

天然 Zeolite를 이용한 重金屬 吸着劑의 開發

金聖洙 · 朴 滿 · 許南皓 · 崔 延

Development of Heavy Metal Adsorbent Utilising Natural Zeolite*

S.S. Kim, M. Park, N.H. Hur, J. Choi

Abstract

This study was carried out to develop the low-priced adsorbent by synthesizing the zeolite of high CEC with the natural zeolite and examining the ability of this zeolite to adsorb heavy metals.

The dominant clay minerals were clinoptilolite and mordenite in natural zeolite, while phillipsite in the synthesized zeolite. Adsorption reaction of Cu and Zn on clays were reached to equilibrium after 1 hr. The amount of adsorption was increased as the concentrations of heavy metals or the initial pH of suspension was increased. The synthesized zeolite adsorbed heavy metals about twice as much as the natural zeolite.

The adsorption of heavy metals on the synthesized zeolite was less affected by the initial pH of suspension than that on natural zeolite.

At cumulative adsorption, the synthesized zeolite adsorbed much more heavy metals at early three treatments than the natural zeolite did.

The amount of desorption by chloride salts was increased as the concentration of chloride salts was increased.

The ability of salt to desorb was in the order of $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{AlCl}_3$.

It is estimated that the ability of the synthesized zeolite to remove heavy metals was better than that of the natural zeolite.

緒 論

産業의 급속한 發達과 人口의 都市 集中化로 인하여 産業 廢棄物 및 都市 廢水 등이 大量 放出되어 自然의 自淨 能力을 超過하므로써 大氣, 水質 및 土壤 등이 汚染되어 生態界를 變化시키고 生物의

棲息 環境을 威脅하고 있어 社會的 問題를 惹起시키고 있다.

政府에서는 1978年 環境保全法 施行規則¹⁾을 公布하여 廢水 中の 重金屬類의 法的 許容 濃度를 設定한 바 있으나 諸般 與件과 認識의 不足으로 國家의 次元에서 그에 相應하는 對備策의 마련이 充分치 못해 여러 局面에서 各種 被害 症狀이 露

慶北大學校 農科大學 農化學科

Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Kyung-pook National University

Daegu 702-701, Korea

출되고 있는 實情이며 直·間接으로 人間 生活과 關聯되어 生存權까지 威脅받고 있다.²⁾

이러한 環境汚染 物質中 重金屬類는 各種 汚染源으로부터 排出되어 水質을 汚染시키고 農耕地에 流入될 경우 大部分이 土壤에 蓄積된다.³⁾

土壤에 蓄積된 重金屬類는 植物에 吸收되어 酵素作用의 抑制, 青枯 現狀, 奇形化 등 植物의 生育을 直接的으로 沮害하기도 하고, 특히 Food chain을 통하여 이를 攝取하는 人畜의 健康에 害作用을 일으켜 특수한 病害를 誘發하는 原因 物質이 된다.⁴⁾

土壤에 吸着된 重金屬類의 土壤으로부터의 除去는 매우 艱難한 것임을 많은 研究^{2, 4)}에서 證明하였다.

따라서 重金屬類는 土壤에 集積되기 前에 除去하는 方案이 講究되어야 한다. 重金屬 除去 方案으로는 中和法, 化學的 凝集法, 酸化 및 還元 處理法, 吸着法 등이 利用되고 있으나 廢水의 量과 質 및 經濟性 등을 考慮할 때 效果의인 適用方法의 選擇은 容易한 일이다.

특히 廢水處理 中 高度處理에 속하는 吸着 및 이온 交換法은 水質을 원래의 水質로 還元시키는 再生의 形態를 包含하나 費用의 過多로 因하여 國內에서는 實用化率이 낮은 水處理 工程의 하나이다.⁵⁾

이와 같이 汚染物의 完全除去에도 不拘하고 重金屬의 高度處理가 미흡한 것은 現在 吸着劑로 使用되고 있는 活性炭, 活性 Aluminum, Silica gel 및 Bentonite, Zeolite 등^{6, 7)}이 價格과 除去效率面에서 差가 커 使用에 制限要因이 되고 있기 때문이다.

