

## AsO<sub>4</sub>로 치환된 슈베르트마나이트의 중금속 흡착 특성

### Heavy Metal Adsorption on AsO<sub>4</sub>-Substituted Schwertmannite

김 병 기(Byungi-Ki Kim) · 김 영 규(Yeongkyoo Kim)\*

경북대학교 자연과학대학 지질학과  
(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

**요약** : 산성광산배수에 존재하는 AsO<sub>4</sub>는 슈베르트마나이트의 SO<sub>4</sub>를 치환하여 강하게 흡착되고 이로 인하여 슈베르트마나이트가 쉽게 침철석으로 전이되지 않게 해준다. 이러한 슈베르트마나이트에 대하여 주요 중금속 흡착에 대한 연구는 일부 이루어져 있으나 실제 AsO<sub>4</sub>로 치환된 슈베르트마나이트에 대한 흡착 특성에 대해서는 기존에 연구된 바가 없다. 본 연구에서는 AsO<sub>4</sub>로 치환된 슈베르트마나이트에 대하여 Cu, Pb, Zn 등의 대표적인 중금속 세 종류에 대하여 각 중금속의 농도가 3, 10, 30, 100 mg/L에 대하여 pH 4와 6의 두 범위에서 시간에 따른 흡착 실험을 실시하였다. 흡착 실험 결과 모든 중금속에 대하여 pH 6인 경우 pH 4에 비하여 흡착량이 큰 범위로 증가하였다. 전체적인 흡착량에 있어서 두 pH 범위에서 모두 Pb가 가장 큰 흡착량은 보였으며 Cu와 Zn의 흡착량은 비슷하였다. 시간에 따른 흡착속도는 전체적으로 모든 농도에 대하여 시간이 증가하면서 흡착량은 증가하였으나 Zn의 경우 대부분의 흡착이 초기에 일어나 시간이 지나면서 뚜렷한 흡착의 증가는 일어나지 않았다. 이러한 흡착량 증가는 특히 고농도의 용액인 100 mg/L에서 그 증가하는 양상이 뚜렷하였다. 다양한 흡착속도 모델을 적용한 결과 AsO<sub>4</sub>로 치환된 슈베르트마나이트에서 일어나는 중금속의 흡착속도는 아마도 확산에 의하여 주로 좌우되는 것으로 나타났다. 기존의 연구에서 순수한 슈베르트마나이트가 pH 6에서 세 중금속에 대하여 거의 비슷한 흡착량을 보이고 pH 4에서는 Cu와 Pb가 비슷하게 Zn보다 높은 흡착량을 보이는 것을 고려하면 본 연구 결과 AsO<sub>4</sub> 슈베르트마나이트는 확연하게 다른 흡착 경향을 보이고 이는 AsO<sub>4</sub>가 슈베르트마나이트의 SO<sub>4</sub>를 치환됨으로 인하여 슈베르트마나이트의 표면 및 흡착 특성이 달라짐을 지지한다. 이는 산성광산배수에서 AsO<sub>4</sub>의 흡착이 슈베르트마나이트의 안정성뿐만 아니라 각 중금속의 거동에도 큰 영향을 줄 수 있음을 보여준다.

**주요어** : 슈베르트마나이트, AsO<sub>4</sub>, 중금속, 흡착, 반응속도 모델

**ABSTRACT** : The AsO<sub>4</sub> ion in acid mine drainage has been known to substitute for SO<sub>4</sub> in schwertmannite and prevent schwertmannite from being converted to goethite. There have been studies on the heavy metal sorption on schwertmannite, but no experimental results have been reported on the characteristics of heavy metal sorption on AsO<sub>4</sub>-substituted schwertmannite. In this study, we conducted sorption experiments of Cu, Pb, and Zn on the AsO<sub>4</sub>-substituted schwertmannite at pH 4 and 6 in the solution of 3, 10, 30, and 100 mg/L concentrations. For all heavy metals, the sorbed heavy metals significantly increase at pH 6 compared with at pH 4. At both pH 4 and 6, Pb shows the highest sorption capacity and those of Cu and Zn are similar. With increasing time, the sorbed heavy metal contents increase too. However, in the case of Zn, the most sorptions occur at the initial stage and no significant increase is observed with time. Among the concentration ranges in which we conducted the

\*교신저자: ygkim@knu.ac.kr

experiment, the increasing trend is clear in high concentrated solutions such as 100 mg/L. We applied several sorption kinetic model and it shows that the diffusion process may be the most important factor controlling the sorption kinetics of Cu, Pb, and Zn on AsO<sub>4</sub>-substituted schwertmannite. Considering the previous results that pure schwertmannite has similar sorption capacity for all three heavy metals at pH 6 and has higher sorption capacity for Cu and Pb than Zn at pH 4, our experiments indicates that substitution of AsO<sub>4</sub> for SO<sub>4</sub> on schwertmannite changes surface and sorption characteristics of schwertmannite. It also shows that AsO<sub>4</sub> contributes not only to the stability of schwertmannite, but also to the mobility of heavy metals in acid mine drainage.

**Key words** : schwertmannite, AsO<sub>4</sub>, adsorption, heavy metals, kinetic model

## 서 언

슈베르트마나이트는 결정도가 매우 낮은 함철광물로 산성광산배수의 주요한 침전물의 하나이다. 그러나 이의 존재 여부 및 특성은 90년대에 들어서야 알려지기 시작했고 Bigham *et al.* (1990)에 의해 명명되어진 이후에야 본격적으로 그 물리화학적 특성이 연구되었다. 슈베르트마나이트는 주변 여건에 따라 다양한 SO<sub>4</sub> 함량을 갖으며 일반적인 화학식은 Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>8-2x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> · nH<sub>2</sub>O (1 ≤ X ≤ 1.75)으로 알려졌다(Bigham *et al.*, 1990).

