P., and Loeppert, R.H. (1999) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry. *Environmental Science and Technology*, 33, 1179-1184.
- Jonsson, C.M., Persson, P., Sjöberg, S., and Loring, J.S. (2008) Adsorption of glyphosate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH): Surface complexation modeling com-

- binning spectroscopic and adsorption data. *Environmental Science and Technology*, 42, 2464-2469.
- Jung, Y.I., Cho, H.G., Kim, I.S., and Kim, S.O. (2007) Application of zerovalent iron for the removal of arsenic from leachate of tailing. The 60th anniversary of geological society of Korea (Abstracts for the international symposium on global environmental change), Seoul April 12-13, 52p.
- Kim, S.O., Jung, Y.I., Cho, H.G. Park., W.J., and Kim, I.S. (2007) Removal of arsenic from leachate of tailing using laboratory-synthesized zerovalent iron. *Journal of Applied and Biological Chemistry*, 50, 6-12.
- Lowry, G.V. and Johnson, K.M. (2004) Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. *Environmental Science and Technology*, 38, 5208-5216.
- Manning, B.A., Fendorf, S., and Goldberg, S. (1998) Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science and Technology*, 32, 2383-2388.
- Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C.A., and Yarmiff, J.A. (2002) Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environmental Science and Technology*, 36, 5455-5461.
- Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I., and Poch, J. (2006) Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, B133, 203-211.
- Morin, G. and Calas, G. (2006) Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements*, 2, 97-101.
- Nielsen, U.G., Paik, Y., Julmis, K., Schoonen, M.A.A., Reeder, R.J., and Grey, C.P. (2005) Investigating sorption on iron-oxyhydroxide soil minerals by solid-state NMR spectroscopy: A 6Li MAS NMR study of adsorption and absorption on goethite. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 18310-18315.
- Nowack, B., Lützenkirchen, J., Behra, P., and Sigg, L. (1996) Modeling the adsorption of metal-EDTA complexes onto oxides, *Environmental Science and Technology*, 30, 2397-2405.
- Nriagu, J. (2002) Arsenic poisoning through the ages. In: Frankenberger, W.T., Jr. (ed.), *Environmental Chemistry of Arsenic*, Marcel Dekker, New York, 21-22.
- Ona-Nguema, G., Morin, G., Juillot, F., Calas, G., and Brown, Jr., G.E. (2005) EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite, goethite, and lepidocrocite. *Environmental Science and Technology*, 39, 9147-9155.
- Ona-Nguema, G., Morin, G., Wang, Y., Menguy, N., Juillot, F., Luca, O., Aquilanti, G., Abdelmoula, M., Ruby, C., Bargar, J.R., Guyot, F., Calas, G., and Brown, Jr., G.E. (2009) Arsenite sequestration at the surface of nano-Fe(OH)<sub>2</sub>, ferrous-carbonate hydroxide, and green-rust after bioreduction of arsenic-sorbed lepidocrocite by *Shewanella putrefaciens*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 1359-1381.
- Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E. (2000) Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science and Technology*, 34, 2564-2569.
- Raven, K.P., Jain, A., and Loepfert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science and Technology*, 32, 344-349.
- Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T., and van Riemsdijk, W.H. (2001) Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Environmental Science and Technology*, 35, 3369-3374.
- Schwertmann U. and Cornell R.M. (2000) *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. Wiley-VCH Publishers, New York, USA. 188p.
- Sherman, D.M. and Randall, S.R. (2003) Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 4223-4230.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Sparks, D.L. (1999) Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil/mineral water interface. In "Soil Physical Chemistry", 2nd ed. (D. L. Sparks, ed.), pp. 135-191, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Sparks, D.L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*, pp. 207-244, Academic Press, San Diego, CA.
- Vaughan, D.J. (2006) Arsenic. *Elements*, 2, 71-75.
- Wüst, W., Köber, R., Schlicker, O., and Dahmke, A. (1999) Combined zero- and first-order kinetic model of the degradation of TCE and cis-DCE with commercial iron. *Environmental Science and Technology*, 33, 4304-4309.

---

접수일(2009년 7월 21일), 수정일(1차 : 2009년 8월 19일),  
 게재확정일(2009년 8월 24일)