



Research Paper

Adsorption Characteristics of Oxyanions on Ferrihydrite and Mineral Phase Transformation

Gyure Kim, Yeongkyoo Kim*

School of Earth System Sciences, Kyungpook National University, Daegu, 41566, Korea

*Corresponding author : ygkim@knu.ac.kr

ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 7 April 2023

Received in revised form 16 May 2023

Manuscript accepted 12 June 2023

Available online 28 June 2023

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2023.56.3.301>

Research Highlights

- The adsorption isotherms of arsenate, chromate, and selenate on ferrihydrite were influenced by the binding mechanism between those oxyanions and ferrihydrite
- Different pH and oxyanion species greatly affected the adsorption amount of oxyanion on ferrihydrite and the phase transformation rate of ferrihydrite
- Considering the adsorption amount and mineral phase transformation, arsenate showed the most effective removal efficiency by ferrihydrite for the three oxyanions studied

ABSTRACT

Ferrihydrite is an iron oxide mineral that is easily found in the natural environment, including acid mine drainage, and has a low crystallinity and high specific surface area, resulting in high reactivity with other ions, and can remove environmentally hazardous substances. However, because ferrihydrite is a metastable mineral, there is a possibility of releasing adsorbed ions by phase transformation to other minerals having low surface area and high crystallinity. In this study, the adsorption characteristics of arsenate, chromate, and selenate on ferrihydrite and the oxyanion removal efficiency of ferrihydrite were studied considering mineral phase transformation. At both pH 4 and 8, the adsorption of oxyanions used in the study were in good agreement with both Langmuir and Freundlich adsorption models except for selenate at pH 8. Due to the difference in surface charge according to pH, at pH 4 a higher amount of ions were adsorbed than at pH 8. The adsorption amount were in the order of arsenate, chromate, and selenate. These different adsorption models and adsorption amounts were due to different adsorption mechanisms for each oxyanions on the surface of ferrihydrite. These adsorption characteristics were closely related to changes in the mineral phase. At pH 4, a phase transformation to goethite or hematite was observed, but only a phase transformation to hematite was observed at pH 8. Among the oxyanion species on ferrihydrite, arsenate showed the highest adsorption capacity and hardly caused phase transformation during the experimental period after adsorption. Contrary to this, chromate and selenate showed faster mineral phase transformation than arsenate, and selenate had the lowest retardation effect among the three oxyanions. Ferrihydrite can effectively remove arsenate due to its high adsorption capacity and low phase transformation rate. However, the removal efficiency for other two oxyanions were low by the low adsorption amount and additional mineral phase transformation. For chromate, the efficient removal is expected only at low concentrations in low pH environments.

Keywords : ferrihydrite, oxyanion, adsorption mechanism, phase transformation, goethite

Citation: Kim, G., Kim, Y. (2023) Adsorption Characteristics of Oxyanions on Ferrihydrite and Mineral Phase Transformation. Korea Economic and Environmental Geology, v.56, p.301-310, doi:10.9719/EEG.2023.56.3.301.

✉ Journal homepage: <http://www.kseeg.org/main.html>

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited. pISSN 1225-7281; eISSN 2288-7962/©2023 The KSEEG. Printed by Hanrimwon Publishing Company. All rights reserved.

연구논문

페리하이드라이트의 산화음이온 흡착 특성과 광물상 변화

김규례 · 김영규*

경북대학교 지구시스템과학부

*책임저자 : ygkim@knu.ac.kr

요 약

페리하이드라이트는 산성광산배수를 포함한 자연 환경에서 쉽게 관찰되는 산화철 광물로 결정도가 낮고 높은 비표면적을 갖고 있어 다른 이온과의 반응성이 매우 우수하여 환경유해물질과의 반응을 통하여 이의 제거가 가능하다. 그러나 페리하이드라이트는 준안정성 광물이기 때문에 표면적이 작고 결정도가 높은 다른 광물로 상변화로 흡착된 이온들의 방출 가능성도 존재한다. 본 연구에서는 비산염, 크롬산염, 셀레늄산염의 페리하이드라이트에 대한 흡착 특성과 광물상 변화까지 고려한 페리하이드라이트의 산화음이온 제거 효능을 연구하였다. 실험 시 pH 4와 8에서 연구에 사용된 산화음이온들의 흡착은 pH 8에서 셀레늄산염을 제외하고 Langmuir와 Freundlich 두 흡착 모델과 잘 일치하였다. 각 산화음이온의 흡착량은 pH에 따른 표면 전하의 차이로 인하여 pH 4의 경우 pH 8보다 더 높았다. 흡착량은 비산염, 크롬산염, 그리고 셀레늄산염의 순서를 보여주었다. 이러한 흡착모델과 흡착량은 각 산화음이온의 흡착 시 페리하이드라이트 표면에서 일어나는 서로 다른 흡착 기작을 잘 대변한다. 이러한 흡착 특성은 광물상의 변화와도 밀접한 관련성이 있었다. pH 4에서는 침철석 혹은 적철석으로의 상변화를 보여주었으나, pH 8에서는 적철석으로의 상변화만이 관찰되었다. 산화음이온 중 중 비산염은 가장 높은 흡착력을 보여주며, 흡착 후 페리하이드라이트의 실험 기간 내 거의 상변화를 일으키지 않았다. 이와 달리 크롬산염과 셀레늄산염은 비산염에 비하여 광물상 변화가 더 빨랐으며 세 산화음이온 중 셀레늄산염의 지연 효과가 가장 낮았다. 페리하이드라이트는 비산염에 대하여 높은 흡착 능력과 낮은 상변화로 인하여 효과적인 제거가 가능하지만 다른 두 산화음이온 중은 낮은 흡착량과 추가적인 광물상 변화로 비산염에 비하여 제거 효과가 떨어지고 크롬산염의 경우 낮은 pH 환경에서 낮은 농도의 경우에만 효율적인 제거가 가능할 것으로 판단된다.

주요어 : 페리하이드라이트, 산화음이온, 흡착기작, 상변화, 침철석

1. 서 론

페리하이드라이트(ferrihydrite)는 산성광산배수(Acid Mine Drainage, AMD)를 포함한 자연환경에서 흔히 발견되는 적갈색의 산화 철 광물로(Jambor and Dutrizac, 1998; Cornell and Schwertmann, 2003), FeO_4 사면체와 FeO_6 팔면체로 구성된 결정구조를 가지는 나노결정질(nanocrystalline) 광물이다(Michel *et al.*, 2007; Hiemstra, 2013). 또한, 페리하이드라이트는 다른 산화 철 광물에 비해 결정도가 매우 낮아 비표면적이 크고 흡착 능력 또한 우수하다. 이러한 특성 때문에, 페리하이드라이트는 중금속을 비롯하여 여러 오염물질의 거동을 제어하는데 중요한 역할을 한다(Schultz *et al.*, 1987; Jambor and Dutrizac, 1998; Swedlund and Webster, 2001; Cornell and Schwertmann, 2003; Rout *et al.*, 2012; Hiemstra, 2013).

