

나노 크기 적철석 입자 피복 모래를 이용한 비소 3가와 비소 5가의 제거

고일원¹ · 이상우¹ · 김주용¹ · 김경웅^{1*} · 이철호²

¹광주과학기술원 환경공학과 지질환경비소제어 국가지정연구실, ²(주)오이코스

Removal of Arsenite and Arsenate by a Sand Coated with Colloidal Hematite Partic

Ilwon Ko¹ · Sang-Woo Lee¹ · Ju-Yong Kim¹ · Kyoung-Woong Kim^{1*} · Cheol-Hyo Lee²

¹Arsenic Geoenvironment Laboratory (NRL), K-JIST

²OIKOS Co., Ltd.

ABSTRACT

Hematite-coated sand was examined for the application of the PRB (permeable reactive barrier) to the arsenic-contaminated subsurface in the metal mining areas. The removal efficiency of As in a batch and a flow system was investigated through the adsorption isotherm, removal kinetics and column experiments. Hematite-coated sand followed a linear adsorption isotherm with high adsorption capacity at low level concentrations of As (<1.0 mg/L). In the column experiments, high content of hematite-coated sand enhanced the removal efficiency, but the amount of the As removal decreased due to the higher affinity of As (V) than As (III) and reduced adsorption kinetics in the flow system. Therefore, the amount of hematite-coated sand, the adsorption affinity of As species and removal kinetics determined the removal efficiency of As in a flow system.

Key words : Arsenic, Hematite-coated sand, Permeable reactive barrier, Adsorption

요 약 문

금속광산 일대의 비소오염 지중 복원기술로써 투수성 반응벽체의 흡착제로 철산화물인 적철석 피복 모래의 적용가능성을 평가했다. 이를 위해서 흡착곡선실험, 비소제거속도실험 및 컬럼내 비소 제거 실험을 통해서 철산화물 피복 모래에 의한 비소 3가와 비소 5가의 제거 효율 및 유동환경에서의 비소 제거능력에 대해 고찰하였다. 적철석 피복 모래는 1.0 mg/L 수준의 낮은 비소 농도에서 높은 흡착력을 보이는 선형 등온 흡착곡선을 보였다. 컬럼실험에서 높은 피복모래의 양은 비소제거효율을 높였으나, 비소 3가가 비소 5가보다 흡착력이 떨어지고 지하수의 유동적인 환경에서 비소의 물리적 확산 현상으로 흡착반응속도의 저하 때문에 제거량이 감소했다. 따라서, 유동적인 환경에서 피복모래의 상대적인 양, 비소화합종의 흡착력, 흡착반응속도가 제거 효율을 좌우했다.

주제어 : 비소, 적철석 피복 모래, 투수성 반응벽체, 흡착

1. 서 론

최근 국내의 금속광산일대의 비소에 의한 토양 및 수계

오염은 활발히 보고 되고 있다¹⁻⁶⁾. 금속광산의 광미는 유비철석 혹은 비소함유 황철석등으로 구성되어 있고, 이러한 광물들의 산화로 지구화학적인 환경으로의 오염이 야

*Corresponding author : kwkim@kjist.ac.kr

원고접수일 : 2003. 11. 24 게재승인일 : 2003. 12. 16

질의 및 토의 : 2004. 6. 30 까지

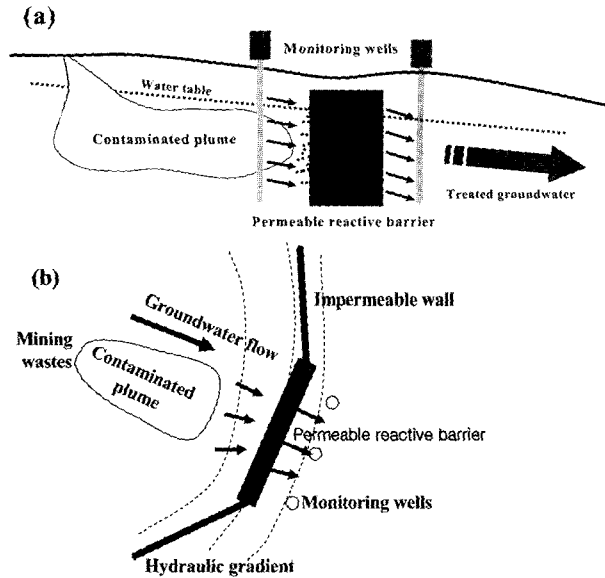


Fig. 1. Schematic diagrams of (a) vertical view and (b) horizontal view of the permeable reactive barrier in the mining area.

