

## 레피도크로사이트(lepdocrocite) 표면의 비소 흡착 특성 규명

이우춘<sup>1</sup> · 정현수<sup>1</sup> · 김주용<sup>2</sup> · 김순오<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 및 기초과학연구소, <sup>2</sup>광주과학기술원 환경공학과

### Study on Adsorption Features of Arsenic onto Lepidocrocite

Woo Chun Lee<sup>1</sup>, Hyeon-Su Jeong<sup>1</sup>, Ju-Yong Kim<sup>2</sup> and Soon-Oh Kim<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University

<sup>2</sup>Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology(GIST)

Systematic studies are performed for arsenic adsorption on synthesized lepidocrocite. The synthesized lepidocrocite with high surface area of 94.8 g/m<sup>2</sup> has shown that the point of zero charge(PZC) is 6.57 determined by potentiometric titration, suggestive of high capacity of arsenic removal. Results show that arsenite[As(III)] uptake by synthesized lepidocrocite is greater than that of arsenate[As(V)] at pH 2~12, indicating that the lepidocrocite has high affinity toward arsenite rather than arsenate. Adsorption of arsenate decreases with increasing pH from 2 to 12, whereas arsenite sorption increases until pH 8.0, and then decreases dramatically with increasing pH, suggesting that changes in surface charge of the lepidocrocite as a function of pH play a important role in arsenic uptake by the lepidocrocite. Upon kinetic experiments, our results demonstrate that both arsenite and arsenate sorption on the lepidocrocite increases rapidly for the first 4 h followed by little changes during the duration of the experiment, showing that adsorption plays a key role in arsenic uptake by the lepidocrocite. Our results also show that power function and elovich models are the best fit for the adsorption kinetics of arsenite and aesenate on the lepidocrocite.

**Key words** : lepidocrocite, arsenite [As(III)], arsenate [As(V)], sorption, sorption kinteics

합성된 레피도크로사이트(lepdocrocite)에 대한 비소의 흡착특성을 규명하기 위하여 체계적인 연구를 수행하였다. 본 연구에서 합성된 레피도크로사이트는 94.8 g/m<sup>2</sup>의 큰 비표면적을 가졌으며, 전위차 적정법(potentiometric titration)에 의해 측정된 영전하점(point of zero charge, PZC)은 6.57로 나타났는데, 레피도크로사이트의 비소에 대한 높은 제거능은 이러한 특성들에 기인한 것으로 판단된다. pH 2.0~12 범위에서 3가(아비산염 형태) 비소가 5가(비산염 형태) 비소보다 합성된 레피도크로사이트에 대한 흡착력이 크게 나타나서 3가 비소가 5가 비소보다 레피도크로사이트에 대한 친화력이 더 크다는 것을 알 수 있었다. 5가 비소의 흡착은 pH가 2.0에서 12까지 증가하면서 지속적으로 감소한 반면, 3가 비소는 pH가 8.0까지 증가할 때까지는 흡착도 증가하다가 그 이후의 높은 pH 조건에서는 흡착이 급격히 감소하는 것으로 조사되었다. 이는 pH에 따라서 레피도크로사이트의 표면전하 특성과 두 비소 종의 존재형태가 변화하기 때문인 것으로 판단된다. 흡착 반응속도에 대한 실험 결과에 의하면, 두 비소 중 모두 4시간 이내에 빠르게 흡착이 완료되는 것으로 나타났는데, 이러한 결과는 레피도크로사이트에 의한 비소의 제거는 주로 흡착반응이라는 것을 입증한다. 이와 더불어 본 연구결과는 power function과 elovich 모델이 레피도크로사이트에 대한 두 비소 화학종의 흡착반응속도를 모사하는데 가장 적합한 것으로 조사되었다.

**주요어** : 레피도크로사이트, 아비산염(3가 비소), 비산염(5가 비소), 흡착, 흡착 반응속도

### 1. 서 론

레피도크로사이트(lepdocrocite,  $\gamma$ -FeOOH)는 침철석

(goethite,  $\alpha$ -FeOOH)과 아카자네이트(akaganeite,  $\beta$ -FeOOH)와 더불어 자연 상에 널리 분포하는 대표적인 철 (산수)산화물[iron (oxyhydr)oxides]의 일종이다. 이

\*Corresponding author: sokim@gnu.ac.kr

러한 철 (산수)산화물들은 일차 광물들이 지표에 노출되어 풍화됨에 따라 생성되는 이차 광물들로서 반응성이 좋고 큰 비표면적을 갖기 때문에 환경적인 측면에서 많은 관심을 받아 오고 있다. 레피도크로사이트와 화학적 조성이 동일한 침철석 등은 모든 지표 풍화 환경에서 나타나는 매우 보편적인 철 (산수)산화물로 알려진 반면, 레피도크로사이트는 산성광산배수가 생성될 수 있는 특정한 환경 등에서만 나타나는 주요한 철 (산수)산화물로서 보통 2가 철과 3가 철이 혼재하는 청녹 (green rust)과 같은 철 (산수)산화물이나 비정질의 황철석 등과 같은 광물들에 함유된 2가 철이 산화되면서 형성된다고 알려져 있다(Herbert, 1995; Fendorf *et al.*, 1997; Schwertmann and Cornell, 2000; Peacock and Sherman, 2004). 우리나라 금은 광산에는 비소를 함유한 황철석 내지 유비철석 등이 널리 분포하고 있으며 이러한 함비소 광물들이 지표에 노출되어 풍화됨으로써 비소가 용출되어 광산 주변 지역을 심각하게 오염시키는 것으로 알려져 있다(Ahn *et al.*, 2005). 이와 더불어 앞서 언급한 바와 같이 황철석 내지 유비철석 내 존재하는 2가 철의 산화에 의해서 레피도크로사이트가 생성될 수 있다. 따라서 비소 오염지역 내 레피도크로사이트가 이차광물로서 분포할 수 있으며 이는 지층에서 비소의 거동에 레피도크로사이트가 영향을 미칠 수 있다는 사실을 반영한다. 뿐만 아니라 본 연구진이 영가철을 포함한 다양한 철 (산수)산화물들에 대한 비소 흡착력을 비교한 결과 영가철과 2-line ferrihydrite 다음으로 레피도크로사이트가 비소에 대한 제거능이 뛰어난 것으로 밝혀졌다(Kim *et al.*, 2007). 이러한 이유들로 인하여 본 연구에서 레피도크로사이트를 비소 제거를 위한 흡착제로 선택하게 되었다. 본 연구와 유사하게 레피도크로사이트가 비소의 거동에 어떠한 영향을 미치는가를 밝히려는 연구들이 진행되어 왔는데 주로 X선 흡수분광을 이용하여 비소와 레피도크로사이트 간의 표면반응 특성과 그에 대한 기작을 밝히는데 초점을 맞추어 왔다(Randall *et al.*, 2001; Manning *et al.*, 2002; Ona-Nguema *et al.*, 2005; 2009).