중금속과 같은 유해물질 중 비산염을 포함하는 산화음이온들은 수계 또는 지질 매체에 존재하는 천연 광물에 흡착되어 거동이 제한될 수 있다. 이와 관련하여 여러 천연 광물 중에서 산화 철 광물이, 그 중에서도 높은 비표

면적과 흡착 능력을 가진 페리하이드라이트와의 흡착에 대해서 많은 연구가 수행되었다(Zhu *et al.*, 2011; Johnston and Chrysochoou, 2012; Das *et al.*, 2013; Das *et al.*, 2014; Jiang *et al.*, 2015; Antelo *et al.*, 2015; Ni *et al.*, 2016; Johnston and Chrysochoou, 2016; Mamun *et al.*, 2017).

그러나, 페리하이드라이트는 열역학적으로 안정하지 않아 시간, pH, 온도, 산화환원전위 등의 조건에 따라 광물상이 변하는 준안정(metastable) 광물이기 때문에 장기적으로 페리하이드라이트의 안정성은 흡착물질의 거동에 중요할 수 있다(Boland *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2016). 일반적으로 페리하이드라이트는 침철석(goethite)과 적철석(hematite)의 전구물질(precursor)로 알려져 있으며, 추후 이들 광물로 전이된다. 이와 관련하여 페리하이드라이트의 상변화에 대해서 여러 연구들이 수행되었다(Schwertmann and Murad, 1983; Zhao *et al.*, 1994; Schwertmann *et al.*, 1999; Schwertmann *et al.*, 2004; Cudennek and Lecerf, 2006; Das *et al.*, 2011a, Shin *et al.*, 2021). 구체적으로, Schwertmann and Murad(1983)은 페리하이드라이트가 실온 범위에서 침철석과 적철석으로 상변화하며, 산성 및

염기성 범위에서는 침철석으로의 변화가 우세하고, 약 6에서 8 정도의 중성에 가까운 pH 범위에서 적철석으로의 변화가 우세하게 일어나는 것을 보고하였다. 또한, Das *et al.*(2011a)은 실온에서부터 고온의 범위에 걸쳐 페리하이드라이트의 상변화를 pH 2, 7, 그리고 10의 조건에서 관찰하고 반응속도를 계산하여 제시하였다. 이러한 상변화 과정 동안에, 페리하이드라이트는 침철석과 적철석 같은 결정질 광물 결정의 성장으로 비표면적이 감소하고, 이로 인해 흡착 자리가 감소하여, 흡착되거나 공침된 물질이 시간에 따라 서서히 방출된다(Fuller *et al.*, 1993; Martínez *et al.*, 1999; Pedersen *et al.*, 2006; Vu and Moreau, 2015).

일반적으로, 페리하이드라이트는 흡착 또는 공침을 통하여 상변화가 지연되는 것으로 알려져 있다(Cornell, 1988; Jambor and Dutrizac, 1998; Cornell and Schwertmann, 2003). 따라서 비소, 크롬 및 셀레늄의 산화음이온도 수계에서 페리하이드라이트에 흡착되어 페리하이드라이트의 광물학적 성질에 영향을 줄 수 있기 때문에, 페리하이드라이트에 흡착된 산화음이온 중 중 이 세 개의 화학종이 가장 많이 연구되었다. 실제 공침 되거나 흡착된 비산염의 경우 페리하이드라이트의 상변화를 지연시키는 것으로 보고되었다(Paige *et al.*, 1996; Das *et al.*, 2011b; Wang *et al.*, 2015). 이러한 관점에서, 순수 페리하이드라이트의 상변화에 대한 연구는 많이 수행되었으며 또한 비소, 크롬 및 셀레늄의 산화음이온에 대한 페리하이드라이트의 흡착 특성은 일부 수행되었으나, 흡착된 이들의 산화음이온이 동일한 환경하에서 페리하이드라이트의 상변화에 미치는 영향과 관련된 비교 연구는 수행된 바가 없다.

본 연구는 페리하이드라이트에 대한 비산염, 크롬산염, 그리고 셀레늄산염 세 종류 산화음이온의 흡착 특성과 각 흡착 이온 종들이 페리하이드라이트의 광물 안정성에 미치는 영향과 이에 의한 산화음이온 종의 거동 변화를 예측해 보는데 목적이 있다.

2. 연구 방법

2.1. 페리하이드라이트 합성

연구에 사용된 페리하이드라이트는 Cornell and Schwertmann (2003)의 방법을 이용하여 합성하였다. 증류수 500 mL에 40 g의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 녹여 만든 수용액에 1 M KOH 수용액을 첨가하며 빠르게 교반하여 pH를 6.5까지 비교적 빠르게 상승시킨 후에 추가로 한 방울씩 추가하여 pH를 7.5로 조절하였다. 형성된 페리하이드라이트 침전물은 3차 증류수를 이용하여 수차례 세척 후, 원심 분리(4500 rpm, 20 분) 및 동결 건조를 실시하였다. 합성된 시료는 마노

유발(agate mortar)에 갈아 분말 시료로 만들고, 추가 실험을 위하여 실온(약 27 °C)에 보관하였다. 페리하이드라이트를 이용하여 수행한 모든 실험은, 페리하이드라이트의 합성 후 7 일 이내에 수행되었다.

2.2. 흡착 실험

페리하이드라이트에 대한 비산염, 크롬산염, 그리고 셀레늄산염의 흡착 특성을 비교하기 위하여 pH 4와 8의 두 조건 하에서 배치 실험을 수행하였다. 본 실험에서 사용한 pH 조건은 산성광산배수 환경과 일반 지표수 환경 환경을 가정하여 선정하였다. 비산염 시약($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), 크롬산염 시약(Na_2CrO_4 , Sigma Aldrich), 그리고 셀레늄산염 시약(Na_2SeO_4 , Sigma Aldrich)을 각각 3차 증류수에 녹여 만든 20 mM의 수용액을 이용하여 다양한 농도(0.5, 2.5, 5, 10, 15, 그리고 20 mM)로 희석한 수용액을 준비하였고, NaCl을 첨가하여 0.1 M로 배경 농도를 조절한 뒤에 0.1 M NaOH 혹은 HCl 수용액을 이용하여 pH를 4와 8로 조절하였다. 그 후에, 준비된 각각의 수용액을 100 mL씩 분취하여 페리하이드라이트를 0.5 g씩 첨가한 후, 이 용액(5 g/L)의 pH를 다시 조절하고 진탕항온수조(shaking water bath)를 이용하여 27 °C에서 200 rpm으로 60 시간 동안 흡착 실험을 진행하였다. 흡착 반응 전 수행된 사전 실험 결과 60 시간 전에 충분히 평형에 도달하였으며 이 기간 동안 페리하이드라이트의 광물상 변화는 관찰되지 않았다. 흡착 반응이 진행되는 동안에 12 시간 마다 pH를 확인하고 조절하였다. 흡착 반응 후 60 시간이 지난 후에 각 용액을 원심 분리(4500 rpm, 10 분)하고 난 뒤 멤브레인 필터(Advantec, 0.2 μm)를 이용하여 상등액을 여과하고, 용액은 추후 산화음이온 분석을 위하여 냉장보관 하였다.