기되고 있는 실정이다⁷⁾. 지구화학적 환경에서 비소는 3가(arsenite)와 비소 5가(arsenate) 및 메틸형태의 유기결합 형태(MMAA, methylarsonic or methylarsonous acid; DMAA, dimethylarsinic or dimethylarsinous acid) 등으로 존재한다⁸⁾. 이러한 화학종중 무기이온이 유기이온보다 독성이 크고, 비소 3가가 비소 5가보다 독성이 크며 이동도도 크다. 최근, WHO⁹⁾, EU¹⁰⁾, USEPA¹¹⁾는 음용수 기준을 이미 50 ppb에서 10 ppb로 강화하였으나, 국내의 기준은 아직 50 ppb로 유지되고 있다¹²⁾. 따라서, 비소 오염과 그 독성의 심각성이 국내 다수지역에서 대두되는 시점에서, 오염된 토양 및 지하수의 오염을 복원하기 위해서 다양한 복원기술에 대한 연구들이 수행되어야 한다.

비소 및 중금속으로 오염된 토양 및 지하수 복원기술로는 고형화 기술과 토양세척기술 및 반응벽체 기술 등이 적용되고 있다^{13,14)}. 특히, 반응벽체 기술은 투수성 및 불투성의 반응벽체에 흡착 제거 물질을 충전하여 광역적인 오염을 막기 위해 사용되는 기술로서 오염물질의 이동을 제한하며 토양의 배수와 지하수의 흐름을 막지 않는 환경친화적인 기술로 발전하고 있다^{15,16)}. 전통적인 투수성 반응벽체의 적용은 trench-and-fill 방법으로 굴착후 오염물을 흡착할 물질들을 지중에 충전한다(Fig. 1). 이때, 지중의 반응 충전물질의 입자 크기를 크게 증가시켜서 토양 및 대수층내 공극을 확대하여 투수성을 양호하게 해야 한다. 그러나 충전물질의 반응성에 관계없이 입자크기를 확대하기 위한 공정 또는 제조과정이 수반되므로 높은 경제

적 비용과 반응 표면적의 감소로 낮은 제거효율을 야기하는 문제가 있다. 예를 들어, 영가철과 철산화물의 반응벽체물질로의 이용은 최근들은 각광받는 물질들이다. 하지만, 이들 물질 자체만을 충전제로 사용하기에는 반응성과 투수성을 균질하고 양호하게 유지하는데 소요되는 비용 절감에 한계가 있다. 최근에는 이의 대안으로 흡착제로 사용되는 물질들을 다공성물질이나 모래에 표면 처리 과정 후 투수성과 반응성이 높은 반응벽체 대체물질로 개발되고 있다¹⁷⁻²⁰⁾.

본 연구의 목적은 금속광산 일대의 비소로 오염된 토양 및 지하수의 복원을 위해서 반응벽체기술에 이용될 처리 효율과 경제성이 높은 반응벽체의 충전제를 개발하는 것이다. 이를 위해서 배치 및 컬럼실험을 통해서 높은 비소 흡착 제거효율을 지닌 철산화물 입자를 모래 표면에 흡착시키기 위한 최적 조건 도출과 비소 흡착제거 특성을 조사하였다.

2. 시료 및 연구방법

2.1 산화철 피복 모래 제조

반응벽체의 충전물질로 사용할 적철석 피복 모래를 제조하였다. Sugimoto 등²¹⁾에 의해서 제안된 3가의 철을 포함하는 염화철(FeCl_3)을 수산화나트륨(NaOH)과 1:3의 비율로 물과 함께 혼합하여 8일 동안 100°C 에서 정치시킨 후 72시간 동안 상온으로 서서히 냉각시켜 산화철인 적철석 콜로이드를 합성하였다. 합성한 산화철(적철석 콜로이드 용액 약 1 g hematite/L)을 모래와 증류수를 함께 1:5:10 (적철석 콜로이드 용액:모래:물)의 부피로 혼합하고 이온강도와 pH를 조절한 후 하루 동안 70°C 의 온도에서 교반한 후, 충분한 세척하고, 건조 혹은 함수상태의 충전물질로 사용하였다. 모래에 적철석을 피복할때 최대 흡착량을 결정하기 위해서 표면전하에 큰 영향을 주는 이온강도(10^{-4} ~ 10^1 M NaCl)와 pH(3~10)를 결정하였다. 적철석 콜로이드의 입자크기는 전기 영동기(Electrophoresis measurement, ELS-8000, Photal Otsuka Electronics)로 측정했고, 표면적은 N_2 -BET 표면 분석기로 측정했다. 광물학적인 연구를 위해 합성광물은 XRD로 확인했으며, 적철석 피복의 표면 특성은 SEM으로 확인했다.

2.2 비소 흡착 및 반응속도 실험

비소의 등온흡착곡선을 얻기 위해서 50.0 ml centrifuge tube에서 1.0 g의 산화철 피복 모래를 비소 3가 혹은 비소 5가 50, 300, 700, 1000 $\mu\text{g/L}$ 의 용액과 24시간동안 200 rpm 및 25°C 에서 반응시켰다. 비소흡착반응속도는 비소 3

가 혹은 비소 5가 1.0 mg/L과 50.0 ml centrifuge tube에서 흡착실험과 동일하게 반응시켰다. 상층액은 3, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240, 300, 1440분의 시간 간격으로 0.2 µm-syringe filter를 통과시켰다. 이때, 모든 시료는 10 mM NaCl로 이온강도를 조절하였고, 중복시료로 실험하였으며, 1.0 mg/L의 비소 5가와 비소 3가는 각각 sodium arsenate(Aldrich Chemical Co.)와 sodium arsenite(Aldrich Chemical Co.)로 제조하였다.