Bigham *et al.* (1994)은 슈베르트마나이트가 pH 2~4 범위와 황산염 1,000~3,000 mgL<sup>-1</sup>의 농도에서 더 잘 침전되어지며, 더 낮거나 높은 pH에서는 자로사이트 또는 페리하이드라이트/침철석 침전물로 변화되어진다고 보고하였다. 슈베르트마나이트는 황산염이 제거되거나 증가하는 과정에서 침철석 또는 자로사이트로 변하는 불안정한 상태로 존재하며 페리하이드라이트와 슈베르트마나이트 사이에 평형 상태는 황산염의 농도와 pH에 의해 좌우되어진다고 알려졌다(Murad *et al.*, 1994; Schwertmann *et al.*, 1995; Bigham *et al.*, 1996a, 1996b; Yu *et al.*, 1999, 2002). 자연 상태에서 슈베르트마나이트의 형성은 산성수의 pH가 증가하고 Fe<sup>2+</sup>가 통기대를 거치거나 Thiobacillus 박테리아의 영향으로 산화되어지는 장소에서 발생되어진다(Bigham *et al.*, 1990, 1996a, 1996b; Schwertmann *et al.*, 1995; Bigham and Nordstrom 2000; Schwertmann and Cornell 2000).

슈베르트마나이트는 전 세계 산성배수광산에서 널리 보고되었다(Childs *et al.*, 1998; Hudson-Edwards *et al.*, 1999; Lintnerova *et al.*, 1999; Yu *et al.*, 1999; Kawano and Tomita, 2001; Dold and Fontbote, 2001; Dinelli and Tateo, 2002; Zanker

*et al.*, 2002; Fukushi *et al.*, 2004). 또한 국내에서도 산성광산배수와 풍화된 암석에서도 슈베르트마나이트가 보고되었다(이지은 외, 2003; 정기영과 김강주, 2010; Kim *et al.*, 2002).

슈베르트마나이트는 침전되는 과정 중 또는 침전 후에 다른 중금속과의 공침 또는 흡착을 통하여 산성광산배수 내의 중금속의 거동에 직접적인 영향을 줄 수 있으며 또한 침전 후 pH 변화 등으로 용해될 경우 광물 내의 중금속을 수계로 유출시켜 환경에 위협을 초래할 수도 있다(Jönsson, 2003). 따라서 슈베르트마나이트와 중금속과의 반응은 산성광산배수에 의해 유출되는 중금속의 거동을 제어하는 중요한 기작이라 할 수 있다. 이러한 이유로 슈베르트마나이트와 중금속 간의 흡착에 대한 연구는 많은 연구자에 의하여 수행되어 왔다(Hudson-Edwards *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2002; Carlson *et al.*, 2002; Fukushi *et al.*, 2003b; Jönsson *et al.*, 2006). AsO<sub>4</sub>의 경우 슈베르트마나이트의 SO<sub>4</sub>를 쉽게 치환할 수 있는 것으로 알려져 왔으며(Fukushi *et al.*, 2003b) 국내에서도 최근 금교진 외(2010)는 슈베르트마나이트와 산화음이온 간의 반응 및 각 치환된 슈베르트마나이트의 열적 특성에 관한 연구결과를 보고하였다. 이런 연구결과에서 볼 수 있듯이 As은 AMD에서 형성되어진 슈베르트마나이트로 의해 효과적으로 제거되어진다. 순수한 슈베르트마나이트는 불안정하여 침철석으로 변하지만 AsO<sub>4</sub>에 의하여 치환된 슈베르트마나이트는 상대적으로 전이 속도가 매우 느린 것으로 알려져 있다(Fukushi *et al.*, 2003a). 따라서 AsO<sub>4</sub>로 치환된 슈베르트마나이트의 경우 산성광산배수 환경 하에서 오랜 기간에 걸쳐 흡착 등을 통하여 수계내의 중금속의 거동에 영향을 미칠 수 있다. 그러나 AsO<sub>4</sub>-슈베르트마나이트의 경우 중금속 흡착 특성에 대하여는 기존에 연구된 바가 전혀 없다. 본 연구는

AsO<sub>4</sub>-슈베르트마나이트의 중금속 흡착특성을 파악하여 이 광물이 산성광산배수에서 중금속의 거동에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

## 연구방법

### 슈베르트마나이트 합성

슈베르트마나이트는 Regensburg *et al.* (2004)에 서 사용한 합성 방법을 사용하였다. 이 방법은 10 g FeSO<sub>4</sub>를 1 L 증류수에 용해시키고 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (32%)를 첨가하여 반응을 시키는 방법이다. 실제 실험에서 과산화수소를 첨가하였을 때, 많은 기포를 발생시키며 반응하였으며, 암적색과 적황색의 침전물이 발생하였다. 24시간 이후 용액은 안정화되었으며 부유물은 필터링하며 동결 건조하였다.

위 반응에서는 슈베르트마나이트의 화학식에서 Fe와 SO<sub>4</sub>만 존재하므로 다른 불순물을 넣지 않아 투석과 같은 방법으로 오랜 시간을 소비할 필요성이 없어 빠른 시간 내에 제조할 수 있다. 위 합성 방법에 의하여 형성된 침전물이 실제 슈베르트마나이트와 일치하는지를 확인하기 위하여 XRD 분석을 이용하여 확인하였다. 실험적으로 합성된 슈베르트마나이트의 확인을 위하여 기초과학지원연구원 대구센터에서 X선 회절 분석을 실시하였다. 조건은 Cu-k $\alpha$  타겟을 이용하여, 5~60° 2 $\theta$  범위에서 실시하였다.