2.3. 상변화 실험

산화음이온으로 흡착되지 않은 페리하이드라이트와 세 종류의 산화음이온이 흡착된 페리하이드라이트의 상변화 양상을 비교하기 위하여 배치 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 각 산화음이온 수용액의 초기 농도 조건은 흡착 실험의 결과를 바탕으로 15 mM로 설정하였으며, 온도와 pH 조건은 흡착 실험과 동일하게(27 °C, pH 4 그리고 8) 설정하였다. 다만, 배경 농도로 사용했던 이온들이 흡착 및 상변화에 영향을 미칠 수 있기 때문에 이 영향을 최소화하기 위하여, NaCl은 별도로 첨가하지 않았으며, pH 유지의 목적으로만 NaOH 혹은 HCl 수용액을 사용하였다. 상변화 실험은 3차 증류수 2 L에 비산염, 크롬산염, 그리고 셀레늄산염 시약을 각각 녹여 15 mM의 산화음이온별 수용액을 준비한 후에 1 M NaOH 혹은

HCl 수용액을 이용하여 pH를 조절하였다. 그리고 각 수용액에 페리하이드라이트 10 g을 첨가하여 재 확산시키고 난 뒤, 각 용액(5 g/L)의 pH를 다시 조절한 후 느린 상변화 반응이 예상되어 상변화 실험은 건조 오븐을 사용하였으며 27 °C로 항온 유지하였다. 이후에 pH 유지를 위해 7 일 간격으로 시료를 흔들어서 준 후 pH를 확인하여 필요 시 1 M NaOH 혹은 HCl 수용액을 통해 pH를 조절하였다. 실험에 사용된 배치는 산화음이온을 흡착시키지 않는 페리하이드라이트의 배치를 포함하여 총 7 개를 준비하였으며 40 주 동안 실험을 진행하였다. 반응 후 시료를 여과하여 거르고 고체 시료를 풍건(air-dry)하고 난 뒤, 냉장 보관 하였다.

2.4. 분석 방법

2.4.1. X-선 회절분석(XRD) 및 비표면적 분석

합성된 산화 철 광물의 감정과, 산화음이온이 흡착된 페리하이드라이트의 상변화 결과 후 광물 상변화 비교를 위하여 광물 시료에 대하여 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 수행하였다. XRD 분석은 각 분말 시료의 채취 후 7 일 이내에 수행되었으며, 경북대학교 공동실험실습관의 X-선 회절분석기(D/Max-2500, Rigaku)를 이용하여 Cu-K α 40 kW, 2 θ 10 ~ 80°, 측각 간격(step size) 0.05° 조건으로 분석을 수행하였다. 합성된 페리하이드라이트의 비표면적을 BET 방법을 통해 분석하였으며, 경북대학교 공동실험실습관의 비표면적 및 기공도 분석기(Autosorb-iQ & Quadrasorb SI, Quantachrome)를 사용하였다.

2.4.2. 전계방사형 주사전자현미경법(FE-SEM)

합성된 페리하이드라이트의 형태적 특성을 알아보기 위하여 FE-SEM을 이용하여 분석하였다. 분석은 경북대학교 공동실험실습관의 전계방사형 주사전자현미경(SU8220, Hitachi)을 이용하였으며, 백금(Pt) 코팅, 가속 전압(V_{acc}) 5 kV 조건으로 분석하였다.

2.4.3. 유도결합플라즈마 방출분광, 질량 분석(ICP-OES, MS)

흡착 실험에서의 각 산화음이온별 흡착량을 구하기 위하여, 각 실험에서 채취한 수용액의 비소, 크롬 및 셀레늄 농도를 ICP-OES 및 ICP-MS를 통해 측정하였다. 분석기기는 경북대학교 공동실험실습관에 있는 Perkin Elmer사의 Optima 7300DV를 통해 ICP-OES로 분석을 시행하였고, 이후에 농도 미 검출 시료에 대하여 동일 제조사의 NexION 300X를 통해 ICP-MS 분석을 수행하였다. 각 산화음이온의 흡착량은 흡착 실험에서 채취된 흡착 전

수용액과 흡착 후(60 시간) 여과액의 농도 차이를 통하여 계산하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 페리하이드라이트의 합성

합성된 페리하이드라이트의 XRD 패턴은 2 θ 34° 그리고 62° 부근에서 특징적인 두 개의 넓고 약한 피크를 보이고 있는데, 이는 낮은 결정도를 가지는 2-line 페리하이드라이트의 특성을 잘 반영하고 있다(각 2.5Å, 1.5Å, Das et al., 2011b; Soltis et al., 2016) (Fig. 1). 합성된 시료에 대한 SEM 관찰 결과 넓은 피크의 XRD 패턴에서 지지하는 것과 같이 실제 비정형의 작은 입자들로 이루어져 있음을 보여준다(Fig. 2). 또한 BET 비표면적 분석 결과, 페리하이드라이트의 비표면적은 약 310 m²/g으로 측정되어 높은 비표면적을 보여주고 있다.

3.2. 페리하이드라이트에 대한 각 산화음이온의 흡착 특성

실험 결과 사용된 세 종류의 산화음이온은 페리하이드라이트 표면에서 서로 다른 흡착 특성을 보여준다. Fig. 2는 각 산화음이온 농도 별 흡착량을 바탕으로 작성된 흡착등온선을 보여준다. 세 산화음이온 모두 pH 8보다 pH 4에서 페리하이드라이트에 더 많이 흡착되며, 이는 pH 감소에 의해 페리하이드라이트의 표면이 양의 전하로 대

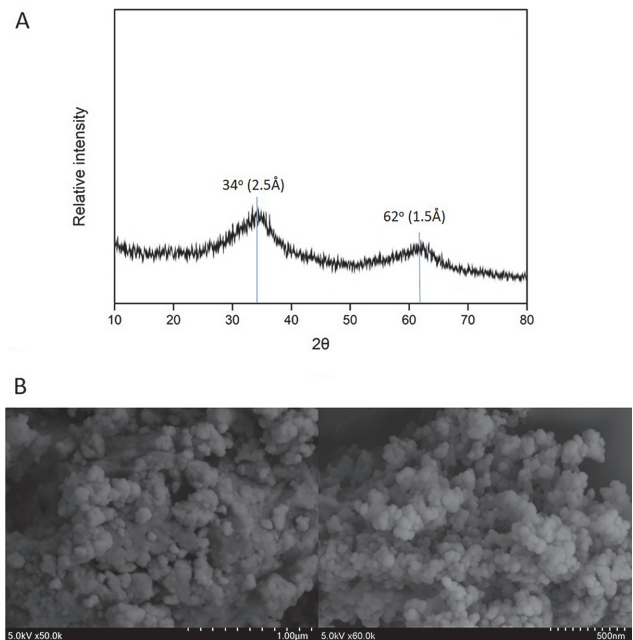


Fig. 1. XRD pattern (A) and SEM images (B) of synthetic ferrihydrite used in this study.

