

유기 벤토나이트에 의한 카드뮴과 납의 흡착특성

유 지 영 · 최 재 영 · 박 재 우

이화여자대학교 국가지정 지하환경연구소

Adsorption of Cadmium and Lead on Organobentonite

Ji-Young Yoo · Jae-Young Choi · Jae-Woo Park

National Subsurface Environmental Research Laboratory, Ewha Womans University

ABSTRACT

Organobentonite modified with hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) was used to quantify adsorption of heavy metals. Adsorption of cadmium and lead increased with increasing pH and soil/solution ratio. Based on these experiments, an optimal soil/solution ratio and an optimal pH was selected. Adsorption experiments with cadmium and lead were conducted to quantify adsorption selectivity on bentonite and organobentonite. Adsorption of heavy metals on organobentonite was slightly reduced relative to bentonite. Because of competition between cadmium and lead, adsorption of each metal was reduced due to the presence of the other. Adsorption selectivity of cadmium was higher than lead. This study used the principle of hard-soft-acid-base (HSAB) to interpret adsorption.

Key words : HDTMA, bentonite, organobentonite, heavy metal, adsorption, HSAB

요 약 문

양이온성 계면활성제인 HDTMA를 이용하여 치환시킨 유기 벤토나이트의 중금속 흡착능을 알아보았다. 카드뮴과 납의 흡착량은 pH와 흡착제 대 용액 비가 증가함에 따라 증가하였다. 이 실험을 통해 적정 pH 범위와

흡착제 대 용액 비를 결정하였다. 유기 بنت오나이트로의 중금속 흡착은 بنت오나이트에 비해 약간 감소하였으며, 두 가지 중금속이 함께 존재하는 경우 경쟁에 의해 흡착량은 더 감소하였다. 유기 بنت오나이트의 경우 카드뮴에 비해 납의 흡착 감소량은 더 두드러지게 나타났다. 이러한 흡착 mechanism을 hard-soft-acid-base (HSAB) 원리를 사용하여 설명하였다.

주제어 : HDTMA, بنت오나이트, 유기 بنت오나이트, 중금속, 흡착, HSAB

1. 서 론

높은 함량의 점토 광물로 구성된 بنت오나이트는 매립지 주변 토양이나 지하수 오염 예방을 위한 차수재로서 널리 이용되어 왔다¹⁻³. 낮은 투수성과 높은 흡착능으로 오염물질의 이동을 억제하고 유해 오염물질을 제거하는데 많이 사용되고 있으나, 점토가 가지는 친수성질로 인해 소수성 유기 오염물질 제거에는 적합하지 않다⁴⁻⁶. 이러한 점을 보완하여 개발된 유기 بنت오나이트는 양이온성 계면활성제와 점토 내의 금속 양이온들을 이온교환시켜 만든 것이다⁷⁻⁹. 유기 بنت오나이트는 양이온성 계면활성제가 بنت오나이트의 interlayer 부분에 partition medium을 형성하면서 친유기적 성질을 띠게 되어 بنت오나이트에 비해 효과적으로 유기 오염물질을 제거한다¹⁻¹². 그러나 이렇게 탁월한 유기오염물질 흡착능으로 인해 관심을 모으고 있는 유기 بنت오나이트의 중금속 흡착능은 상대적으로 بنت오나이트에 비해 감소한다. 이는 양이온성 계면활성제는 점토 표면에 강하게 흡착하여 중금속과 치환되지 않기 때문이다¹³.

실제 환경에서는 유기 오염물질 뿐만 아니라 여러 가지 중금속들도 함께 존재하게 되므로 이에 대한 연구가 필요하다. 그러나 지금까지 국내에 유기 بنت오나이트를 이용하여 중금속 흡착실험을 한 연구는 없었다. 또한 بنت오나이트를 이용한 중금속 실험의 경우도 한가지 중금속만의 흡착경향을 조사한 것이 대부분이며¹³⁻¹⁴, 중금속간 경쟁적 흡착에 대한 연구가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구는 여러 가지 오염물질이 함께 존재하는 실제 환경으로의 유기 بنت오나이트의 적용 가능성을 알아보기 위해, 중금속 오염물질로서 납과 카드뮴

을 이용하여 유기 بنت오나이트로의 중금속 흡착경향과 경쟁적인 흡착에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구에서 사용한 납과 카드뮴은 여러 가지 산업공정에서 널리 사용되고 있는 대표적인 중금속 오염물질로서, 1996년 환경부에서 지정 고시한 토양을 오염시키는 6종(Pb, Cu, Cd, Hg, Cr, As)의 유독성분에 속한다¹⁵.