제조한 적철석 피복 모래의 비소 제거 효율을 측정하기 위해 비소 3가와 비소 5가 1.0 mg/L의 용액을 각각 피복되지 않은 순수한 모래와 적철석 피복 모래를 25, 50, 75, 100 wt%의 비율로 균질하게 혼합하여 시험하였다. 혼합된 모래들을 컬럼에 충전하고, 비소의 음용수 기준치 10 µg/L를 초과하는 유출수의 부피를 측정하였다. 사용한 컬럼장치는 직경 2.5 cm와 높이 10 cm를 갖는 유리컬럼이며, 컬럼의 양쪽 끝은 0.1 mm 메쉬의 스틸플레이트를 삽입한 테플론재질의 마개를 사용하였다. 본 실험에서 유리컬럼에 0.38의 공극률을 갖는 약 90 g의 피복모래를 충전되었고, 페리스탈틱 펌프로 비소로 오염된 용액을 250 cm/day 유속의 하향식 흐름(downward flow)으로 주입하였다.

2.3 화학 분석

본 실험에서 낮은 농도의 비소는 hydride generator를 연결한 원자흡광분석기(HG-AAS, Perkin-Elmer ZL 5100)를 이용하여 미국 표준 폐수 및 자연수 분석 방법에 따라 분석하였다²²⁾. 원자흡광분석기의 최소검출한계는 1.0 µg/L As이며, 최대 검출한계는 24 µg/L As였다. 흡착 및 부유된 철콜로이드의 총농도는 왕수(HCl:HNO₃=3:1)로 용해시켜 ICP-AES(Thermo Jarrel Ash)로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 적철석 피복 모래 특성

적철석은 비소의 높은 흡착제거 효율을 갖는 물질 중 열역학적으로 가장 안정한 화합물을 형성한다. 산화철의 결정구조에 따라 페리하이드라이트(ferrihydrite), 괴사이트(goethite), 적철석(hematite) 등으로 구분되며 광물의 평형상 안정성의 순서는 나열한 바와 같다. 적철석은 가장 안정한 광물 변태(transformation)의 최종산물로써 페리하이드라이트나 괴사이트와 비슷한 비소 및 중금속 흡착특성을 보인다. 본 연구에서 합성한 철산화물 콜로이드는 XRD확인결과 적철석이 주요한 성분이었으며, 입자의 크기는 평균 765 nm이며, 표면적은 17 m²/g, PZC(point of zero charge)

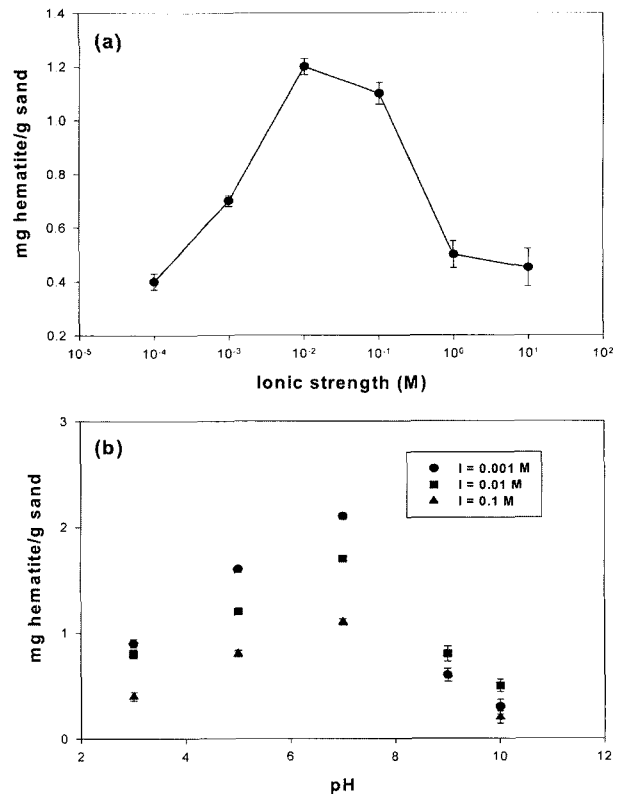


Fig. 2. Optimal conditions of (a) ionic strength and (b) pH for preparation of hematite-coated sand.