### AsO<sub>4</sub>-슈베르트마나이트

슈베르트마나이트에 대한 AsO<sub>4</sub>의 흡착 실험은 Fukushi *et al.*, (2004)에의 연구에서 잘 보고되어 있으며 그 연구에 의하면 초기 As의 농도가 1.2 mM까지는 대부분의 AsO<sub>4</sub>가 흡착되다 이 보다 높은 수용액의 농도에서는 더 이상 AsO<sub>4</sub>가 고체에 흡착하지 않는 것을 보고하였다. 이것은 schwermannite의 SO<sub>4</sub>의 치환에 의한 것으로 이 농도 이상에서는 더 이상 치환되지 않기 때문으로 해석하였으며 이때의 흡착량은 1.1 mg/g으로 나타났다. 따라서 본 연구에서도 Fukushi *et al.*, (2004)의 흡착실험과 같은 조건에서 실험을 하였으며 pH가 3.95  $\pm$  0.04 범위에 있는 1.2 mM H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> 용액 40 mL에 슈베르트마나이트 40 mg을 첨가하여 진탕항온 수조기에서 25°C, 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 생긴 부유물은 0.2  $\mu$ m 여과지를 사용하여 필터

링을 하였다. 잔류 고체는 증류수로 2~3회 세척하고 동결 건조하였다.

### 중금속 흡착 실험

AsO<sub>4</sub>-슈베르트마나이트에 대한 중금속의 흡착은 배치실험을 통하여 수행하였다. 흡착시킬 중금속으로는 대표적인 중금속인 Cu, Pb, Zn을 선택하였으며, 중금속의 농도는 각각 3, 10, 30, 100 (mg/L)의 네 범위를 선택하여 사용하였으며 용액의 이온 강도를 일정하게 하기 위하여 모든 실험은 0.1 M NaCl 용액에서 수행되었다.

모든 실험은 실온상태(25  $\pm$  0.1°C)에서 실시하였으며, pH는 슈베르트마나이트가 안정한 상태로 존재하는 pH 4와 침철색으로 변화가 일어나기 시작하는 pH 6에서 실시하였다. pH 조절은 수용액 제조시 0.01 M NaOH 및 0.01 M HCl로 조절하였다. 각 농도별 중금속 용액 100 mL을 125 mL 날젠 병에 채우고 AsO<sub>4</sub>-슈베르트마나이트 0.04 g을 125 mL 날젠 병에 섞었다. 이 수용액 병을 항온수조에서 각 시간대별(5, 10, 20, 40, 80, 240분)로 25°C에서 반응시킨 후 용액을 분리하여 원심분리 후, 그 중 25 mL을 날젠 병에 보관하여 실험이 완료된 분석용 용액은 분석 전까지 냉장 보관하였다. 중금속 흡착량을 분석하기 위하여 경북대학교 지질학과에 보유중인 원자흡수분광기(Atomic Absorption Spectrometer, Varian AAS-800)를 이용하여 분석하였다.

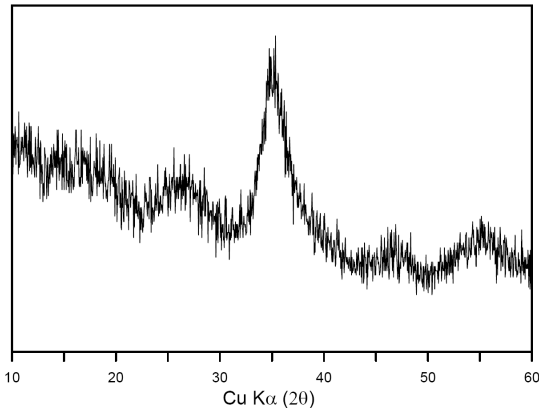
## 결과 및 토의

### 합성 슈베르트마나이트

합성된 슈베르트마나이트는 XRD분석을 통하여 동정한 결과 확인된 d-값은 0.495, 0.397, 0.256, 0.226, 0.195 nm의 값으로 슈베르트마나이트의 대표적인 값들과 같은 값을 보여 슈베르트마나이트가 정상적으로 합성되었음을 보여주었다(그림 1, Loan *et al.*, 2004; Bigham and Nordstrom, 2000).

### AsO<sub>4</sub>-슈베르트마나이트의 중금속 흡착

Cu, Pb, Zn의 세 중금속에 대한 흡착 실험의 결과 전체적으로 수용액의 중금속 농도, 반응 시간, pH 등에 따라 흡착된 양이 차이가 있으며 이러한



**Fig. 1.** X-ray diffraction pattern of schwertmannite synthesized in this study.

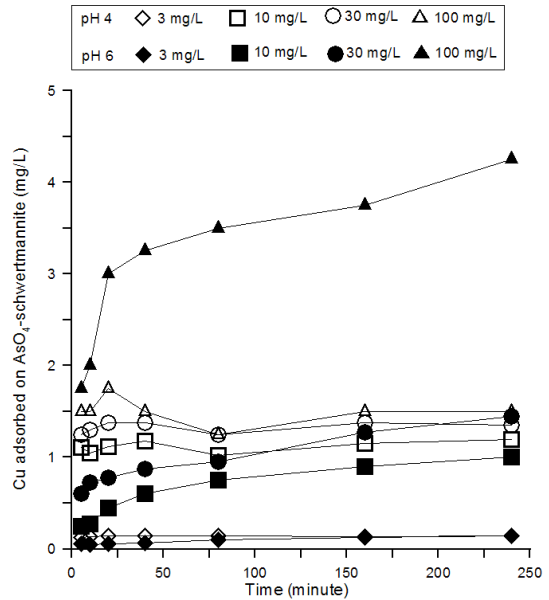
경향은 세 중금속의 경우에 있어서 각각 다름을 보여주고 있다(표 1, 그림 2, 3, 4).