중금속 물질의 토양내에서 화학적 반응을 설명하기 위해 Hard-soft-acid-base(HSAB) 원리를 이용하였다. HSAB 이론은 모든 이온과 ligand들을 크게 hard acid, hard base, soft acid, 그리고 soft base로 구분하고, 이온반경과 전기음성도, 극성으로 각 이온과 ligand의 특징을 정하여 이들의 complexation의 선택성을 설명할 수 있다¹⁵⁻¹⁶.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 시약 및 재료

실험에 사용된 بنت오나이트는 국내 광산에서 채취하여 동해 화학에서 제조한 상업용 나트륨-بنت오나이트로서, 양이온교환능(CEC)이 63.9 meq/100g이고, pH는 9.8이었다. 유기 بنت오나이트 합성을 위해서는 양이온성 계면활성제인 hexadecyltrimethylammonium (HDTMA)를 사용하였다. 중금속 오염 물질로는 lead(II) nitrate ($Pb(NO_3)_2$)와 cadmium nitrate tetrahydrate ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)를 사용하였으며, 중금속과의 complexation을 줄이기 위해 과염소산나트륨($NaClO_4$)을 바탕용액으로 사용하였다. 모든 시약은 Aldrich chemical사에서 구입하였다.

2.2 유기 벤토나이트 합성

유기 벤토나이트 합성을 위해 CEC의 100%에 해당하는 농도의 양이온성 계면활성제인 hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) 용액을 벤토나이트에 혼합하여 24시간 동안 교반시킨 후, 증류수로 3번 세척했다. 80℃의 오븐에서 40시간 동안 말린 후 1시간 동안 110℃에서 활성화시켰다. 건조된 유기 벤토나이트는 막자사발로 곱게 갈아준 다음 흡착제로 사용하였다. 벤토나이트와 합성한 유기 벤토나이트의 미세구조는 원소분석기(Elemental Analyzer, Elementar Vario EL)와 X-선 회절분석기(X-ray Diffraction, Mac Science MXP-1500)을 통하여 분석하였다.

2.3 회분식 흡착 실험

용액의 pH에 따른 중금속의 흡착능을 알아보기 위하여 50mL Nalgene 폴리프로필렌 원심분리용 병에 벤토나이트와 유기 벤토나이트를 각각 0.1g씩 담고, 중금속 물질의 초기농도가 50 μ M이 되도록 0.1M 과염소산나트륨 용액과 Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ 용액을 각각 혼합하여 10mL를 만든 후, 용액의 pH는 1M HNO₃을 이용하여 4~8까지 조절하였다. 24시간동안 20℃, 250rpm에서 충분히 교반시킨 후, 10000rpm에서 10분간 원심분리하여 상등액을 초미량 중금속 순간분석기(Anodic Stripping Voltammetry, Chemtronics PDV 3000)와 유도결합 플라즈마 방출분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, Perkin-Elmer OPTIMA 3100RL)로 분석하였다.

흡착제 대 용액 비에 따른 흡착능은 흡착제 0.5g에 용액 25ml, 0.1g에 용액 10ml, 20ml로 변화시켜 1:50, 1:100, 1:200의 비로 위의 실험을 반복하여 비교하였다. 이때 침전에 의한 영향을 배제하기 위하여 1M HNO₃을 이용하여 용액의 pH는 6이 되도록 조절하였다.

평형상태에서 흡착제 당 중금속의 최대 흡착능을 알아보기 위하여 각각의 중금속 물질의 초기농도가 1,

Table 1. Properties of Bentonite and Organobentonite

	d ₀₀₁ spacing (Å)	Organic C content(%)
Bentonite	12.69	1.89
Organobentonite	19.53	15.23

5, 10, 20, 30, 50 μ M이 되도록 조절하여 위와 같은 방법으로 실험을 수행하였으며, 마찬가지로 용액의 pH는 6이 되도록 조절하였다. 모든 흡착실험은 두 번씩 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유기 벤토나이트의 특성

유기 벤토나이트를 만들기 위한 양이온성 계면활성제로 HDTMA를 사용하였는데, 그 이유는 기존의 많은 연구에서 HDTMA를 사용한 경우 유기 오염물질에 대해 흡착효율이 가장 뛰어났기 때문이었다^{1-4, 12}.