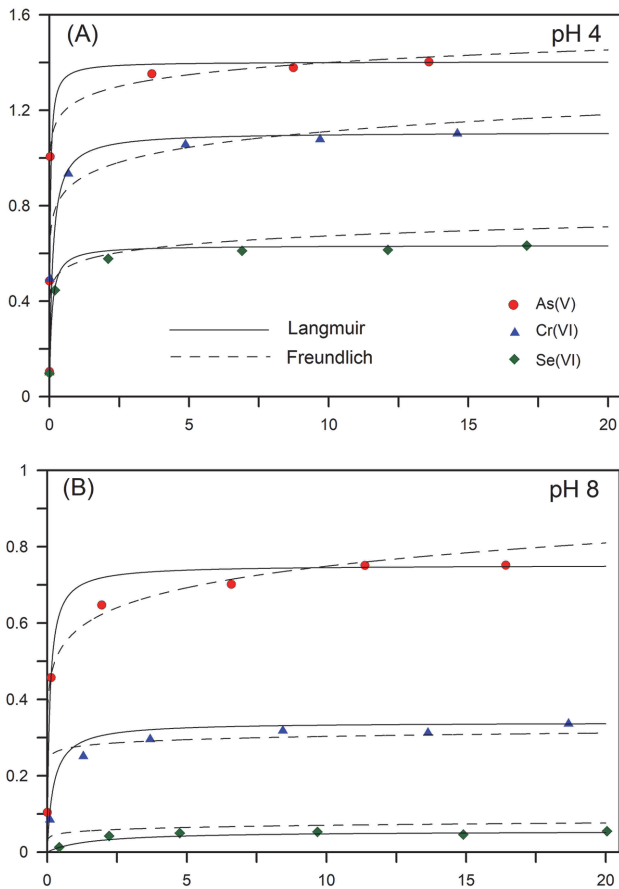


Fig. 2. Adsorption isotherms of As(V), Cr(VI), and Se(VI) on ferrihydrite. The solid line shows the result of fitting with the Langmuir isotherm and the dashed line shows the result of fitting with the Freundlich isotherm.

전될수록 산화음이온이 광물 표면에 잘 흡착됨을 보여준다. 기존 연구에 의하여 보고된 페리하이드라이트의 영

전하점(point of zero charge, PZC)는 7.9-8.7 정도의 값을 갖고 있어(Bompoti et al., 2017) pH 4는 이 값보다 낮아 페리하이드라이트의 표면은 충분히 양의 전하로 대전되었을 것으로 예측된다. 비산염의 최대 흡착량은 pH 4에서 약 1.403 mmol/g이며, pH 8에서 약 0.752 mmol/g이고, 크롬산염은 각각 1.108과 0.340 mmol/g, 그리고 셀레늄산염은 각각 0.633과 0.055 mmol/g이었다(Table 1). 따라서, pH와 같은 동일한 조건 하에서 페리하이드라이트의 표면 흡착량은 비산염 > 크롬산염 > 셀레늄산염의 순서를 보여준다. 특히, 가장 흡착량의 차이가 큰 비산염과 셀레늄산염의 경우, pH 4에서는 약 2 배 이상, pH 8에서는 13 배 이상의 최대 흡착량 차이를 보여주었다.

이러한 흡착 특성을 비교하기 위하여 흡착 실험의 결과를 Langmuir와 Freundlich의 흡착 모델에 적용하여 비교하였다. Langmuir와 Freundlich 흡착 모델은 각각 $q_e = bC_e q_m / (1 + bC_e)$ 와 $q_e = kC_e^{1/n}$ 으로 표시되며 q_e 와 C_e 는 평형 상태에서 흡착된 양과 수용액 속의 농도를 나타내며, q_m 은 최대 흡착량을, b 와 k 는 각각 평형상수와 분배계수이다. 본 실험 결과 전반적으로 세 산화음이온의 흡착 모두 두 흡착 모델과 잘 일치하였다(Table 1, 2). 비산염은 pH 4와 8에서 두 모델 모두 96 % 이상의 일치율을 보여 두 흡착 모델과 잘 일치함을 확인하였고, 크롬산염 또한 두 흡착 모델과 95 % 이상의 일치하였다. 반면에, 셀레늄산염은 pH 4에서는 두 모델과 94 % 이상으로 잘 일치하지만, pH 8의 경우 Freundlich 모델과는 약 88 % 일치하여 일치율이 가장 낮았다.

이러한 흡착 특성은 페리하이드라이트와 각 산화음이온 사이의 결합력을 통해 설명할 수 있다. 비산염은 일반적으로 페리하이드라이트 표면에 흡착될 때 monodentate 혹은 bidentate inner-sphere complexes를 형성하여 강하

Table 1. Langmuir isotherm constants of arsenate, chromate, and selenate adsorption on ferrihydrite at pH 4 and 8

| Langmuir | pH 4 | | | | pH 8 | | | |
|----------|---------|--------------|---------------|--------|---------|--------------|---------------|--------|
| | b(L/mg) | q_m (mg/g) | q_m (mol/g) | R^2 | b(L/mg) | q_m (mg/g) | q_m (mol/g) | R^2 |
| Arsenate | 0.48 | 105.13 | 1.403 | 0.9654 | 0.15 | 56.32 | 0.752 | 0.9920 |
| Chromate | 0.17 | 57.62 | 1.108 | 0.9520 | 0.09 | 17.66 | 0.346 | 0.9902 |
| Selenate | 0.15 | 54.35 | 0.633 | 0.9973 | 0.01 | 4.71 | 0.055 | 0.9490 |

Table 2. Freundlich isotherm constants of arsenate, chromate, and selenate adsorption on ferrihydrite at pH 4 and 8

| Freundlich | pH 4 | | | pH 8 | | |
|------------|---------|-------|--------|---------|-------|--------|
| | k(L/mg) | n | R^2 | k(L/mg) | n | R^2 |
| Arsenate | 73.70 | 18.76 | 0.9681 | 28.50 | 8.86 | 0.9926 |
| Chromate | 33.12 | 11.24 | 0.9542 | 12.18 | 24.36 | 0.9676 |
| Selenate | 31.50 | 12.75 | 0.9694 | 2.46 | 8.25 | 0.8828 |

게 결합한다(Waychunas et al., 1993; Waychunas et al., 1996; Jia et al., 2007; Zhu et al., 2011; Das et al., 2014; Jiang et al., 2015; Antelo et al., 2015). 크롬산염은 페리하이드라이트의 표면에서 monodentate 및 bidentate inner-sphere complexes를 형성하여 흡착되고, pH 상승에 따라 monodentate inner-sphere complexes의 비율이 증가하며 outer-sphere complexes를 일부 형성한다고 보고되어 있다(Zachara et al., 1987; Johnston and Chrysochoou, 2012; Johnston and Chrysochoou, 2016; Mamun et al., 2017). 이에 반하여 셀레늄산염은 조건에 따라 inner-sphere 혹은 outer-sphere complexes를 형성하며, pH가 높을수록 outer-sphere complexes를 우세하게 형성하여 흡착된다(Manceau and Charlet, 1994; Peak and Sparks, 2002; Das et al., 2013; Johnston and Chrysochoou, 2016). 이러한 결과는 비산염에 비하여 높은 pH에서 크롬산염, 특히 셀레늄산염의 급격한 흡착량 감소와 연관하여 설명할 수 있다. 따라서, 본 흡착 실험 결과는 산화음이온과 페리하이드라이트의 표면과의 결합 특성에 영향을 받아 각 산화음이온과의 bidentate 혹은 monodentate inner-sphere complexes, 그리고 outer-sphere complexes의 형성에 기인하는 것으로 추정되며, 페리하이드라이트와 산화음이온 사이의 결합력과 최대 흡착량과의 연관성도 관련이 있을 것으로 생각된다.