수용액의 중금속 농도에 따른 영향

본 실험 결과 일반적으로 수용액 내의 중금속 농도가 증가하면서  $AsO_4$ -schwertmannite에 대한 중금속들의 흡착량은 증가하는 경향을 보였다(표 1, 그림 2, 3, 4). 각 중금속들을 비교하였을 경우 Pb가 같은 조건하에서 가장 많은 양이 흡착되었으며 Cu와 Zn의 경우 Pb보다는 적은 양이 흡착되었다. Pb의 경우 pH 6, 100 mg/L 농도의 경우 240 분이 지난 후 17.25 mg/L의 Pb가 흡착되었지만 같은 pH와 같은 농도의 수용액에서 Cu와 Zn의 경우 4.25와 4.89 mg/L의 중금속이 흡착되었다. Cu와 Zn의 경우 같은 농도의 수용액에서는 크게 눈에 띄는 흡착농도의 차이를 보이지 않았다.

pH의 변화에 따른 영향

광물은 일반적으로 불석이나 점토광물처럼 구조 내 전하가 다른 원소의 치환에 의하여 영구전하가 발생하는 구조적 전하와 pH의 변화에 따라서 광물 표면의 전하가 바뀌는 pH에 의존하는 전하를 가지고 있다(Parks, 1990; Sparks, 2003). 산화철 광물이나 본 연구에서 사용한 슈베르트마나이트의 경우에 있어서는 구조 내 치환이 없기 때문에 영구전하는 존재하지 않는다. 대신 광물표면의 전하는 pH에 따라 변하게 되고 각 광물에 대하여 표면의



**Fig. 2.** Sorption of Cu on  $AsO_4$ -schwertmannite at different pHs and solution concentrations.

전하가 0이 되는 pH 값을 영전하점(point of zero charge, PZC)이라 하고 이 값보다 pH값이 크면 광물표면은 (-)전하를, 이 값보다 pH값이 작으면 (+)전하를 띠게 된다. 따라서 물과 접하고 있는 광물 표면의 경우 pH의 변화에 따라서 표면 전하가 달라지며 pH가 증가하면서 광물의 표면전하가 (-) 전하를 갖게 되고 중금속의 흡착량은 증가하는 것이 일반적인 경향이다. 또한 Cd, Co, Cu, Ni, Pb와 Zn 같은 중금속들은 pH 값이 높은 물속에서 OH 이온과 강한 복합체를 형성하여 함철광물 표면에 강하게 흡착할 수 있다(Davis and Kent, 1990; Parks, 1990).

본 연구에 있어서 실제 산성광산 배수에서 일어나는 원소들의 거동을 이해하고 또한 높은 pH에서 슈베르트마나이트의 불안정성을 고려하여 비교적 낮은 pH 범위 내에서 실험이 진행되었다. 그러나 낮은 pH임에도 불구하고 Cu와 Zn의 경우 pH 변화에 따른 흡착량이 큰 차이를 보였다. 수용액의 중금속 농도가 3 mg/L 경우에 있어서는 워낙 적은 양이 흡착되어 그 차이를 뚜렷하게 볼 수 없었으나 100 mg/L인 경우에 있어서는 pH 4와 pH 6에서의 흡착량이 큰 차이를 보였다. 특히 Cu의 경우는 30 mg/L의 경우에 있어서는 이러한 흡착량 차이는 뚜렷하였다. 일반적으로 함철광물의 PZC가 약 7~9

**Table 1.** The removal of heavy metals (mg/L) by the adsorption on the AsO<sub>4</sub>-schwertmannite in solutions of several metal concentrations, reaction times, and pHs

	pH	Concentration (mg/L)	5 min	10 min	20 min	40 min	80 min	160 min	240 min		
Cu	pH 4	3	0.13	0.14	0.14	0.15	0.15	0.14	0.14		
		10	1.11	1.05	1.11	1.18	1.03	1.15	1.19		
		30	1.25	1.30	1.38	1.38	1.25	1.38	1.35		
		100	1.50	1.50	1.75	1.50	1.25	1.50	1.50		
	pH 6	3	0.06	0.05	0.06	0.06	0.10	0.13	0.14		
		10	0.25	0.28	0.45	0.60	0.75	0.90	1.00		
		30	0.60	0.73	0.78	0.88	0.95	1.28	1.45		
		100	1.75	2.00	3.00	3.25	3.50	3.75	4.25		
		Pb	pH 4	3	0.28	0.28	0.33	0.38	0.65	0.90	1.00
				10	0.73	0.88	1.05	2.13	2.83	3.30	3.60
30	1.25			1.78	1.98	4.13	4.15	6.03	6.00		
100	3.50			6.25	7.25	10.25	14.75	17.75	17.75		
pH 6	3		0.10	0.23	0.40	0.58	0.90	1.15	1.33		
	10		0.90	1.08	1.45	1.38	1.93	2.15	2.18		
Zn	pH 4	30	1.60	1.85	2.05	3.73	4.63	4.75	4.73		
		100	2.00	5.50	7.25	10.25	13.00	17.00	17.25		
		3	0.27	0.29	0.29	0.28	0.27	0.29	0.27		
		10	0.38	0.37	0.37	0.45	0.40	0.45	0.37		
	pH 6	30	0.53	0.650	0.70	0.73	0.65	0.78	0.65		
		100	2.33	2.30	2.45	2.08	2.13	1.93	1.95		
		3	0.090	0.098	0.093	0.100	0.078	0.090	0.080		
		10	0.418	0.488	0.410	0.430	0.445	0.390	0.448		
		30	1.05	1.20	1.30	1.08	1.38	1.40	1.45		
		100	4.43	4.65	5.05	5.35	4.85	4.98	4.88		

정도인 것을 고려하면(Sparks, 2003), 본 실험 조건하에서 AsO<sub>4</sub>-슈베르트마나이트의 총 표면 전하는 (+) 값을 보이나 이 범위 내에서도 pH가 증가하면서 일부 표면의 (-) 전하가 증가하면서 각 중금속의 흡착을 증가시키는 것으로 생각된다. Pb의 경우는 이 두 경우보다 다른 경향을 보였다. 일부 농도의 수용액과 일부 시간 범위에서 pH 4에서 흡착된 양이 pH 6에서 흡착된 양보다 많은 경우도 있기는 하나 전체적으로 보아서 각 pH별로 뚜렷한 차이점은 발견되지 않았다.