비소는 오래 전부터 인체에 대한 독성이 널리 알려져 왔으며 가장 독성이 강한 원소들 중 하나로 여겨지고 있다. 미국 환경청 (USEPA)의 종합 위해성 정보 시스템(Integrated Risk Information System; IRIS)은 무기 비소를 발암 물질인 A 등급으로 분류하고 있으며 (USEPA, 2006), 급성 및 만성 중독에 의해 간, 신장, 피부 등에서 암을 유발하는 물질로 알려져 있다.

비소는 토양 및 자연수 등의 자연환경에서 +3, +5, 0, -3 등의 매우 다양한 산화가로 나타나는데, 0가 비소는 자연 상에서 산출빈도가 매우 낮고 -3가 비소는 극도의 환원환경에서만 산출되기 때문에 자연환경에서 가장 산출빈도가 높은 아비산이온 (+3가)과 비산이온 (+5가)에 대하여 대부분의 연구가 집중되어 오고 있다 (Inskip *et al.*, 2002). 비소는 토양이나 퇴적물에 존재하는 알루미늄, 철, 망간 (수)산화물들, 방해석, 황화물, 카올리나이트, 그리고 몬몰리로나이트와 같은 다양한 고형물들과 결합할 수 있다(La Force *et al.*, 2000). 이들 고형물들 중에서 철 (산수)산화물들이 지층에서 비소의 이동도와 거동특성을 좌우하는 주요한 고형물로 알려져 있다. 특히 비정질 또는 결정질 철 (산수)산화물과 비소의 수착(sorption)에 대한 최근의 연구들은 이러한 광물들의 표면과 비소와의 반응으로 비소를 효과적으로 제어할 수 있다고 입증해오고 있다(Manning *et al.*, 2002; Dixit and Hering, 2003; Bang and Meng, 2004; Giménez *et al.*, 2007; Katsoyiannis *et al.*, 2008).

본 연구에서는 자연 상에 존재하는 철 (산수)산화물의 일종인 레피도크로사이트가 수용액 상의 비소를 제거하기 위한 흡착제로 활용될 수 있는지를 평가하기 위하여 레피도크로사이트에 대한 비소의 흡착특성을 고찰하였다. 비소의 흡착특성과 레피도크로사이트의 주요한 광물학적, 물리화학적 특성들과의 연관성을 조사하였으며, 평형론과 반응속도론적인 관점에서 레피도크로사이트에 대한 비소의 화학종별 흡착특성을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 레피도크로사이트의 합성

본 연구에 사용된 레피도크로사이트는 Schwertmann and Cornell (2000)이 제안한 방법을 따라서 실험실에서 합성하였다. 1L의 비이커에 900 mL의 증류수를 이용하여  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  35.79 g을 넣고 교반하면서 용해시켰다. 이 때 황토색의 결정으로 나타나는 아카자네이트(akaganeite,  $\beta\text{-FeOOH}$ )가 생성되면 0.45  $\mu\text{m}$  필터를 이용하여 여과한 후, 여과된 용액에 100 mL/min의 유량으로 산소를 계속하여 주입하였다. pH미터를 설치하고, pH가 7.0~8.0 범위에서 안정될 때까지 1M의 NaOH를 이용하여 pH를 조절한 후, 산소의 주입유량을 동일하게 유지하며 1시간 동안 교반하였다. 산화가 일어나는 동안 고형물질의 색깔은 어두운 청록색으로부터 회색으로 변하다가 최종적으로 옐로우색으로 변

하였다. 산화가 완료되면, 생성된 고형물질 내 전해질 물질을 제거하기 위하여 증류수를 이용하여 3회 이상 반복하여 세척하였다. 그리고 원심분리를 이용하여 7000rpm에서 5분간 상등액과 고형물을 분리하였다. 이렇게 분리된 고형물을 40°C에서 완전건조 시킨 후 산 소와의 접촉을 막기 위해 실험 수행 전까지 데시케이터에 보관하였다.

## 2.2. 레피도크로사이트의 특성 분석

위에서 소개한 방법으로 실험실에서 합성된 레피도크로사이트의 흡착제로서의 대표적인 광물학적, 물리화학적 특성을 파악하기 위하여 다양한 분석을 수행하였다. 먼저 레피도크로사이트의 합성과 불순물 포함 여부를 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 수행하였으며, 형태상의 특성과 화학 조성을 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산분광기(EDS)를 이용하여 분석하였다. 그리고 흡착제의 주요한 특성인 비표면적과 영전하점(point of zero charge, PZC) 등을 측정하였다. 이와 더불어 레피도크로사이트가 흡착실험에 사용된 pH 범위 내에서 흡착제로서 안정한지를 검토하기 위하여 pH 변화에 따른 레피도크로사이트의 용해도 실험을 실시하였다. 이러한 레피도크로사이트의 특성 분석은 합성 후 건조시킨 시료를 200mesh체로 전처리하여 얻은 분말시료를 이용하여 수행하였다.

X선 회절분석은 경상대학교 지구환경과학과가 보유한 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 레피도크로사이트의 조직 특성과 화학적 조성 분석은 경상대학교 공동실험실습관의 SEM(Philips XL30S FEG, Netherlands)과 EDS(Jeol JSM-6380LV, Japan)를 이용하여 수행하였다. 그리고 레피도크로사이트의 비표면적은 경상대학교 공동실험실습관에서 미세 기공 물리흡착 분석기(micro pore physisorption analyzer, ASAP-2020M 모델, Micromeritics, 미국)를 이용하여 분석하였다.

고형물과 수용액으로 이루어진 이성분계에서는 고형물의 표면전하 특성 분석이 지구화학적 반응을 이해하는데 매우 중요하다. 이때 표면전하 성분은 전하 균형의 개념을 이용하여 결정할 수 있는데, 이를 위해 가장 많이 사용되는 방법이 전위차 적정법(Potentiometric titration)이다. 전위차 적정법은 다양한 이온강도를 갖는 계에서 pH의 변화에 따른 수소이온과 수산화이온의 흡착량을 측정함으로써 고형물의 표면전하를 결정

하는 방법이다. 이 방법에서 수소 이온과 수산화 이온의 흡착량이 이온강도와 무관하게 동일하게 나타나는 pH를 영전하점(Point of Zero charge, PZC)이라고 한다(Lee *et al.*, 1993; Jain *et al.*, 1999; Cho *et al.*, 2001). 합성된 레피도크로사이트 1g을 0.001, 0.010, 0.100M NaCl 등의 이온강도가 다른 전해질 용액 100mL에 넣어 충분히 교반시킨 후, pH를 조절하기 위하여 0.1M 수산화나트륨(NaOH)과 0.1M 염산(HCl) 용액을 일정량씩 투입하여 평형에 도달하게 한다. pH의 범위는 2.0~12.0까지 측정하였으며, 수산화나트륨(NaOH)과 염산(HCl)의 투입량을 아래의 식에 대입하여 레피도크로사이트의 표면전하를 계산하였다.

$$\sigma_0(=FeOH_2^-)-(=FeO^-) = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{\alpha}$$

여기서,  $\sigma_0$ (mmol/g)=표면전하량; (mmol/g)=레피도크로사이트의 표면 흡착 사이트;  $\alpha$ (g/L)=레피도크로사이트의 첨가량,  $(C_A - C_B)$ (mM)=HCl과 NaOH 투입량의 차,  $[H^+]$ (mM)= $10^{-pH}$ (mM),  $[OH^-]$ (mM)= $10^{-(pK_w - pH)}$ .