外國에서는 이러한 難點을 解決하는 方案으로 天然 粘土鑛物을 利用하여 이온 交換容量이 매우 큰 Zeolite를 合成하여 低價의 重金屬 吸着劑의 開發을 試圖하는 研究가^{8, 9, 10)} 進行中에 있다. 그러나 國內에서는 天然 粘土鑛物을 利用한 重金屬 除去에 關한 研究는 多少 報告^{11, 12)}된 바 있으나 보다 積極的인 方法인 天然 粘土鑛物을 利用한 重金屬 吸着劑의 開發에 關한 研究는 全無한 實情이다.

따라서 本 研究에서는 天然 粘土鑛物을 利用한 低廉한 重金屬 吸着劑의 開發을 위해 東海岸 一帶의 新生代 3起層에서 產出되는 天然 Zeolite를 利用하여 이온 交換容量이 큰 Zeolite를 合成하고 이것의 重金屬 吸着能力을 調査하였다.

材料 및 方法

1. 實驗材料

本 研究에 利用한 天然 Zeolite는 0.2mm체를 통과시킨 微分으로 理化學的 特性은 Table 1과 같았다.

Table 1. The physico-chemical properties of natural zeolite

pH (1 : 5)		Exchangeable cations (me/100g)				CEC me/100g)
KCl	H ₂ O	K	Na	Ca	Mg	
6.3	8.2	10.5	30.5	18.7	1.4	65.7

Particle size distribution (%) (mm)			
0.2-0.1	0.1-0.02	0.02-0.002	>0.002
10.5	28.3	27.5	33.7

2. 理化學的 分析

試料의 pH, CEC 및 粒徑分布는 土壤學實驗에¹³⁾ 準하였으며 N-CH₃ COONH₄ 溶液으로 置換되는 置換性 陽이온 含量은 原子吸光分光分析機(HILLGER Analytical Atomspek H1580)를 使用하여 定量하였다.

3. Zeolite 合成

Zeolite微分 2.0g에 3.0N-NaOH溶液 20ml를 加하여 Stainless stirrer를 使用하여 30rpm으로 攪拌하면서 恆溫 水槽 內에서 80°C로 10時間 加熱處理²⁵⁾ 하였다. 合成品 上澄液의 pH가 8.7이 될때까지 高速冷凍遠心分離機(HITACHI 20PR-52D)를 使用하여 水洗한 後 凍結乾 燥機(Edwards Freeze Dryer Super Modulyo)로 乾燥시켜 分析用 試料로 使用하였다.

粘土鑛物의 同定

(1) 示差熱 分析

試料 中의 有機物을 H₂O₂로 分解시킨 後 粘土를

分離하여 風乾한 後 示差熱分析機(ULVAC TA-1500)로 分析하였다. 分析條件은 Stagnant air condition 下에서 1000°C까지 CA-thermocouple을 使用하였으며 Heating rate는 10°C/min.로 하였다.

(2) X-線 回折分析

粘土를 Sodium dithionite citrate法¹³⁾으로 脫鐵시킨 後 Na 飽和粘土로 하여 X-線 回折分析機(Siemens D 500)를 使用하여 Powder法¹⁴⁾으로 測定하였다.

測定條件은 Cu-target와 Ni-filter를 使用하여 40 KV, 25mA, Scanning speed 4°C/min.로 하였다.

(3) X-線 螢光分析

試料粘土와 Li₁₂B₄O₇의 比를 1:10으로 混合하여 Micro processing system(Phillips per1 X-2)으로 熔融시켜 plate를 만든 후 X-線 螢光分析機(Phillips pw 1404)로 分析하였다. Ignition loss는 850°C로 加熱 後 加熱減量으로 하였다.

5. 吸着 및 脫着 實驗

Zeolite 試料 200mg을 Polyethylene 遠心管에 秤

取하고 10-100ppm의 CuCl₂, ZnCl₂ 溶液 50ml를 加한 後 30°C 恆溫室에서 往復振湯機(60 strokes/min.)로 100分間 振湯시키고 10,000rpm에서 10分 동안 遠心分離한 後 上澄液 中の Cu, Zn의 濃度를 原子吸光分光分析機로 測定하였다. 이때 添加濃度와 上澄液 中の 濃度와의 差異를 吸着에 의한 것으로 看做하여 吸着量을 計算하였다.