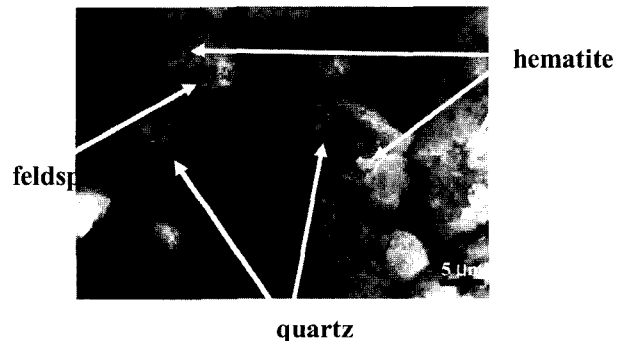


Fig. 3. SEM image of hematite-coated sand: deposition of hematite onto quartz and feldspar.

는 9.2 였다. 나노 크기의 적철석은 큰 표면적과 높은 반응성 때문에 오염물을 흡착 제거하는데 유리하다^{23,24)}.

본 연구에서는 비소의 흡착반응을 위한 충전 물질로써 적철석 콜로이드의 표면적을 유지하며 모래의 양호한 투수성(>10⁻⁴ cm/s)을 유지하기 위해 적철석 콜로이드를 모래에 흡착시켰다. 이것을 본 연구에서 적철석 피복 모래로 명명하였다. 적철석 피복 모래의 제조 원리는 표면 음전하를 띠는 모래와 강한 표면 양전하를 띠는 적철석의 흡착 반응을 최적의 화학적 환경에서 유도하는 것이다.

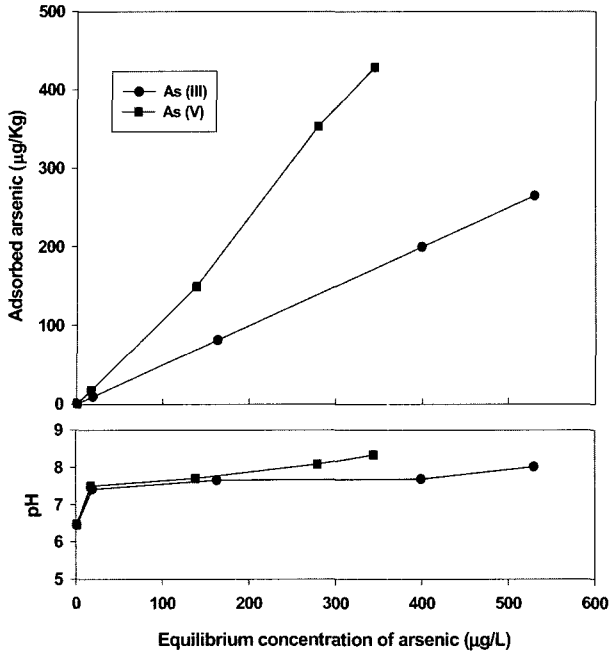


Fig. 4. Batch isotherms of As(III) and As(V) adsorption onto hematite-coated sand.

Fig. 2은 (a) 이온강도와 (b) pH의 영향을 보여주며, 이는 표면 전하가 용액의 이온강도와 pH에 민감하게 영향 받기 때문이다. PZC값 2를 갖는 석영은 약 산성 이상의 pH에서 표면음전하를 띠고 PZC 9.2를 갖는 적철석은 강한 표면 양전하를 띠기 때문에 정전기적으로 강한 인력에 의한 흡착 특성을 보여준다. 이때, 10 mM 혹은 100 mM NaCl의 이온강도에서 최대 흡착량을 보여주며, 중성의 pH에서 강한 흡착력을 보여주었다. 최적 흡착 조건은 pH 7과 이온강도 10 mM이었으며, 최대 흡착량은 약 1 mg hematite/g sand였다. SEM 영상으로부터 얻은 이들의 흡착 형태는 적철석이 모래의 주성분 광물인 석영과 장석에 피복되는 것임을 확인 할 수 있다(Fig. 3).

3.2. 비소 흡착 특성

Fig. 4는 1.0 mg/L 이하 농도(50, 300, 700, 1000 µg/L)의 비소 3가와 비소 5가를 적철석이 피복된 모래를 이용해서 흡착량을 결정하는 그림으로, 특히, 일반적인 비소 오염 지하수의 농도범위를 고려한 1.0 mg/L 보다 작은 농도범위에서의 흡착곡선이다. 흡착곡선은 선형흡착관계를 보여주며, 흡착분배계수는 비소 3가와 비소 5가가 각각 0.50와 1.30 L/kg이었다. 이는 평형을 이루는 용액상에 낮은 농도의 비소가 존재하기 때문에 국부적인 선형 흡착곡선을 보이는 것으로 판단된다. 또한, 비소 3가와 비소 5가가 적철석 콜로이드로 흡착된 모래의 표면에 균질하게 높