본 연구에서 비소의 흡착제로 사용된 레피도크로사이트가 흡착실험에 이용된 pH범위 내에서 용해되는지를 확인하기 위하여 용해도 실험을 실시하였다. 50 mL 튜브를 이용하여 레피도크로사이트 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(1:40)에서는 레피도크로사이트가 용해되는 농도가 모두 검출한계(0.01 mg/L, 0.4 mg/kg) 이하로 나타났기 때문에, 흡착제인 레피도크로사이트의 안정성을 평가하기 위한 용해도 실험에서는 높은 고액비(1:40)를 이용하여 용해 여부를 확인하였다.

## 2.3. 비소 흡착실험

레피도크로사이트에 대한 비소 흡착실험은 평형론적 관점과 반응속도론적 관점에서 흡착특성을 이해하기 위하여 마련되었다. 수용액 내 비소 평형농도에 따른 흡착량을 나타내는 흡착 등온식(adsorption isotherm)을 얻기 위한 흡착 평형실험(equilibrium experiments), pH 변화에 따른 비소의 흡착량을 결정하기 위한 pH-edge(adsorption envelopes) 실험, 이러한 두 실험결과

를 바탕으로 하여 시간에 따른 흡착반응속도를 알아보기 위한 흡착 반응속도 실험(kinetic experiments) 등이 수행하였다.

먼저 흡착실험을 수행하는데 있어 공통적으로 사용된 흡착제와 배경용액의 조제, 분석 등의 일반적인 사항들을 요약한다. 본 연구에서 흡착제로 사용된 레피도크로사이트는 합성 후 #200(Ø 0.074 mm) 체를 이용하여 전처리하였으며, 전해질 용액은 0.01M NaCl 용액을 사용하였다. 3가와 5가 비소 배경용액은 각각  $\text{NaAsO}_2$ 와  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 조제하였다. 각 실험마다 pH를 조절하기 위하여 0.01 M, 0.10 M, 1.00 M 수산화나트륨(NaOH)과 염산(HCl) 용액을 사용하였다. 모든 실험에서 분석용 등급 이상의 시약과 3차 초순수(18 MΩ)를 이용하여 실험의 정확도를 확보하려고 노력하였다. 흡착실험을 완료한 다음에는 7,000 rpm으로 5분간 원심 분리한 후 얻어진 상등액을 다시 0.45 µm 필터를 이용하여 여과하여 분석용 시료를 준비하였다. 모든 분석시료는 경상대학교 공동실험실습관의 유도결합플라즈마 분광기(ICP, OPTIMA 5300DV 모델, Perkin Elmer, 미국)와 흑연로를 장착한 원자흡광광도계(AAS-GF, AA-6800 모델, Shimadzu, 일본)를 이용하여 분석하였다.

흡착 등온식을 얻기 위한 평형실험에 이용된 3가와 5가 비소 배경용액의 초기농도는 0.133, 0.267, 0.400, 0.667, 1.335, 2.669, 4.004, 5.339, 6.673, 13.347, 26.695 mM 이었으며, 이 때 pH는 4.0, 7.0, 11.0으로 조절하여 수행하였다. 50 mL의 튜브에 레피도크로사이트 0.05 g과 각 비소 배경용액 20 mL을 혼합(고액비, 1:400)하여 24시간 동안 200 rpm으로 교반 후 원심분리하고 여과하여 용액 내 비소의 농도를 분석하였다.

pH에 따른 흡착 특성을 파악하기 위하여 pH-edge 실험을 병행하였다. pH-edge 실험에서는 흡착량에 있어서 상대적으로 저농도인 0.400 mM과 고농도인 6.673 mM를 선택하여 실험을 수행하였다. 저농도의 대

꽃값으로 사용된 0.400 mM은 그 보다 더 낮은 농도에서는 대부분 흡착되기 때문에 용액 내 농도가 낮아져서 분석 시 오차가 발생할 수 있기 때문에 세 번째 저농도를 선정하였고, 고농도의 대꽃값을 선정할 때는 흡착 등온식 결과로부터 흡착이 평형에 도달하는 최소 농도가 6.673 mM이었기 때문에 이 농도를 선택하였다. pH 2.0~12.0까지 총 12개 pH지점에서 실험을 수행하였으며, 이후의 실험방법은 앞서 설명한 평형실험과 동일하게 수행하였다.

마지막으로 위 두 실험결과를 바탕으로 시간에 따른 비소 흡착반응을 고찰하기 위하여 흡착 반응속도(kinetic) 실험을 실시하였다. 3가 비소는 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 채취하여 비소 농도 분석을 수행하였으며, 그 외의 조건은 평형 및 pH-edge 실험들과 동일하게 수행하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 레피도크로사이트의 광물학적, 물리화학적 특성

본 연구에서 흡착제로 사용된 레피도크로사이트에 대한 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. X선 회절 분석 결과 합성된 레피도크로사이트는 순수한 철(산수)산화물임을 확인 할 수 있었으며, 이는 Schwertmann and Cornell(2000)이 제시한 결과와 일치함을 알 수 있었다. SEM 이미지 관찰 결과 레피도크로사이트는 100~500 nm이하의 괴상의 길고 평탄한 입자 혹은 비늘상의 입자로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 2a). EDS 분석 결과 흡착실험 후 레피도크로사이트 표면에서 비소를 인지할 수 있었다(Fig. 2b & c).

본 연구에서 측정된 레피도크로사이트의 비표면적은

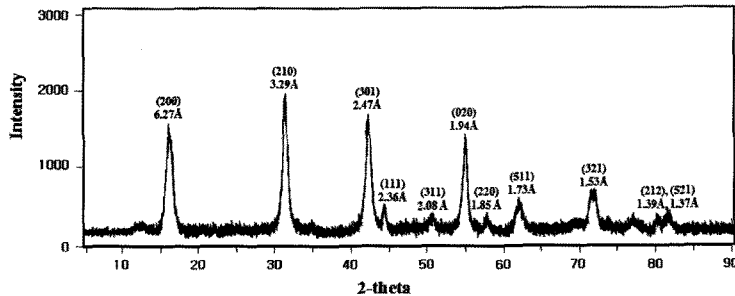


Fig. 1. X-ray diffractogram of lepidocrocite synthesized in the laboratory.

대표적인 철 (산수)산화물들의 비표면적들과 비교하여 나타내었다(Table 1). 레피도크로사이트 비표면적 측정 결과, Schwertmann and Cornell (2000)이 제시한 값보다 다소 크게 나타났다. 유사한 화학조성을 갖는 철 (산수)산화물들인 침철석이나 아카자네이트 등의 비표면적보다는 월등히 큰 비표면적을 가지고 있을 뿐만 아니라 2-line ferrihydrite를 제외하면 가장 큰 비표면적을 갖는 것으로 조사되었다. 따라서 레피도크로사이트는 다른 철 (산수)산화물들보다 높은 흡착력을 보일 것이라는 것을 예상할 수 있다.