또한, 試料를 CuCl₂, ZnCl₂ 飽和溶液에 沈積하여 一夜 放置 後 高速冷凍遠心分離機로 Cl⁻이 檢出되지 않을 때까지 水洗한 後 乾燥하여 Cu, Zn 飽和 Zeolite로 하였다. 여기에 10⁻¹-10⁻⁴N의 AlCl₃, CaCl₂, NaCl 溶液 20ml씩을 加하여 2時間 往復振湯 後 10,000rpm에서 10分 동안 遠心分離한 上澄液 中の Cu, Zn의 含量을 原子吸光分光分析機로 測定하여 脫着量을 計算하였다.

結果 및 考察

1. 試料로 使用한 天然 Zeolite와 合成 Zeolite의 化學的 造成을 分析한 結果는 Table 2와 같았다.

Table 2. The chemical composition of zeolite

Sample	Unit : %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO
N.Z.	63.97	16.05	0.38	2.85	0.08	1.88	0.18
S.Z.	51.62	23.48	0.37	1.98	0.05	0.90	0.12
	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	lg. loss	Total	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	
N.Z.	3.49	3.70	0.08	7.69	100.35	6.78	
S.Z.	11.30	2.80	0.07	7.35	100.04	3.74	

N.Z. : natural zeolite, S.Z. : synthesized zeolite

天然 Zeolite는 SiO₂ 含量이 63.97%, Al₂O₃의 含量이 16.05%로 高 硅酸 Zeolite였으며, 알카리 金屬의 含量이 比較的 높은 것으로 보아 海底에서 生成된 Zeolite로 推定된다.¹⁵⁾

合成 Zeolite은 SiO₂ 含量이 51.62%, Al₂O₃의 含量이 23.48%로 天然 Zeolite에 비해 硅酸含量이 減少한 반면 酸化 Aluminum의 含量이 增加하였다. 그에 따라 天然 Zeolite에서 SiO₂/Al₂O₃의 mole比가 6.78이었던 것이 合成 Zeolite에서는 3.74로 激減하였다. 이는 許의 研究²³⁾와 거의 一致하는 結果를 보여주었다.

試料의 주된 粘土鑛物의 同定을 위해 X-線 回折分析을 행한 結果는 Fig. 1과 같았다.

天然 Zeolite의 回折線에서 4.00A°, 3.35A° 및 3.33A°의 peak는 Clinoptilolite에 의한 回折線이며 6.45A°, 3.78A° 및 2.99A°의 peak는 Mordenite의 回折線으로 判斷된다. 9.10A°과 3.48A°의 peak는 Clinoptilolite와 Mordenite의 混合回折線이며 3.22A°의 peak는 Clinoptilolite, Mordenite 및 長石에 의한 回折線이 섞여서 나타난 것으로 思料된다.

반면 合成 Zeolite는 天然 Zeolite와는 달리 3.18A°, 4.09A°, 5.04A° 및 7.17A°에서 比較的 높은

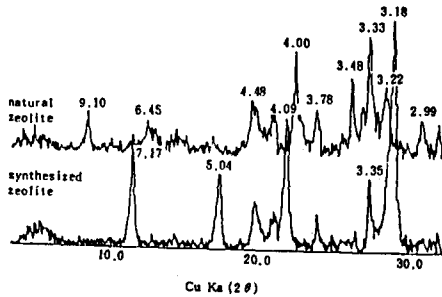


Fig. 1. X-Ray diffractogram of zeolite

peak를 나타내었다.

이것을 X-線螢光分析器에 의한 全分析을 한 結果와 比較하여 檢討한 結果 Phillipsite로 同定되었다.

따라서 Phillipsite를 主 粘土鑛物로 하는 合成 Zeolite는 天然 Zeolite의 主 構成粘土鑛物인 Clinoptilolite와 Mordenite가 溶解되어 再結合하여 結晶化한 것으로 考察된다.

試料의 示差熱 分析 結果는 Fig. 2와 같았다.