#### 반응 시간에 따른 영향

반응 시간에 따른 흡착량 변화의 경우 각 중금속마다 서로 다른 양상을 보였다. 반응 시간에 따른 변화를 비교적 쉽게 인지할 수 있는 것은 Cu와 Pb 경우였고 이 중에서 Pb의 경우 초기에 흡착량이 빠르게 증가하고 시간이 지나면서 그 증가 속도가 감소하는 경향을 비교적 뚜렷하게 보여주었다. Pb에 있어서 이러한 경향은 pH 4와 pH 6, 두 pH에서 비슷한 경향을 보여주었으며 낮은 농도에 있어서도 반응시간에 따른 흡착량의 증가는 어느 정도 관찰할 수 있었다. 초기의 급격한 흡착량 증가

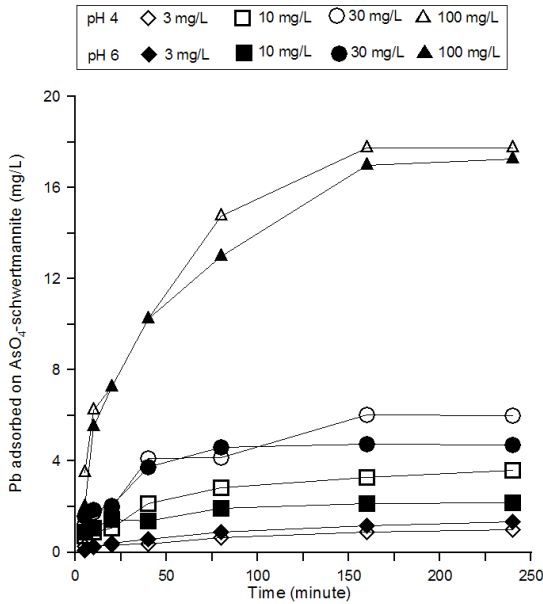


Fig. 3. Sorption of Pb on AsO<sub>4</sub>-schwertmannite at different pH and solution concentrations.

와 이후의 느린 흡착속도는 광물과 많은 중금속의 반응에서 이미 많이 보고되어 있다(Raven *et al.*, 1998; Bhattacharyya and Gupta, 2008). Cu의 경우 20분 또는 40분까지 빠르게 흡착이 일어나 흡착량이 급격하게 증가하고 그 후에는 흡착속도가 줄면서 흡착량이 서서히 증가하는 경향을 보였다. Cu와 비교해볼 때 Pb의 경우 증가 곡선이 다소 완만하며 40분에서 80분까지 빠른 흡착을 보이고 특히 100 mg/L의 경우에 있어서는 160분까지 계속적으로 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있다. Cu와 Pb만을 놓고 볼 때 반응 시간에 따른 흡착량의 증가는 슈베르트마나이트에 흡착되는 중금속의 양과 연관있는 것처럼 보인다. 즉 적은 양의 흡착량을 보이는 경우에 있어서는 비교적 최대 흡착량에 빨리 도달하고 많은 흡착량을 가지는 경우는 상대적으로 늦게 최대 흡착량에 도달하는 것으로 생각될 수 있다. 그러나 Zn의 경우를 보면 최대 흡착량 외에도 다른 요소에 의하여 흡착속도가 영향을 받을 수 있음을 알 수 있다. Zn의 경우 앞서도 언급하였듯이 Cu와 거의 비슷한 최대 흡착량을 보인다. 그러나 그림 3과 4, 표 1에서 볼 수 있듯이 Zn의 경우 Cu에 비하여 초기 흡착이 훨씬 빨리 일어나 약 5분의 반응 시간이 경과했음에도 상당량의 Zn이 슈베르트마나이트에 흡착됨을 보여주었다. 이러한

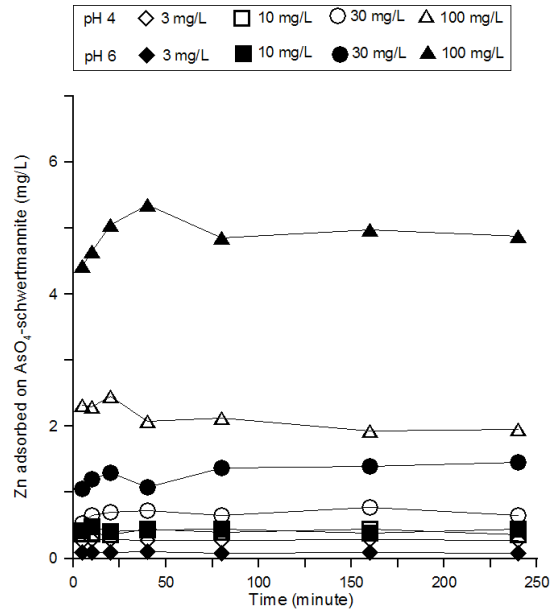


Fig. 4. Sorption of Zn on AsO<sub>4</sub>-schwertmannite at different pH and solution concentrations.