흡착제로서 사용한 벤토나이트와 유기 벤토나이트의 특성은 XRD와 TOC 분석을 통해 조사하였다. 벤토나이트는 주로 스멕타이트, 카올리나이트 등의 점토광물을 주요성분으로 구성되어 있으나 석영, 장석 등의 광물이 미량으로 포함되어 있다(Fig. 1). Table 1에서 첨가된 HDTMA에 의해 스멕타이트의 interlayer 길이가 12.69Å에서 19.53Å으로 늘어난 것을 볼 수 있다. 또한 유기 벤토나이트의 총 유기 탄소 함량도 HDTMA의 유기 양이온에 의해 15.23%까지 증가된 것을 알 수 있다. 따라서 이온 교환된 양이온성 계면활성제로 인해 스멕타이트의 interlayer 부분에 partition medium이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

합성한 유기 벤토나이트는 실제 환경에 적용하여도 안정적인 것으로 예상된다. Xu et al. (1994)의 논문에 의하면 HDTMA를 사용한 유기 벤토나이트의 탈착 실험을 진행한 결과, 낮은 농도의 바탕용액을 사용한 경우 CEC 100% 이상의 유기 벤토나이트 경우에도 탈착은 거의 일어나지 않았다. Zang et al. (1993)에서도 유기 벤토나이트의 탈착 실험 결과, 1%

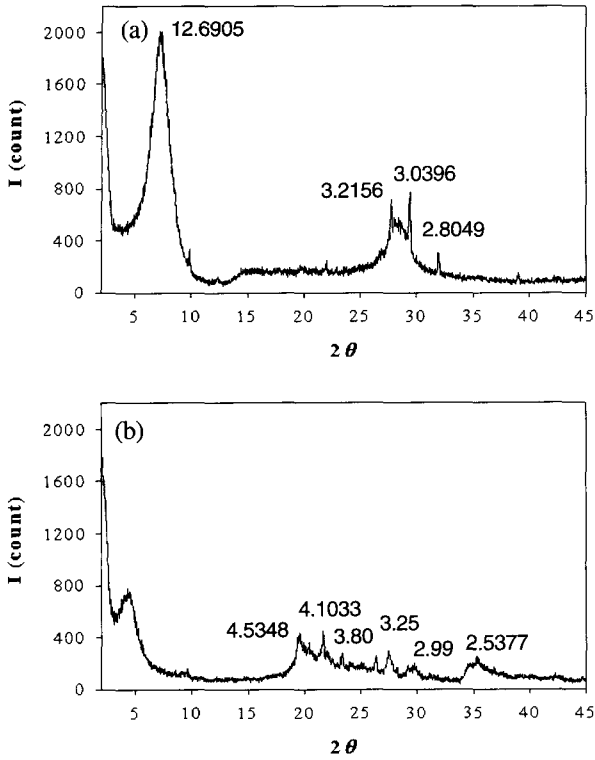


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) bentonite and (b) organobentonite.

이하의 탈착율을 보였으며, 6개월 이상의 장기간 실험을 진행하여도 더 이상의 탈착은 일어나지 않았다.

3.2 pH에 따른 중금속의 흡착 제거능

Fig. 2(a)와 2(b)에서는 pH가 중금속 흡착 제거에 미치는 영향을 보여준다. 두 가지 중금속 모두 pH가 증가함에 따라 % 흡착 제거율이 증가하는 경향을 나타냈다. Fig. 2(a)의 카드뮴의 경우 pH 4에서는 흡착율이 30~35% 정도였으나, pH 증가에 따라 급격히 증가하여 pH 8 정도에서는 거의 95% 이상의 흡착 제거율을 보인다. 납의 경우 pH 4~6.5에서 유기 벤토나이트의 흡착 제거율이 벤토나이트에 비해 다소 떨어지지만, pH 7 이상에서는 벤토나이트와 유기 벤토나이트 모두에서 97% 이상이 흡착 제거되는 것을 알 수 있다. 이러한 증가 경향이 나타나는 이유는 일반적으로 벤토나이트 표면은 동형치환에 의해 음전하를 가지

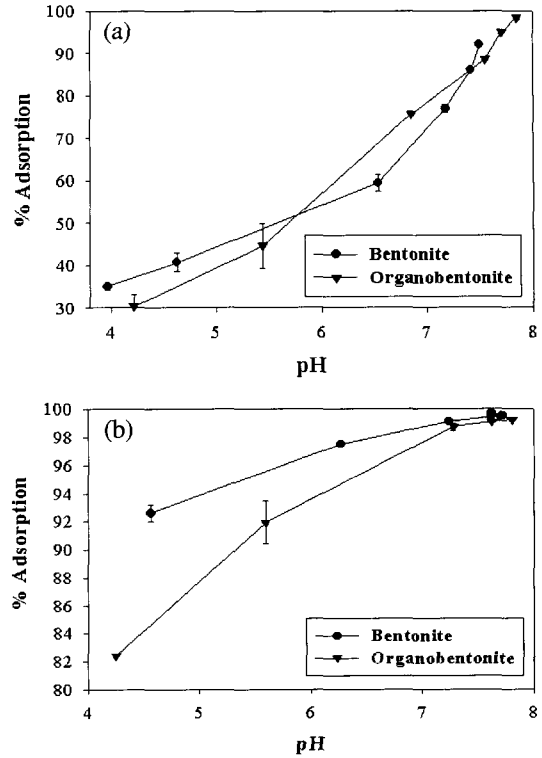


Fig. 2. The effect of pH on the adsorption of (a) cadmium and (b) lead on bentonite and organobentonite in 0.01M NaClO₄.