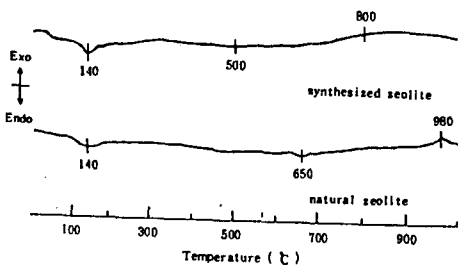


Fig. 2. Differential thermal curves of zeolite

天然 Zeolite는 100°C와 650°C 부근의 吸熱 peak와 980°C 부근의 弱한 發熱 peak를 보인 반면 合成 Zeolite는 140°C 부근의 吸熱 peak와 800°C부터 廣한 結晶格子의 破壞에 의한 發熱 peak를 보였다.

이러한 發熱 peak의 差異는 合成 Zeolite는 天然 Zeolite에 比해 이온 間의 結合力이 相對的으로 弱하므로 보다 낮은 溫度인 800°C에서도 結合이 破壞될 수 있음을 示唆한다.

2. 吸着 實驗

1) 反應時間의 影響

200mg의 Zeolite에 100ppm의 Cu와 Zn 溶液을 各 50mg씩 添加하여 反應時間別 吸着量을 調査한 結果는 Fig. 3과 같았다.

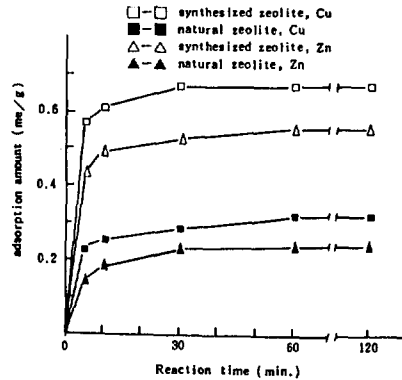


Fig. 3. Effect of reaction time on heavy metal adsorption by zeolite

吸着量은 反應時間이 經過할수록 增加하는 傾向이었으며 吸着平衡에서 Cu와 Zn 共히 天然 Zeolite에 比하여 合成 Zeolite가 2배 以上의 吸着量을 나타내었다. 反應 始作 約 60分 경에 吸着平衡에 到達하였으므로 本 研究에서는 吸着實驗을 위한 反應時間을 100分으로 하였다.

2) 試料量의 影響

試料量의 增減과 重金屬 吸着量과의 關係를 調査하기 위해 試料를 100-400mg 秤取하고 100ppm의 Cu와 Zn 溶液을 各 添加하여 吸着量을 測定한 結果는 Fig. 4와 같았다.

試料量이 많을수록 重金屬의 吸着量은 增加하는 傾向이었으며 특히 300mg 以上 處理區에서 天然 Zeolite는 약 2mg의 Cu^{+2} , Zn^{+2} 를 吸着하나 合成 Zeolite는 大部分의 重金屬 이온을 吸着하였다. 이는 合成Zeolite가 天然 Zeolite에 比하여 CEC가 월등히 큰 때문으로 思料된다.

Table 3에서 試料 共히 單位 重量當 吸着量은 試料量이 增加할수록 減少하였으며 減少率은 天然 Zeolite에 比해 合成 Zeolite에서 더욱 크게 나타났다.

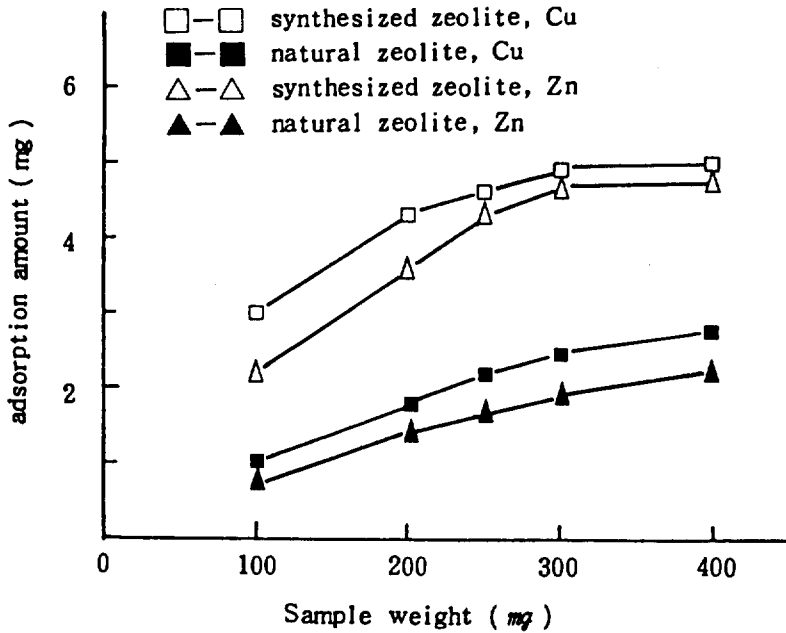


Fig. 4. Effect of solution vs. zeolite ratio on heavy metal adsorption by zeolite