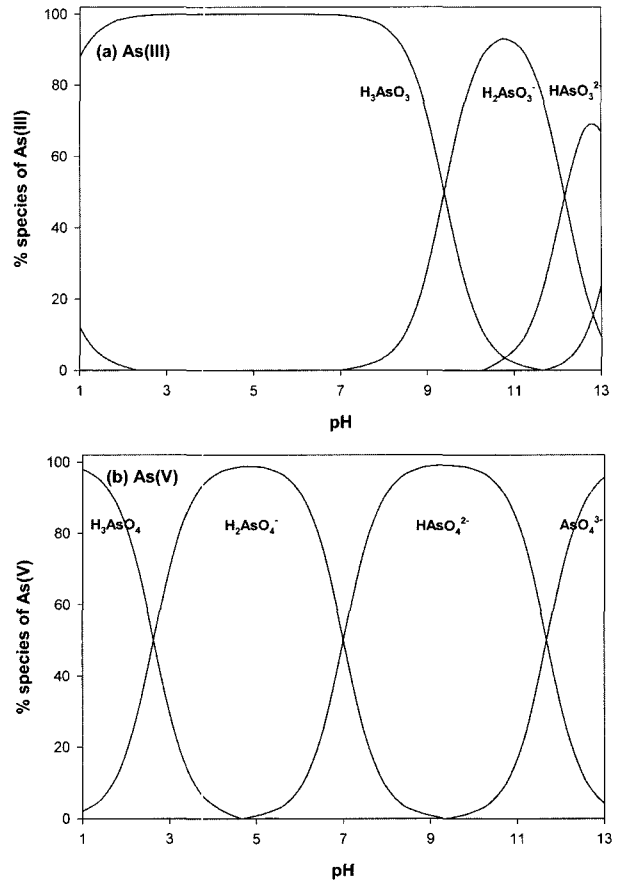
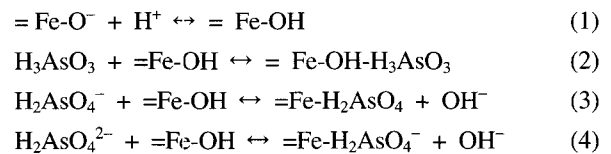


Fig. 5. (a) As(III) and (b) As(V) speciation with respect to various pHs.

은 흡착량을 가짐을 지시한다. 그리고, 용액의 반응 전후 pH변화는 초기 6.4~6.9에서 반응후 7.5~8.0로 높아졌다. 본 실험의 중성 pH에서의 흡착반응은 비소 5가가 비소 3가 보다 흡착량이 많았으며, 흡착량이 높을수록 pH의 증가를 보인다. 이것은 pH범위에서 비소 3가가 중성화화종인 H₃AsO₃⁰(pK₁=9.2)로 존재하고, 비소 5가는 음이온 형태인 H₂AsO₄⁻(pK₁=2.2)와 HAsO₄²⁻(pK₂=6.9)로 존재하기 때문이며(Fig. 5), 양의 표면전하를 띠는 적철석은 비소 3가와 비소 5가를 리간드 교환에 의해 흡착하는데 유리하다²⁵⁾. 따라서, 관찰할 수 있는 흡착반응식은 다음과 같다.



즉, 중성이온의 비소 3가 (H₃AsO₃)와 음이온의 화화종인 비소 5가(H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻)가 적철석의 수산화물기 표면과 리간드 교환 반응을 한다. 특히, 적철석의 PZC 9.2

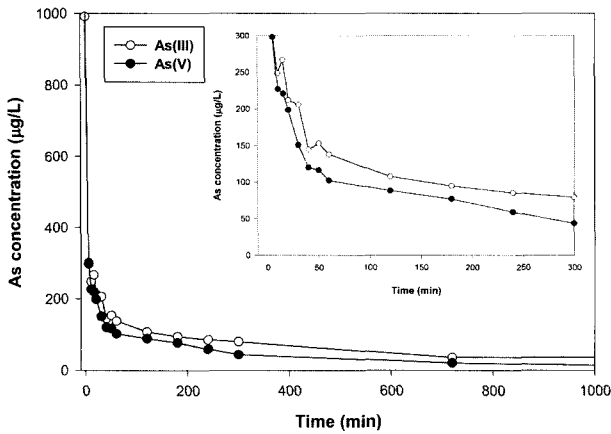


Fig. 6. Removal kinetics of As(III) and As(V) in aqueous solution during the adsorption by hematite-coated sand.

보다 낮은 pH 6~9의 범위에서 적철석은 =Fe-OH 형태의 수화된 표면을 우세하게 갖게 되며(LogK=7.29), 비소의 결합형태는 =Fe-OH-H₃AsO₃, =Fe-H₂AsO₄, =Fe-H₂AsO₄⁻로 존재한다. 이로부터 적철석의 비소 결합은 표면의 수산화물기와 리간드 교환반응을 통해서 비소의 토양 및 지하수로의 이동성을 제한할 수 있음을 지시한다.