레피도크로사이트의 영전하점(Ponit of Zero charge, PZC)을 측정하기 위한 전위차 적정법(potentiometric titration)의 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 대표적인 철 (산수)산화물들의 PZC와 비교하여 Table 2에 정리하였다. 다른 고형물들과 유사하게 철 (산수)산화물들도 pH에 따라 표면전하의 특성이 달라진다. pH가 PZC보다 작으면 철 (산수)산화물의 표면에 수소 첨가 반응이 우세하여 표면은 양전하를 띠고, pH가 PZC보다 크면 수소의 해리반응이 우세하여 철 (산수)산화물의 표면은 음전하를 띠게 된다. 측정결과, 레피도크로사이트의 PZC는 6.57로 다른 철 (산수)산화물들보다 비교적 낮은 값으로 나타났고, 그 외 규산염 광물들보다는 높게 나타났다.

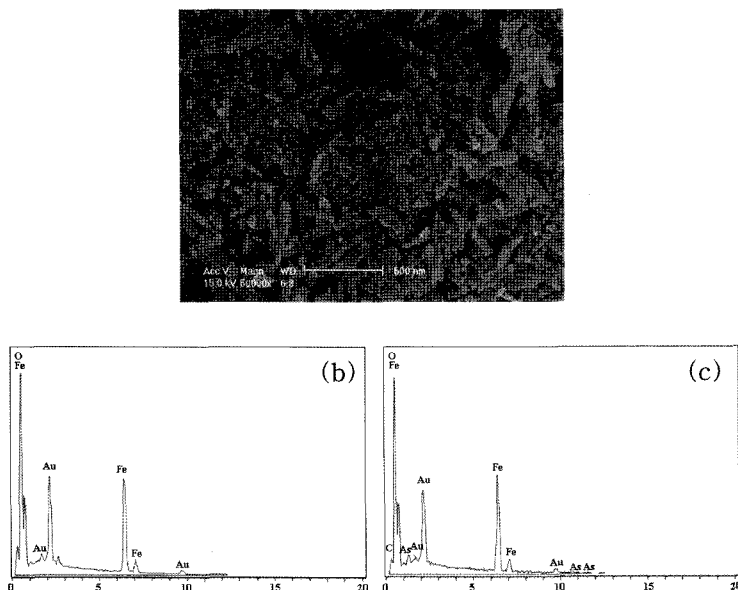
본 연구에서 수행한 흡착실험의 pH 범위 내에서의 흡착제로 사용된 레피도크로사이트의 안정성을 알아보

기 위한 용해도 실험결과, 레피도크로사이트의 용해도는 pH 2.0에서 17.70 mg/kg( $1.77 \times 10^{-3}\%$ )로, pH 2.5에서는 8.63 mg/kg( $8.63 \times 10^{-4}\%$ )로 측정되었다. 극산성인 pH 2.0과 2.5를 제외한 다른 pH 조건에서는 용해된 철의 농도가 검출한계(0.01 mg/L, 0.4 mg/kg) 이하로 나왔으며, 본 연구에서의 흡착실험 시 이용된 고액비 (1:400)보다 10배 높은 고액비(1:40)가 용해도 실험에서 사용되었기 때문에 흡착제로서의 레피도크로사이트의 안정성은 큰 문제가 없는 것으로 판단된다.

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

	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)
Lepidocrocite( $\gamma$ -FeOOH)	94.8 ± 0.30 <sup>a</sup> 70 ~ 80 <sup>b</sup>
Goethite( $\alpha$ -FeOOH)	20 <sup>b</sup>
Magnetite( $FeO \cdot Fe_2O_3$ )	4 ~ 20 <sup>b</sup> 16.6 ± 0.54 <sup>c</sup>
Akaganeite( $\beta$ -FeOOH)	30 <sup>b</sup>
2-line ferrihydrite ( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ )	200 ~ 300 <sup>b</sup> 247.4 ± 10.9 <sup>d</sup>
Zerovalent iron( $Fe^0$ )	36.5 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>measured in this work; <sup>b</sup>from Schwertmann and Cornell (2000); <sup>c</sup>from Jung *et al.* (2008a); <sup>d</sup>from Jung *et al.* (2008b); <sup>e</sup>from Lowry and Johnson (2004)



**Fig. 2.** (a) SEM image of lepidocrocite and EDS results of lepidocrocite (b) before and (c) after arsenic adsorption using 0.05 g lepidocrocite and 20 mL of 13.347 mM As(III) solution at pH=7.0.

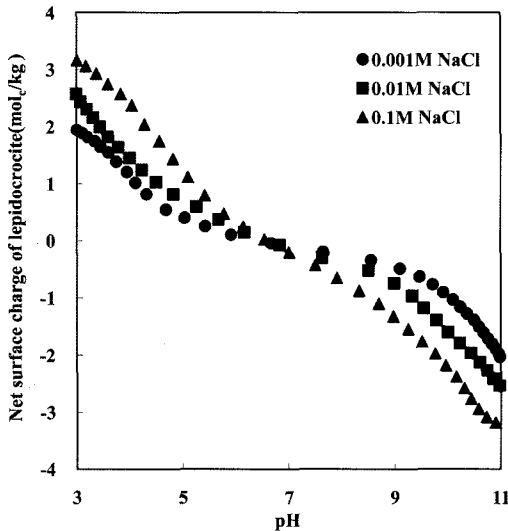


Fig. 3. Potentiometric titration curves of lepidocrocite.

Table 2. Point of zero charge (PZC) of lepidocrocite and typical iron (oxy)hydroxides and silicate minerals in nature

Mineral	PZC	Reference
Lepidocrocite	6.57	this work
	6.5~7.1	Nowack <i>et al.</i> , 1996
Goethite		Rietra <i>et al.</i> , 2001
	7.2~9.3	Nielsen <i>et al.</i> , 2005
		Carrasco <i>et al.</i> , 2007
		Jonsson <i>et al.</i> , 2008
Magnetite	6.56	Jung <i>et al.</i> , 2008a
	6.5	He and Traina, 2005
Hematite	6.4~7.2	Bai <i>et al.</i> , 2004
2-line ferrihydrite	8.2	Jung <i>et al.</i> , 2008b
	8.5	Jain <i>et al.</i> , 1999
Kaolinite	4.5~6.0	
Illite	3.16	Du <i>et al.</i> , 1997
SiO <sub>2</sub>	2.9~3.0	

3.2. 평형 흡착실험 결과와 흡착 등온식

레피도크로사이트에 대한 비소의 평형 흡착실험 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 동일한 pH 조건에서 살펴보면 3가 비소가 5가 비소보다 훨씬 더 많이 흡착되는 것을 볼 수 있다. 다음 절에서 보다 더 자세하게 살펴 보겠지만, pH에 따른 흡착특성을 간단하게 정리하면, 3가 비소의 경우에는 pH 7.0과 pH 4.0에는 별다른 차이가 없음을 보이고 있는 반면 pH 11.0에서는 현저히 낮은 흡착력을 보이고 있다(Fig. 4a). 5가 비소는 pH에 따른 흡착 양상이 3가 비소와 다르게 나타나는데 pH 4.0에서 높은 흡착력을 보이고 pH가 증가하면