Table 3. Kd values of the zeolite at different sample Vs. Solution ratios

Sample	Metal	Sample weight (mg)				Unit : mg/g
		100	200	300	400	
Natural zeolite	Cu	11.50	9.51	8.16	6.97	
	Zn	8.02	7.50	6.34	5.52	
Synthesized zeolite	Cu	30.27	22.64	16.17	12.38	
	Zn	22.53	18.21	15.66	12.13	

이와 같은 결과는 合成 Zeolite가 天然 Zeolite에 비해 吸着能力이 優秀하며 大部分의 重金屬 이온을 吸着함으로써 單位 重量當 吸着量의 差가 커진 것으로 思料된다.

3) 濃度의 影響

添加濃度가 重金屬 吸着에 미치는 影響을 調査하기 위해 200mg에 50-250ppm의 Cu와 Zn 溶液을

各各 50ml씩 添加하여 얻은 吸着等溫 曲線은 Fig. 5와 같았다.

重金屬의 添加濃度가 높아짐에 따라 吸着量은 增加하는 傾向이었다. 이와 같은 결과는 陰荷電을 띤 試料 表面에 陽荷電을 띤 Cu, Zn의 密度가 높아짐에 따라 擴散二重層의 두께가 작아져서 各 重金屬 이온들이 Helmholtz 表面에 가까이 接近하여 吸着이 容易해지기 때문에 思料된다.

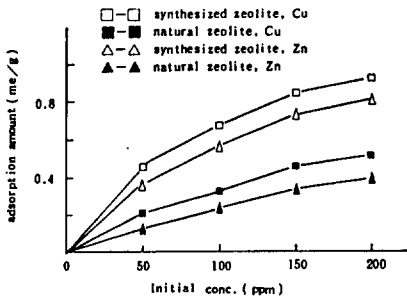


Fig. 5. Isothermal adsorption curves of heavy metal by zeolite

反應濃度別 共히 合成 Zeolite가 天然 Zeolite에 비해 吸着量이 많았으며 低濃度보다 高濃度에서 吸着量의 差가 컸다.

이는 粘土鑛物의 CEC가 클수록 많은 양의 重金屬 이온을 吸着한다고 한 Shuman¹⁷⁾의 結果와 잘 一致하였으며 天然 Zeolite에 비해 合成 Zeolite는 高濃度의 重金屬廢水 處理劑로서도 優秀한 性質을 지닌다고 할 수 있다.

本 結果를 Freundlich 式에 適用시켜 吸着常數 K와 1/n을 구한 結果는 Table 4와 같았다.

Table 4. Linear regression analysis of the amount of heavy metal adsorption by Freundlich equation

Sample	Metal	1/n	k	r
Natural zeolite	Cu	0.4475	1.8201	0.9681**
	Zn	0.6082	0.7649	0.9620**
Synthesized zeolite	Cu	0.2437	10.4744	0.9828**
	Zn	0.2153	10.0081	0.9773**

** significant at 1% level

Freundlich式은 $x/m = KC^{1/n}$ 로서 이것을 直線式으로 表示하면 $\log x/m = \log K + 1/n \log C$ 가 된다. (x/m : 吸着된 重金屬의 量(mg/g), K, 1/n: Freundlich 吸着常數).

一般的으로 吸着等溫曲線에서 $1 < n < 10$ 일 경우에 Freundlich式에 잘 附合하며 1/n이 0.2이하일 경우에는 잘 附合하지 않는다.

Table 4에서 보면 試料의 n값이 1.5-5이므로 Zeolite는 重金屬을 効果的으로 吸着하는 物質을 가졌다고 判斷되며 또한 K값이 合成 Zeolite가 약 10으로 合成 Zeolite가 天然 Zeolite보다 더 強하게 重金屬을 吸着하는 것으로 여겨진다.