본 실험에서는 비소의 화학종에 따른 상대적인 흡착경향을 조사하기 위해서 동일한 피복모래의 흡착표면에서 비소 3가와 비소 5가의 흡착속도를 고찰하였다. 바탕 이온강도(1.0 mM)만 조절된 흡착실험은 시간에 따라 급격한 비소의 농도 감소를 보여주며(Fig. 6), 이러한 배치흡착실험에서 비소의 제거 속도는 일차반응속도로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (5)$$

이때, C는 상층액중 비소의 농도(µg/L), k는 반응 속도 상수(min⁻¹), t는 시간(min)이다. 일차반응속도상수의 선형 관계 회귀분석에 따른 상관계수(r²)는 비소 3가와 비소 5가가 각각 0.93, 0.91이며, 반응속도(k)값을 비교하였다. 본 실험에서 염소이온은 비특성흡착(nonspecific adsorption) 성격을 가지기 때문에 비소와의 흡착경쟁은 최소화되었다. 비특성 흡착 특성을 갖는 염소이온이 공존할때의 반응속도를 비교하면, 비소 3가의 흡착제거속도(k=35 min⁻¹)가 비소 5가의 흡착제거속도(k=40 min⁻¹)보다 작았다. 최종 흡착 평형이 충분히 된 1000 분 이후(24시간=1440분)도 비소 3가가 비소 5가보다 적은 흡착량을 보인다. 결국, 제거 기작의 관점에서, 비소 3가는 루이스 산-염기 반응이 주된 반응이나, 비소 5가는 루이스 산-염기 반응과 리간드 교환이 가능하기 때문에 상대적으로 강한 결합력을 갖는 것으로 보인다²⁶⁾. 또한, 초기 중성의 산도 (비소 3가와 비소 5가,

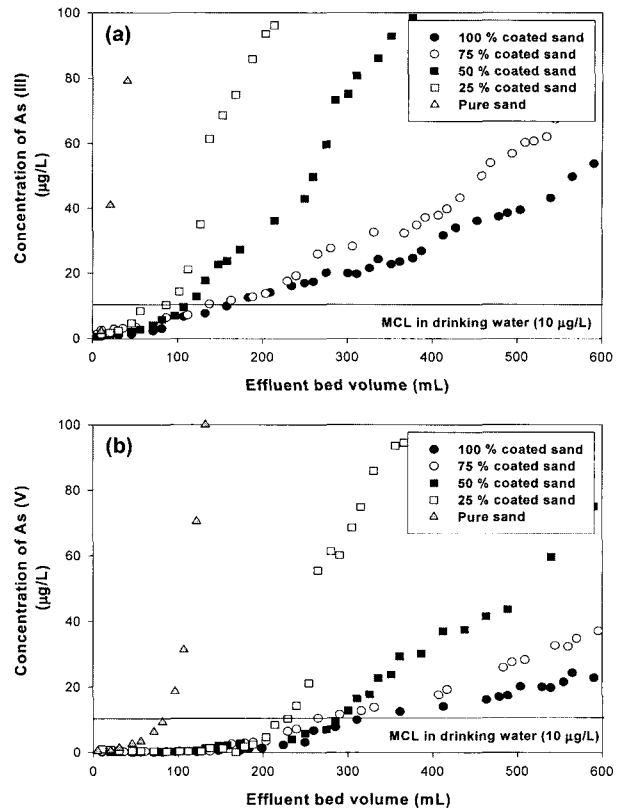


Fig. 7. Column removal of As(III) and As(V) onto hematite-coated sand.

각각 6.5와 6.2는 리간드 교환반응에 의해서 반응후 산도가 증가하였다(비소 3가와 비소 5가, 각각 7.1와 6.8).

3.3 컬럼내 유동환경에서의 비소 제거

적철석 피복 모래의 (a) 비소 3가와 (b) 비소 5가 제거 효율을 평가하기 위해서 피복 모래로 충전된 컬럼에서 비소로 오염된 용액을 통과시켜 파과곡선을 얻었다(Fig. 7). 컬럼내에서 비소가 파과되는 부피는 반응벽체에서 충전물질의 소모와 직접적으로 관련된다. 이때, 순수한 모래만을 충전한 컬럼의 파과곡선과 피복모래의 무게를 증가시켰을 때 파과곡선들은 비소의 흡착에 의해서 상대적인 파과점의 차이를 보여준다. 즉, 컬럼 유출액의 부피에 따른 비소 농도 파과곡선에서 비소 3가는 비소 5가보다 음용수 기준치(10 µg/L)를 더 빨리 초과했다. 이는 배치실험에서의 비소흡착특성을 직접적으로 반영하는 것으로써 비소 3가의 독성을 고려할 때, 그 이동도까지 증가함으로 위해성이 증가한다고 할 수 있다.