3.3. 페리하이드라이트의 광물상 변화

3.3.1. pH 4에서의 상변화

페리하이드라이트의 상변화는 pH가 낮을수록 느려지고(Schwertmann and Murad, 1983; Das *et al.*, 2011a), 앞

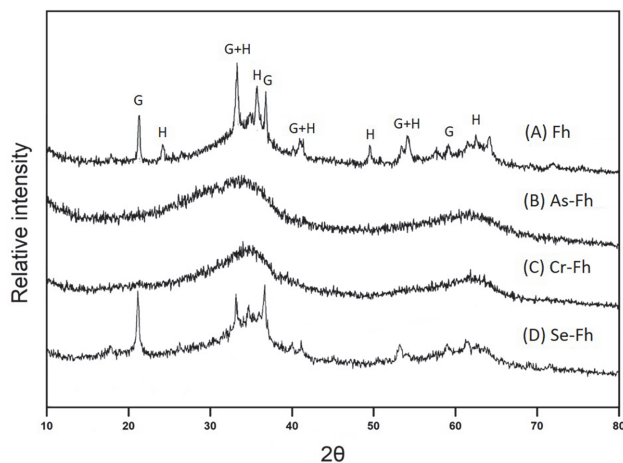


Fig. 3. XRD patterns of final products of phase transformation from ferrihydrite after 40 weeks at pH 4. (A) Ferrihydrite without adsorbate, (B) AsO₄-ferrihydrite, (C) CrO₄-ferrihydrite, (D) SeO₄-ferrihydrite. G: goethite (JCPDS No. 29-0713).

에서 본 결과와 같이 흡착량 또한 pH가 낮을수록 증가하기 때문에, 전체적으로 pH 4에서의 상변화가 pH 8에서보다 지연되는 것으로 나타났다(Fig. 3). 산화음이온이 흡착되지 않은 페리하이드라이트에서는 40 주 경과 후 침철석과 적철석 두 광물이 형성되었으나 완전히 모두 상변화 되지는 않았다. 이와 달리 비산염을 흡착시킨 경우는 전 기간 동안 상변화가 관찰되지 않았으며, 이는 상기 기술한 비산염의 특성으로 인한 것으로 생각된다(Waychunas et al., 1993; Jia et al., 2007; Das et al., 2011b; Das et al., 2014; Jiang et al., 2015; Wang et al., 2015).

크롬산염의 경우는 pH 4에서는 비산염이 흡착된 시료처럼 전체 실험 기간 동안 어떠한 광물로의 상변화도 관찰되지 않아 산화음이온이 흡착되지 않은 페리하이드라이트에 비해 상변화가 지연된 것으로 나타났다. 이것은 낮은 pH에서 높은 흡착량에 기인한 것으로 생각된다. 셀레늄산염의 경우에는 산화음이온이 흡착되지 않은 페리하이드라이트의 상변화 산물로 적철석과 침철석이 같이 산출되는 것과 달리 실험 기간 후에 침철석의 피크만 관찰되었다. 이러한 결과는 같은 온도와 pH 조건 하에서도 흡착된 산화이온에 의하여 실제 상변화 산물의 광물상도 달라질 수 있음을 보여준다.

3.3.2. pH 8에서의 상변화

pH 8에서는 산화음이온으로 흡착되지 않은 페리하이드라이트의 변화가 가장 컸다(Fig. 4). 이 시료의 경우 기본적으로 셀레늄산염으로 흡착된 페리하이드라이트와 비슷한 XRD 결과를 보여주나 원래 페리하이드라이트의 피

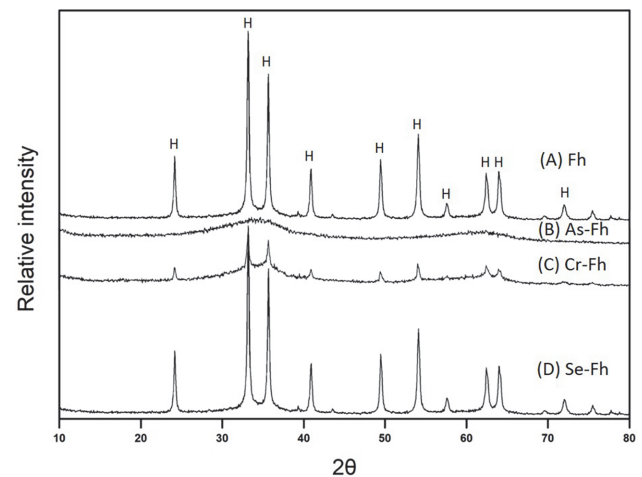


Fig. 4. XRD patterns of final products of phase transformation from ferrihydrite after 40 weeks at pH 8. (A) Ferrihydrite without adsorbate, (B) AsO₄-ferrihydrite, (C) CrO₄-ferrihydrite, (D) SeO₄-ferrihydrite. G: goethite (JCPDS No. 29-0713), H: hematite (JCPDS No. 33-0664).

크가 나타났던 20 34° 그리고 62° 부근에서 셀레늄산염으로 흡착된 페리하이드라이트의 XRD 피크의 배경 강도가 흡착되지 않은 페리하이드라이트에 비하여 상대적으로 높은 것을 고려하면 산화음이온으로 흡착되지 않은 페리하이드라이트가 셀레늄산염으로 흡착된 페리하이드라이트에 비하여 상변화가 조금 더 진행된 것으로 판단된다(Fig. 4). 비산염을 흡착시킨 경우, 산화음이온으로 흡착되지 않은 페리하이드라이트와 비교할 때 pH 4에서와 같이 실험 기간 동안 상변화는 관찰되지 않았다. 이는 비산염과 페리하이드라이트의 다양한 표면 반응의 결과로 추정된다. 기존에 보고된 연구에 의하면 페리하이드라이트의 표면에 흡착된 비산염은 bidentate 형태의 inner-sphere complexes를 형성하여 추가적인 흡착과 용해를 제한 시키기도 하고(Das et al., 2014; Wang et al., 2015), 또한 페리하이드라이트에서 용해되어 나온 Fe^{3+} 이 침철석의 결정을 형성하기 전에 비산염과 결합하여 페리하이드라이트 표면에 다시 공침하며(Jia et al., 2007; Jiang et al., 2015) 일부 침전된 비산염은 페리하이드라이트의 빈 사면체 공간을 채워 구조적 재배열을 막아 상변화를 지연시키기 때문에 해석된다(Waychunas et al., 1993). 즉, 실험 결과를 통해 비산염이 페리하이드라이트의 침철석 혹은 적철석으로의 상변화를 막고 안정성을 높이는 것으로 추정된다.