는데¹⁶⁻¹⁸, pH가 증가함에 따라 표면전하의 탈수소화 반응으로 인해 음전하는 더욱 증가하게 되고 결과적으로 중금속 흡착반응이 증진되기 때문이다^{13, 19}. 벤토나이트는 interlayer(permanent charge site)와 edge(pH-dependant charge site)로 구성되어 있는데, 만일 HDTMA의 치환이 점토광물의 edge 부분에 일어난다면 edge 자리에서 중금속의 흡착이 일어날 수 없다. 또한 pH 증가에 따라 유기 벤토나이트에서 중금속의 흡착능이 증가되는 것으로 보아 HDTMA에 의해 치환되는 반응자리는 주로 점토광물의 interlayer 부분이 되고, edge 부분에서는 중금속의 흡착이 일어난다고 생각된다. 그러나 일정 pH 이상에서의 흡착량 증가는 흡착에 의한 것보다 중금속 이온들의 가수분해 반응에 의한 침전의 영향으로 볼 수 있다. 따라서 카드뮴과 납 이온들의 거동을 보기 위해

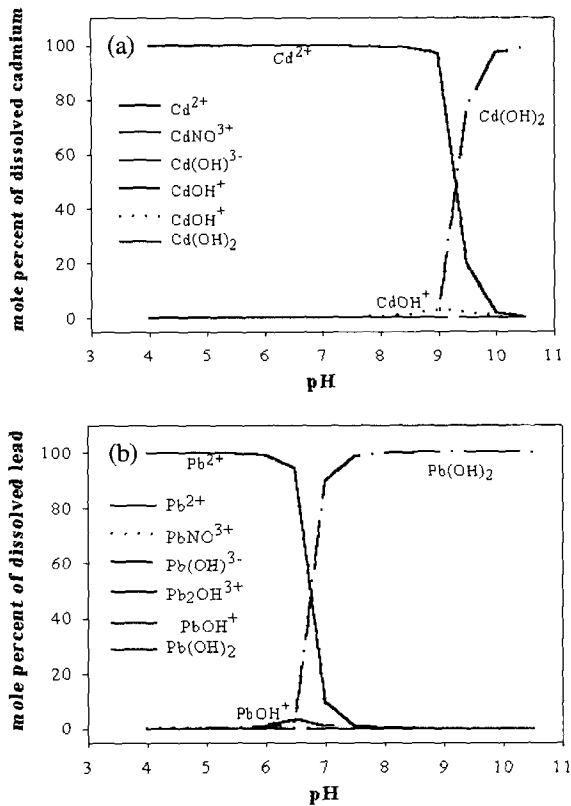


Fig. 3. The speciation of (a) cadmium and (b) lead on bentonite and organobentonite in 0.01M NaClO₄ as a function of pH calculated by the MINTEQA2 program.

* The speciation curves of PbNO³⁺, Pb(OH)³⁻, and Pb₂OH³⁺ are overlapped with each other

Geochemical Modeling Program의 하나인 MINTEQA2 프로그램을 통해 화학종 분포를 계산한 결과, 카드뮴은 pH 9 부터, 납은 pH 6.5 이상에서 침전이 일어나는 것을 알 수 있었다(Fig. 3). 즉 Fig. 2(b)에서 pH 6.5 이상에서의 납의 제거율 증가는 Pb(OH)₂ 형태의 침전으로 인한 영향이 더 크다고 생각된다.

본 연구에서는 벤토나이트와 유기 벤토나이트로의 흡착에 의한 영향만을 알아보기 위해, MINTEQA2 프로그램²⁰을 통한 화학종 분포의 결과를 기준으로, 카

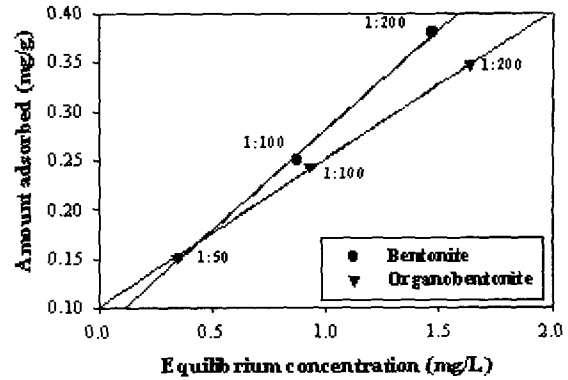


Fig. 4. The effect of soil to solution ratio on the adsorption of cadmium on bentonite and organobentonite in 0.01M NaClO₄.