적철석 피복 모래의 혼합무게비가 클수록 기준치를 초과하는 유출수의 부피가 증가했다. 50 wt%이상의 혼합비를 갖는 적철석 피복 모래의 경우 유출수의 오염허용기준

치 도달 유출수의 부피가 큰 차이를 보이지 않았다. 컬럼 같은 비소오염용액의 유동환경에서 비소의 흡착속도는 화학적인 흡착반응보다는 물리적 확산 현상에 의해서 좌우되는 경향이 있다²⁷⁾. 즉, 오염물의 흡착반응은 흡착물질 표면근처까지의 이동 후 흡착표면으로 확산하여 화학적 흡착이 일어나는 물리화학적인 과정이 필요하다. 본 실험에서 동일한 유속하에 형성된 동일한 흡착반응 접촉 시간은 용해상태의 비소가 피복모래로 흡착을 위해 접근할 수 있는 확률이 증가함을 의미한다. 이때, 독립적으로 측정된 화학적인 흡착속도(Fig. 6)는 공극수의 유동 속도의 범위에서 비소 이동을 예측하기는 힘들다. 피복모래의 양이 증가하더라도 비소 오염 용액의 흡착반응접촉시간이 충분하게 주어지지 않는다면 물리적 확산이 화학적 흡착반응보다 더 주된 흡착제거인자로 작용할 수 있다. 따라서 높은 비율로 포함된 충전 물질내의 오염물 잔류 시간이 주요한 인자로 작용하여 경제적 비용을 감소시킬 수 있음을 보여준다. 그러므로 지하수의 유동적인 환경에서의 비소화합종의 흡착력과 흡착반응속도 및 확산현상이 비소 3가와 비소 5가의 파괴정도의 차이를 유발할 수 있다.

3.4 피복 모래의 반응벽체로의 적용성

본 연구 기술의 현장 적용시 공존 음이온과 양이온들도 다량 존재할 수 있으므로 투수성반응벽체에서는 과량의 흡착반응물질이 투입되어 비용의 증가를 야기할 수 있다. 황산염이온, 탄산염이온, 질산염이온들은 비소와 유사한 크기의 루이스구조식(Lewis structure)를 가지며, 특성흡착(specific adsorption) 성격을 갖기 때문에 특히 비소 5가와와의 경쟁효과가 크다. 약한 결합력을 갖는 음이온들(MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , 유기산)이 강한 결합력을 갖는 음이온(PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , AsO_4^{3-})을 치환흡착하려면 상대적으로 낮은 pH와 과량의 농도가 필요하다²⁸⁾. 따라서, 실규모에서 유출수 부피의 증가에 따른 파괴곡선의 더 급격한 증가형태가 관찰될 수 있으며, 이는 불균질한 지하수의 경쟁이온의 높은 농도와 직접적으로 관계할 수 있다.

한편, 국내 지하수질 및 정화 기준¹²⁾은 비소의 경우 공업용수(0.1 mg/L)를 제외하고 생활용수 및 농업과 어업용수는 50 µg/L로 아직도 국제 수준(WHO, EU, USEPA 기준, 10 µg/L)에는 미치지 못하며, 그 심각성의 인식이 부족한 형편이다. 따라서, 그 위해성과 규제가 더 강화될 필요가 있으며, 이러한 지하수 수질 및 정화기준을 고려할 때, 실제 지하수 복원 공정에서 낮은 농도 수준에서 지하수내 비소 오염을 처리하기 위한 기술 개발이 시급하다.

4. 결 론

철산화물에 의한 비소 및 중금속의 강한 흡착특성과 모래의 투수성을 유지할 수 있는 적철석 피복 모래의 제조는 중성의 pH에서 이온강도 조절로 쉽게 제조할 수 있었다. 이는 약한 음의 표면전하를 띠는 모래와 강한 양의 표면 전하를 갖는 적철석 콜로이드 사이의 정전기적 인력에 의해서 안정한 흡착물질을 형성했다. 제조된 피복모래는 비소의 흡착제거시 중성화합종의 3가와 음이온의 비소 5가를 리간드 교환에 의한 결합을 통해서 흡착제거한다. 그리고, 피복모래의 상대적인 양의 변화에 대한 흡착효율은 비소 3가가 비소 5가보다 흡착력이 떨어지고 지하수의 유동적인 환경에서 비소의 흡착반응속도의 저하 때문에 상대적으로 감소하였다. 이러한 비소화합종의 흡착력과 흡착평형속도를 고려할 때 투수성 반응 벽체 설계는 지중 충전 물질의 양을 비소의 흡착 평형과 함께 고려되어야 한다. 그러므로, 본 연구에서 제조된 적철석 피복 모래는 투수성 반응 벽체에 활용하기에 적합하며, 비소흡착 제거하여 안정한 화합물을 형성하는 적철석의 활용 될 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 한국과학기술평가원지원하의 광주과학기술원 비소지질제어 국가지정연구실(Arsenic geoenvironment national research laboratory)과 (주)오이코스 R&D 사업의 지원하에 수행되었으며, 건설적인 지적을 해주신 심사위원들에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Ko, I., Ahn, J.S., Park, Y.S. and Kim, K.W., "Arsenic contamination of soils and sediments from tailings in the vicinity of Myungbong Au mine, Korea", *Chemical speciation and bioavailability* **15**(3), pp. 67-74 (2003).
2. 고일원, 이상우, 김주용, 김경웅, 이진수, 전효택, 정명채, "국내 폐금은 광산주변의 비소 및 중금속의 오염 가능성과 복원 순위", *한국지구시스템공학회지* **40**(5), pp. 367-378 (2003).
3. 안주성, 김주용, 전철민, 문희수, "풍화광미내 고상 비소의 광물학적 화학적 특성 및 용출 가능성 평가", *자원환경지질* **36**, pp. 27-38 (2003).
4. 이민희, 최정찬, 김진원, "고로폐광산 주변 농경지 토양 및 하천 퇴적토의 중금속 오염 분포 및 복원 대책 설계", *자원환경지질* **36**, pp. 89-101 (2003).
5. Ko, I., Ahn, J.S. and Kim, K.-W. "Arsenic contamination of soils and stream sediments from the tailings in the vicinity