초기 흡착량은 심지어 가장 많은 흡착량을 보이는 Pb의 경우보다 많은 경우도 있다. Zn은 일반적인 경우 약 20분 반응 후에 대부분의 Zn이 흡착되어 Cu에 비하여 약간은 일찍 최대 흡착량에 도달하였다. 이러한 흡착 반응속도를 설명하기 위하여 다양한 반응속도 식이 제안되었다(Raven *et al.*, 1998; Bhattacharyya and Gupta, 2008; Rezaei and Naeini, 2009). 일반적인 흡착의 반응속도 식 중 주로 사용되는 식은 대략 5개 정도이며 일차식(first order), 이차식(second order), 멱함수식(power function), 간단한 엘로비치식(simple elovich), 포물선 확산식(parabolic diffusion)들이 주로 쓰인다. 이들은 A<sub>t</sub>와 A<sub>c</sub>가 각각 시간 t에서 흡착된 양과 평형상태에서의 흡착된 양을 지시할 때 각각 ln[1-(A<sub>t</sub>/A<sub>c</sub>)] vs t, 1/[1-(A<sub>t</sub>/A<sub>c</sub>)] vs t, ln(A<sub>t</sub>) vs ln(t), (A<sub>t</sub>/A<sub>c</sub>)/t vs t<sup>-0.5</sup>의 관계에서 선형적인 관계를 보여 준다(Raven *et al.*, 1998).

실제 본 연구에서 사용된 중금속들의 흡착반응에 대한 반응속도 식을 알아보기 위하여 위에서 언급한 5개의 식을 Cu, Pb, Zn 세 중금속에 대하여 흡착량의 변화를 좀더 뚜렷하게 볼 수 있는 100 mg/L의 수용액과에서의 흡착 반응에 적용하여 보았다. 이 경우 최종 농도를 평형상태의 농도라 가정하고 계산하여 적용하였다. 표 2에서 볼 수 있듯

**Table 2.** Correlation coefficients ( $r^2$ ) between reaction time and metal adsorption at pH 4 and pH 6 with different kinetic models (1: first order, 2: second order, 3: power function, 4: simple elovich, 5: parabolic diffusion)

	pH	1	2	3	4	5
Cu	4	0.806	0.483	0.078	0.078	0.595
	6	0.822	0.923	0.916	0.951	0.704
Pb	4	0.988	0.941	0.962	0.974	0.803
	6	0.966	0.997	0.902	0.991	0.830
Zn	4	-	0.420	0.742	0.728	0.579
	6	0.234	0.678	0.263	0.243	0.611

이 Zn의 경우 pH 4와 pH 6의 두 경우에 있어서 상관계수  $r^2$  값이 모든 모델의 경우에 있어서 상대적으로 그리 크지 않은 것을 볼 수 있다. 이것은 초기에 대부분의 흡착이 일어나서 관찰되는 범위 내에서 그리 큰 변화를 볼 수 없기 때문으로 생각된다. Cu의 pH 6의 경우와 Pb의 pH 4와 6의 경우는 상대적으로 다른 경우에 비하여  $r^2$  값이 높으며 이는 본 실험 시간 범위 내에 흡착의 증가가 충분히 인지될 수 있을 정도로 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 본 데이터로는 Zn의 경우 흡착 반응속도에 대한 충분한 모델을 검증하는 것은 쉽지 않은 상황이다. Cu의 경우에 있어서도 pH 4의 경우 증가한 후 감소하는 경향을 보여주며 이러한 이유로 모델 3과 4의 경우  $r^2$  값이 매우 낮게 나왔다. 따라서 흡착속도의 모델 중 비교 가능한 것은 Cu의 pH 6과 Pb의 pH 4와 6의 경우다. Cu의 pH 6에서는 간단한 엘로비키식 모델의  $r^2$  값이 가능 높았으며 이차식과 멱함수식의 경우도 비교적 높은 상관성을 보였다. Pb의 경우는 pH 4와 6에서의 흡착 반응속도가 같다고 가정하였을 경우에는 역시 간단한 엘로비키식 모델이 가장 흡착 속도를 잘 설명하는 것으로 나타났다. 각 pH별로 흡착 기작이 다르다고 보면 pH 4에서는 일차식이 그리고 pH 6에서는 이차식의 상관성이 높았으나 다른 모델에 비하여 뚜렷하게 높지는 않았다. 따라서 본 연구에서는 다른 모델에 비하여 간단한 엘로비키식 모델이 비교적 여러 pH와 중금속을 공통적으로 설명할 수 있는 모델로 생각되며 간단한 엘로비키식 모델은 일반적으로 실험적 모델로서 흡착과정 중 확산

이 주요한 흡착과정 중의 하나임을 지시하며 AsO<sub>4</sub>-슈베르트마나이트 표면의 중금속 흡착에 있어서도 확산이 중요한 조절 요소로서 작용함을 지시한다 (Rezaei and Nacini, 2009).

#### 순수한 슈베르트마나이트 흡착과의 비교

본 연구에서 수행된 AsO<sub>4</sub>-슈베르트마나이트에 흡착되는 Cu, Pb, Zn의 흡착 특성은 기존에 연구되었던 슈베르트마나이트에서 중금속의 흡착과 비교해 볼 수 있다(Jösson 2003). Jösson (2003)은 그의 연구에서 Cu, Pb, Zn과 Cd를 사용하여 슈베르트마나이트와 침철석의 흡착 양상을 측정하였다. 그의 연구에 의하면 침철석은 슈베르트마나이트에 비하여 전체적으로 흡착량이 감소함을 보여주었으며 슈베르트마나이트에 대하여도 이번 연구 결과와 같이 pH 6의 경우 pH 4인 경우에 비하여 월등히 높은 흡착량을 보여주었다. 각 pH에서 순수한 슈베르트마나이트의 흡착 경향은 본 연구결과와 차이가 있었다. Jösson (2003)의 연구에 의하면 낮은 pH인 pH 4의 경우 Zn의 경우 Cu와 Pb에 비하여 흡착량이 상당히 적었으며 Cu는 Pb와 비슷하거나 아주 약간 우세한 흡착량을 보였다. 이는 본 연구 결과에서와 같이 Pb가 단독으로 Cu와 Zn에 비하여 훨씬 많은 흡착량을 보이는 것과 대조적이다. 즉 순수한 슈베르트마나이트와 비교할 때 AsO<sub>4</sub>-슈베르트마나이트에 있어서 Cu의 흡착량이 상대적으로 많이 감소한 것을 볼 수 있다.