드뎀과 납의 침전이 발생하지 않는 pH인 6이 되도록 1M HNO₃를 이용하여 pH를 조절한 후 실험을 수행하였다.

3.3 흡착제 대 용액 비에 따른 흡착 경향

EPA (1992)의 회분식 실험에 대한 보고서에 따르면 중금속의 흡착은 pH, 이온세기, 온도, 바탕용액의 종류, 흡착제 대 용액 비 등에 영향을 받는다. 흡착제 대 용액 비에 따른 흡착능을 비교하기 위해 1:50, 1:100, 1:200의 비로 흡착 실험을 반복하였다. 실험 결과 흡착제 대 용액 비가 증가함에 따라 카드뮴의 흡착량이 증가하였다. 또한 그 결과가 직선으로 나타난다(Fig. 4). 흡착제 대 용액 비는 용액의 pH와 이온세기 등에 영향을 미칠 수 있다²⁰. 그러나 실험에 사용된 1:50에서 1:200 까지의 흡착제 대 용액 비에서는 비율이 달라져도 pH에 큰 차이가 나타나지 않았다. 일반적으로 흡착제 대 용액의 비가 커지면 이온세기가 약화되어 상대적으로 중금속 흡착이 증가하게 된다. 따라서 흡착제 대 용액 비 증가에 따른 중금속의 흡착량 증가는 용액의 이온세기 변화에 의한 것으로 보여진다.

적정 흡착제 대 용액 비는 % 흡착 제거율이 30~70% 범위가 되는 경우이므로²⁰, 이 실험을 통해 흡착제 대 용액 비를 1:100으로 결정하고 이 비율로

모든 흡착실험을 수행하였다.

3.4 유기 벤토나이트에 의한 카드뮴과 납의 흡착 경향

우선 kinetic 실험을 통해 두 가지 중금속 모두 12 시간 정도 지난 후 평형농도에 도달하는 것을 확인하였다. 따라서 모든 흡착실험의 평형시간을 24시간으로 하여 실험을 수행하였다(Fig. 5).

10ppm이하의 낮은 농도에서는 유기 벤토나이트의 경우에도 벤토나이트의 흡착능과 크게 차이하지 않는다(Fig. 6(a)와 6(b)). 그 중 납의 경우는 카드뮴보다 유기 벤토나이트에서 흡착능이 약간 떨어지는데, 이는 HSAB 원리로 설명할 수 있다.

HSAB 원리는 hard acid는 hard base와 더 반응을 잘 하고, soft acid는 soft base와 더 강한 결합을

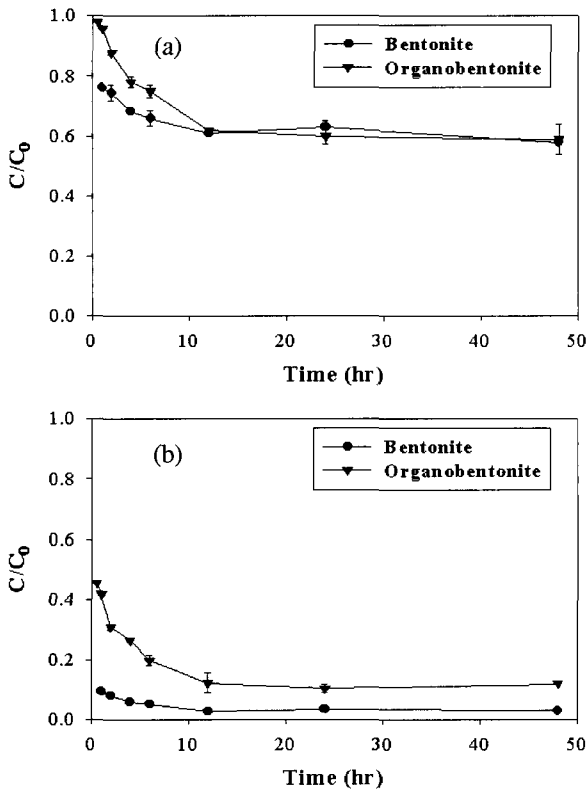


Fig. 5. Sorption Kinetics of (a) cadmium and (b) lead on bentonite and organobentonite in 0.01M NaClO₄.