4) pH의 影響

溶液中 他 이온이 共存할 경우 吸着時 重金屬 이온과 相互間에 競爭 吸着을 일으키고 이때 吸着은 시료에 의한 이온 選擇性과 이온의 離液 順位에 의하여 影響을 받는 것으로 알려져 있다.^{19, 20)}

Fig. 6에서 試料 共히 pH가 增加할수록 吸着量은 많았으며 合成 Zeolite는 天然 Zeolite보다 吸着에 있어 pH에 의한 影響을 작게 받는 것으로 나타났다.

이와 같은 結果는 合成 Zeolite는 再結晶化 過程

에서 活性 Fe과 Al, 有機物 含量 및 不純物의 減少로 pH 依存 電荷量이 줄어들고 永久 陰電荷의 比率이 相對的으로 增加됨에 따라 pH에 比較的 安定한 吸着 形態를 維持하기 때문에 思料된다.^{21, 22)}

5) 連續 吸着

廢水 處理에 있어 重金屬 吸着劑는 Column의 充填劑로 使用될 경우가 많으므로 吸着劑는 連續的으로 重金屬 이온을 吸着할 수 있는 能力이 優秀하여야 한다.^{23, 24)}

따라서 本 研究에서는 天然 Zeolite와 合成 Zeolite의 吸着 特性을 比較하기 위하여 10ppm의 Cu, Zn 溶液 25ml을 5回 連續 處理하여 上澄液 中の 重金屬 濃度를 측정한 結果는 Fig. 7과 같았다.

Cu, Zn 共히 3回까지의 吸着은 天然 Zeolite에 비해 合成 Zeolite가 優秀하였으나 4-5回的 吸着에서는 共히 差異가 없었으며 重金屬 이온의 吸着이 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다.

이와 같은 結果는 合成 Zeolite는 天然 Zeolite에 비해 SiO_2/Al_2O_3 의 mole 比가 낮아 CEC와 荷電密度가 큼²⁵⁾으로 因해 重金屬이온의 吸着能力이 크기 때문에 4-5回的 吸着에서는 試料의 量이 少量인

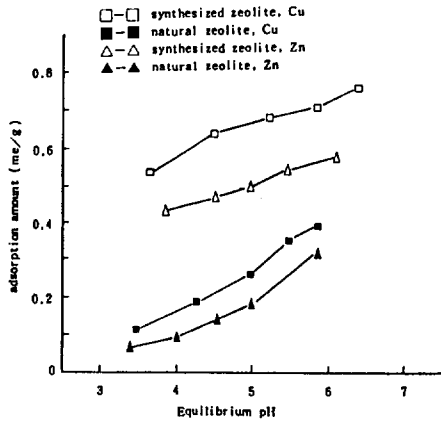


Fig. 6. Effect of pH on heavy metal adsorption by zeolite

關係로 吸着 部位가 大部分 飽和되어 試料와 溶液 間에 動的 平衡狀態에 到達된 때문으로 考察된다.

3. 脫着 實驗

吸着劑로 使用된 合成 Zeolite의 再生 및 汚染된 物質에서 Cu, Zn을 除去하기 위한 方法으로 Cu, Zn을 飽和시킨 合成 Zeolite에 이온 強度를 달리한 NaCl, CaCl₂, AlCl₃ 溶液을 添加하여 이들에 의하여 置換되어 나오는 Cu, Zn의 脫着量을 調査한 結果는 Fig. 8과 같다.