크롬산염을 흡착시킨 경우, pH 4에서의 결과와 달리 적철석으로의 변화가 관찰되었고 이는 산화음이온이 흡착되지 않은 페리하이드라이트와 같았지만 산화음이온이 흡착되지 않은 페리하이드라이트에 비해 상대적으로 상변화가 지연됨을 보여준다. 이러한 결과는 기본적으로 크롬산염이 비산염에 비하여 페리하이드라이트 표면에 상대적으로 약하게 흡착되고 그 결과로 Fe^{3+} 의 용해를 상대적으로 용이하게 하여 비산염보다는 그 효과가 작지만 산화음이온이 흡착되지 않은 페리하이드라이트에 비하여 상변화를 지연시킨 것으로 판단된다.

셀레늄산염으로 흡착된 페리하이드라이트의 경우 산화음이온으로 흡착되지 않은 페리하이드라이트와 비슷하며 비산염과 크롬산염으로 흡착된 페리하이드라이트에 비하여 변화가 훨씬 컸다. 이것은 셀레늄산염의 흡착량이 비산염과 크롬산염에 비해 작고, 결합력이 상대적으로 작아 페리하이드라이트의 상변화를 지연시키는 능력이 비산염과 크롬산염보다 상대적으로 작기 때문으로 생각된다.

이렇듯 pH 8에서 산화음이온으로 흡착되지 않은 페리하이드라이트와 비산염, 크롬산염, 그리고 셀레늄산염을 흡착시킨 페리하이드라이트의 상변화 결과는 비산염을 흡착시킨 시료에서는 상변화가 관찰되지 않았지만 나머지 시료에서는 적철석으로 상변화되는 것이 관찰되었고

상변화 속도는 흡착량과 산화음이온과 페리하이드라이트의 표면 사이의 결합력과 밀접한 관계가 있음을 보여주고 있다.

3.3.3. pH와 산화음이온 종에 따른 광물상 변화 고찰

본 실험 결과에서 보여주는 것과 같이 페리하이드라이트의 상변화 결과 생성되는 광물은 pH 4에서는 침철석과 적철석이 함께 관찰되었으나 pH 8에서는 적철석만 관찰되었으며, 침철석은 관찰되지 않았다. 이러한 경향은 페리하이드라이트의 상변화 결과 생성되는 광물이 pH에 영향을 받고 있음을 지시한다. 페리하이드라이트는 크게 두 가지 기작을 통해 침철석 혹은 적철석으로 상이 변화한다. 첫째로, 페리하이드라이트 표면의 철의 용해와 재침전 기작을 통해 침철석이 성장하며, 내부 탈수 및 재결정 기작을 통해 적철석이 성장한다. 이러한 기작들은 pH에 따른 페리하이드라이트의 용해작용에 영향을 받으며, pH에 따라 우세한 기작이 달라진다. 페리하이드라이트의 용해도는 산성 및 염기성 환경에서 증가하며 pH가 8일 때 가장 낮은 용해도를 보인다(Stefánsson 2007). 즉 pH 2-5 혹은 10-14의 산성 및 염기 환경에서는 페리하이드라이트가 용해되어 녹아나온 Fe^{3+} 에 의해 침철석의 결정 형성이 우세하게 일어나며, 중성에 가까운 pH 범위에서는 페리하이드라이트의 탈수 및 내부 원자 재배치의 과정을 통해 적철석이 우세하게 형성된다(Schwertmann and Murad, 1983; Zhao et al., 1994; Schwertmann et al., 1999; Schwertmann et al., 2004; Cudennek and Lecerf, 2006; Das et al., 2011a). 일부 연구에 의하면 페리하이드라이트가 침철석으로 전이되는 중간 산물로 레피도크로사이트(lepidocrosite)가 보고되기도 하였으나 레피도크로사이트의 경우 비교적 낮은 pH에서 낮은 Fe^{2+} 의 표면 흡착에 의한 것으로 알려져 있다(Boland et al., 2014). 본 연구에서 레피도크로사이트는 관찰되지 않았고 이 것은 아마도 실험 조건의 pH가 충분히 낮지 않았거나 본 실험 기간 동안 이미 침철석으로 전이된 결과일 수도 있을 것으로 생각된다.

페리하이드라이트의 상변화는 또한 흡착된 산화음이온 종에 크게 영향을 받고 있다. 40 주 경과 후 페리하이드라이트의 광물상 변화를 고려하였을 때 비산염의 경우 pH 4 또한 pH 8에서 동일하게 상변화를 지연시키는 능력이 가장 컸고 크롬산염과 셀레늄산염은 이보다는 그 능력이 낮으나 크롬산염은 셀레늄산염보다 상변화를 지연시키는 능력이 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. 실험 결과 pH 8에서 크롬산염과 셀레늄산염을 흡착시킨 페리하이드라이트가 적철석보다 침철석으로의 상변화가 더 크게 제한되는 것으로 나타났다. 비산염은 크롬산염과 셀

레늄산염에 비하여 페리하이드라이트 표면에 결합 능력이 뛰어나 페리하이드라이트의 상변화를 효과적으로 지연시켰으나 일부 흡착된 크롬산염과 셀레늄산염의 경우 mono-dentate 결합 또는 outer-sphere complexes의 형성 비율이 높아 약하게 결합하고(Johnston and Chrysochoou, 2016), 높은 pH에서의 상대적으로 낮은 흡착량에 의하여 산화음이온으로 흡착되지 않은 페리하이드라이트와 같은 상변화 특징을 보이고 이로 인하여 적철석을 형성한 것으로 판단된다.

하지만 pH 4에서 셀레늄산염을 흡착시킨 페리하이드라이트의 경우 실험 기간 동안 적철석의 피크는 나타나지 않았으며, 침철석만 관찰되었다. 이와 관련하여, 고농도의 인산염과 같은 일부 산화음이온들은, 페리하이드라이트의 내부 탈수 작용 및 재결정작용을 막아 적철석의 형성을 막고, 철의 용해와 재침전 기작을 일으켜 침철석의 형성을 촉진하는 것으로 보고된 바 있다(Galvez et al., 1999; Börsig et al., 2017). 따라서 본 실험 결과를 볼 때 고농도의 셀레늄산염 또한 페리하이드라이트의 상변화에 영향을 미치고 적철석으로의 상변화를 억제하는 동시에 침철석으로의 상변화만 일어나게 하는 것으로 추측할 수 있다.

3.3.4. 산화음이온 오염 수계에서 흡착제로서의 가능성
본 연구 결과 페리하이드라이트는 비산염에 대해 가장 적절하고 안정적인 흡착제로서, 자연적으로 비소가 존재하는 수계에서 비소의 거동을 효과적으로 제한할 수 있으며, 광업 활동으로 인한 폐석이나 광미에서 유출되는 침출수 혹은 산성광산배수에 존재하는 비소의 거동을 효과적으로 제한할 수 있을 것으로 생각한다. 일반적으로 페리하이드라이트의 비표면적으로 침철석과 적철석에 비하여 2배 내지 10배 이상으로 큰 것으로 보고되어 있는 것을 고려하면(Guzman et al., 1994) 비소에 의하여 흡착된 페리하이드라이트는 상변화가 거의 없어 표면적의 감소로 인한 흡착 비소의 유출이 제한될 수 있기 때문에 일정 시간이 경과하여도 이러한 흡착 효과는 오랫동안 지속될 수 있다(Das et al., 2011 a,b; Wang et al., 2015). 크롬산염의 경우는 비산염에 비하여 그 흡착 및 제거 효율이 떨어지기는 하지만 염기 환경보다는 상대적으로 산성광산배수와 같은 산성 환경에서 크롬산염의 거동을 효과적으로 제한할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나, 만약 산성광산배수에서 환경변화로 pH가 높아지게 되면, 이로 인해 상변화가 촉진되고 결과적으로 크롬산염의 유출도 증가하여 이에 의한 환경적 피해가 증가할 수 있다.