Table 2. Electronegativity and Ionic Radius of Lead and Cadmium

	EN (Electronegativity)	IR (Ionic radius)
Lead	1.60	1.19
Cadmium	1.69	0.95

형성한다는 이론이다. 이때 전기음성도가 크고, 낮은 극성을 가지며, 작은 이온반경을 가진 이온은 hard 성향을 주로 띠게 되고, 반대의 경우 soft 성향을 가지게 된다¹⁷. Cl, NO₃, ClO₄, H₂O 등이 hard base에 속하며, I, CN 등은 soft base에 속한다. 또한 대부분의 양이온은 acid로 작용하므로, Ca⁺, Na⁺, Fe³⁺, Al³⁺ 등이 hard acid가 되고, Ag²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ 등의 금속이온은 soft acid의 성질을 가진다¹⁵⁻¹⁷. 즉 전기음성도가 작을수록 이온 반경이 클수록 softness가 증가하기 때문에 연구에 사용된 두 가지 중금속 중 납의 경우가 soft acid로서의 역할을 하게 된다(Table 2)¹⁵⁻¹⁶. 이러한 금속 이온의 softness는 Misono softness parameter (Y)로도 나타낼 수 있다. 식은,

$$Y = 10 \frac{I_z R}{\sqrt{Z} I_{z+1}} \tag{1}$$

여기서 R은 금속 이온의 이온반경이고, Z는 원자가, I_z는 이온화 전위이다¹⁶. 이 식에 의해 계산하면, 카드뮴과 납의 Misono softness parameter는 각각 0.30, 0.40(nm)이다. Y>0.32 이상이면 금속 이온은 soft acid이고, 0.25<Y<0.32에서는 soft acid와 hard acid의 중간정도인 borderline, Y<0.25에서는 hard acid의 성질을 가지므로¹⁶, 납은 soft acid로서, borderline에 속하는 카드뮴은 납에 비해 상대적으로 hard acid로서 작용하게 된다.

벤토나이트를 구성하는 점토광물 입자의 interlayer 부분에 형성되는 siloxane cavity는 전체 점토광물의 site density의 80~90%를 차지하는데, 이 부분은 벤토나이트를 구성하는 점토광물의 edge 부분에 비해 soft한 성질을 가진다¹⁶. 따라서 siloxane cavity가

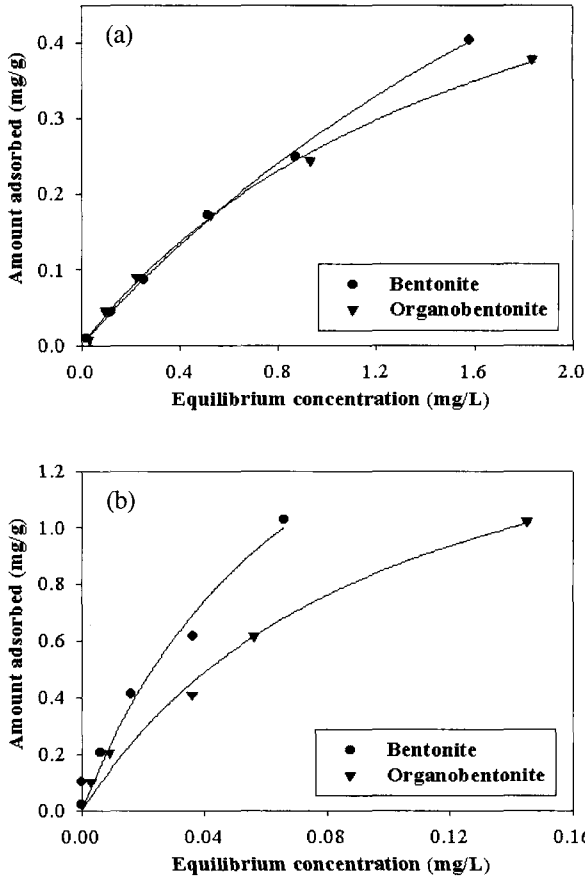


Fig. 6. Adsorption isotherms of (a) cadmium and (b) lead on bentonite and organobentonite in 0.01M NaClO₄.