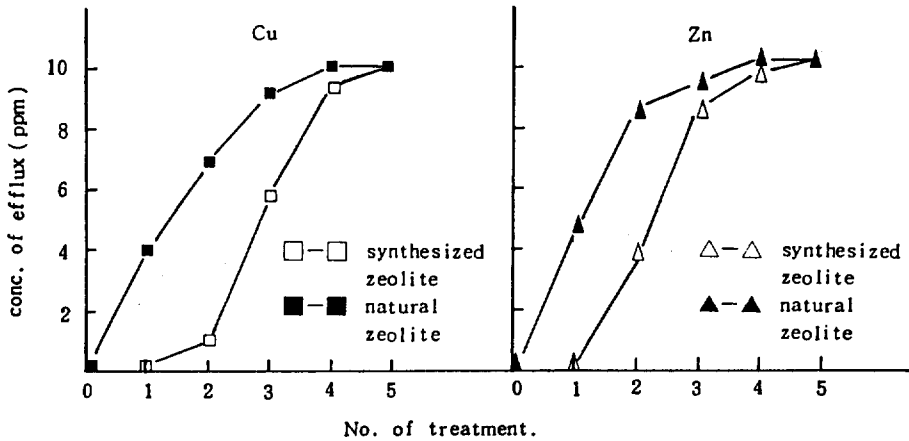


Fig. 7. Cumulative adsorption curves of heavy metal cations by zeolite

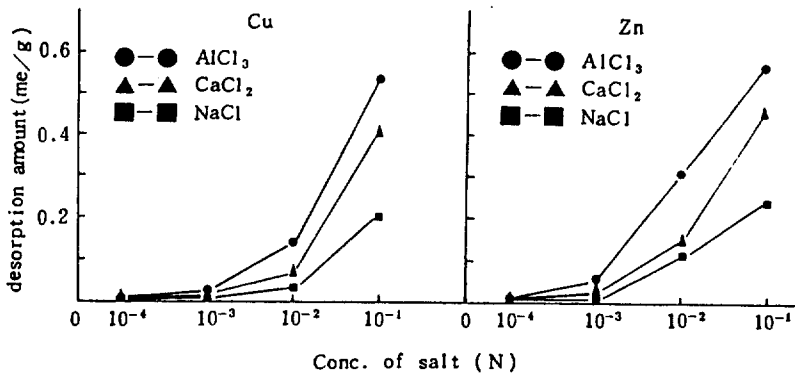


Fig. 8. Isothermal desorption curves of heavy metal cations by three kinds of salt solutions on synthesized zeolite.

3種의 鹽溶液에 依한 Cu와 Zn의 脫着量은 NaCl < CaCl₂ < AlCl₃의 順이었으며 荷電數가 큰 陽이온에 의하여 脫着量이 增加되었다.

이와 같은 結果는 이온 強盜가 增加할수록 鹽의 陽이온과 重金屬 이온間의 競爭作用과 活動度의 減少 및 Cl⁻에 依한 ligand形成 등으로 Cu⁺², Zn⁺²의 吸着力이 減少된^{26, 27} 때문으로 여겨지며 CEC가 큰 土壤膠質物에서의 陽이온의 離液 順位는 荷電量에 比例한다는 Sullivan²⁸의 結果와 잘 一致하였다.

따라서 資源 再活用の 觀點에서 合成 Zeolite의 再活용을 위해 高濃度의 AlCl₃로서 重金屬을 置換시키는 것이 바람직하리라 判斷된다.

要 約

國內産 天然 Zeolite를 利用하여 低廉한 重金屬 吸着劑의 開發을 위해 이온 交換容量이 큰 Zeolite를 合成하고 이것의 重金屬 吸着能力을 調査하였다.

天然 Zeolite의 主 構成 粘土鑛物은 Clinoptilolite와 Mordenite였으나 合成 Zeolite는 Phillipsite였다.

試料에 依한 Cu와 Zn의 吸着反應은 1時間 以後에 吸着平衡에 到達하였다. 吸着量은 試料量 및 添加 重金屬 이온들의 濃度가 增加할수록 增加하는 傾向이었으며 合成 Zeolite 가 天然 Zeolite에 비해 高濃度에서 吸着率이 높았다.

重金屬 吸着量은 pH가 增加할수록 增加하는 傾向이었으나 合成 Zeolite가 天然 Zeolite에 비해 pH 依存性이 낮았다.

重金屬 吸着量은 天然 Zeolite에 比하여 合成 Zeolite가 훨씬 높았다. 鹽溶液의 濃度가 높을수록 많은 量의 重金屬 이온이 合成 Zeolite에서 脫着되었으며 그 程度는 NaCl < CaCl₂ < AlCl₃의 順이었다.

따라서 合成 Zeolite는 天然 Zeolite보다 重金屬 除去效果가 優秀한 것으로 判斷된다.