Jösson (2003)의 연구에서 pH가 6인 경우 Cu, Pb와 Zn의 경우 거의 비슷한 양상을 보였고 다만 이중에서 Zn의 흡착량이 매우 미미하게 상대적으로 적었다. 본 연구에서는 pH 6에서 역시 Cu와 Zn이 상대적으로 적은 양을 보였는데 이는 pH 4에서의 결과와 거의 유사하다. 따라서 pH 6에서도 역시 슈베르트마나이트에 비하여 AsO<sub>4</sub>-슈베르트마나이트에서는 상대적으로 Cu의 흡착량이 적은 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 아마도 흡착 방법의 차이에 기인하는 것으로 판단되며 Pb의 경우 Pb의 팔면체층 세 개의 꼭지점이 슈베르트마나이트와 결합하여 표면의 복합체를 형성하는데 비하여 Cu와 Zn의 경우는 두 개의 꼭지점과 슈베르트마나이트가 결합하기 때문으로 판단된다(Webster *et al.*, 1998). 그러나 순수한 슈베르트마나이트에서 보여지는 다른 결과는 본 결과와 달라 좀 더 연구해야 될 과제라 생각된다.

Jösso (2003)의 연구 결과와 본 연구결과를 종합하여 보면 슈베르트마나이트가 침철석으로 전이되면서 일반적으로 중금속의 흡착량도 변하지만 또한 슈베르트마나이트에  $AsO_4$ 가 흡착되면서 슈베르트마나이트의 표면 성질의 변화가 생기고 이러한 변화에 의하여 순수한 슈베르트마나이트와의 흡착양상이 각 중금속마다 달라진다. 따라서 이러한 흡착양상의 변화는  $AsO_4$ -슈베르트마나이트가 산성광산배수에서 형성된 후 오랫동안 침철석으로의 전이과정 없이 존재하기 때문에 이러한 중금속들의 개별적 거동에 중요한 영향을 미칠 수 있음을 보여준다.

## 결 론

순수한 슈베르트마나이트를  $AsO_4$ 로 치환시킨 후 이 광물에 대하여 Cu, Pb, Zn의 흡착 특성을 비교한 결과 기존의 슈베르트마나이트와는 다른 흡착양상을 보였다. 본 연구에서 수행된 수용액의 중금속 농도가 3, 10, 30, 100 mg/L이고 pH 4와 pH 6의 조건들 중 높은 pH에서 세 중금속에 대하여 흡착량이 증가함을 보였다. 이는 기존의 슈베르트마나이트와 같은 결과로서 pH가 증가함에 따라 광물 표면의 전하 변화에 기인한다. 흡착량에 있어서는 Pb의 경우 다른 두 중금속에 비하여 pH 4와 pH 6에서 높은 흡착량을 보였으며 Cu와 Zn의 경우는 Pb에 비하여 적은 흡착량을 보였고 이들의 흡착량은 거의 비슷하였다. 시간에 따른 흡착 양상도 중금속과 농도, 그리고 pH에 따라서 다른 특징을 보였다. 시간에 따른 흡착속도는 전체적으로 모든 농도에 대하여 시간이 증가하면서 흡착량은 증가하였으나 Zn의 경우 모든 농도와 pH 범위에서 반응 초기에 대부분의 흡착이 일어났으며 시간이 지나도 더 이상의 뚜렷한 흡착의 증가는 일어나지 않았다. 세 중금속의 경우 모두 흡착량 증가는 특히고농도의 용액인 100 mg/L에서 그 증가하는 양상이 뚜렷하였다. 이러한 시간에 따른 흡착 특징에 대하여 다양한 흡착속도 모델을 적용한 결과 Zn의 경우 초기에 대부분의 흡착이 일어나 적당한 모델을 알아낼 수 없었고 Cu와 Zn의 경우 간단한 에볼리키식(simple evolich)이 가장 흡착속도를 잘 설명할 수 있었으며 아마도  $AsO_4$ 로 치환된 슈베르트마나이트에서 일어나는 중금속의 흡착속도는 확산에 의하여 주로 좌우되는 것으로 나타났다. 이러한  $AsO_4$ -슈베르트마나이트의 흡착 특성은 순수한 슈

베르트마나이트가 pH 6에서 세 중금속에 대하여 거의 비슷한 흡착량을 보이고 pH 4에서는 Cu와 Pb가 비슷하게 Zn보다 높은 흡착량을 보이는 것과 확연히 달랐으며 이는  $AsO_4$ 가 치환됨으로 인하여 슈베르트마나이트의 표면 특성이 달라졌기 때문으로 생각된다. 또한 이러한 결과는 산성광산배수에서  $AsO_4$ 의 흡착이 슈베르트마나이트의 안정성뿐만 아니라 각 중금속의 거동에도 큰 영향을 줄 수 있음을 보여준다.