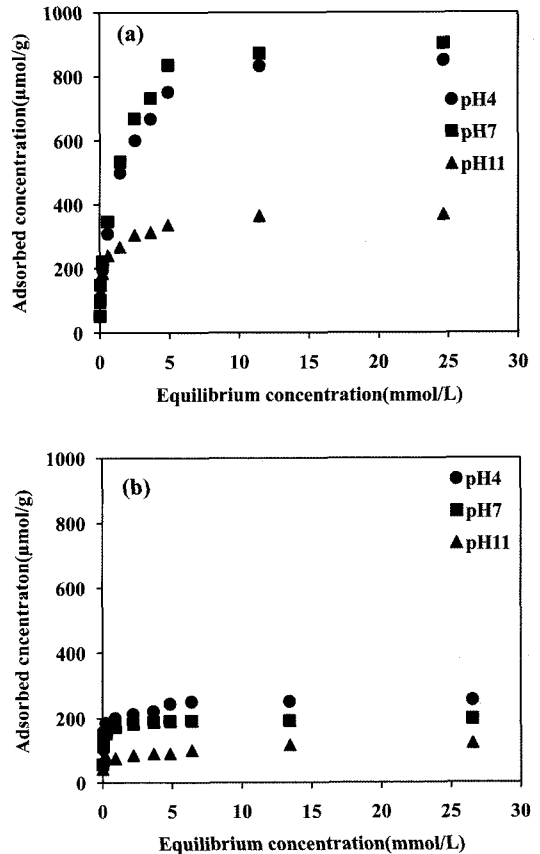


Fig. 4. Adsorption isotherms for (a) As(III)(arsenite) and (b) As(V)(arsenate) at pH 4, 7, and 11.

서 흡착량이 줄어드는 것을 알 수 있다(Fig. 4b). 이렇게 3가와 5가 비소가 pH에 따라서 다른 흡착 경향을 나타내는 이유는 흡착체인 레피도크로사이트의 표면전하의 특성과 두 비소 종의 화학적인 형태(chemical speciation)이 pH에 의존해서 변하기 때문이다. 즉 pH가 증가할수록 레피도크로사이트 표면의 음전하가 증가하는데 일반적인 pH 조건에서 5가 비소는 주로 음이온 형태로 존재하기 때문에 pH가 증가하는 동안 음이온 형태의 5가 비소와 레피도크로사이트 표면 사이의 전기적인 반발력은 커지게 되고 따라서 5가 비소의 흡착량은 감소하게 된다. 반면에 3가 비소는 레피도크로사이트의 표면전하가 양전하로부터 음전하로 바뀌는 영전하점 부근인 pH 7까지는 대부분 중성의 전하를 띄기 때문에 전기적인 반발력의 영향이 크지 않으므로 흡착이 잘 일어나다가 레피도크로사이트의 표면도 음전하로 하전되고, 3가 비소도 음이온 형태로 우세하게 존재하는 그 이상의 pH에서는 흡착량이 급격하게 감

소하게 된다.

평형 흡착실험의 결과를 이용하여 레피도크로사이트와 비소 화학종 간의 적합한 흡착 등온식을 알아보기 위하여 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식의 상관 계수( $R^2$ )값을 Table 3에 나타내었다. 3가 비소의 경우에는 모든 pH 조건에서 Freundlich 등온식을 따르는 것으로 나타났고, 5가 비소의 경우에는 pH에 따라서 두 등온식이 모두 혼재하는 것으로 조사되었다. 비소와 철 (산수)산화물과의 흡착 등온식은 비소의 화학종, pH, 그리고 흡착제인 철 (산수)산화물의 종류에 따라서 다양하게 나타나는 것으로 알려져 있습니다. Gimenez *et al.*(2007)은 자연에서 출현하는 적철석, 자철석, 침철석 등에 대한 두 비소 화학종의 흡착 등온식이 모든 pH 조건에서 흡착제의 종류에 관계없이 Langmuir 등온식을 따른다고 보고한 반면, 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 보고하다. 이러한 흡착 등온식은 Sposito(1984)가 논의했듯이 흡착질과 흡착제의 특성 그리고 pH 조건 등에 의해서 영향을 받는 현상학적인 걸보기 관계를 나타낼 뿐 근본적인 흡착 특성을 나타내지는 못하기 때문에 흡착이 일어나는 다양한 영향인자에 의해서 상이하게 나타날 수 있다.

3.3. 흡착에 대한 pH 영향

앞서 간단히 논의된 pH 변화에 따른 레피도크로사이트에 대한 비소의 흡착특성을 좀 더 자세히 알아보기 위해 실시한 pH-edge실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 농도에 따른 pH의 영향을 고려해 보기 위하여 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)로 나누어 실험하였다. 저농도와 고농도에서 모두 유사한 경향을 보이고 있는데 먼저 3가 비소는 pH가 7.0~8.0까지는 pH가 증가함에 따라서 흡착량도 지속적으로 증가함을 알 수 있다. 그리고 그 이상의 pH에서는 흡착이 급격

하게 감소한다. 하지만 5가 비소의 경우에는 초기 pH 2.0에서부터 pH가 증가함에 따라서 흡착이 꾸준히 감소함을 볼 수 있다. 3가 비소의 최대 흡착량은 저농도와 고농도에서 각각 148.8  $\mu\text{mol/g}$ 와 866.0  $\mu\text{mol/g}$ 로 나타났으며, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 158.5  $\mu\text{mol/g}$ , 고농도에서 254.7  $\mu\text{mol/g}$ 로 나타나 흡착량에 있어서는 차이를 보이나, pH에 따른 경향성은 동일하게 나타났다. 다른 철 (산수)산화물들과의 최대 흡착량을 비교하면, 먼저 동일한 농도 조건으로 실험했던 자철석의 경우에는 3가 비소의 최대 흡착량은 저농

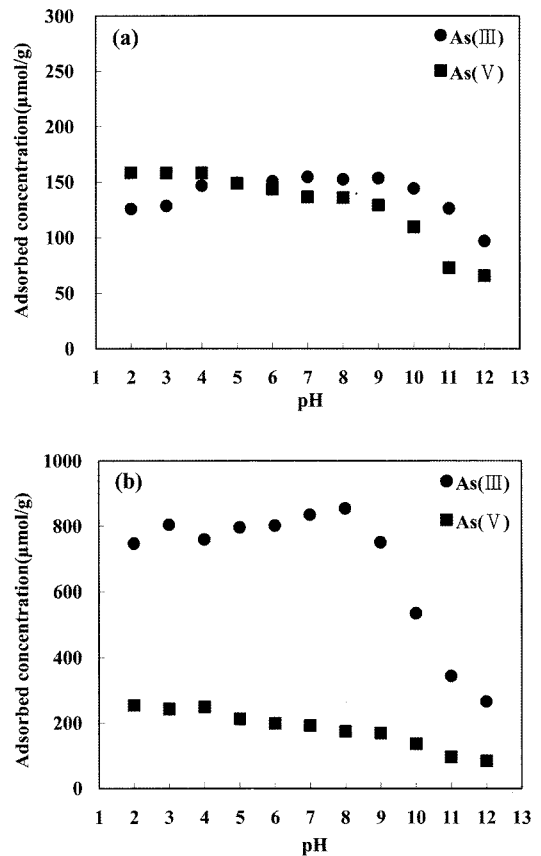


Fig. 5. Adsorption envelopes for arsenic onto lepidocrocite at (a) 0.400 mM and (b) 6.673 mM.