이에 비하여 셀레늄산염은 페리하이드라이트에 대한 흡착 효율이 낮다. 특히 높은 pH에서 다른 산화음이온에 비하여 상대적으로 매우 낮은 흡착량을 보여준다. 또한

일정 시간 경과 후 광물상변화로 인한 표면적 감소로 이러한 흡착 효과는 더욱 감소될 것으로 예상된다. 따라서 고농도의 셀레늄산염이 존재하거나 혹은 염기 환경에서는 셀레늄산염에 대해 흡착제로서의 기능이 효과적이지 않을 것으로 예상된다.

4. 결론

본 연구에서 사용한 세 가지 종류의 산화음이온은 페리하이드라이트의 흡착 기작과 흡착량에 있어서 차이를 보여주었다. 용액의 농도에 따른 흡착량을 기반으로 흡착 모델을 적용하여 보았을 때 세 가지의 산화음이온들은 pH 8에서 셀레늄산염을 제외하고 Langmuir와 Freundlich 두 흡착 모델과 잘 일치하였는데 이러한 결과는 각 산화음이온들이 페리하이드라이트 표면에서 서로 다른 흡착 특성을 보이고 있기 때문이다. 이러한 흡착 특성으로 인하여 흡착량에 있어서도 차이를 보여주며, 흡착량에 있어서 비산염, 크롬산염, 그리고 셀레늄산염의 순서를 보여주었다. 그리고 광물의 표면전하 차이로 인하여 세 산화음이온 종들에 있어서 pH 4의 경우 pH 8보다 더 높은 흡착량을 보여주었다. 이러한 흡착 특성은 광물상의 변화와도 연관성이 있음을 보여주었다. pH 4에서는 침철석 혹은 적철석으로의 상변화를 관찰하였으나, pH 8에서는 적철석으로의 상변화만이 관찰되었다. 산화음이온 중 중 비산염은 가장 흡착량이 높은 산화음이온이며, 흡착 이후에 페리하이드라이트의 상변화를 지연시키는 능력이 가장 컸고 실험 기간 내 거의 상변화를 일으키지 않았다. 이와 달리 크롬산염과 셀레늄산염은 비산염에 비하여 광물상변화의 지연 효과가 낮았으며 세 산화음이온 중 셀레늄산염의 지연 효과가 가장 낮았다. 이러한 산화음이온과 페리하이드라이트의 흡착에 있어 비산염은 많은 양의 흡착과 더불어 추후 결정도가 높은 광물상으로의 상변화를 일으키지 않아 흡착된 비산염이 계속적으로 고정되는 효과로 인하여 비산염으로 오염된 수계의 정화에 가장 효율적으로 적용될 수 있을 것이라 생각된다. 그러나 다른 두 산화음이온의 제거는 흡착량과 추후 광물상의 변화를 고려하면 제한될 수 있으며 특히 높은 pH에서의 셀레늄산염의 제거 효율 및 고정 능력은 가장 낮은 것으로 판단된다.

사 사

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2022R1A2C1003884).

References

- Antelo, J., Arce, F. and Fiol, S. (2015) Arsenate and phosphate adsorption on ferrihydrite nanoparticles. Synergetic interaction with calcium ions. *Chem. Geol.*, v.410, p.53-62. doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.06.011
- Boland, D.D., Collins, R.N., Glover, C.J. and Waite, T.D. (2013) An in situ quick-EXAFS and redox potential study of the Fe(II)-catalysed transformation of ferrihydrite. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, v.435, p.2-8. doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.02.009
- Boland, D.D., Collins, R.N., Miller, C.J., Glover, C.J. and Waite, T.D. (2014) Effect of Solution and Solid-Phase Conditions on the Fe(II)-Accelerated Transformation of Ferrihydrite to Lepidocrocite and Goethite. *Environ. Sci. Technol.*, v.48, p.5477-5485. doi: 10.1021/es4043275
- Bompoti, N., Chrysochoou, M. and Machesky, M. (2017) Surface structure of ferrihydrite: Insights from modeling surface charge. *Chem. Geol.*, v.464, p.34-45. doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.12.018
- Börsig, N., Scheinost, A.C., Shaw, S., Schild, D. and Neumann, T. (2017) Uptake mechanisms of selenium oxyanions during the ferrihydrite-hematite recrystallization. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v.206, p.236-253. doi: 10.1016/j.gca.2017.03.004
- Cornell, R.M. (1988) The influence of some divalent cations on the transformation of ferrihydrite to more crystalline products. *Clay Miner.*, v.23, p.329-332. doi: 10.1180/claymin.1988.023.3.10
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003) *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.* 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany. doi: 10.1002/3527602097
- Cudennec, Y. and Lecerf, A. (2006) The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *J. Solid State Chem.*, v.179, p.716-722. doi: 10.1016/j.jssc.2005.11.030
- Das, S., Hendry, M.J. and Essilfie-Dughan, J. (2011a) Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature. *Environ. Sci. Technol.*, v.45, p.268-275. doi: 10.1021/es101903y
- Das, S., Hendry, M.J. and Essilfie-Dughan, J. (2011b) Effects of adsorbed arsenate on the rate of transformation of 2-line ferrihydrite at pH 10. *Environ. Sci. Technol.*, v.45, p.5557-5563. doi: 10.1021/es200107m
- Das, S., Hendry, M.J. and Essilfie-Dughan, J. (2013) Adsorption of selenate onto ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite under neutral pH conditions. *Appl. Geochem.*, v.28, p.185-193. doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.10.026
- Das, S., Essilfie-Dughan, J. and Hendry, M.J. (2014) Arsenate partitioning from ferrihydrite to hematite: Spectroscopic evidence. *Am. Mineral.* v.99, p.749-754. doi: 10.2138/am.2014.4657
- Fuller, C.C., Davis, J.A. and Waychunas, G.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v.57, p.2271-2282. doi: 10.1016/0016-7037(93)90568-H
- Galvez, N., Barron, V. and Torrent, J. (1999) Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite. *Clays Clay Miner.*, v.47, p.304-311. doi: 10.1346/CCMN.1999.0470306
- Guzman, G., Alcantara, E., Barron, V. and Torrent, J. (1994) Phytoavailability of phosphate adsorbed on ferrihydrite, hematite, and goethite. *Plant Soil*, v.159, p.219-225. doi: 10.1007/BF00009284
- Hiemstra, T. (2013) Surface and mineral structure of ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v.105, p.316-325. doi: 10.1016/j.gca.2012.12.002
- Jambor, J.L. and Dutrizac, J.E. (1998) Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chem. Rev.*, v.98, p.2549-2585. doi: 10.1021/cr970105t
- Jia, Y., Xu, L., Wang, X. and Demopoulos, G.P. (2007) Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v.71, p.1643-1654. doi: 10.1016/j.gca.2006.12.021
- Jiang, X., Peng, C., Fu, D., Chen, Z., Shen, L., Li, Q., Ouyang, T. and Wang, Y. (2015) Removal of arsenate by ferrihydrite via surface complexation and surface precipitation. *Appl. Surf. Sci.*, v.353, p.1087-1094. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.190
- Johnston, C.P. and Chrysochoou, M. (2012) Investigation of chromate coordination on ferrihydrite by in situ ATR-FTIR spectroscopy and theoretical frequency calculations. *Environ. Sci. Technol.*, v.46, p.5851-5858. doi: 10.1021/es300660r
- Johnston, C.P. and Chrysochoou, M. (2016) Mechanisms of chromate, selenate, and sulfate adsorption on Al-substituted ferrihydrite: implications for ferrihydrite surface structure and reactivity. *Environ. Sci. Technol.*, v.50, p.3589-3596. doi: 10.1021/acs.est.5b05529
- Liu, C., Zhu, Z., Li, F., Liu, T., Liao, C., Lee, J.-J., Shih, K., Tao, L. and Wu, Y. (2016) Fe(II)-induced phase transformation of ferrihydrite: The inhibition effects and stabilization of divalent metal cations. *Chem. Geol.*, v.444, p.110-119. doi: 10.1016/j.chemgeo.2016.10.002
- Mamun, A.A.I., Morita, M., Matsuoka, M. and Tokoro, C. (2017) Sorption mechanisms of chromate with coprecipitated ferrihydrite in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, v.334, p.142-149. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.03.058
- Manceau, A. and Charlet, L. (1994) The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide. *J. Colloid Interface Sci.*, v.168, p.87-93. doi: 10.1006/jcis.1994.1396
- Martínez, C.E., Sauvé, S., Jacobson, A. and McBride, M.B. (1999) Thermally induced release of adsorbed Pb upon aging ferrihydrite and soil oxides. *Environ. Sci. Technol.*, v.33, p.2016-2020. doi: 10.1021/es980888f
- Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., Phillips, B.L. and Parise, J.B. (2007) The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science*, v.316, p.1726-1729. doi: 10.1126/science.1142525
- Ni, C., Liu, S., Cui, L., Han, Z., Wang, L., Chen, R. and Liu, H. (2016) Adsorption performance of Cr(VI) onto Al-free and Al-substituted ferrihydrites. *RSC Adv.*, v.6, p.66412-66419. doi: 10.1039/C6RA09465A
- Paige, C.R., Snodgrass, W.J., Nicholson, R.V. and Scharer, J.M. (1996) The crystallization of arsenate-contaminated iron hydroxide solids at high pH. *Water Environ. Res.*, v.68, p.981-987.
- Peak, D. and Sparks, D.L. (2002) Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. *Environ. Sci. Technol.*, v.36,