## 사 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구 사업임(과제번호 No. 2009-0078249).

## 참고문헌

- 금교진, 정은하, 김영규 (2010) 슈베르트마나이트의  $AsO_4$ ,  $SeO_3$ ,  $CrO_4$  흡착 및 열적 특성. 한국광물학회지, 23, 117-124.
- 이지은, 김영규, 추창오 (2003) 달성 폐광산의 침출수 및 갭내유출수의 수리지구화학적 특성과 비교. 한국지질학회지, 39, 519-533.
- 정기영, 김강주 (2010) 금산군 마전리층 열수 광화대의 표성 함비소 슈베르트마나이트. 한국광물학회지, 23, 93-98.
- Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S. (2008) Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 140, 114-131.
- Bigham, J.M. and Nordstrom, D.K. (2000) Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., and Nordstrom, D.K. (eds.), *Sulfate Minerals. Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 40, Mineral. Soc. America, 351-403.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., and Murad, E. (1990) A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2743-2758.
- Bigham, J.M., Carlson, L., and Murad, E. (1994) schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineral. Mag.*, 393, 641-648.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., and Pfab, G. (1996a)



- Influence of pH on mineral speciation in a bio-reactor simulating acid mine drainage. *Appl. Geochem.*, 11, 845-849.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Tranina, S.J., Winland, R.L., and Wolf, M. (1996b) schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 2111-2121.
- Carlson L., Bigham J.M., Schwertmann U., Kyek A., and Wagner, F. (2002) Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1712-1719.
- Childs, C.W., Inoue, K., and Mizota C. (1998) Natural and anthropogenic schwertmannites from Towada-Hachimantai National Park, Honshu, Japan. *Chem. Geol.*, 144, 81-86.
- Davis, J.A. and Kent, D.B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Hoche-lla, M.F. and White, A.F. (eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy, Vol. 23*, Mineral. Soc. America, 177-260.
- Dinelli, E. and Tateo, F. (2002) Different types of fine-grained sediments associated with acid mine drainage in the Libiola Fe-Cu mine area (Ligurian Apennines, Italy). *Appl. Geochem.*, 17, 1081-1092.
- Dold, B. and Fontbote, L. (2001) Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J. Geochem. Explor.*, 74, 3-55.
- Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H., and Ikeda H. (2003a) A natural attenuation of arsenic drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Appl. Geochem.* 18, 1267-1278.
- Fukushi, K., Sato, T., Yanase, N. (2003b) Soil-solution reactions in As(V) sorption by schwertmannite. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3581-3586.
- Fukushi, K., Sato, T., Yanase, N., Minato, J., and Yamada, H. (2004) Arsenate sorption on schwertmannite. *Am. Miner.*, 89, 1728-1734.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., and Macklin, M.G. (1999) Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Appl. Geochem.*, 14, 1015-1030.
- Jönsson, J. (2003) Phase transformations and surface chemistry of secondary iron minerals formed from acid mine drainage. Ph.D. Thesis, Umeå university.
- Jönsson, J., Sjöberg, S., and Lövgren, L. (2006) Adsorption of Cu(II) to schwertmannite and goethite in presence of dissolved organic matter. *Water Res.*, 40, 969-974.
- Kawano, M. and Tomita, K. (2001) Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *Am. Miner.*, 86, 1156-1165.
- Kim, J.J., Kim, S.J., and Tazaki, K. (2002) Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite and non-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea. *Environ. Geol.*, 42, 19-31.
- Lee, G., Bigham, J.M., and Faure, G. (2002) Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Appl. Geochem.*, 17, 569-581.
- Lintnerova, O., Sucha, V., and Stresko, V. (1999) Mineralogy and geochemistry of acid mine Fe-precipitates from the main Slovak mining regions. *Geol. Carpath.*, 50, 395-404.
- Loan, M. John, M., Cowley, J.M., Hart, R., and Parkinson, G.M. (2004) Evidence on the structure of synthetic schwertmannite. *Am. Miner.*, 89, 1735-1742.
- Murad, E., Schwertmann, U., Bigham, J.M., and Carlson, L. (1994) Mineralogical characteristics of poorly crystallized precipitates formed by oxidation of Fe<sup>2+</sup> in acid sulfate waters, In: Alpers C.N. and Blowes, D.W. (eds.), *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*, ACS Symposium Series Vol. Am. Chem Soc. 190-200.
- Parks, G.A. (1990) Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: An introduction. In: Hoche-lla, M.F. Jr, White, A.F. (eds.), *Mineral-water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy, Vol 23*, Mineral. Soc. America, 133-175.
- Raven, K.P., Jain, A., and Loeppert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 344-349.
- Regenspurg, S., Brand, A. and Peiffer, T. (2004) Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 1185-1197.
- Rezaei, M. and S.A.R.M. Naeini (2009) Effects of ammonium and Iranian natural zeolite on potassium adsorption and desorption kinetics in the loess soil. *Int. J. Soil Sci.*, 4, 27-45.
- Schwertmann, U. and Cornell, R.M. (2000) *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterisation*, 137 p. VCH, Weinheim.
- Schwertmann, U., Bigham, J.M., and Murad, E. (1995) The 1st occurrence of schwertmannite in a natural

- stream environment. *Eur. J. of Mineral.*, 3, 547-552.
- Sparks, D.L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*. (2nd Ed.) Academic Press, 352p.
- Webster, J.G., Swedlund P.J., and Webster K.S. (1998) Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate. *Environ. Sci. and Technol.*, 32, 1361-1368.
- Yu J.Y., Heo, B., Choi, I.K., Cho, J.P., and Chang, H.W. (1999) Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3407-3416.
- Yu J.Y., Park M., and Kim J. (2002) Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite. *Geochem. J.*, 36, 119-132.
- Zanker H., Moll H., Richter W., Brendler V., Hennig C., Reich T., Kluge A., and Huttig G. (2002) The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn-Pb-Ag mine. *Appl. Geochem.*, 17, 633-648.
- 
- 접수일(2012년 5월 29일), 수정일(1차 : 2012년 6월 18일),  
게재확정일(2012년 6월 18일)