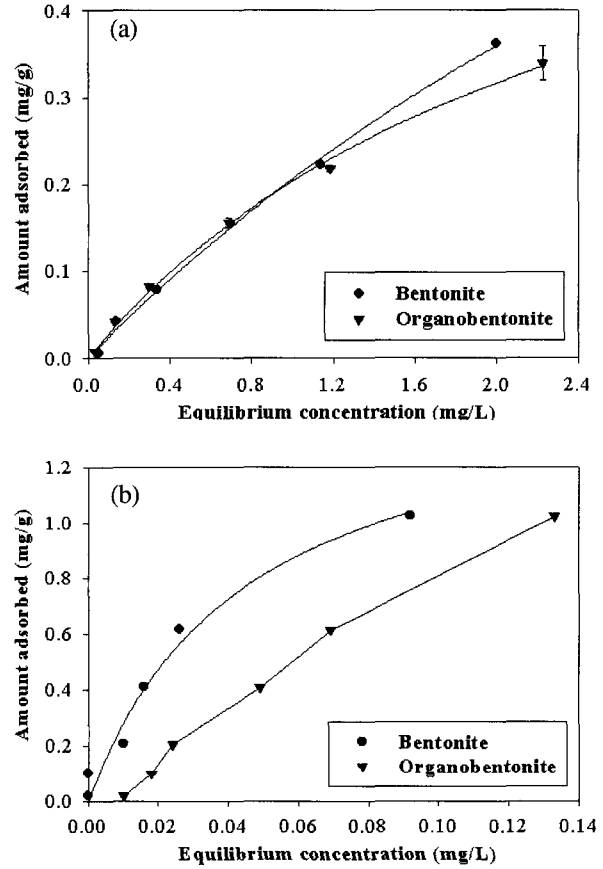


Fig. 7. Adsorption isotherms of (a) cadmium and (b) lead on bentonite and organobentonite as function of equilibrium concentrations of cadmium and lead in 0.01M NaClO₄.

주 흡착 자리가 되는¹⁶ 벤토나이트는 soft base의 기능을 하게 되고, 점토광물의 interlayer 부분이 HDTMA로 가로막혀 edge 부분이 주 흡착 자리가 되는 유기 벤토나이트는 상대적으로 hard base로서 작용하게 된다. 즉 hard acid인 카드뮴의 경우는 양이온성 계면활성제에 의해 표면성질이 바뀌더라도 hard base인 유기 벤토나이트를 구성하는 점토광물의 edge 부분과 잘 결합하기 때문에 흡착량이 크게 떨어지지 않는 경향을 보였으나(Fig. 6(a)), 카드뮴에 비해 상대적으로 soft acid인 납의 경우는 벤토나이트를 HDTMA로 치환을 한 경우 hard base인 점토광물의

edge 부분과 잘 결합하지 못하여 흡착능이 감소되는 것으로 사료된다(Fig. 6(b)).

이러한 경향은 두 가지 중금속이 함께 존재할 때 더 두드러지게 나타난다. Fig. 7(a)에서 카드뮴의 경우는 납보다 유기 벤토나이트를 구성하는 점토광물의 edge 부분에 대해 더 선택성을 가지기 때문에 함께 존재하더라도 흡착에 거의 지장을 받지 않지만, Fig. 7(b)에서 납의 경우는 Fig. 6(b)에서 단독으로 존재할 때보다 카드뮴과 함께 존재할 때 더 흡착량이 감소하는 경향을 보였다.

4. 결 론

실제 환경에서는 유기 오염물질 뿐만 아니라 여러 가지 중금속들도 함께 존재하게 되므로, 대표적인 중금속인 카드뮴과 납을 선택하여 유기 벤토나이트로의 중금속 흡착에 대한 연구를 수행하였다. pH가 증가함에 따라 중금속 제거율이 증가하였으며, 납의 경우에는 pH 6.5 이상, 카드뮴의 경우는 pH 9이상부터는 침전에 의한 제거율이 급속히 증가하는 것으로 보여진다. 흡착제 대 용액 비가 증가함에 따라 용액의 이온세가 약화되어 상대적으로 중금속 흡착량은 증가하였다. 흡착실험 결과 벤토나이트를 구성하는 점토광물의 interlayer를 양이온성 계면활성제로 치환한 유기 벤토나이트의 경우는 중금속의 주 흡착 자리가 interlayer가 아니라 hard base의 성질을 가지는 edge 부분이 되기 때문에 상대적으로 hard acid인 카드뮴이 납에 비해 더 흡착이 많이 되는 것을 알 수 있었다. 그러나 soft acid인 납의 경우는 벤토나이트를 HDTMA로 치환을 한 경우 영향을 받게 되어 흡착능이 다소 감소되었다. 그러나 대체적으로 카드뮴과 납은 낮은 농도에서는 유기 벤토나이트의 경우에도 벤토나이트의 흡착능과 크게 차이 나지 않았다.