- p.1460-1466. doi: 10.1021/es0156643
- Pedersen, H.D., Postma, D. and Jakobsen, R. (2006) Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.70, p.4116-4129. doi: 10.1016/j.gca.2006.06.1370
- Rout, K., Mohapatra, M. and Anand, S. (2012) 2-Line ferrihydrite: synthesis, characterization and its adsorption behaviour for removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions. *Dalton Trans.*, v.41, v.3302-3312. doi: 10.1039/C2DT11651K
- Schultz, M.F., Benjamin, M.M. and Ferguson, J.F. (1987) Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite: Reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid. *Environ. Sci. Technol.*, v.21, p.863-869. doi: 10.1021/es00163a003
- Schwertmann, U., Friedl, J. and Stanjek, H. (1999) From Fe (III) ions to ferrihydrite and then to hematite. *J. Colloid Interface Sci.*, v.209, p.215-223. doi: 10.1006/jcis.1998.5899
- Schwertmann, U. and Murad, E. (1983) Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays Clay Miner.*, v.31, p.277-284. doi: 10.1346/CCMN.1983.0310405
- Schwertmann, U., Stanjek, H. and Becher H.H. (2004) Long-term in vitro transformation of 2-line ferrihydrite to goethite/hematite at 4, 10, 15 and 25°C. *Clay Miner.*, v.39, p.433-438. doi: 10.1180/0009855043940145
- Shin, J.-H., Park, J.-Y. and Kim, Y. (2021) Mineralogical and geochemical characteristics of the precipitates in acid mine drainage of the Heungjin-Taemaek coal mine. *Econ. Environ. Geol.*, v.54, p.299-308. doi: 10.9719/EEG.2021.54.2.299
- Soltis, J.A., Feinberg, J.M., Gilbert, B. and Penn, R.M. (2016) Phase transformation and particle-mediated growth in the formation of hematite from 2-line ferrihydrite. *Cryst. Growth Des.*, v.16, p.922-932. doi: 10.1021/acs.cgd.5b01471
- Stefánsson, A. (2007) Iron(III) hydrolysis and solubility at 25°C. *Environ. Sci. Technol.*, v.41, p.6117-6123. doi: 10.1021/es070174h
- Swedlund, P.J. and Webster, J.G. (2001) Cu and Zn ternary surface complex formation with SO₄ on ferrihydrite and schwertmannite. *Appl. Geochem.*, v.16, p.503-511. doi: 10.1016/S0883-2927(00)00044-5
- Vu, H.P. and Moreau, J.W. (2015) Thiocyanate adsorption on ferrihydrite and its fate during ferrihydrite transformation to hematite and goethite. *Chemosphere*, v.119, p.987-993. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.019
- Wang, Z., Xiao, D., Bush, R.T. and Liu, J. (2015) Coprecipitated arsenate inhibits thermal transformation of 2-line ferrihydrite: Implications for long-term stability of ferrihydrite. *Chemosphere*, v.122, p.88-93. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.11.017
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C. and Davis, J.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.57, p.2251-2269. doi: 10.1016/0016-7037(93)90567-G
- Waychunas, G.A., Fuller, C.C., Rea, B.A. and Davis, J.A. (1996) Wide angle X-ray scattering (WAXS) study of "two-line" ferrihydrite structure: Effect of arsenate sorption and counterion variation and comparison with EXAFS results. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.60, p.1765-1781. doi: 10.1016/0016-7037(96)89830-9
- Zachara, J.M., Girvin, D.C., Schmidt, R.L. and Resch, C.T. (1987) Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environ. Sci. Technol.*, v.21, p.589-594. doi: 10.1021/es00160a010
- Zhao, J., Huggins F.E., Feng Z. and Huffinan G.P. (1994) Ferrihydrite: Surface structure and its effects on phase transformation. *Clays Clay Miner.*, v.42, p.737-746. doi: 10.1346/CCMN.1994.0420610
- Zhu, J., Pigna, M., Cozzolino, V., Caporale, A.G. and Violante, A. (2011) Sorption of arsenite and arsenate on ferrihydrite: Effect of organic and inorganic ligands. *J. Hazard. Mater.*, v.189, p.564-571. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.071