參考文獻

1. 産業公害研究所：環境關係法規， 서울(1978)， pp. 1-3.
2. 김용화：1989, 化學物質의 環境化學의 試驗方法과 環境毒性學的 評價, 韓國環境農學會誌, 8 (2) : 148-171.

3. 金福榮：1988, 水質과 農業, 韓國環境農學會誌, 7(2) : 153-169.
4. 金東玟, 金秀福：廢水處理, 産業公害研究所, 서울(1980), pp. 106-435.
5. 박방우, 장준영：環境管理(水質分野), 省安堂, 서울(1980), pp. 257.
6. 金英煥, 金秀福：廢水處理裝置, 國際理研社, 서울(1979), pp. 218-242.
7. 金萬浩, 朴祥元：1981, 옥신으로 處理된 活性炭을 利用한 廢水中의 重金屬 除去, Bull. Inst. Indust. Soc. devel. KNU.
8. Henmi, T. : 1987, Synthesis of hydroxy-sodalite(Zeolite) from coal ash, Plant Nutr., 33(3) : 517-521.
9. 高橋浩, 西村陽一：1967, カオソン鑛物の水酸化ナトリウム處理による A形ゼオライトの合成, 日本化學雜誌, 88(5) : 528-532.
10. 堀井清之, 石川平七：1973, アロフエンカ치의ホーツ“スサイトセ”オライト
11. 金英環, 李楨載, 崔 炆：1986, 天然 Zeolite에 依한 Cadmium의 吸着, 韓國環境農學會誌, 5 (2) : 101-105.
12. 李銓植, 李楨載, 崔 炆：1987, 廢水處理劑로서 的 Zeolite의 利用, 韓國環境農學會誌, 6(2) : 46-52.
13. 崔 炆, 金鼎濟, 申榮五：土壤學實驗, 螢雪出版社(大部), pp. 9-107.
14. 久保輝一朗, 騰誠 軌：X-線 回折による化學分析, 日本化學工業新聞社, 東京(1956), pp. 309-315.
15. 金鍾煥, 文熙壽：1978, 三紀層, 堆積岩 中 弗石 狀態, 鑛山地質, 11(2) : 59-68.
16. Rees, L. V. : Proceeding of the fifth international conference on zeolite, Heyden, Naples (1980), pp. 33.
17. Shuman, L. M. : 1977, Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous as influenced by aging and pH, Soil Sci. Am. J., 41 : 703.
18. 河添邦太郎：吸着, 新化學講座(1957), pp. 1-36.
19. Shakla, U. C., Mittal, S. B. and Gupta, R. K. : 1980, Zinc adsorption in some soil as affect-

- ted by exchangeable cations, Soil Sci., 129 : 366-370.
20. Harter, R. D. : Adsorption of copper and lead by Ap and B₂ horizon of several North eastern United States soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 43 : 679-683.
 21. Moris, F. I., A. L. Page and L. J. Lund : 1976, The effect of pH, salt conc. and natural of electrolytes on the charge characteristics of Brazilian tropical soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 40 : 521-527.
 22. Parker, J. C., L. W. Zelazny, S. Sampath and W. G. Harris : 1979, A critical evaluation of the extention of zero point of charge(ZPC) theory to soil systems, Soil Sci. Am. J., 668-673.
 23. Sand, L. B. and F. A. Mumpton : Natural Zeolite, Press, Tucson, Arizona (1976).
 24. 泊正雄 : 1972, 梵豊岩田産 凝灰岩質 貝岩 カチの重金屬 吸着劑の合成, 粘土學的, 13(3) : 109-112.
 25. 許南皓 : 1972, 天然 Zeolite의 表面荷電量 變化, 慶北大學校 大學院 博士學位 論文.
 26. Shuman, L. M. : 1986, Effect of ionic strength and adsorption by two soils, Soil Soc. Am. J., 50 : 1438-1442.
 27. Egozy, Y. : 1980, Adsorption of Cadmium and Cobalt on Montmorillonite as a function of solution composition, Clay and Clay Minerals, 28 : 311-318.
 28. Sullivan, P. J. : 1977, The principle of hard and soft acids and bases as applied to exchangeable cation selectivity in soil, Soil Sci., 124 : 117-120.