사 사

이 논문은 국가지정연구실 사업에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Boyd, S. A., Jaynes, W. F., and Ross, B. S., "Immobilization of Organic Contaminants by Organoclay: Application to Soil Restoration and Hazardous Waste Containment, pp. 181~200, In Baker, R. A.(ed.) Organic Substances and Sediments in Water, Vol 1", CRC Press, Boca Raton, FL(1991).
2. Lee, J. F., Mortland, M. M., Chiou, C. T., and Boyd, S. A., "Shape Selective Adsorption of Aromatic molecules from Water by Tetramethylammonium - smectite", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 85, pp.2953~2962(1989)
3. Jaynes, W. F., and Boyd, S. A., "Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethyl -ammonium-Exchanged Clays", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, pp.43~48(1991).
4. Boyd, S. A., Sun, S., Lee, J. F., and Mortland, M. M., "Pentachlorophenol Sorption by Organoclays", *Clays Clay Miner.* 36, pp.125~130(1988).
5. Mortland, M. M., Shaobai, S., and Boyd, S. A., "Clay-organic Complexes as Adsorbents for Phenol and Chlorophenols", *Clays Clay Miner.* 34, pp.581~585(1986).
6. Xu, S., and Boyd, S. A., "Cation Exchange Chemistry of Hexadecyl -trimethylammonium in a Subsoil Containing Vermiculite", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, pp.1382~1391(1994).
7. Xu, S., Sheng, G., and Boyd, S. A., "Use of Organoclays in Pollution Abatement", *Adv. Agron.* 59, pp.25~62(1997).
8. Zhang, Z. Z., Sparks, D. L., and Scriver, N. C., "Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clays", *Environ. Sci. Technol.*, 27(8), pp.1625~1631(1993).
9. Theng, B. K. G., Greenland, D. J., and Quirk, J. P., "Adsorption of Alkylammonium Cations by Montmorillonite", *Clay Miner.* 7, pp. 1~17(1967).
10. Zhu, L., Ren, X., and Yu, S., "Use of Cetyltrimethylammonium Bromide- Bentonite to Remove Organic Contaminants of Varying Polar Character from Water", *Environ. Sci. Technol.* 32(21), pp.3374~3378(1998).
11. Sheng, G., Xu, S. and Boyd, S. A. "A Dual Function Organoclay Sorbent for Lead and Chlorobenzene", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, pp.73~78(1999).
12. Smith, J. A., and Jaffe, P. R., "Comparison of Tetrachloromethane Sorption to an Alkylammonium-Clay and an Alkyldiammonium-Clay", *Environ. Sci.*

- Technol.*, 25(12), pp. 2054~2058(1991).
13. 정찬호, 정기영, “벤토나이트의 중금속 제거에 대한 pH와 지하수 음이온의 영향”, *자원환경지질*, 33(1), pp.31~40 (2000).
 14. 고은옥, 이재완, 조원진, 현재혁, 강철형, 전관식, “국산 칼슘-벤토나이트에 대한 납 흡착”, *한국토양환경학회지*, 5(1), pp. 55~63(2000).
 15. Langmuir, D., “*Aqueous Environmental Geochemistry*”, Prentice Hall, New Jersey(1997).
 16. Sposito, G., “*The Chemistry of Soils*”, Oxford University Press, New York(1989).
 17. Sparks D. L. “*Environmental Soil Chemistry*”, Academic Press, San Diego, San Francisco(1995).
 18. Sposito, G., Skipper, N. T., Sutton, R., Park, S-H, Soper, A. K. and Greathouse, J. A., “Surface geochemistry of the clay minerals”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v.96, pp. 3358~3364(1999).
 19. Farrah, H. and Pickering, W. F., “Influence of Clay Solute Interactions on Aqueous Heavy Metal ion Levels” , *Water, Air and Soil Poll.*, v.8 pp.189~197(1977).
 20. US EPA Environmental Research Laboratory, “MINTEQA2 version 3.11”, Athens, GA.(1991).
 21. US EPA(Environmental Pollution Agency), “Batch-Type Procedure for Estimating Soil Adsorption of Chemicals”, Washington, DC, EPA/530/SW-87/006-F (1992).
 22. Garcia-Miragaya, J. and Page, A. L., “Influence of Ionic Strength and Inorganic Complex Formation on the Sorption of Trace Amounts of Cadmium by Montmorillonite” , *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40, pp.658~663(1977).
 23. Garcia-Miragaya, J. and Page, A. L., “Influence of Exchangeable Cation on the Sorption of Trace Amounts of Cadmium by Montmorillonite” , *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, pp.718~721(1977).
 24. Inskeep W. P. and Baham J., “Adsorption of Ca(II) and Cu(II) by Na-Montmorillonite at Low Surface Coverage” , *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, pp.660~665(1983).
 25. Puls, R. W. and Bohn, H. L., “Sorption of Cadmium, Nickel, and Zinc by Kaolinite and Montmorillonite Suspensions” , *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, pp.1289~1292(1988).
 26. Hillel, D., “*Fundamentals of Soil Physics*”, Academic Press : New York(1980).
 27. US EPA(Environmental Pollution Agency), “*Behavior of Metals in Soils*”, Washington, DC, EPA/540/S-92/018 (1992).