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

pH	As(III)		As(V)	
	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
4	0.8440	0.9825	0.8665	0.8764
7	0.8376	0.9834	0.9251	0.8605
11	0.8620	0.9677	0.7918	0.8976

도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)에서 각각 46  $\mu\text{mol/g}$ 와 98  $\mu\text{mol/g}$ 로 나타났으며, 5가 비소의 최대 흡착량은 저농도에서 46  $\mu\text{mol/g}$ , 고농도에서 62  $\mu\text{mol/g}$ 로 조사되었다(Jung *et al.*, 2008a). 이와 같이 본 연구의 대상 철 (산수)산화물인 레피도크로사이트는 두 종의 비소 모두에서 자철석보다는 훨씬 큰 흡착능을 보였는데 이는 두 종의 철 (산수)산화물은 매우 유사한 영전하점(PZC)을 보이지만(Table 2), Table 1에서 보는 바와 같이 레피도크로사이트가 자철석에 비해 월등히 큰 비표면적을 갖기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Dixit and Hering(2003)에 의한 HFO(비정질 철 산화물), 침철석, 자철석 등의 세 종류의 철 (산수)산화물의 비소에 대한 제거 특성을 연구한 결과를 살펴보면, pH 5-6 이하에서는 5가 비소가 3가 비소보다 HFO와 침철석에 의해 훨씬 제거가 많이 되었지만 pH 7-8 이상에서는 오히려 3가 비소가 5가 비소보다 더 높은 친화력을 보였다. 뿐만 아니라 최대 흡착량에 대해서는 HFO에서는 3가와 5가 비소의 경우 각각 3,514  $\mu\text{mol/g}$ , 2,675  $\mu\text{mol/g}$ 로 조사되었으며, 침철석의 경우에는 3가와 5가 비소가 모두 173  $\mu\text{mol/g}$ 의 비슷한 최대 흡착량을 보이는 것으로 나타났고, 3가 비소에 대한 자철석의 최대 흡착량은 332  $\mu\text{mol/g}$ 인 것으로 측정되었다. 이와 같이 본 연구의 대상인 레피도크로사이트의 두 비소 종에 대한 pH에 따른 흡착 특성과 최대 흡착량 등이 다른 철 (산수)산화물들과 차이를 보이는 것은 비표면적, 흡착 사이트 밀도(adsorption site density), 영전하점 등이 다르기 때문인 것으로 판단된다. 물론 이와 같은 다양한 종류의 철 (산수)산화물들에 따른 비소에 대한 최대 흡착량 등과 같은 흡착 특성의 비교는 활용적인 측면에서 중요하다고 하겠지만, 보다 더 중요하게는 오염현장에서 출현하는 철 (산수)산화물의 종류일 것으로 판단된다. 다시 말하면 현장에서 어떠한 철 (산수)산화물을 활용할 수 있는가가 더 중요하리라 생각된다. 만약 현장에서 적절한 철 (산수)산화물을 활용하기가 어렵다면 외부로부터 반입해서 사용해야 하는데 이런 경우에는 경제성을 기반으로 한 다양한 인자들이 검토되어야 할 것으로 판단되며, 이러한 분석은 본 연구의 범위에서 벗어나 더 이상의 논의는 약하기로 한다. pH에 따른 레피도크로사이트의 비소 흡착 특성은 앞서 언급한 바와 같이 pH에 따른 비소의 존재형태와 흡착제인 레피도크로사이트의 표면전하 특성의 변화로부터 이해할 수 있다. 3가 비소는 pH 9.22 이하에서는  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ( $\text{pK}_{\text{A1}}=9.22$ )의 중성이온 형태로 존재하며, pH 9.22~12.13에서는  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ( $\text{pK}_{\text{A2}}=12.13$ )

의 1가의 음이온 형태로 존재한다(Sparks, 1999). 그리고 흡착제인 레피도크로사이트의 영전하점이 6.57이기 때문에 pH 6.57 이상의 pH에서는 레피도크로사이트의 표면의 음전하량이 증가하게 된다. 따라서 레피도크로사이트의 영전하점 이상의 pH에서는 3가 비소가 전기적인 반발력에 의해 흡착량이 감소하게 된다. 5가 비소의 경우  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ( $\text{pK}_{\text{A1}}=2.20$ )와  $\text{HASO}_4^{2-}$ ( $\text{pK}_{\text{A2}}=6.97$ ) 및  $\text{AsO}_4^{3-}$ ( $\text{pK}_{\text{A3}}=11.53$ )의 형태로 존재하며 따라서 pH 2.20 이상에서는 모두 음이온 형태로 존재하기 때문에 pH가 증가할수록 레피도크로사이트 표면의 음전하량도 증가하므로 전기적인 반발력에 의해서 5가 비소의 흡착량은 pH가 증감함에 따라 지속적으로 감소하게 된다. 하지만 비소의 흡착특성을 이와 같이 정전기적인 현상으로 설명하는 것은 너무 단순화한 해석이라고 할 수 있다. 따라서 본 연구와 같은 macroscopic한 실험과 더불어 microscopic한 X선 흡수분광(XAS) 분석을 병행하여 레피도크로사이트 결정 표면에 위치한 철과 산소 등과 형성되는 비소의 결합 특성들이 파악되어야 할 것으로 생각되며, 현재 본 연구팀은 이러한 분석을 진행 중이어서 향후 본 실험결과와 종합해서 해석하게 되면 비소의 흡착특성을 보다 더 체계적으로 파악할 수 있으리라 기대된다.

#### 3.4. 흡착 반응속도

레피도크로사이트에 대한 비소 흡착 반응의 속도론적 특성을 파악하기 위하여 수행한 시간에 따른 흡착 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 평형실험과 pH-edge 실험을 바탕으로, 배정용액 내 비소의 농도는 6.673 mM이었으며, 3가 비소는 pH 7.0, 5가 비소는 pH 4.0에서 반응속도를 고찰한 결과 비소 화학종과 관계없이 4시간 이내에 흡착 반응이 완료되었다. 이러한 반응속도론적 실험 결과를 통해 얻어진 시간과 흡착농도 사이의 결과를 지금까지 제안된 다양한 반응속도론 모델들에 적용해서 그 상관계수를 Table 4에 정리하였다. 그 결과, 레피도크로사이트에 대한 비소의 흡착반응속도를 가장 잘 묘사하는 모델들은 비소 화학종에 관계없이 power function과 elovich 모델들인 것으로 나타났다. Raven *et al.*(1998)는 ferrihydrite와 비소 종들에 대한 흡착반응속도를 잘 묘사하는 모델들은 pH와 비소 종에 따라서 다르게 나타난다고 보고하였다. 3가 비소의 경우에는 pH 4.6과 9.2에서 모두 parabolic 모델이 가장 적합한 것으로 나타난 반면, 5가 비소의 경우에는 pH 4.6에서는 power function, elovich, parabolic 모델들에 거의 유사한 상관계수로 적합한 모