- of Myungbong Au mine in Korea" 10th Water-Rock Interaction Proceedings, Cagliari, Italy, **2**, pp. 1241-1244 (2001).
6. 이진수, Klinck, B.A., Moore, Y., 전효택, "다덕광산 주변지역에서의 독성원소들의 환경오염 및 인체흡수도", 자원환경지질 **33**, pp. 273-282 (2000).
 7. 정명채, "휴/폐광 금은광산 주변의 토양오염조사와 복구시스템 연구", 자원환경지질 **32**, pp. 385-398 (1999).
 8. Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters" *Appl. Geochem.* **17**, pp. 517-568 (2002).
 9. WHO, Guidelines for drinking water quality, volume 1: Recommendations, 2nd edn., WHO, Geneva, (1993).
 10. EC, Directive related with drinking water quality intended for human consumption, Brussels, Belgium. 98/83 (1998).
 11. USEPA, Arsenic in drinking water: health effects research, In: www.epa.gov/OGWDW/ars/ars10.html (1999).
 12. 환경부, 지하수의수질보전등에관한규칙 개정령(2003).
 13. Dutre, V. Kestens, C. Schaep, J. and Vandecasteele, C. "Study of the remediation of a site contaminated with arsenic" *Sci. total environ*, **220**, pp. 185 (1998).
 14. USEPA, Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water, EPA-542-R-02-004 (2002).
 15. USEPA, Innovative Technology Evaluation Report. Enviro-Metal Technologies, Inc.: Metal-Enhanced Dechlorination of Volatile Organic Compounds Using an In-Situ Reactive Iron Wall, EPA-540-R-98-501, 105 pp. (1998).
 16. DOE, Permeable Reactive Treatment (PeRT) Wall for Rads and Metals, DOE-EM-0557 (2000).
 17. Matthew, J.D., Arup, K.S., John, E.G., "Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent" *Water Research* **37**, pp. 164-176 (2003).
 18. Ko, I., Kim, J.Y. and Kim, K.W. "Colloid barrier formation by nanoscale hematite particles" *4th Int'l Symp. on AEM, Cheju, Korea* (2002).
 19. Min, J.M., and Hering, J., "Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels" *Water Res.* **32**, pp. 1544-1552 (1998).
 20. Joshi, A. and Chaudhuri, M., "Removal of arsenic from groundwater by iron-oxide-coated sand", *J. of Environ. Eng.*, **122**, pp. 769-771 (1996).
 21. Sugimoto, T., Sakata, K., and Muramatsu, A., "Formation mechanism of monodisperse pseudocubic-hematite particles from condensed ferric hydroxide Gel", *J. Colloid & Interface Sci.*, **159**, pp. 372-382 (1992).
 22. Clesceri, S., Eaton, A.D. and Greenberg, A.E. "Standard methods for examination of water and wastewater" Washington D.C. (2001).
 23. Cantrell, K.J. and Kaplan, D.I., "Zero-valent iron for the in-situ remediation of selected metals in groundwater", *J. of Environ. Engineering.* **123**, pp. 499-505 (1997).
 24. Lien, H.-L., and Zhang, W.-X., "Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethane" *Colloids Surface*, **191**, pp. 97-105 (2001).
 25. Jain, A., Raven, K.P., and Loeppert, R.H., "Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH-release stoichiometry" *Environ. Sci. Technol.*, **33**, pp. 1179-1184 (1999).
 26. Hering, J.G., Chen, P.-Y., Wilkie, J.A., Elimelech, M., and Liang, S., "Arsenic Removal by Ferric Chloride", *Journal American Water Works Association*, **88**, pp. 155-167 (1996).
 27. Darland, Jeffrey E. and Inskeep, William P., Effects of pore water velocity on the transport of arsenate, *Environ. Sci. Technol.* **31**, pp. 704-709 (1997).
 28. Mesuere, K., and Fish, W., "Chromate and oxalate adsorption on goethite. 2. Surface complexation modeling of competitive adsorption", *Environ. Sci. Technol.* **26**, pp. 2365-2370 (1992)