텔들이었으며, pH 9.2에서는 parabolic 모델이 가장 잘 묘사한 모델로 조사되었다. 물론 본 연구에서는 레피도크로사이트를 대상으로 하고 또한 pH 조건도 달라서 직접적인 비교는 어렵지만 위와 유사하게 power function, parabolic, elovich 모델들이 다른 모델들보다는 상관계수가 높게 나타다. 한편, Farrel *et al.*(2001)과 Melitas *et al.*(2002)은 영가철과 5가 비소의 흡착반응속도를 가장 잘 묘사하는 모델은 0차와 1차 반응을 조합한 모델(combined zero and first-order kinetic model)이라고 보고하였으며, Giménez *et al.*(2007)은 자연에서 출현하는 적철석, 자철석, 침철석 등에 대한 두 비소 화학종의 흡착반응속도를 가장 잘 나타내는 모델은 유사 2차 반응모델(pseudo-second order kinetic)이라고 발표했다. 따라서 다양한 철 (산수)산화물과 비

소의 흡착반응속도를 최적으로 묘사할 수 있는 반응속도모델들은 대상으로 하는 철 (산수)산화물들의 종류와 비소 화학종, pH 등에 의하여 상이하게 나타나는 것으로 판단된다. 3가 비소와 5가 비소의 반응속도를 정량적으로 평가하기 위하여 각 모델들에 의한 반응속도상수(k)를 구하여 Table 4에 제시하였다. 상관계수가 가장 큰 power function과 elovich 모델에서는 3가 비소가 5가 비소보다 반응속도상수가 크게 나타났다. Giménez *et al.*(2007)가 보고한 유사 2차 반응모델에 의한 적철석, 자철석, 침철석 등의 3가와 5가 비소에 대한 반응속도상수는 각각 0.52-1.00 m<sup>2</sup>/mol·hr와 0.44-0.48m<sup>2</sup>/mol·hr로 3가 비소가 크게 나타났다. 비록 본 연구에서 사용된 반응속도모델과 흡착제의 종류가 다르지만 3가와 5가 비소의 반응속도상수는 유사한 경향을 보이는 것으로 조사되었다. 또한 Su and Puls(2001)는 다양한 종류의 영가철을 이용한 비소제거 실험에서 유사 1차 반응 (pseudo-first order kinetic) 모델을 적용하여 얻은 3가와 5가 비소의 반응속도상수가 각각 0.007-0.149/hr와 0.005-0.078/hr로 역시 3가 비소의 반응속도상수가 크게 나타나는 것으로 보고하였다.

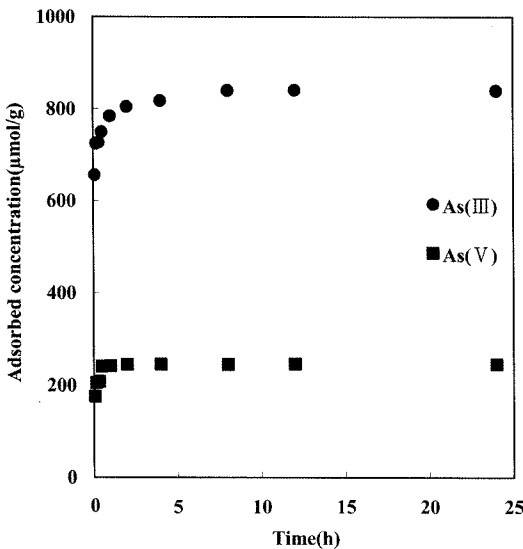


Fig. 6. Adsorption kinetics of As(III)(arsenite) at pH 7.0 and As(V)(arsenate) at pH 4.0 with 6.673mM of solution concentration of each arsenic species.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 비소의 거동에 영향을 미치는 철 (산수)산화물들 중에서 레피도크로사이트에 대한 비소 화학종별 흡착반응을 해석하기 위하여 흡착제의 특성, 평형 흡착, 흡착 반응속도 등에 대하여 실험적으로 알아 보았다. 실험실에서 합성하여 비소 흡착제로 사용한 레피도크로사이트는 X선 회절분석 결과 순수한 레피도크로사이트로 확인되었으며, SEM 분석을 통하여 크기가 100~500 nm이하의 괴상의 길고 평탄한 입자 혹은 비늘상의 입자로 구성되어 있는 것으로 밝혀졌다. 그리고 EDS 분석 결과 흡착실험 후 레피도크로사이트 표

Table 4. Correlation coefficients(R<sup>2</sup>) and kinetic constants(k) of kinetic models proposed for adsorption of arsenite at pH 7.0 and arsenate at pH 4.0 onto lepidocrocite (Sparks, 1999; Jung *et al.*, 2008a and 2008b)

Model	Equation	R <sup>2</sup>		k	
		As(III) at pH 7.0	As(V) at pH 4.0	As(III)	As(V)
Zero order kinetics	[C] <sub>t</sub> =[C] <sub>0</sub> -kt	0.167	0.589	0.1000	0.9150
First order kinetics	ln[C] <sub>t</sub> =ln[C] <sub>0</sub> -kt	0.190	0.597	0.0190	0.1443
Second order kinetics	1/[C] <sub>t</sub> =1/[C] <sub>0</sub> +kt	0.217	0.441	0.0037	0.0162
Power Function	ln[C] <sub>t</sub> =ln[C] <sub>0</sub> +klnt	<b>0.956</b>	<b>0.891</b>	0.0195	0.0112
Parabolic	[C] <sub>t</sub> =[C] <sub>0</sub> -kt <sup>1/2</sup>	0.344	0.725	0.4192	0.5592
Elovich	[C] <sub>t</sub> =[C] <sub>0</sub> -klnt	<b>0.951</b>	<b>0.892</b>	0.0932	0.0685

면에 흡착되어 있는 비소를 인지할 수 있었다. 본 연구에서 사용된 레피도크로사이트는 다른 철 (산수)산화물보다 상대적으로 큰  $94.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가지고 있어 비소의 흡착제로 적합한 것으로 밝혀졌다. 평형 흡착실험을 통하여 3가 비소가 5가 비소보다 동일한 pH조건에서 레피도크로사이트에 훨씬 더 많이 흡착된다는 것을 알 수 있었고, 이에 적합한 흡착 등온식은 두 종의 비소 모두 Langmuir 등온식인 것으로 고찰되었다. 그리고 pH에 따른 비소 화학종별 흡착특성을 고찰한 결과, 3가 비소의 경우에는 중성 pH까지 흡착이 계속 증가하다가 그 이상의 pH에서는 흡착이 급격히 감소하는 것으로 나타났으나 5가 비소는 pH가 증가함에 따라서 흡착은 지속적으로 감소하는 것으로 조사되었다. 이러한 비소 종에 따른 흡착특성의 차이는 pH에 따른 각 비소 종의 화학적 형태가 다를 뿐만 아니라 흡착제인 레피도크로사이트 표면의 전하특성도 pH에 영향을 받기 때문인 것으로 사료된다. 시간에 따른 흡착반응을 고찰했을 때 두 종의 비소 모두 4시간 이내에 최대 흡착에 도달하는 것으로 나타났으며 3가 비소가 5가 비소보다 비교적 큰 반응속도상수를 갖는 것으로 조사되었다. 그리고 power function과 elovich 반응속도 모델들이 두 비소 종의 시간에 따른 흡착반응을 잘 묘사하는 것으로 나타났다. 본 연구는 비소를 함유한 광산배수 등을 정화하는데 있어서 흡착원리를 이용한 레피도크로사이트의 활용성과 적용 가능성을 입증하였을 뿐만 아니라 최근 부각되어 널리 이용되고 있는 영가철을 이용한 비소 제거에 있어서도 영가철의 부식(산화)에 의해서 필연적으로 생성되는 레피도크로사이트 등과 같은 철 (산수)산화물들과 비소의 반응을 이해하는데 본 연구결과가 기여할 것으로 생각된다.

## 사 사

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

## 참고문헌

- Ahn, J.S., Ko, K.S., Lee, J.S., and Kim, J.Y. (2005) Characteristics of natural arsenic contamination in groundwater and its occurrences. *Econ. Environ. Geol.*, v. 38, p. 547-561.
- Carrasco, N., Kretzchmar, R., Pesch, M.-L. and Kraemer, S. M. (2007) Low concentrations of surfactants enhanced siderophore-promoted dissolution of goethite. *Environ. Sci. Technol.*, v. 37, p. 3633-3638.
- Cho, H.G., Kim, E.Y. and Jeong, G.Y. (2001) Surface chemical properties of the Youngdong illite ore: The pH of zero proton charge and surface site density. *J. Miner. Soc. Korea*, v. 14, p. 12-20.
- 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*, v. 43, p. 5326-5338.
- Bang, S. and Meng, X. (2004) Review of arsenic interactions with anions and iron hydroxides. *Environ. Eng. Res.*, v. 9, p. 184-192.
- Dixit, S. and Hering, J.G. (2003) Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.*, v. 37, p. 4182-4189.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W. and Tang, H. (1997) Acid-base properties of aqueous illite surfaces. *J. of Colloid Interf. Sci.*, v. 187, p. 221-231.
- Farrel, J., Wang, J., O'Day, P. and Conklin, M. (2001) Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zero-valent iron media. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 2026-2032.
- Fendorf, S.E., LaForce, M.J., Li, G.C. and Patterson, R.R. (1997) Pulsed-flow kinetic analysis of solid-phase transformations in mineral suspensions using XANES spectroscopy: Oxidation of FeS to  $\gamma$ -FeOOH. *Abstract of American Chemical Society*, v. 214, 34-GE0C.
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M. and Duro, L. (2007) Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *J. Hazard. Mater.*, v. 141, p. 575-580.
- Herbert, R.B. (1995) Precipitation of Fe oxyhydroxides and jarosite from acidic groundwater. *GFF*, v. 117, p. 81-85.
- He, Y.T. and Traina, S.J. (2005) Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions: The role of passivation. *Environ. Sci. Technol.*, v. 39, p. 4499-4504.
- 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, Jr., W.T.(ed.) *Environmental Chemistry of Arsenic*, Marcel Dekker, New York, p. 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. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 1179-1184.
- Jonsson, C.M., Persson, P., Sjöberg, S. and Loring, J.S. (2008) Adsorption of glyphosate on goethite (-FeOOH): Surface complexation modeling combining spectroscopic and adsorption data. *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 2464-2469.
- Jung, H.S., Lee, W.C., Cho, H.G. and Kim, S.O. (2008a) Study on adsorption of characteristics of arsenic on magnetite. *J. Miner. Soc. Korea*, v. 21, p. 425-434.
- Jung, Y.I., Lee, W.C., Cho, H.G., Yun, S.T. and Kim, S.O. (2008b) Adsorption of arsenic onto two-line ferrihydrite. *J. Miner. Soc. Korea*, v. 21, p. 227-237.
- Katsoyiannis, A., Ruettimann, T. and Hug, S.J. (2008) pH

- dependence of fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water, *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 7424-7430.
- Kim, S.O., Jung, Y.I., Cho, H.G., Choi, S.H. and Lee, H.H. (2007) Preliminary X-ray absorption spectroscopic study on surface complexation of arsenic with zerovalent iron and iron (oxyhydr)oxides. Proc. of the Annual Joint Conference of Mineralogical and Petrological Societies of Korea, p. 131-134.
- La Force, M.J., Hansel, C.M. and Fendorf, S. (2000). Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with iron in a mine waste-influenced Palustrine Emergent Wetland. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 3937-3943.
- Lee, S.E., Neue, H.U., Park, J.K. and Lim, S.H. (1993) Comparison of the ion adsorption method, potentiometric titration, and backtitration technique for surface charge measurement in Ultisol, Alfisol, and Inceptisol. *Korean J. Soil Sci. Fert.*, v. 26, p. 160-171.
- 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. *Environ. Sci. Technol.*, v. 38, p. 5208-5216.
- Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C. and Yarmoff, J.A. (2002) Arsenic(III) and arsenic(V) relations with zerovalent iron corrosion products. *Environ. Sci. Technol.*, v. 36, p. 5455-5461.
- Melitas, N., Wang, J., Conklin, M., O'Day, P. and Farrel, J. (2002) Understanding soluble arsenate removal kinetics by zerovalent iron media. *Environ. Sci. Technol.*, v. 36, p. 2074-2081.
- 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  $^6\text{Li}$  MAS NMR study of adsorption and absorption on goethite. *J. of Physical Chemistry B.*, v. 109, p. 18310-18315.
- Nowack, B., Lützenkirchen, J., Behra, P. and Sigg, L. (1996) Modeling the adsorption of metal-EDTA complexes onto oxides. *Environ. Sci. Technol.*, v.30, p.2397-2405.
- 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. *Environ. Sci. Technol.*, v. 39, p. 939-944.
- 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- $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , ferrous-carbonate hydroxide, and green-rust after bioreduction of arsenic-sorbed lepidocrocite by *Shewanella putrefaciens*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, p. 1359-1381.
- Peacock, C.L. and Sherman, D.M. (2004) Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 2623-2637.
- Randall, S.R., Sherman, D.M. and Ragnarsdottir, K.V. (2001) Sorption of As(V) on green rust ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) and lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 65, p. 1015-1023.
- Raven, K.P., Jain, A. and Loeppert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 344-349.
- Rietra, R. P. J. J., Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W. H. (2001) Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 3369-3374.
- Schwertmann, U. and Cornell, R.M. (2000) Iron oxides in the laboratory. Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, 188p.
- Sparks, D. L. (1999) Soil physical chemistry(2ed.). CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 405p.
- Sposito, G. (1984) The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York, USA, 234p.
- Su, C. and Puls, R. (2001) Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: Kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation. *Environ. Sci. Technol.*, v.35, p.1487-1492.
- USEPA. (2006) Integrated Risk Information System, CASRN 7440-38-2.